

T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**Benzo[k]Florentenin Elektrokimyasal,
Spektrometrik ve Kromatografik Özelliklerinin
İncelenmesi**

Ahmet ALTUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Temmuz-2019
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Ahmet ALTUN tarafından hazırlanan "Benzo[k] Florentenin Elektrokimyasal, Spektrometrik ve Kromatografik Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması 16/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

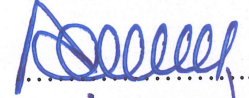
Jüri Üyeleri

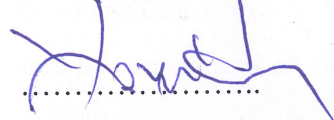
Başkan/Danışman
Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

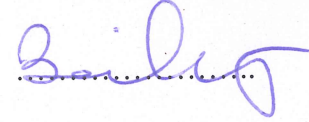
Üye
Prof. Dr. Yavuz YARDIM

Üye
Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ

İmza







Yukarıdaki sonucu onaylarım.


Prof. Dr. Şehnaz TİĞREK
FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

İmza 

Ahmet ALTUN

Tarih: 23.07.2019

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

Benzo(k) Florentenin Elektrokimyasal, Spektrometrik ve Kromatografik Özelliklerinin İncelenmesi

Ahmet ALTUN

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

Danışman: Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

2019, 52 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Prof. Dr. Yavuz YARDIM

Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ

Bu çalışmada, Benzo[k] Florenten'nin camı karbon elektrot yüzeyi üzerindeki elektrokimyasal davranışları, çeşitli tampon çözelti ortamları ve geniş bir pH aralığında incelenmiştir. İlk olarak çalışma elektrotunun performansının etkileyen değişkenler, voltmetri veya sıyırma voltametri teknikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Benzo[k] Florenten'nin miktar tayini için kare dalga sıyırma tekniği kullanılarak 0.1 Br tamponu (pH 3.0) içerisinde +0.80 V (vs. Ag/AgCl) gerilim değerinde (+0.1 V gerilimde 90 s biriktirme sonrası) 20 µM ile 180 µM derişim aralığında iyi bir doğrusal analitik eğri elde edilmiştir. Gözlenebilirlik sınırı 2.01 µM olup; 80 µM ($n=11$) derişim değeri için bağıl standart sapma değeri (RSD), %1.97 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca geliştirilen voltametrik yöntem musluk suyu örneklerinde başarı ile uygulanmıştır. Çalışmanın son aşamasında kromatografik ve spektroskopik analiz için optimum koşullar belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Benzo[k]florenten, voltometri, Camı karbon elektrot

ABSTRACT

MS THESIS

Analysis and Investigation of Electrochemical, Spectrophotometric and Chromatographic Properties of Benzo[k]fluoranthene

Ahmet ALTUN

**Batman University
MSc, Chemistry Science**

Advisor: Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

2019, 52 Pages

Jury

**Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI**

In this study, the electrochemical behaviours of Benzo[k]fluoranthene on glassy carbon electrode surface have been examined in various buffer solutions on a broad pH scale. Firstly, variables which affect the performance of working electrode such as voltammetry or stripping voltammetry techniques have been investigated. Square waveform stripping technique has been adopted in order to determine the quantitation of Benzo[k]fluoranthene. As a result, a good linear analytic curve, which varies between 20 μM and 180 μM , at +0.80 voltage rating (vs. Ag/AgCl) in 0.1 Br buffer (pH 3.0), has been recorded. The detection limit is 2.01 μM ; and relative standard deviation value (RSD) has been calculated as %1.97 for the concentration value 80 μM ($n=11$). Moreover, the developed voltammetric method has been accomplished successfully in tap water samples. As for the final phase of the study, optimum conditions have been identified for chromatographic and spectroscopic analysis.

Keywords: Benzo[k]fluoranthene, voltammetric, glassy carbon electrode,

ÖNSÖZ

Kimya öğretmenliği eğitimim süresinde ve akabinde şunda mesleğimi icra ettiğim Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği bölümünü okumam için beni bu alana yönlendiren, yüksek lisans tez konusunun seçiminde isteklerimi göz önünde bulundurarak yardımcı olan, yüksek lisans eğitimim süresince bilgi birikimini ve tecrübelerini benden esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Kimya Öğretmenliği lisans eğitimimde de öğrencisi olduğum yüksek lisans eğitimim döneminde çok değerli bilgi, birikim ve desteklerinden dolayı Prof. Dr. Yavuz YARDIM hocama minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her döneminde çok kıymetli desteklerini yanımda bulduğum, beni her daim cesaretlendiren, ilham veren anneme babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürler.

Ahmet ALTUN

BATMAN-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Elektrokimya.....	5
2.2. Elektroanalitik Yöntemler.....	6
2.2.1. Voltametri	7
2.2.1.1. Voltametrinin Çalışma İlkeleri	8
2.2.1.2. Voltametri Kullarılan Çalışma Elektrotları	9
2.2.1.3. Cıva Elektrot	9
2.2.1.4. Katı Elektrot.....	10
2.2.1.5. Kimyasal Modifiye Elektrotlar	10
2.2.1.6. Mikroelektrotlar	10
2.2.2. Puls Voltametri Teknikleri.....	11
2.2.2.1. Normal Puls Voltametrisi	11
2.2.2.2. Diferansiyel Puls Voltametrisi	12
2.2.2.3. Kare Dalga Voltametrisi	13
2.2.3. Sıyırma Voltametrisi.....	14
2.2.3.1. Anodik Sıyırma Voltametrisi	14
2.2.3.2. Katodik Sıyırma Voltametrisi	14
2.2.4. Dönüşümlü Voltametri	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	17
3.1. Kimyasallar	17
3.2. Araç ve Gereçler	17
3.3. YÖNTEM	18
3.3.1. Benzo[k]florenten'nin Voltamatrik analizleri	18
3.3.2. Kromatografik analiz	18
3.3.3. Spektrometrik analiz	19
3.3.4. Örnek numunelerinin hazırlanması.....	19
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	20
4.1. Benzo[k]florenten'nin GC elektrot üzerindeki dönüşümlü voltametri çalışmaları	20
4.1.1. Gerilim Tarama Hızının B[k]F Molekülüne Etkisi.....	20
4.1.2. Destek elektroliti ve pH etkisi	23
4.1.3. Elektrokimyasal biriktirme değişkenlerinin etkisi.....	24

4.2. Kare dalga değişkenlerinin etkisi.....	25
4.3. Voltametik yöntemin analitik performans özellikleri.....	27
4.4. Geliştirilen voltametik yöntemin uygulamaları.....	28
4.5. Benzo [k] florenten'nin tayinine yönelik HPLC tekniği ile yapılan analiz sonuçları.....	29
4.6. Benzo [k] florenten'nin Spektrometrik sonuçları.....	31
5. SONUÇLAR.....	34
KAYNAKLAR.....	35
ÖZGEÇMİŞ.....	39

ŞEKİLLER VE ÇİZELGELER DİZİNİ

Şekiller Dizini

Şekil 2.1. B[k]F molekülü	3
Şekil 2.2. Yaygın elektro analitik yöntemlerin şematik gösterimi (Gökçe, 2004)	7
Şekil 2.3. Voltametri de üç elektrotlu potansiyostatik sistem diyagramı.	8
Şekil 2.4. Çeşitli destekleyici elektrolitlerde platin, civa ve karbon elektrotların erişilebilir gerilim aralıkları.	9
Şekil 2.5. Normal darbe voltametrisi için uyarma sinyali.	12
Şekil 2.6. Diferansiyel puls voltametrisi için uyarma sinyali.	12
Şekil 2.7. Esw, basamak yüksekliği ΔE , gecikme süresi T_d ve mevcut ölçüm zamanları 1 ve 2'yi gösteren kare dalga dalga formu.	13
Şekil 2.8. Dönüşümlü bir voltammetrik deneyde gerilim zaman uyarma sinyali.	15
Şekil 2.9. Tersinir bir dönüşümlü voltammogram.	16
Şekil 4.1. 5×10^{-3} M B[k]F'nin 0.1 M BR tamponu (pH=3.0) içerisinde GC elektrot üzerinde iki döngülü dönüşümlü voltamogramı. Kesikli çizgi; Destek elektrolit, Gerilim tarama hızı, 100 mV s^{-1}	20
Şekil 4.2. 5×10^{-3} M B[k]F'nin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları	21
Şekil 4.3. B[k]F'ye ait gerilim tarama hızı-pik akımı ilişkisi.	22
Şekil 4.4. Farklı pH değerlerinde 5×10^{-4} M B[k]F çözeltilerinin sıyırma voltamogramları. Kare dalga (puls amplitüd, 20 mV, frekans, 25 Hz, gerilim adımı, 5 mV). Elektrokimyasal biriktirme süresi, 90 s (açık devrede, 450 rpm).	23
Şekil 4.5. 2×10^{-4} M B[k]F çözeltilisinin BR(pH:3.0) destek çözeltilisinde elektrokimyasal (A) biriktirme süresi ve (B) biriktirme gerilimi.	24
Şekil 4.6. 2×10^{-4} M B[k]F çözeltilerinin BR tamponu (pH 3) destek çözeltilisinde elde edilen SW-AdSV eğrileri üzerinde Gerilim Adımı etkisi.	25
Şekil 4.7. 2×10^{-4} M B[k]F çözeltilerinin BR tamponu (pH 3.0) destek çözeltilisinde elde edilen SW-AdSV eğrileri üzerinde Puls Amplitüd etkisi.	26
Şekil 4.8. 2×10^{-4} M B[k]F çözeltilerinin BR tamponu (pH 3.0) destek çözeltilisinde elde edilen SW-AdSV eğrileri üzerinde Frekans etkisi.	26
Şekil 4.9. 20-180 μM aralığında BR tamponu (pH 3.0) içerisinde B[k]F'nin SW-AdSV voltamogramları. Elektrot, GC, biriktirme süresi 90 s; biriktirme gerilimi, 0.1 V; Kare Dalga Voltametri değişkenleri; amplitüd: 30 mV, gerilim adımı: 9 mV, frekans 25 Hz.	27

Şekil 4.10. B[k]F standart çözeltisinin HPLC kromatogramı ($t_R=14.595$). Kromatografik koşullar; kolon: Nucleosil C18 (250 mm × 4.6 mm, 5 µm), hareketli faz bileşimi: asetonitril /su (80:20 v/v), hareketli faz akış hızı: 1.5 mL/dakika, kolon fırın sıcaklığı: 25 °C, dedektör: fotodiyot array (254 nm).....	29
Şekil 4.11. B[k]F'nin HPLC ile tayininde elde edilen kalibrasyon grafiği.	30
Şekil 4.12. İlgili su çözeltisine standart katma ile bulunan HPLC kromatogramı.	31
Şekil 4.13. Benzo [k] florenten'nin DMSO içinde 250-750 nm dalga boyu sınırlarında UV/vis spekturumu.	32
Şekil 4.14. Benzo [k] florenten'nin DMSO içinde farklı derişimlerde UV/vis spekturumları ve kalibrasyon grafiği	33

Çizelgeler Dizini

Çizelge 1.1. Benzo[k] florenten' nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	2
Çizelge 2.1. Benzo(k)florenten ve PAH'lar için Analiz Yöntemleri	4
Çizelge 4.1. 5×10^{-3} M B[k]F voltamogramlarındaki pik akımı ve pik gerilimi üzerinde gerilim tarama hızının etkisinin sonuçları.	21
Çizelge 4.2. B[k]F'nin analizi için voltametrik yöntem ile elde edilen en iyi deneysel koşullar.....	27
Çizelge 4.3. Çeşme suyu örneklerine eklenen B[k]F'nin geri kazanımına ait bulgular.	29

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μA	Mikroamper
μg	Mikrogram
$\mu\text{g/L}$	Mikrogram/Litre
μL	Mikrolitre
Dak	Dakika
E_p	Pik Gerilimi
mg	Miligram
mg/L	Miligram/Litre
mol/L	Mol/Litre
mV	Milivolt
mV/s	Milivolt/Saniye
nA	Nanoamper
nm	Nanometre
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
S	Saniye
V	Volt

Kısaltmalar

A	Absorbans
ACDE	Asılı civa damla elektrot
AdTSV	Adsorptif transfer voltametrisi
B[k]F	Benzo[k]Florenten
B[a]P	Benzo[a]Piren
BRT	Britton-Robinson tamponu
BSS	Bağıl standart sapma
C fiber	Karbon fiber
CFE	Civa film elektrot
CP	Karbon pasta
CSV	Katodik sıyırma voltametrisi
CV	Dönüşümlü voltametri
DCAdSV	Doğru akım adsorptif sıyırma voltametrisi
DCASV	Doğru akım anodik sıyırma voltametrisi
DCE	Damlayan civa elektrot
DMBA	Dimetilbenz[a]Antresan
DPAdSV	Diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi
DPASV	Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
F	Frekans
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
LSV	Lineer sweep voltametrisi
MS	Kütle Spektrometresi
PAH	Poliaromatik-Hidrokarbonlar

PSA

Potansiyometrik sıyırma analiz

SWAdSV

Kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi

SWASV

Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi

UV/GB

Ultraviyole-görünür bölge

1. GİRİŞ

Petrol ve petrol türevi olan Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), petrolden elde edilen alifatik hidrokarbonların katalizör vasıtasıyla ısıtılmasından, hidrojen ayrılması veya halka kopması ile aromatik hidrokarbonlar oluşur, doğada bulunma sıklığı ve insan sağlığına zararlı etkileri nedeni ile bu bileşikler birçok alanda ön plana çıkmakta ve bunların bir karışımdan ayrılarak tayin edilmeleri son derece önem kazanmaktadır. Aynı zamanda karsinojenik ve mutajenik etkili çevresel kirletici özelliğe sahip olmaları PAH'ların analizleri ile ilgili sürekli yeni analiz yöntemleri geliştirilmektedir.(Keskin 2009; Yardım ve ark., 2010). PAH'ların çoğu doğada uzun süre kalmaları ve doğada birikmeleri sonucu çevre kirliliğine sebep olurlar ve biyolojik dengeyi önemli ölçüde etkilerler. Bu tür sebeplerden ötürü PAH'lara hem çevresel hem de mesleki olarak maruz kalınmaktadır. Başlıca PAH kaynakları arasında dizel ve benzinli motor egzozları, petrolün yanması ile oluşan egzoz gazları, fosil yakıtları çeşitli şekillerde içilen tütün dumanları, grafit ve elektrot üretimi esnasında meydana gelen ürünler, gıdaların yanlış pişirilmesi sonucu oluşan duman ve kömürün pirolizi ile meydana gelen kömür katranı sayılabilir (Shaw ve Connell, 1994; Angerer ve ark., 1997 a,b; Dabestani ve İvanov, 1999).

Çevre kimyası açısından da son derece önemli olan karsinojenik bileşikler doğada düşük derişimlerde bulunsa bile kanser türlerinin oluşumuna neden olabileceği bilinen bir gerçektir. Kaynak araştırılması yapıldığında bu karsinojenik bileşiklerin farklı ortam ve bileşenlerde bulunma düzeylerini belirlemek için çok sayıda modern analitik yöntem geliştirildiği görülmektedir. Bu analitik yöntemlerin çoğunluğunu kromatografik yöntemler oluşturmaktadır. Bu bileşiklere ait olan elektrokimyasal yöntemler sınırlı sayıdadır. PAH grubundan olan benzo[a]piren ve 7,12-dimetilbenz[a]antrasen bileşikler için çok duyarlı elektro analitik yöntem geliştirilmiştir.(Keskin 2009; Yardım ve ark., 2010; Keskin ve ark., 2010).

Elektrokimyasal yöntemler elektrokimyasal olarak yükseltgenebilen ya da indirgenebilen bileşikler üzerinde uygulanmaktadır. Bu yöntem bileşiğin redoks özellikleri hakkında bilgi vermekle birlikte geliştirilen yöntemin özelliğine bağlı olarak duyarlı bir şekilde miktar tayinine olanak tanımaktadır.

Yapılan kaynak araştırmasına göre B[k]F'nin voltametrik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiş herhangi bir çalışmasına rastlanılmamıştır. Ayrıca PAH'ların üyesi olan DMBA ve B[a]P ile ilgili yapılan elektrokimyasal çalışmalar referans alınarak bu

tez çalışmasında B[k]F bileşiğinin elektrokimyasal özellikleri araştırılacaktır. Bu bilgiler ışığında, B[k]F için bir elektro analitik yöntem geliştirilmesi amaçlandı.

Bu sonuçlar ile birlikte B[k]F'nin voltametrik analiz sonuçları spektroskopik ve kromatografik yöntemler ile kıyaslandı.

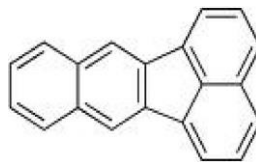
Çizelge 1.1. Benzo[k] florenten' nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellikler	B[k]F
CAS Numarası	207-08-9
Molekül Formülü	C ₂₀ H ₁₂
Molekül Ağırlığı (g/mol)	252.3
Renk	Mat Sarı
Erime Noktası (°C)	215.7
Kaynama Noktası (°C)	480
Yoğunluk (g/cm ³)	-
Sudaki Çözünürlük (mg/L)	7.6x10 ⁻⁴
Buhar Basıncı (mm-Hg)	9.59x10 ⁻¹¹

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Benzoflorenten grubu üyelerinden olan Benzo[k]florenten (B[k]F) PAH'ların önemli bir grubunu oluşturmaktadır. Canlılarda B[k]F'ye maruz kalma süresi ve canlı hücre yapısına giriş şekline de bağlı olarak farklı kanser türleri görülebilir. Ağız yolu ile alındığında B[k]F mide, akciğer, karaciğer ve kemirgenlerin meme bezlerinde tümör oluşumuna neden olmaktadır.(Lavoie ve ark., 1980; Jamel ve Ramesh 1996). B[k]F'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

B[k]F beş kaynaşmış hidrokarbon halkasından oluşan ve organik maddenin tam yanmaması sonucu oluşan soluk sarı bir aromatik hidrokarbondur (Şekil1.1). B[k]F esas olarak benzin egzozu, sigara dumanı, kömür katranı, kömür ve petrol yanma emisyonları, kullanılmış motor yağları ve ham petrolde bulunur. Bu madde sadece araştırma amaçlı kullanılır. B[k]F'nin insan sağlığı açısından kanserojen olması beklenir.



Şekil 2.1. B[k]F molekülü

Birçok kişi kanserojen özellik gösteren PAH'lara çeşitli ortam ve çalışma koşullarına bağlı olarak maruz kalmaktadır. Fosil yakıtların yanması ile birçok PAH üretilir ve çevreye salınmış olur. Bununla birlikte insanlarda PAH'lara maruz kalmanın biricil nedeni tütün dumanlarıdır. Belirli bir takım PAH türlerine maruz kalmanın bilinen bir takım biyolojik etkileri vardır (Matikainan ve ark., 2001).

PAH'lar hidrokarbonların yanma tepkimelerinin tam olarak gerçekleşmemesi durumunda oluştuğu bilinmektedir. PAH'lar yanma tepkimeleri sonucunda oluşurken tek bir bileşik olarak oluşmazlar yanma tepkimesi ürününün kompleks bir karışım ürünü olarak tepkime sonucunda oluşmaktadırlar. Saf bileşik halinde PAH'lar renksiz, beyaz, açık sarı, yeşil renkli, katı halde ve hafif hoş bir kokuya sahiptirler. Araştırma amaçlı üretilen PAH'lar hariç bu bileşiklerin çoğunluğunun bir kullanım alanı yoktur. Birkaç

Çizelge 2.1. Benzo(k)florenten ve PAH'lar için Analiz Yöntemleri

Analit	Teknik	Dedektör	LOD/LOQ	Matris	Kaynak
PAH	GC/MC	MC	-	Nano partikül	Aydın ve ark., 2009
B[k]F	CV	-	-	Nano partikül	Debat ve ark., 1996
PAH	HPLC	UV	-	Bitkisel Yağlar	Şekeroğlu ve ark., 2006
PAH	HPLC	DAD	2.74 mg/L	Kahve	Koyuncu ve ark., 2008
B[k]F	FTIR	ATR	-	Su	Gillian ve ark., 2001
PAH	Biyolojik Parçalanma	-	-	Ham Petrol	Demir ve ark., 1998
B[k]F	HPLC	UV	-	Mutajenik Metabolitler	Edmond ve ark., 1980
PAH	GC	MS	0.05 µL/ml	Süt	Del Bubbave ark., 2015
PAH	HPLC	-	-	Sigara	Akpan ve ark., 2006
PAH	UV	GB	25 ng/mL	Nano Partikül	Belin ve ark., 2004
B[k]F	NMR	-	-	Ham Petrol	Laali ve ark., 2001
PAH	HRGC-HRMS	-	-	Deniz Suyu ve ürünleri	Karacık ve ark., 2009
PAH	SFS	-	-	İçme Suyu	Saitoh ve ark., 2009
PAH	HPLC	UV	-	Egzoz Gazları	Marsh ve ark., 2005
B[k]F	UV	-	-	Hava	Dubois ve ark., 1966
PAH	HPLC	-	-	Su	Li ve ark., 2009
PAH	HPCL	-	-	Toprak-Çimento	Orechio 2009

PAH'lar sahip olduğu özellikler ve bu özelliklerin canlı ve çevresel etkilerinden dolayı çoğu uluslararası ajans tarafından çeşitli analiz edilmiştir. Benzo[a]antrasen, Benzo[a]piren ve dibenzo[a,h]antrasen muhtemel kanser yapan maddeler grubu olarak

sınıflandırıldı. Oysa insanlar için muhtemel kanser riski oluşturan PAH bileşikleri; Naftalin, Benzo[b]florenten ve B[k]F olarak sınıflandırıldı (IARC, 1983).

B[k]F, Benz[a]antrasen ve Benzo[a]piren den sonra, üzerinde en fazla çalışma yapılan PAH bileşikleri arasında yer almaktadır. Bileşiğin değişik ortamlardan (atmosfer, gıda, su kaynakları, fosil yakıtları, toprak, tütün zifri-dumanı, insan hücre ve doku örnekleri vb.) analizinde en çok kromatografik yöntemler kullanılmıştır. (Aguinaga ve ark., 2007; Del Bubbai ve ark., 2005; Viras ve ark.,1987; Gaga, 2004; Barco-Bonilla ve ark., 2009; Orechio ve ark., 2009) PAH'lar üzerinde yapılan kromatografik ve spektroskopik temelli çalışmalar çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

PAH bileşiklerinin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar sınırlı sayıdadır. Bunların iki tanesi (Coetzee ve ark., 1976; Cremonesi ve ark., 1992) susuz ortamda yapılan çalışmalardır. Diğer iki çalışma B[a]P'in adsorptif sıyırma voltametri ile tek kullanımlık kalem grafit elektrot üzerinde bu bileşiklerin redoks özellikleri incelenmesi üzerindedir.(Keskin 2009; Yardım ve ark., 2010; Keskin ve ark., 2010).

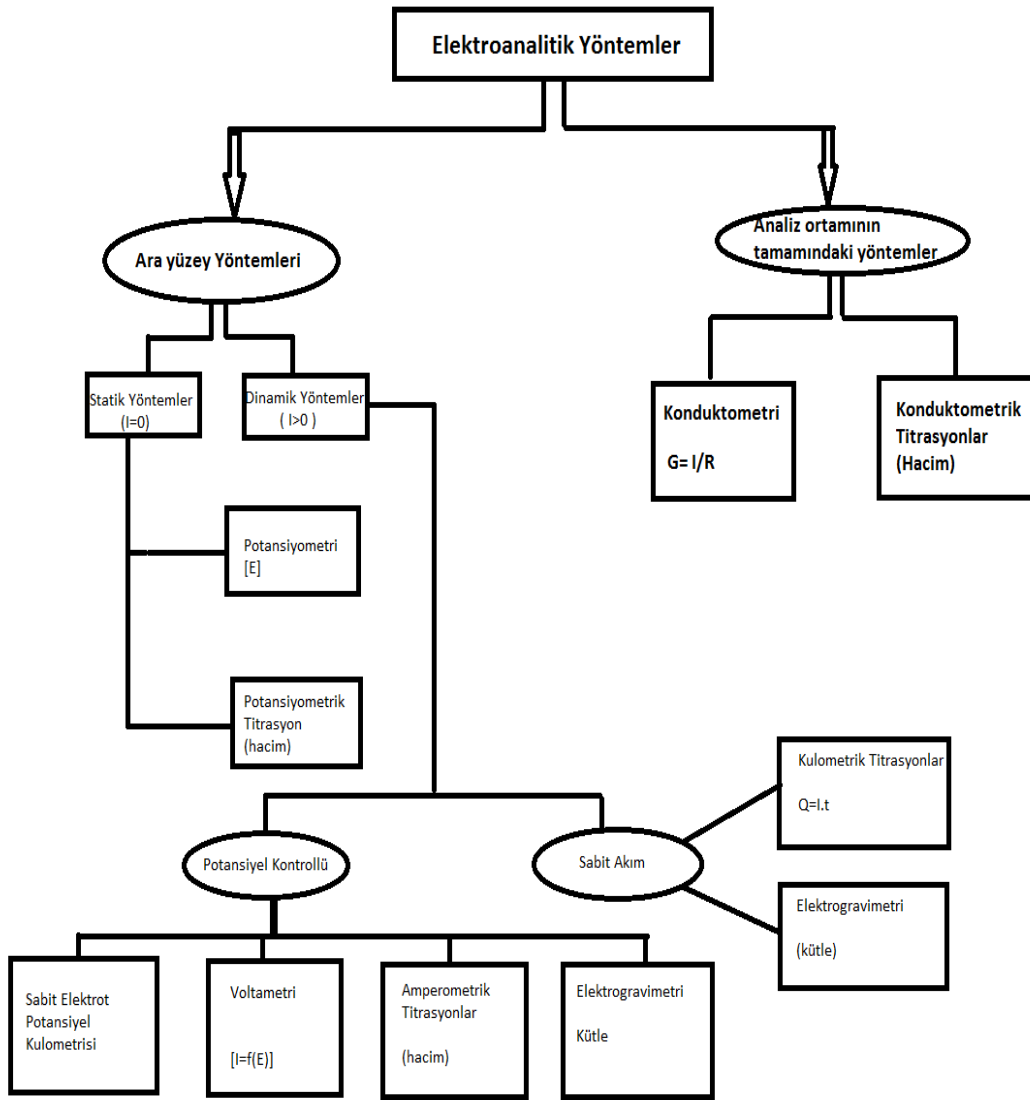
2.1. Elektrokimya

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisiyle etkileşimi sonucu oluşan fiziksel değişiklikleri ve kimyasal dönüşümleri konu alan bilim dalıdır. Elektrik enerjisinin kimyasal dönüşümleri gerçekleştirebilmesi ve kimyasal dönüşümlerin de elektrik enerjisi üretebilmesi yükseltgenme ve indirgenme süreçlerine bağlıdır. Bu olaylar gerçekleştiği anda sistemde elektron geçişleri ve aktarımı meydana gelir. Elektrik madde etkileşimi, elektrokimyasal hücre adı verilen bir düzenek içerisinde gerçekleştirilir. Bir elektrokimyasal tepkimenin oluşması incelenecek maddeyi (analit) içeren bir çözeltiyi, analitin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrot sistemini (genellikle üçlü elektrot sistemi) ve elektrotları birbirine bağlayan bir dönüştürücü sistemini (transistor) gerektirir. Elektriksel ölçümlerin analitik amaçlı kullanılmasında endüstriyel izlenim dahil kalite kontrol ve biyomedikal analiz gibi çok çeşitli uygulamaları vardır. 1980'lerin ortalarından bu yana kaydedilen ilerlemeler ve teknolojidaki gelişmeler; ultimikro elektrotların gelişimi, özel ara yüzeylerin tasarımı ve biyolojik bileşenlerin birleştirilmesi, elektrokimyasal dönüştürücüler, moleküler boyutta boşluklar içeren iyonofor ve reseptörlerin sentezi, ultra aktif voltametrinin gelişimi, yüksek çözünürlüklü

tarama probu mikroskopları, moleküler cihazların verimli akış detektörlerinin mikro fabrikasyonu elektro analizlerin popülaritesinde ve genişlemesinde önemli bir artışa olanak tanıdı.

2.2. Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik yöntemler, ara yüzey yöntemleri ve analiz ortamının tamamında gerçekleşen yöntemler olmak üzere iki ana başlık altında incelenirler(Şekil2.1). Ara yüzey yöntemleri elektrot yüzeyleri ile bu yüzeye hemen bitişik konumdaki ince tabakadaki (elektriksel çift tabaka) çözelti arasında gerçekleşen olayları inceler. Analiz ortamının tamamındaki yöntemler ise çözeltinin tamamında gerçekleşen olayları incelemek üzerine kurgulanmıştır ve ara yüzey olaylarından olabildiğince uzak durulur. Ara yüzey yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerin akımın varlığında ya da yokluğundaki işleyişine göre durağan (statik) ve dinamik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır. Statik yöntemlerin hızlarının ve seçiciliklerinin elektroanalitik kimyada ayrı bir önemi olsa da akımın çok önem taşıdığı dinamik ara yüzey yöntemleri elektroanalitik kimyada daha yaygın bir kullanım alanına sahiptir.



Şekil 2.2. Yaygın elektro analitik yöntemlerin şematik gösterimi (Gökçe, 2004)

2.2.1. Voltametri

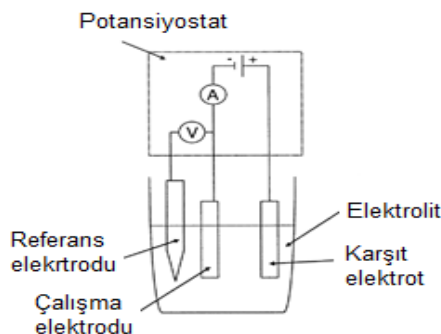
Voltametri; bir çalışma (indikatör) elektrotunun polarize olduğu şartlar altında elektroda uygulanan gerilimin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden yola çıkarak analit hakkında bilgi edinilen bir elektrokimyasal sürecin adıdır. Uygulanan gerilimin ölçülen akım değerine karşılık çizilen grafiğine ise “voltamogram” adı verilir. Voltametri de herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek gerilim aralığının sınırları, kullanılacak çalışma elektrodu, kullanılan çözelti ve elektrolitin türleri tespit edilmesi gerekir. Genel olarak voltametri de kullanılan çalışma elektrotları polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları

çoğunlukla birkaç mm^2 olarak ve bazı uygulamalarda ise μm^2 yada daha küçük yüzey alanlarına sahip mikroelektrotlardır. Voltametrimin tarihsel gelişim süreci, 1920'lerin başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky'nin polarografi tekniği üzerine yaptığı çalışmalarla başlamıştır. Voltametrimin önemli bir dalı olan polarografinin diğer voltametrik yöntemlerden farkı, çalışma elektrodu olarak damlayan cica elektrodu kullanılmış olmasıdır.

Voltametri; çeşitli ortamlarda oluşan yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeydeki adsorpsiyon durumlarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve analitik olmayan amaçlarla da sıkça kullanılmaktadır. Voltametri özellikle eczacılık, tıp, çevre ve biyoloji açısından önemli maddelerin tayini ve analiz için kullanılmaktadır (Skoog ve ark., 1998).

2.2.1.1. Voltametrimin Çalışma İlkeleri

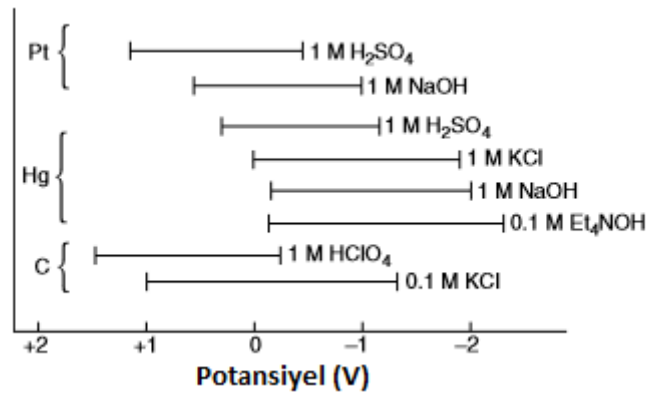
Voltametrik analizlerde kullanılacak cihazların elektrokimyasal hücre kısmı, analit ve destek elektrolitlerini içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan oluşmaktadır. Üç elektrottan biri, zamanla gerilimi doğrusal olarak değişen çalışma elektrotudur. İkinci elektrot, gerilimi ölçüm süresi boyunca sabit kalan karşılaştırma (referans) elektrotudur. Üçüncü elektrot ise, elektriğin sinyal kaynağından çözelti içerisinde geçerek çalışma elektrotuna aktarılmasını sağlayan yardımcı elektrotur. Şekil 2.1'de modern voltametrik cihazlardaki potansiyostatik sistem diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Voltametri için üç elektrotlu potansiyostatik sistem diyagramı.

2.2.1.2. Voltametrinde Kullanılan Çalışma Elektrotları

Voltametrik prosedürün performansı, çalışma elektrotu malzemesi tarafından önemli bir derecede etkilenir. Çalışma elektrotu, yüksek yanıtı sinyal ve düşük artı akımlı sinyal özellikleri ve tekrarlanabilir olmalıdır. Bu sebeple, çalışma elektrotu seçimi temelde iki faktöre bağlıdır; hedef redoks davranışı analit ve arka plan akımı ölçüm için gerekli gerilim bölge üzerinde gerçekleşir. Diğer önemli noktalar arasında gerilim aralığı, elektriksel iletkenlik, mekanik özellikler, maliyet ve toksik sayılabilir. Bir dizi malzeme elektro analiz çalışmalarında çalışma elektrotları için uygulanmıştır. En popüler olanlar civa, karbon veya soy metalleri (özellikle altın ve platin) içerenlerdir. Şekil 2.3'te çalışma elektrotlarının çeşitli destek çözeltilerde erişilebilir gerilim aralığı görülmektedir. Bu elektrotların geometrisi de dikkate alınmalıdır.



Şekil 2.4. Çeşitli destekleyici elektrolitlerde platin, civa ve karbon elektrotların erişilebilir gerilim aralıkları.

2.2.1.3. Civa Elektrot

Civa, elektrot malzemeleri için çok etkili bir seçimdir, çünkü katodik gerilim aralığı (katı elektrot malzemelerine kıyasla) büyük ölçüde yüksek hidrojen gerilimine sahiptir yüksek oranda kolayca yenilenebilir ve pürüzsüz bir yüzeye sahiptir. Civa kullanımının dezavantajları, sınırlı anodik gerilim aralığına sahip olması (civa oksidasyonu nedeni ile) ve civanın toksik olma özelliğidir.

Temel olarak birkaç çeşit civa elektrotu vardır. Bunlardan en sık kullanılanlar damlayan civa elektrotu (DME), asılı civa damla elektrotu (HMDE) ve civa film elektrotudur (MFE).

2.2.1.4. Katı Elektrot

Civa elektrotların sınırlı anodik gerilim aralığı, oksitlenebilir bileşiklerin incelenmesi olanağını engellemiştir. Civa elektrotlara göre, genişletilmiş anaodik gerilim aralıkları olan katı elektrotlar analitik ilgiyi üzerine çekmiştir. Çalışma elektrotları olarak kullanılabilir birçok farklı katı malzemenin en sık kullanımı; karbon, platin ve altındır. Özel uygulamalar için gümüş, nikel ve bakır da kullanılabilir. Elektrot yüzeyi katı elektrot kullanımında son derece önemlidir. Buna göre katı elektrotların kullanımı ve sonuçların tekrar edilebilirliğini sabit kılmak için farklı elektrot ön işlemleri uygulanmaktadır. Bu ön işlem adımlarının niteliği, ilgili malzemelere bağlıdır. Mekanik parlatma (pürüzsüzce) ve gerilim döngü, metal elektrotlar için yaygın olarak kullanılırken, karbon bazlı elektrotları etkinleştirmek için çeşitli kimyasal, elektrokimyasal veya termal yüzey prosedürleri kullanılır.

2.2.1.5. Kimyasal Modifiye Elektrotlar

Kimyasal olarak değiştirilmiş elektrotlar (CME), elektrot sistemlerine modern bir yaklaşım sunmaktadır. CME'ler reaktifin değiştirilen yüzeye davranışını vermek için bir reaktifin yüzeye yerleştirilmesine dayanır. Elektrot yüzeylerinin bu şekilde kasıtlı olarak değiştirilmesi nedeniyle birçok elektro analitik problemin ihtiyaçlarını karşılayabilir ve yeni analitik uygulamalar ve farklı algılama cihazları için bir temel oluşturabilir. Elektrotların moleküler reaktiflerle yüzeylerinin işlevselleştirilmesi, enerji dönüşümü, elektrokimyasal sentez ve mikro elektronik cihazlar da dâhil olmak üzere başka uygulamalara sahiptir. Bunlar; elektron aktarım tepkimelerinin hızlandırılmasını, tercihli biriktirmeyi veya seçici membran geçirgenliğini içerir. Bu durumlar, elektrokimyasal cihazlarda daha fazla seçicilik, hassasiyet veya karalılığı sağlayabilir.

2.2.1.6. Mikroelektrotlar

Mikro elektrotların kullanımı elektrokimya alanında artma eğilimindedir. Çalışma elektrotlarının minyatürleştirilmesinin sadece pratik olarak avantajları yoktur, aynı zamanda temelde yeni olasılıklar yaratır. Burada mikro elektrotlar terimi, en az bir boyutu 25 μm 'den büyük olmayan elektrotlar için kullanılmaktadır. Bu boyutlar; mikroskobik alanların araştırılması, lokal derişim örneklerinin ölçülmesi, mikro akım sistemlerinde tespit ve çok küçük (mikrolitre) örnek hacimlerinin analizi de dahil olmak üzere belirgin analitik avantajlar sunar.

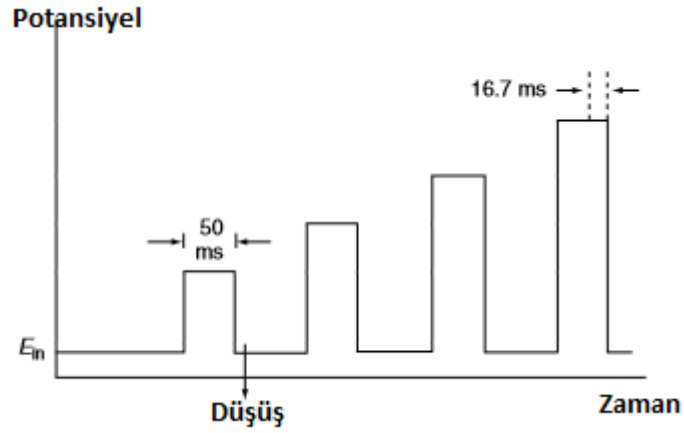
2.2.2. Puls Voltametri Teknikleri

Barker ve Jenkin tarafından sunulan puls voltametri teknikleri, voltametrik ölçümlerin tespit limitlerini düşürmeyi amaçlamaktadır. Faradaik ve faradaik olmayan akımlar arasındaki oranı büyük ölçüde arttırarak, bu tekniklerle birlikte 10^{-8} M derişim seviyesine kadar uygun miktarlarda ölçüm yapılmasına olanak sağlar. Büyük ölçüde geliştirilmiş performanslarından dolayı, modern puls teknikleri; çalışmalarda büyük ölçüde klasik polarografiyi desteklemiştir. Çeşitli puls tekniklerinin tümü örneklenmiş bir akım/gerilim step (kronoamperometrik) deneyine dayanmaktadır. Bu gerilim adımların bir sırası, her biri yaklaşık 50 ms süren bir çalışma elektrotuna dayanır. Akım hızlıca (üssel olarak) ihmal edilebilir bir değere düşerken, faradaik akım daha yavaş azalır. Böylece puls süresinin sonundaki akımı örnekleyerek şarj akımına karşı etkili bir ayırım elde edilir. Bazı puls voltametrik teknikleri arasındaki fark, uyarının dalga biçimi ve mevcut uyarıcının dalga rejimidir. Gerilimin düşme zamanını kontrol ederek, puls gerilim düşmesinin maksimum büyümesi ile senkronize edilir. Bu noktada şarj akımının katkısı minimum iken gerilim düşme süresinin sonuna yakın faradaik akım maksimum seviyeye ulaşır.

2.2.2.1. Normal Puls Voltametrisi

Normal puls voltametrisi, her düşüş süresinin sonuna yakın, önceden belirlenmiş bir zamanda art arda düşen gerilime uygulanan bir dizi artan genlik darbesinden oluşur. Böyle bir normal puls voltametrisi şekil 2.4'te gösterilmektedir. Darbeler arasında, elektrot, analit tepkimesinin oluşmadığı sabit bir gerilimde tutulur. Darbenin genliği, her bir düşüş ile doğrusal olarak artar. Akım darbe uygulandıktan yaklaşık 40 ms sonra ölçülür, bu sırada şarj akımının katkısı neredeyse sıfırdır. Ek olarak kısa puls süresinden

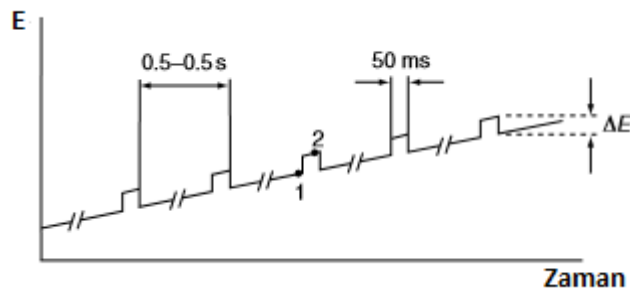
dolayı difüzyon katmanını, DC polarografininkinden daha incedir ve dolayısıyla faradaik akım artar.



Şekil 2.5. Normal darbe voltametri için uyarma sinyali.

2.2.2.2. Diferansiyel Puls Voltametri

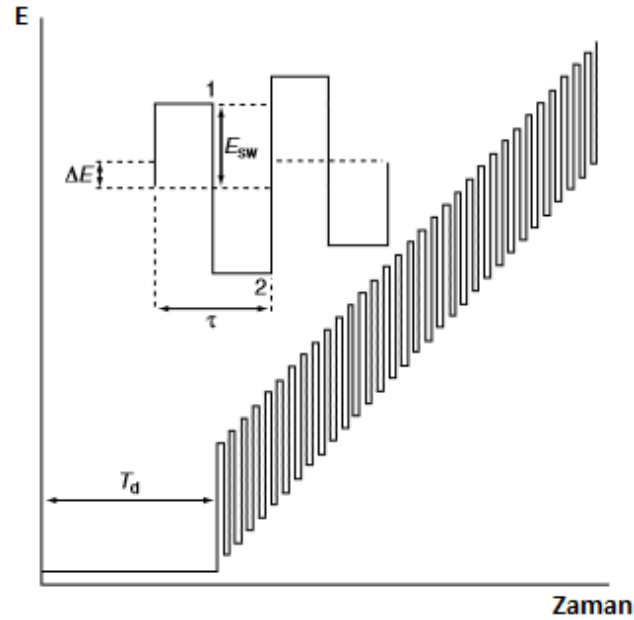
Diferansiyel puls voltametri, organik ve inorganik türlerin eser miktarlarını ölçmek için son derece faydalı bir tekniktir. Diferansiyel puls voltametrisinde, doğrusal elektrot rampasına yerleştirilmiş sabit büyüklükteki darbeler, çalışma elektrotuna düşüşün bitiminden hemen önce bir anda uygulanır. Şekil 2.5'te akım darbe uygulamasından hemen önce iki kez örneklenir. Cihazdan oluşturulan akım sisteminde ilk akım ikinci akımdan çıkarılır ve bu akım farkı $[\Delta i = i(t_2) - i(t_1)]$ uygulanan gerilime karşı çizilir. Sonuçta ortaya çıkan diferansiyel puls voltamogramı yüksekliğe karşılık gelen analitlerin derişimi ile doğrudan orantılı olan tepe noktalarından oluşur.



Şekil 2.6. Diferansiyel puls voltametri için uyarma sinyali.

2.2.2.3. Kare Dalga Voltametrisi

Kare dalga voltametrisi, çalışma elektrotuna, bir taban merdiven gerilimi üzerine bindirilmiş simetrik bir kare dalgadan oluşan bir dalga formunun uygulandığı büyük genlikli bir diferansiyel tekniktir (Şekil 2.6). Akım, her kare dalga döngüsü sırasında iki kez, bir kez ileri darbenin sonunda ve bir kez ters darbenin sonunda (t_2 'de) örneklenir. Kare dalga modülasyon genliği çok büyük olduğu için, ters darbeler ürünün (ileri darbenin) ters tepkimesine neden olur. İki ölçüm arasındaki fark, taban merdiven gerilimi ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.7. Esw, basamak yüksekliği ΔE , gecikme süresi T_d ve mevcut ölçüm zamanları 1 ve 2'yi gösteren kare dalga dalga formu.

Sonuçta elde edilen tepe şeklindeki voltamogram, yarım dalga gerilimi etrafında simetriktir ve tepe akımı, derişimle orantılıdır. Mükemmel hassasiyet, net akımın ileri veya geri bileşenlerden daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır, duyarlılık diferansiyel puls polarografi ninkinden daha yüksektir (içinde ters akım kullanılmaz). Şarj arka plan akımına karşı etkili ayrımcılıkla birleştiğinde, 1×10^{-8} M civarında çok düşük algılama sınırlarına ulaşılabilir. Geri dönüşlü ve geri dönüşü olmayan durumlar için kare dalga ile diferansiyel puls voltametrisi arasındaki karşılaştırma, kare dalga

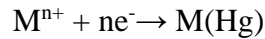
akımlarının analog diferansiyel puls yanıtından 4 ve 3.3 kat daha yüksek olduğunu göstermiştir.

2.2.3. Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma analizi, metalleri tayin etmek için son derece hassas bir elektrokimyasal tekniktir. Metaller 100-1000 faktörlerle elektrot içine önceden konsantr edildiklerinden, algılama fazı voltametrik ölçümlere kıyasla algılama limitleri iki ile üç büyüklük düzeyinde azaltılır. Dolayısıyla, dört ila altı metal çeşitli matrislerde eş zamanlı olarak 10^{-10} M'a kadar derişim seviyelerinde ölçülebilir, bu tekniklerde nispeten ucuz cihazlar kullanılır. Bu gibi düşük tespit limitlerini elde etme yeteneği, kirlenmenin en aza indirilebileceği dereceye bağlıdır. Esas olarak, sıyırma analizi iki aşamalı bir tekniktir. İlki veya biriktirme aşaması, metal iyonlarının küçük bir kısmının, çözeltili içindeki metal iyonlarının metal derişim için cıva elektrotuna elektrolitik olarak biriktirilmesini içerir. Biriktirme ve ölçüm adımlarının niteliğine bağlı olarak, farklı sıyırma analiz teknikleri kullanılabilir.

2.2.3.1. Anodik Sıyırma Voltametrisi

Anodik sıyırma voltametrisi (ASV) sıyırma analizinin en yaygın kullanılan şeklidir. Bu durumda, metaller küçük hacimli bir cıva elektrotuna ön-derişirme edilmektedir. Kontrollü bir zamanda ve gerilimde katodik yönde biriktirme sağlanır. Metal çöktürme gerilimi, belirlenecek en kolay şekilde indirgenmiş metal iyonu için genellikle E^0 'den 0.3-0.5 V daha negatif olur. Metal iyonları, buldukları yerde difüzyon ve konveksiyon yoluyla cıva elektrotuna ulaşır.



2.2.3.2. Katodik Sıyırma Voltametrisi

Katodik sıyırma voltametrisi (CSV), ASV'nin ayna görüntüsüdür. Analitin anodik birikimini içerir, bunu takiben ters bir gerilim taramayı sıyırır.



Katodik sıyırma voltametrisi, civa ile çözünmeyen tuzlar oluşturabilen çok çeşitli organik ve inorganik bileşiklerin ölçülmesinde kullanılır. Bunlar arasında, çeşitli tiyoller veya penisiller, hem de halojenür iyonları, siyanür ve sülfat bulunur.

2.2.4. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal tepkimeler hakkında kalitatif bilgi edinmek için en sık tercih edilen tekniktir. Dönüşümlü voltametri çoğu zaman elektroanalitik bir araştırmada başvurulan ilk analiz tekniktir. Bilhassa, elektro aktif türlerin indirgenme ve yükseltgenme gerilim ve/veya akım verileri kullanılarak bunlar hakkında detaylı bilgiye ulaşılabilir.

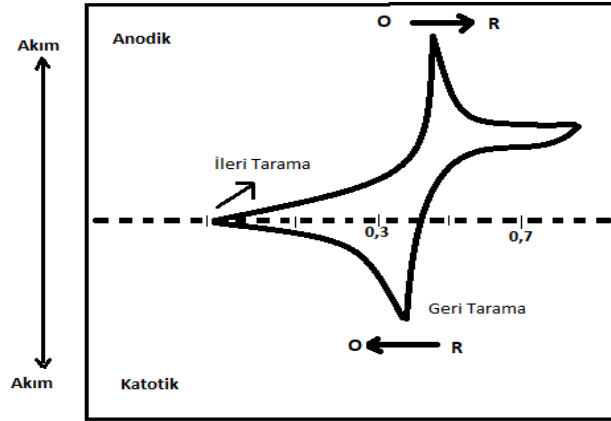
Dönüşümlü voltametri, durağan bir çalışma elektrotunun geriliminin (karıştırılmamış bir çözelti içinde) üçgen bir gerilim dalga formu kullanarak (Şekil 2.7) doğrusal olarak taranmasından oluşur. Potansiyostat uygulanan gerilimden kaynaklanan akımı ölçer, ortaya çıkan akım gerilimi dönüşümlü voltammogram olarak adlandırılır.



Şekil 2.8. Dönüşümlü bir voltammetrik deneyde gerilim zaman uyarma sinyali.

Şekil 2.8, teki bir gerilim döngü sırasında geri dönüşümlü bir redoks çiftinin beklenen sonucunu göstermektedir. Başlangıçta yalnızca okside olmuş O formunun mevcut olduğu varsayılmaktadır. Bu nedenle, ilk yarı döngü için, azaltma meydana gelmeyen bir değerden başlayarak negatif devam eden bir gerilim tarama seçilir. Uygulanan gerilim redoks işlemi için karakteristik E° 'ye yaklaştığında, bir zirveye ulaşıncaya kadar katodik bir akım artmaya başlar. İndirgeme işleminin gerçekleştiği gerilim bölgeyi geçtikten sonra (zirvenin ötesinde en az 90 / nmV), Gerilim taramanın yönü tersine çevrilir. Tersine tarama sırasında, R molekülleri (ileri yarı devirde üretilir

ve yüzeyin yakınında birikir) anodik bir zirveye yol açarak yeniden O'ya tekrar okside edilir.



Şekil 2.9. Tersinir bir dönüşümlü voltammogram.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

Bu tez çalışmasında kullanılan bütün kimyasalların analitik saflık derecesi yüksek olup Sigma ve Merck markalı ürünleri satmaya yetkin firmalarından temin edilmiştir. Deneysel çalışmaların tümünde iki kere saflaştırılmış su kullanıldı. Deneysel çalışmalar oda sıcaklığında (25 ± 0.5 °C) yapıldı. Destek elektroliti; 0.1 M fosfat tamponu (pH, 2.5 ve 7.4), 0.1 M asetat tamponu (pH, 4.7), 0.1 M HClO₄ çözeltisi ve 0.1 M Br tampon (pH, 2-9) çözeltilerinden yararlanıldı. B[k]F'nin stok çözeltisi 1000 mg/L olacak şekilde saf DMSO ve 4 °C'de muhafaza edildi. B[k]F'nin derişik olmayan çözeltileri voltametrik analizlerde kullanılan tampon sistemleri ile kromatografik çalışmalarda ise kullanılan hareketli faz ile hazırlandı.

3.2. Araç ve Gereçler

SWV analizleri, elektrokimyasal analiz cihazları Autolab 128N (Nova yazılımı ile birlikte) ile yapıldı. Tüm voltametrik deneyler sonucu elde edilen voltamogramlarda aletin yazılım programında yer alan zemin düzeltmesi [baseline correction, (level 2), peak width of 0.01 V) yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camısı karbon (GC) elektrot kullanıldı. Karşılaştırma elektrotu olarak Ag/AgCl (MF 2012, BAS) ve yardımcı elektrot olarak platin tel elektrottan (MW 1032, BAS) yararlanıldı. Elektrokimyasal deney hücreleri (10 mililitrelik) pyrex® camlardan yapılmış olup üç elektrot girişli deney hücresi kapağı ile elektrotların çözelti ile teması sağlanmıştır. Düzeneğin alt kısmında manyetik karıştırıcı olup, çözelti ortamının karıştırılması durumlarında bir magnetten yararlanılmıştır. pH ölçümlerinde WTW, inolab pH 720 cihazından yararlanıldı. Santrifüj olarak Soğutmalı Hermle Z320K markalı alet kullanıldı. UV ölçümlerinde; A&E Lab. AE-S90 UV-vis spektrofotometresi, HPLC ölçümlerinde oto örnekleyicili, fotodiyot array dedektörlü Agilent 1100 serisi kullanıldı.

Kromatografik çalışmalarda otomatik örnekleyici sisteme sahip DAD dedektörlü Agilent 1100 serisi kromatografik sistem kullanıldı. Ayırma kolonu olarak 5 µm partikül boyutuna sahip Nucleosil C-18 (250 mm x 4.5 mm) kullanıldı.

3.3. YÖNTEM

3.3.1. Benzo[k]florenten'nin Voltamatrik analizleri

Çalışmanın ilk aşamasında GC elektrot üzerinde B[k]F'nin dönüşümlü voltametri analizi ile elektrokimyasal özellikleri araştırıldı. İkinci aşamada geliştirilmesi düşünülen elektrokimyasal tekniğin en uygun şartlarının belirlenmesi için, voltametri yöntemi tercihi, değişik tampon sistemleri ile hidronyum iyonları ile elektrot yanıtına etkisi, elektrot yüzeyinin yıkama tekniğinin, biriktirme zamanı ve geriliminin elektrot yanıtına etkisi, SW değişkenlerinin elektrot yanıtına etkisi, kalibrasyon eğrisinin oluşturulması ve tekrar edilebilirliğe karşılık yapılan analiz ve gelişimi sağlanan elektrokimyasal analizin çeşme suyuna çalışılması üzerine kurulmuştur. Yapılan deneysel çalışma basamakları aşağıda belirtilmiştir. Tersinir elektrot yüzeyi oluşturabilmek için her voltamogram kaydından önce GC elektrot yüzeyine mekanik ve elektrokimyasal ön işlem uygulanmıştır. Mekanik ön işlem için BAS firması tarafından özel üretilen parlatma kiti (MF 2060) kullanılmıştır. Bu kit içerisinde bulunan yumuşak parlatma malzemesi (MF 1040) suyla ıslatılıp üzerine kitle beraber verilen parlatma süspansiyonundan (MF1050) az miktarda dökülmüştür. Elektrot yüzeyi bu süspansiyon üzerinde dairesel hareketler yapılarak birkaç dakika parlatıldıktan sonra suyla yıkanmış, temiz ve yumuşak bir kurutma kâğıdı ile kurulanmıştır. Mekanik ön işlem, parlatma çözeltisi yerine suyla bulamaç haline getirilmiş alüminyum oksit (Al_2O_3 , çapı: $0.01\mu m$) ile de yapılmıştır. Al_2O_3 kullanımı sonrası elektrot yüzeyinden bu maddenin uzaklaştırılması amacıyla su ile ultrasonik temizleme işlemi uygulanmıştır (Bott, 1997).

3.3.2. Kromatografik analiz

B[k]F molekülünün kromatografik analizinin gerçekleştirildiği koşullar; kolon özellikleri: Nucleosil C18 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), hareketli faz bileşimi: asetonitril /su (80:20 v/v), hareketli faz akış hızı: 1.5 mL/dakika, akış özelliği: izokratik, kolon fırın sıcaklığı: 25 °C, dedektör: fotodiyot array (254 nm). Vialdeki B[k]F derişimleri 100 $\mu g/mL$ olacak şekilde ayarlandı ve kolona farklı enjeksiyon hacimlerinde enjekte edilerek kalibrasyon grafiği elde edildi.

3.3.3. Spektrometrik analiz

Farklı derişilerde DMSO içinde hazırlanan B[k]F çözeltileri UV/vis silikat hücrelerinde okutulmuştur.

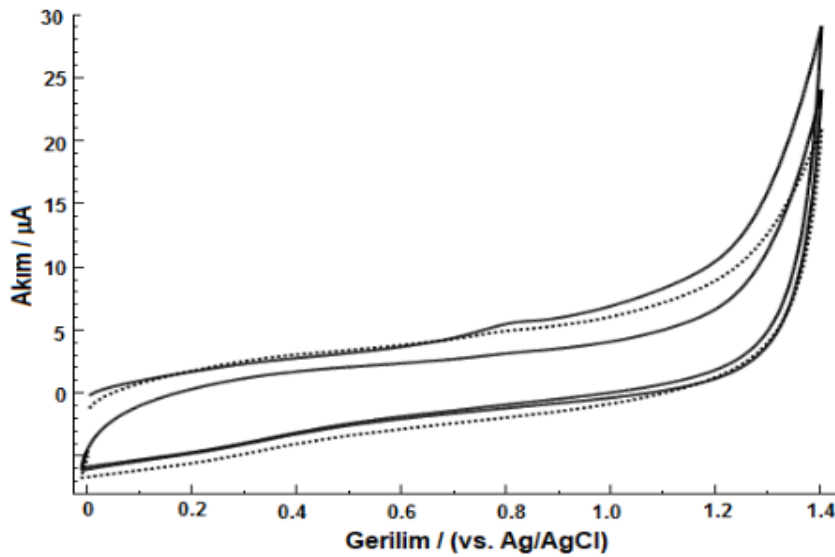
3.3.4. Örnek numunelerinin hazırlanması

Çeşme suyu örnekleri alınarak standart katma yöntemi ile B[k]F için örnek bir belirleme sınırları belirlenmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Benzo[k]florenten'nin GC elektrot üzerindeki dönüşümlü voltametri çalışmaları

GC elektrot üzerinde oluşan elektrokimyasal uygulamayı anlaşılabilir kılmak için 0.1 M BR tamponu (pH=3.0) içerisinde hazırlanan B[k]F çözeltisinin (0.0 V)-(+1.4 V) gerilim tarama penceresinde, 0.0 V başlangıç gerilimi ve 100 mV s⁻¹ gerilim tarama hızı ile dönüşümlü voltamogramları kayıt altına alınmıştır. Şekil 4.1'de 5x10⁻³ M B[k]F çözeltisinin voltamogramı görülmektedir. Destek elektroliti ve numune içerisindeki eğriler karşılaştırıldığında B[k]F'nin yaklaşık +0.780 V'da bir anodik yükseltgenme piki verdiği Şekil4.1'de görülmektedir.

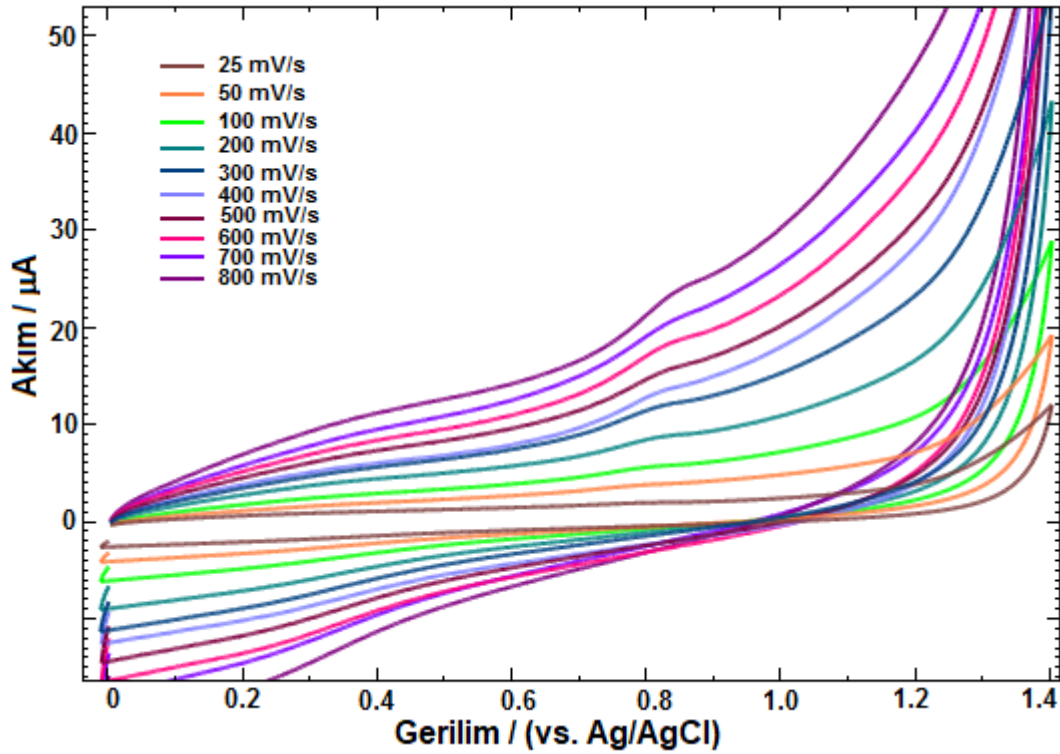


Şekil 4.1. 5x10⁻³ M B[k]F'nin 0.1 M BR tamponu (pH=3.0) içerisinde GC elektrot üzerinde iki döngülü dönüşümlü voltamogramı. Kesikli çizgi; Destek elektrolit, Gerilim tarama hızı, 100 mV s⁻¹.

4.1.1. Gerilim Tarama Hızının B[k]F Molekülüne Etkisi

Gerilim tarama hızı B[k]F molekülünün elektrokimyasal yükseltgenmesi üzerine etkisini gözlemlemek amacıyla 5x10⁻³ M B[k]F çözeltisinin BR tamponu içerisinde (0.0 V)-(+1.4 V)-(0.0 V) gerilim tarama aralığında 0.0 V başlangıç gerilimi ile 25-800 mVs⁻¹ arasındaki gerilim tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. Şekil.

4.2'den görüldüğü üzere hız arttıkça yükseltgenme basamağı sinyal şiddetinin arttığı ve gerilimin daha pozitifte kaydığı gözlemlenmiştir.



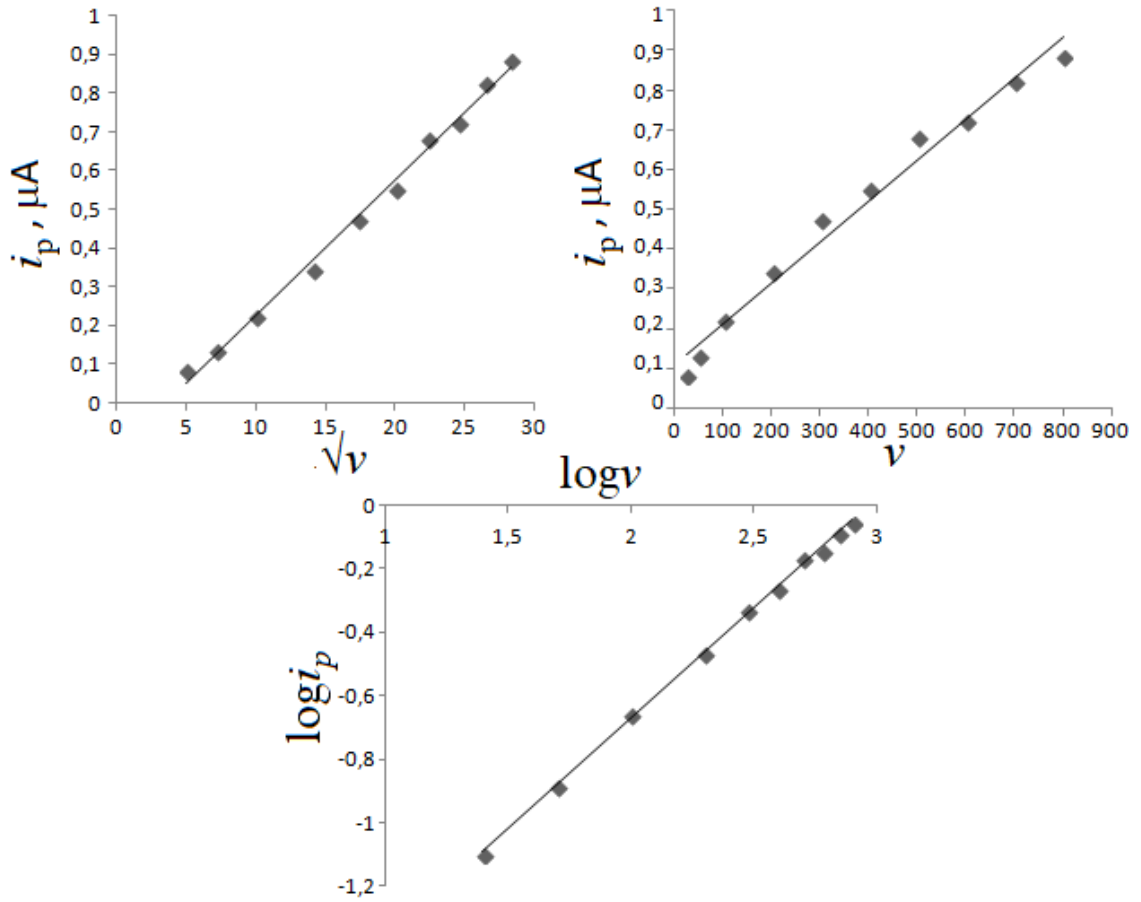
Şekil 4.2. 5×10^{-3} M B[k]F'nin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları

Tarama hızına ait voltamogramlar yardımıyla saptanan gerilim tarama hızı (ν) ile pik akımı (i_p) ve pik gerilimi (E_p) arasındaki ilişkisi Çizelge 4.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. 5×10^{-3} M B[k]F voltamogramlarındaki pik akımı ve pik gerilimi üzerinde gerilim tarama hızının etkisinin sonuçları.

ν (mVs ⁻¹)	$\sqrt{\nu}$	$\log \nu$	i_p (µA)	$\log i_p$	E_p (V)
25	5	1.39	0.08	-1.09	0.774
50	7.07	1.69	0.13	-0.88	0.786
100	10	2	0.22	-0.65	0.801
200	14.14	2.30	0.34	-0.46	0.813
300	17.32	2.48	0.47	-0.32	0.819
400	20	2.60	0.55	-0.25	0.825
500	22.36	2.69	0.68	-0.16	0.835
600	24.49	2.78	0.72	-0.14	0.843
700	26.46	2.84	0.82	-0.08	0.852
800	28.28	2.90	0.88	-0.05	0.861

Çizelge 4.1 deki sonuçların yardımıyla çizilen $\sqrt{\nu}/i_p$, ν/i_p ve $\log \nu/\log i_p$ grafikleri Şekil 4.3'de görülmektedir.



Şekil 4.3. B[k]F'ye ait gerilim tarama hızı-pik akımı ilişkisi.

Şekil 4.3. de görüldüğü gibi 25-800 mVs^{-1} aralığındaki gerilim tarama hızı ile pik akımı ilişkisinden aşağıdaki bağıntılar elde edilmiştir:

$$i_p (\mu\text{A}) = 0.035 \sqrt{v} (\text{mVs}^{-1}) - 0.1234 \quad r = 0.995$$

$$i_p (\mu\text{A}) = 0.001 v (\text{mVs}^{-1}) - 0.111 \quad r = 0.990$$

$$\log i_p = 0.6947 \log v - 2.0615 \quad r = 0.999$$

Elde edilen bulgulara göre; i_p/v arasındaki doğrusal bağıntı ilişkisi, B[k]F molekülünün elektrot yüzeyindeki yükseltgenme olayının çalışılan şartlarda adsorpsiyon-kontrollü olduğunu göstermektedir. Öte yanda, i_p/\sqrt{v} ilişkisinden difüzyon mekanizmasının da etkili olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca; çalışılan ortamda GC elektrot yüzeyinde B[k]F yükseltgenmesini $\log i_p/\log v$ arasındaki bağıntı ile incelenmiştir. İlgili eşitlikteki eğim değerinin 0.5 ve 1 arasında olması ortamda bulunan çözelti ve yüzey türlerinin ideal tepkimelerine bağlı olarak adsorpsiyon kontrollü olduğunu ifade etmektedir.(Laviron ve ark., 1980).

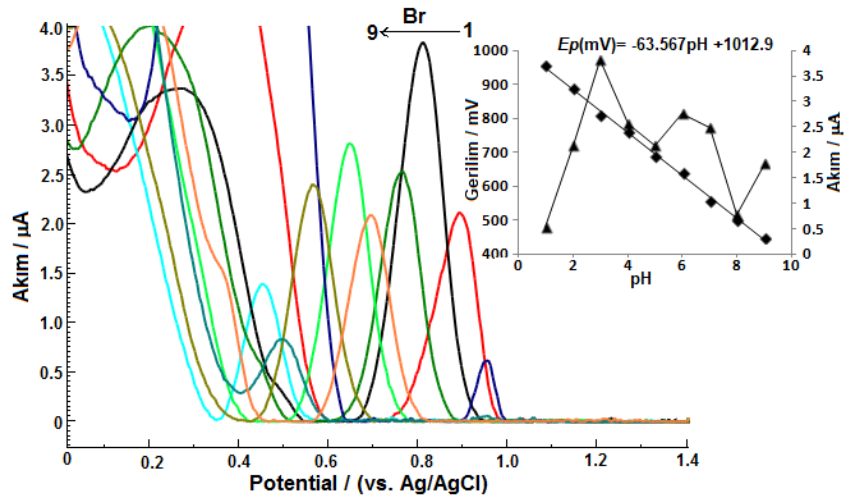
$E_p/\log v$ ilişkisi çalışılan gerilim tarama hızı aralığında aşağıdaki gibi ifade edilebilir: $E_p \text{ (V)} = 0.0534 \log v \text{ (mVs}^{-1}) + 0.6943 \text{ (} r = 0.961 \text{)}$

Tersinmez bir elektrot sürecinde, E_p/v arasındaki ilişki (Laviron, 1979): $E_p = E^0 + (2.303RT / anF) \log (RTk^0 / anF) + (2.303RT / anF) \log v$ şeklinde ifade edilmektedir.

Eşitlikte yer alan $\alpha(0.5)$, yük aktarım katsayısı ve n , redoks tepkimesinde aktarılan elektron sayısıdır. R ($8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T (298 K) ve F (96480 C mol^{-1}) ise bilinen sabitlerdir. $E_p/\log v$ ilişkisindeki eğim değeri 0.0534 'dir. Yukarıdaki eşitlik kullanılarak an değeri 0.81 olarak hesaplanır. Yapılan hesaplamalardan $n=1.11$ (≈ 1) değeri elde edilir. Bu değer, GC elektrot yüzeyinde tersinmez olarak yürüyen B[k]F molekülünün yükseltgenmesi işleminde, molekül başına 1 elektron aktarıldığını ifade etmektedir.

4.1.2. Destek elektroliti ve pH etkisi

Destek elektroliti ve pH'nin B[k]F'nin voltametrik davranışı üzerine etkisini incelemek amacıyla uygun destek elektroliti içerisinde hazırlanan B[k]F çözeltilerinin (+0.0 V)- (1.4 V) gerilim tarama aralığında SW voltamogramları kaydedilmiştir. Destek elektroliti olarak BR tamponu (pH 1-9) kullanılmıştır. Şekil 4.3'te açık devrede 90 s biriktirilen $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ B[k]F çözeltilerinde kaydedilen SW voltamogramları üstünde pH'nin etkisini göstermektedir.

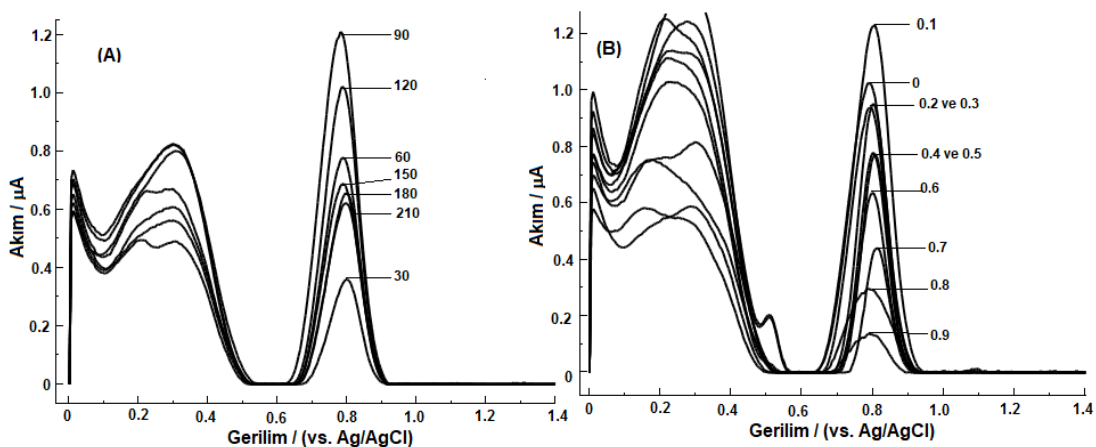


Şekil 4.4. Farklı pH değerlerinde $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ B[k]F çözeltilerinin sıyırma voltamogramları. Kare dalga (puls amplitüd, 20 mV, frekans, 25 Hz, gerilim adımı, 5 mV). Elektrokimyasal biriktirme süresi, 90 s (açık devrede, 450 rpm).

Voltamogramlar incelendiğinde genelde pH değeri 1.0'den 3.0'doğru artıkça akım değerlerinin arttığı ve pH 3.0 den sonraki akım değerlerinin azaldığını ve pik gerilimlerinde negatif bölgeye kaymaların olduğu gözlenmektedir. GC elektrot kullanılarak B[k]F'nin voltametrik yükseltgenmesi üzerinde pH'nin etkisi araştırması sonucunda BR tamponu (pH 3.0) çözeltisinin, yüksek sinyal ve iyi belirmiş pikler vermesi açısından en uygun ortam olduğunu göstermektedir. GC elektrot yüzeyindeki pH/Ep ilişkisinde elde edilen bağıntıdan $[E_p \text{ (mV)} = -63.567 \text{ pH} + 1012.9]$ B[k]F'nin elektrokimyasal yükseltgenme sürecinde proton ile elektron sayısı yaklaşık olarak eşit oranda katkı sunmaktadırlar.

4.1.3 Elektrokimyasal biriktirme değişkenlerinin etkisi

Şekil 4.4 de görüldüğü gibi B[k]F çözeltileri için elektrot yanıtı üzerine biriktirme süresi ve geriliminin etkisi incelendiğinde, biriktirme süresinin etkisi karıştırılan 2×10^{-4} M B[k]F çözeltilerinde 0-360 s arasında değiştirilerek uygulanmış, sinyaller 90 s değerine kadar artmış ancak daha sonra önemli bir artış sağlanamamıştır (Şekil 4.4A). Biriktirme geriliminin etkisi ise karıştırılan 2×10^{-4} M B[k]F çözeltilerinde 60 s biriktirme süresi uygulanarak ya açık devre koşulunda ya da +0.1 V'dan +1.0 V'a değişen gerilim aralığında çalışılmıştır. En yüksek biriktirme gerilimi +0.1 V gerilim değerinde elde edilmiş ve biriktirme gerilimi olarak bu gerilim değerinin kullanımına karar verilmiştir (Şekil 4.4B).

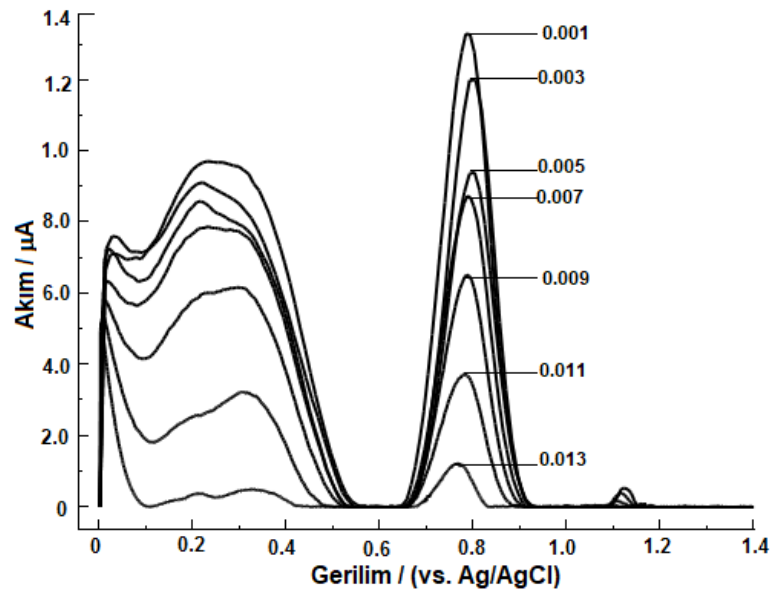


Şekil 4.5. 2×10^{-4} M B[k]F çözeltisinin BR(pH:3.0) destek çözeltisinde elektrokimyasal (A) biriktirme süresi ve (B) biriktirme gerilimi.

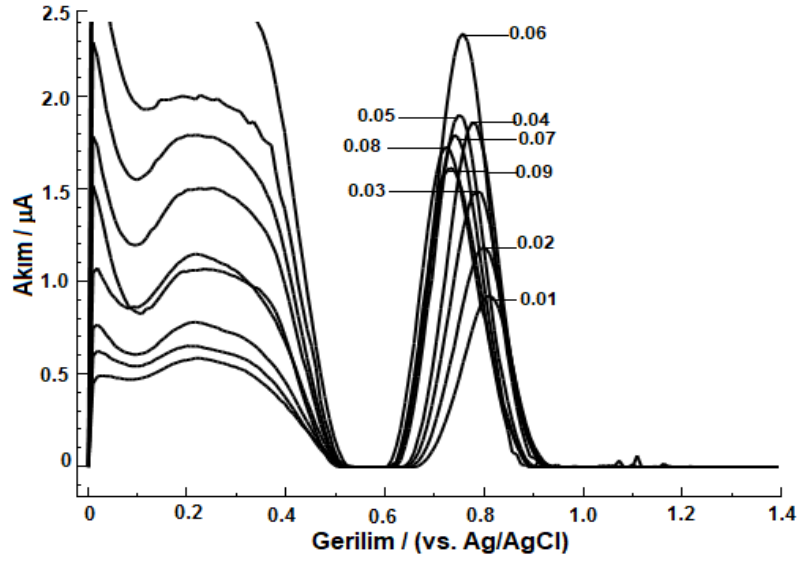
4.2. Kare dalga değişkenlerinin etkisi

2×10^{-4} M B[k]F'nin BR tamponu (pH 3.0) çözeltisindeki voltamogramları, 0.1 V'da 90 s süreyle biriktirme işlemi uygulandıktan sonra çeşitli aletsel koşullar kullanılarak kaydedilmiştir (frekans $f = 5-85$ Hz, gerilim adımı $\Delta E = 1-13$ mV, puls amplitüd $E_{sw} = 10-200$ mV). Frekans değerinin artırılması sonucunda pik akımlarında önemli bir artış gözlenmemiştir. Ayrıca 25 Hertz'den daha büyük frekans değerlerinde zemin çizgisi ve pik şekilleri bozulmuştur. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısımlarında en uygun $f=25$ Hz kullanılmasına karar verilmiştir. Gerilim adımındaki artışının incelendiği 1–13 mV gerilim aralığında pik şekli ve şiddeti açısından en başarılı sonuç, $\Delta E = 9$ mV değerinde elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmanın devamında gerilim adımı olarak 9 mV değeri kabul edilmiştir. 10-200 mV puls amplitüd aralığında pik akımı 30 mV'a kadar bir artış, 30 mV'dan sonra ise akım kendini sabitlemiştir. Bu nedenle en uygun $E_{sw}=30$ mV olarak belirlenmiştir.

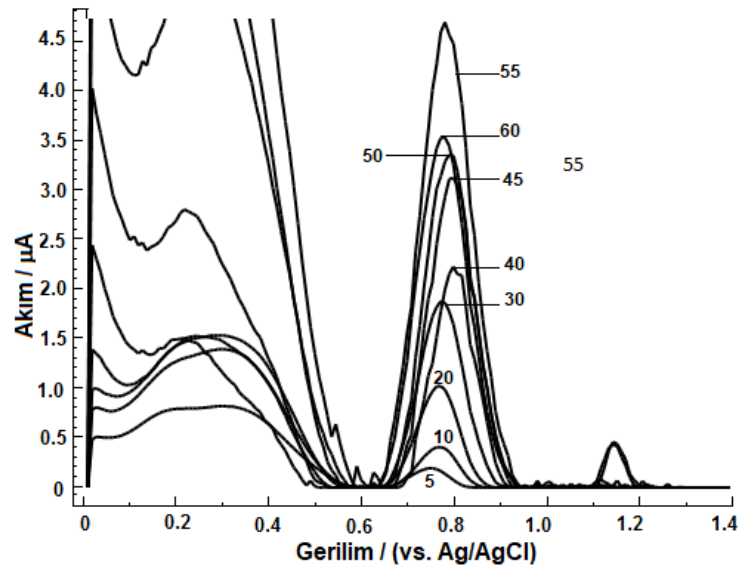
B[k]F'nin GC elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışının araştırılması sonucunda miktar tayinine yönelik en iyi voltametrik ve analitik koşullar Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. 2×10^{-4} M B[k]F çözeltilerinin BR tamponu (pH 3) destek çözeltisinde elde edilen SW-AdSV eğrileri üzerinde Gerilim Adımı etkisi.



Şekil 4.7. 2×10^{-4} M B[k]F çözeltilerinin BR tamponu (pH 3.0) destek çözeltisinde elde edilen SW-AdSV eğrileri üzerinde Puls Amplitüd etkisi.



Şekil 4.8. 2×10^{-4} M B[k]F çözeltilerinin BR tamponu (pH 3.0) destek çözeltisinde elde edilen SW-AdSV eğrileri üzerinde Frekans etkisi.

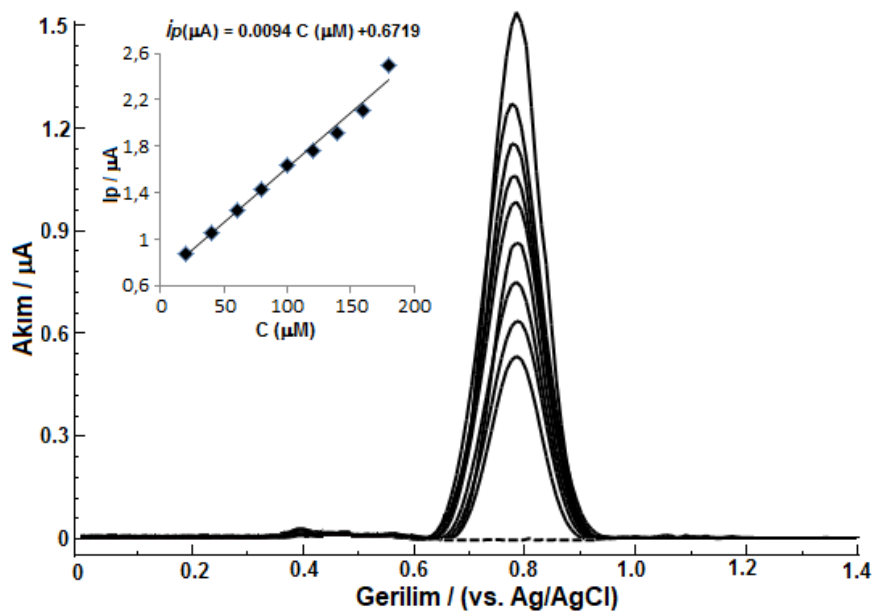
Çizelge 4.2. B[k]F'nin analizi için voltametrik yöntem ile elde edilen en iyi deneysel koşullar

Değişken	Bulgu
Voltametrik teknik	Kare-dalga adsorptif sıyırma voltametri
Tampon sistemi	BR tamponu, pH 3.0
Biriktirme gerilimi	0.1 V
Biriktirme süresi	90 s
Kare-dalga değişkenleri	
a) Gerilim adımı	9 mV
b) Puls amplitüd	30 mV
c) Frekans	25 Hz

4.3. Voltametrik yöntemin analitik performans özellikleri

Voltametrik yöntemin aletsel performansını belirlemek için saptanan deneysel parametreler kullanılarak yönteme ait çalışma aralığı, duyarlılık, tekrarlanabilirlik koşulları araştırılmıştır.

En iyi deney koşullarında B[k]F derişiminin pik akımı üzerine etkisini incelemek üzere yürütülen çalışmada, farklı derişimlerdeki B[k]F çözeltilerinin SW voltamogramları kaydedilmiştir. BR tamponu (pH 3.0) çözeltisi içerisinde kaydedilen voltamogramlar ve karşılık gelen kalibrasyon eğrisi grafiği Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.9. 20-180 μM aralığında BR tamponu (pH 3.0) içerisinde B[k]F'nin SW-AdSV voltamogramları. Elektrot, GC, biriktirme süresi 90 s; biriktirme gerilimi, 0.1 V; Kare Dalga Voltametri değişkenleri; amplitüd: 30 mV, gerilim adımı: 9 mV, frekans 25 Hz.

B[k]F derişimi 20-180 μM aralığında artıka pik akımlarının düzenli bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Derişime karşılık akım değerleri kalibrasyon grafiğine yerleştirildikten sonra aşğıdaki eşitliğe ulaşılmıştır.

$$i_p (\mu\text{A}) = 0.0094 C(\mu\text{M}) - 0.6719$$

Kalibrasyon eğrisinin doğrusallık korelasyon katsayısı (r) 0.9926 olarak hesaplanmıştır.

Yöntemin analitik duyarlılığının saptanması amacıyla gözlenebilirlik sınırı (LOD), $3s/m$ oranına göre, tayin alt sınırı (LOQ) ise $10 s/m$ eşitliğine göre hesaplanmıştır. Eşitlikteki “ s ”, destek elektroliti çözeltisinin zemin çizgisinde okunabilen en küçük yedi sinyal gürültüsünün standart sapması, “ m ” ise kalibrasyon eğrisinin eğimidir. Kalibrasyon eğrisi denklemleri değerlendirilerek yapılan hesaplamalar sonucunda LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $2.01 \mu\text{M}$ ve $6.70 \mu\text{M}$ olarak bulunmuştur.

B[k]F için geliştirilen voltametrik yöntemin tekrarlanabilirlik özelliğini saptamak için $80 \mu\text{M}$ derişimdeki çözeltiler en iyi deney koşullarında hazırlanmış ve bu çözeltilerin aynı gün içerisinde on bir kez voltamogramları kaydedilmiştir. Bu voltamogramlar üzerinde pik akımı değerleri okunmuş ve bulunan değerler gün-içi kesinlik olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgulara göre bağıl standart sapma (BSS, %) değeri % 1.97 olarak saptanmıştır.

4.4. Geliştirilen voltametrik yöntemin uygulamaları

B[k]F'nin Doğrusallık aralığını kontrol etmek amacıyla çeşme suyu örneklerinde standart ekleme yöntemi ile yeni bir kalibrasyon işlemi yapılmıştır. 1 mL Çeşme suyu pH'si 3.0 olan 9 mL destek elektrolit çözeltisine ilave edilmiştir. Bu çözelti deney hücrelerine alınarak optimum koşullarda analiz gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu deney hücrelerine standart **B[k]F** çözeltisinden ilaveler yapılarak analiz tamamlanmıştır. Bu derişimlere karşılık gelen akım değerleri grafiğe geçirilerek çizilen kalibrasyondan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.2. de özetlenmiştir. **B[k]F** derişimi artıka yükseltgenme pik akımlarının düzenli bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Derişime karşılık gelen akım değerleri kalibrasyon grafiğine yerleştirildikten sonra aşğıdaki eşitliğe ulaşılmıştır.

$$i_p (\mu\text{A}) = 0.0112 C(\mu\text{M}) + 0.3828$$

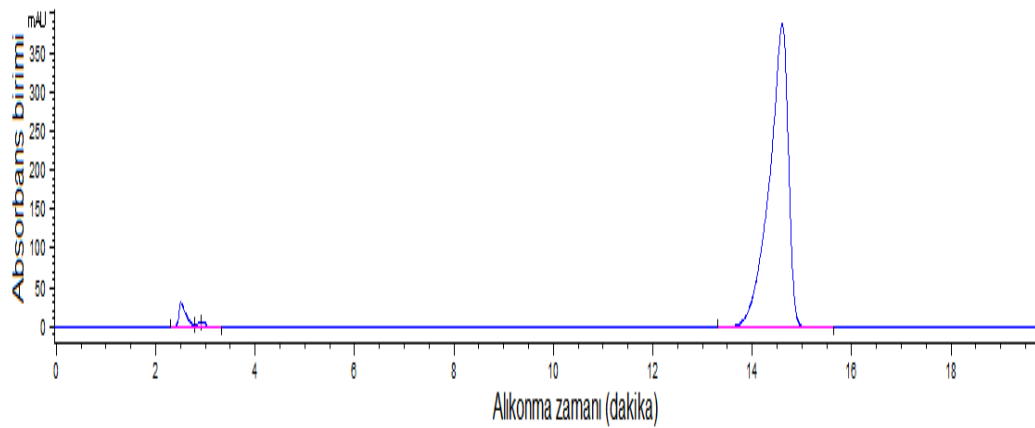
Kalibrasyon eğrisinin doğrusallık korelasyon katsayısı (r) 0.9913 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.3. Çeşme suyu örneklerine eklenen B[k]F'nin geri kazanımına ait bulgular

Eklenen(μM)	Bulunan(μM)	Geri kazanım (%)
25	24.25	97
85	82.02	96.5
105	112.98	107.6
125	131.87	105.7
145	136.88	94.4
Ortalama \pm %BSS		100.24 \pm 5.96

4.5. Benzo [k] florenten'nin tayinine yönelik HPLC tekniği ile yapılan analiz sonuçları

HPLC ile tayini yapılacak ilgili bileşiğin vialde standart çözeltisi hazırlanmış, belirlenen kromatografik koşullarda alıkonma zamanı belirlenmiştir. B[k]F için alıkonma zamanı 14.595 dakika olarak bulunmuştur (Şekil 4.5).



Şekil 4.10. B[k]F standart çözeltisinin HPLC kromatogramı ($t_R=14.595$). Kromatografik koşullar; kolon: Nucleosil C18 (250 mm \times 4.6 mm, 5 μm), hareketli faz bileşimi: asetonitril /su (80:20 v/v), hareketli faz akış hızı: 1.5 mL/dakika, kolon fırın sıcaklığı: 25 $^{\circ}\text{C}$, dedektör: fotodiyot array (254 nm).

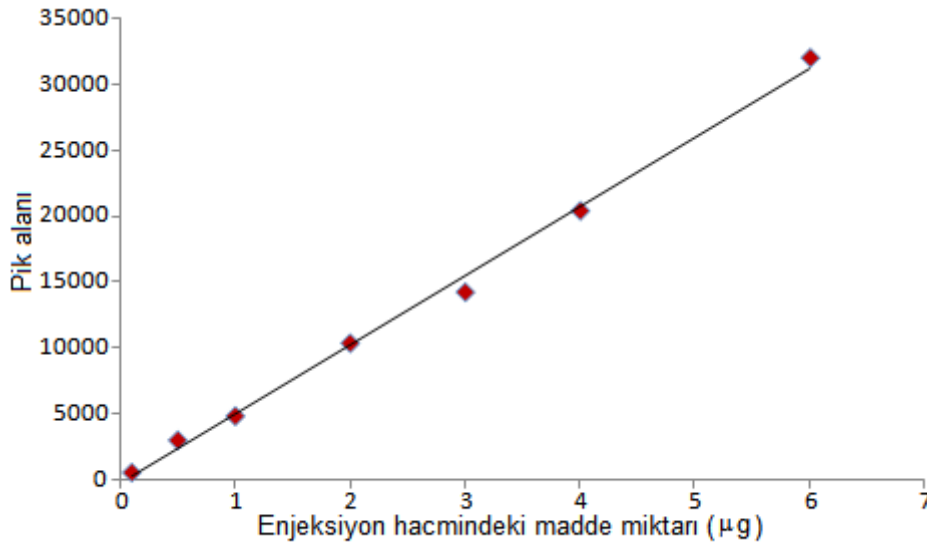
Yapılan ön deneme sonuçları göz önünde bulundurularak B[k]F içeren vialdeki ilgili maddenin derişimi 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. B[k]F'nin kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasında, ilgili vialden HPLC cihazına farklı enjeksiyon

hacimleri enjekte edildi. Cihaza ilgili karışım stok vialinden 1, 5, 10, 20, 30, 40 ve 60 μL hacimlerinde enjeksiyon yapılmıştır. Kalibrasyon grafiği ilgili enjeksiyon hacmine karşılık gelen miktarların hesaplanması ile elde edilmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucu B[k]F'nin enjeksiyon hacmine karşılık gelen değerler; 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 ve 6.0 μg 'dır. Elde edilen veriler doğrultusunda oluşturulan kalibrasyon grafiği (enjeksiyon hacmindeki madde miktara karşılık pik alanı) şekil 4.6 da verilmiştir.

B[k]F'nin derişimi 0.1-6.0 μg aralığında artıkça pik alanlarının düzenli bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Derişime karşılık alan değerleri kalibrasyon grafiğine yerleştirildikten sonra aşağıdaki eşitliğe ulaşılmıştır.

$$y = 5262x (\mu\text{g}) - 263.9 \quad (n;7)$$

Kalibrasyon eğrisinin doğrusallık korelasyon katsayısı (r) 0.998 olarak hesaplanmıştır

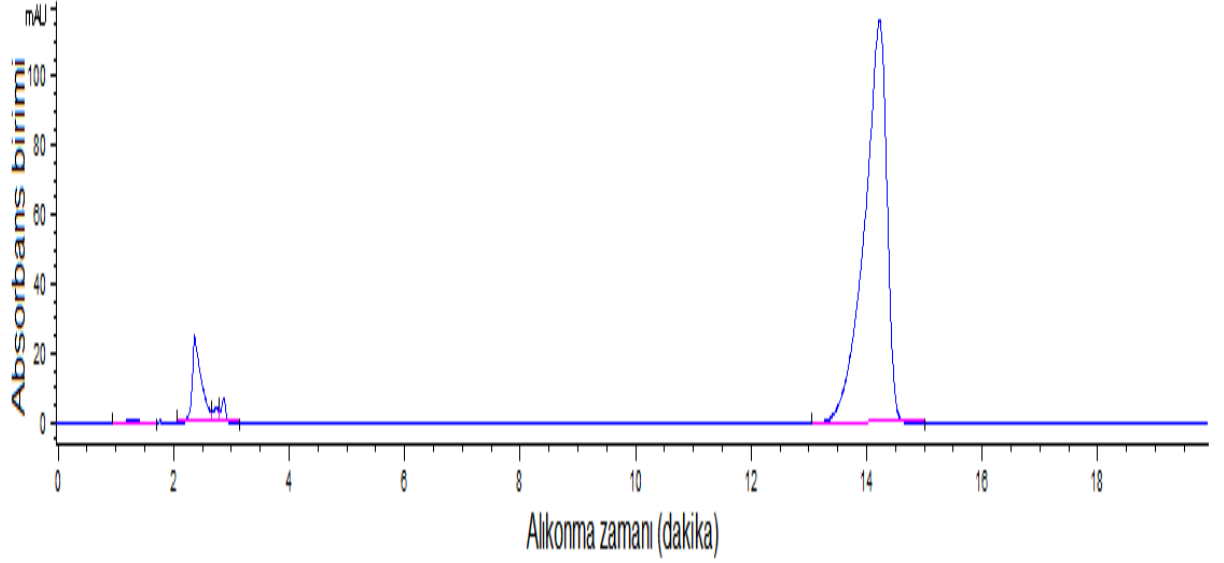


Şekil 4.11. B[k]F'nin HPLC ile tayininde elde edilen kalibrasyon grafiği.

HPLC yönteminin çeşme suyu numunelerine uygulanmasında ilgili su numunesine B[k]F standart olarak katılmış, 0.1-5.0 μg aralığında derişim artıkça pik alanlarının düzenli bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Derişime karşılık alan değerleri kalibrasyon grafiğine yerleştirildikten sonra aşağıdaki eşitliğe ulaşılmıştır.

$$y = 1271x (\mu\text{g}) + 336.3$$

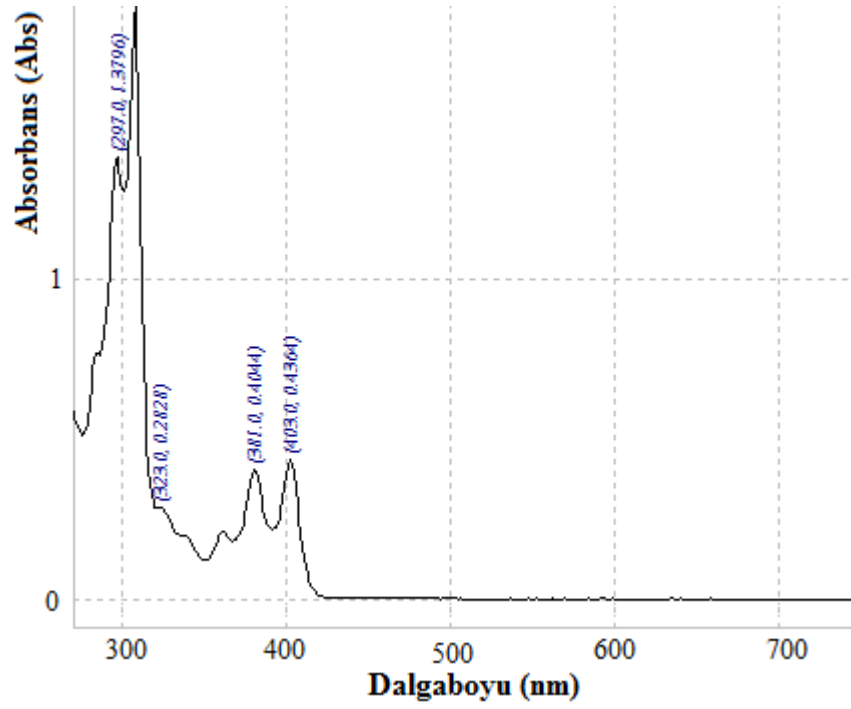
Kalibrasyon eğrisinin doğrusallık korelasyon katsayısı (r) 0.997 olarak hesaplanmıştır ($n;6$).



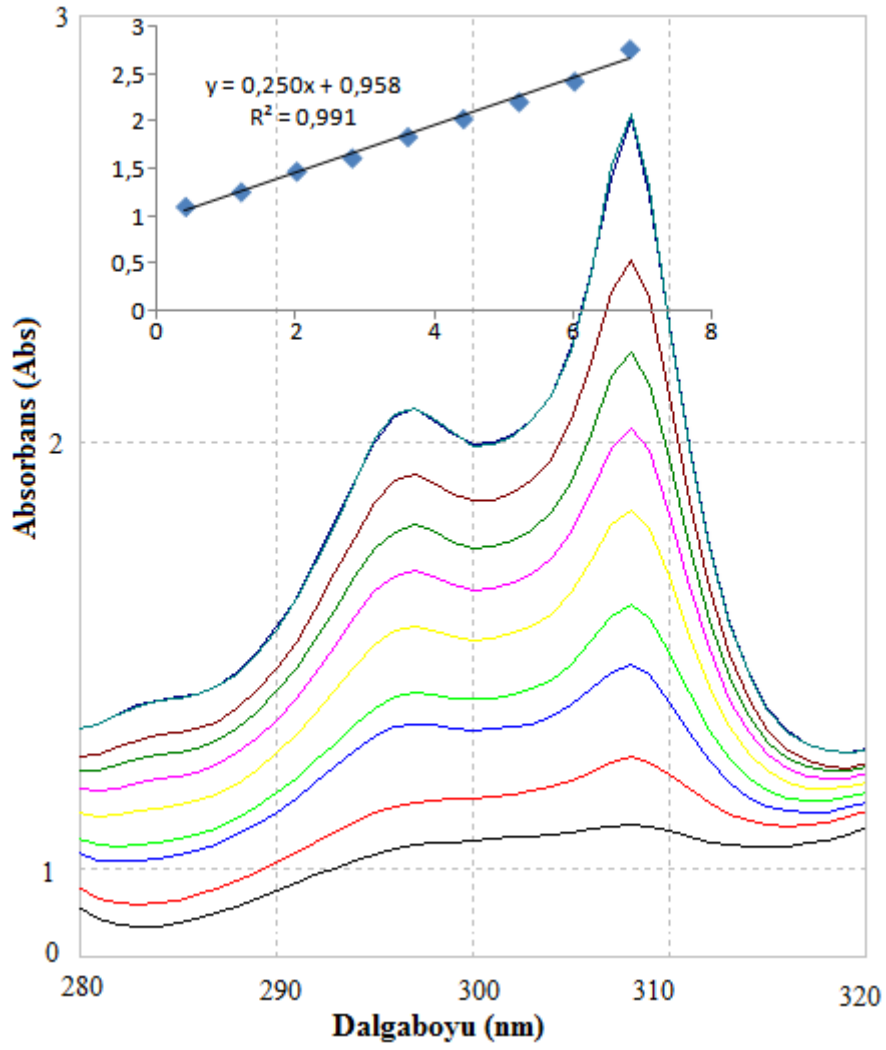
Şekil 4.12. İlgili su çözeltisine standart katma ile bulunan HPLC kromatogramı.

4.6. Benzo [k] florenten'nin Spektrometrik sonuçları

B[k]F'nin spektroskopik özelliklerini incelemek üzere DMSO içindeki 4 mg L^{-1} derişimindeki çözeltisi UV/vis silikat hücreesine yerleştirilmiştir. 250-750 nm dalga boyu aralığında ölçüm gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8'den görüleceği üzere bileşik 297, 308, 381 ve 403 nm'lerde absorpsiyon sinyalleri vermiştir. En duyarlı sinyal 308 nm'dedir, dolayısı ile ilgili bileşiğin miktar tayini UV/vis spektroskopik ölçümlerinde DMSO çözücülerde bu dalga boyu kullanılabilir. Bu şartlarda yapılan kalibrasyon çalışmasında $0.4\text{-}6.8 \text{ mg L}^{-1}$ değerlerinde doğrusallık (şekil 4.9) elde edilmiştir.



Şekil 4.13. Benzo [k] florenten'nin DMSO içinde 250-750 nm dalga boyu sınırlarında UV/vis spekturumu.



Şekil 4.14. Benzo [k] florenten'nin DMSO içinde farklı derişimlerde UV/vis spekturumları ve kalibrasyon grafiği

5. SONUÇLAR

Kaynak araştırılması bölümünde görüldüğü üzere, PAH grubu moleküllerinden olan B[k]F'nin voltametrik tayinine yönelik kaynakçada kayıtlı herhangi bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu tez çalışmasında B[k]F için GC elektrot yüzeyinde Br(pH:3.0) destek çözeltisinde +0.80 V civarında yükseltgenme piki üzerinde 20-180 µM derişim aralığında miktar tayinine olanak sağlayan bir elektro analitik yöntem geliştirilmiştir.

Çevre, klinik ve endüstriyel örneklerdeki eser miktarda bulunan PAH'ların analizleri; temel ve doğal bilimler açısından oldukça önem taşımaktadır. Buna karşılık voltametrik yöntemin seçiciliği, duyarlılığı ve kesinliği spektroskopik ve kromatografik yöntemlere denktir. Özellikle günümüzün modern analitik teknikler PAH analizlerine uygulanabilirliği açısından bu bileşiklere ilişkin kaynakçada kayıtlı diğer analiz yöntemlerine analitik açıdan alternatif olacaktır.

Sonuç olarak bu çalışma ile B[k]F temelinde poliaromatik hidrokarbonlar açısından kullanımı mümkün olan, uygulanabilirliği basit, pratik ve aynı zamanda da maliyeti düşük iyi bir voltametrik teknik önerilmiştir. Bunların dışında geliştirilen yöntemin çeşitli elektrokimyasal tekniğin bir arada kullanılmasına imkân sağlaması sebebiyle PAH'lar için yeni çalışmalara olanak sağlayacağı düşünülmektedir. Bu tez ile sunulan çalışmanın, poliaromatik hidrokarbonlar için elektrotun hazırlanması ve performansı üzerine yapılan araştırmalara katkı sağlayacağı ve ışık tutabileceği açıktır.

KAYNAKLAR

- Aguinaga, N., Campillo, N, Vinas, P, Hernandez-Cordoba, M., 2007. Determination of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons in milk and related products using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 596: 285–290
- Akyüz, M., Çabuk, H., 2008. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Sci. Total Environ.* 405: 62-70.
- Angerer, J., Mannschreck, C., Gundel, J. 1997b. Occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in a graphite-electrode producing plant: biological monitoring of 1-hydroxypyrene and monohydroxylated metabolites of phenanthrene. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 69: 323-331.
- Angerer, J., Mannschreck, C., Gundel, J., 1997a. Biological monitoring and biochemical effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 70: 365-377.
- Anonim, 1970-94. IARC (1970-94). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans: Chemicals, Industrial Processes and Industries Associated with Cancer in Humans. Vol. 1-55, IARC, Lyon.
- Anonim, 1978-94. IARC (1970-94). *Environmental Carcinogens-Selected Methods of Analysis*. Vol. 1-13. IARC, Lyon.
- Anonim, 1983. *International Agency for Research on Cancer (IARC)-Summaries & Evaluations*. VOL.:32, s.163.
- Anonim, 1988. WHO (1998) Guidelines for drinking-water quality, 2nd edn. World Health Organization, Geneva, s. 123–152.

- Barco-Bonilla, N., Martinez Vidal, J.N., Garrido Frenich, A., Romero-Gonzalez, R., 2009. Comparison of ultrasonic and pressurized liquid extraction for the analysis of polycyclic aromatic compounds in soil samples by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Talanta*, 78: 156-164.
- Coetzee, J.F., Kazi, G.H., Spurgeon, J.C., 1976. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons by anodic differential pulse voltammetry at the glassy carbon electrode in sulfolane and acetonitrile as solvents. *Anal.Chem.*, 48: 2170-2173.
- Cremonesi, P., Rogan, E., Cavalieri, E., 1992. Correlation studies of anodic potentials and ionization potentials for polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chem.Res.Toxicol.*, 5: 346-355.
- Dabestani, R., Ivanov, I.N., 1999. A comparison of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochem. Photobiol.*, 70: 10-34. [
- Del Bubba, M., Zaneri, L., Galvan, P., Paolo, G., Checchini, D.L., Lepri L., 2005. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) And Total Fats In Human Milk. *Annali di Chimica*, 95: 629-641
- Dubois, A. Zdrojowski, J.L. Monkman, 1967. Measurement of Benzo[a]Pyrene, Benzo[k]Fluoranthene and Benzo[g,h,i]Perylene by Ultraviolet Spectroscopy. *Microchimica Acta*, 55: 834-842
- Gaga, E.O., 2004. *Ankara'da Çok Halkalı Aromatik Bileşiklerin (PAH'lar) Çökmesinin Araştırılması* (doktora tezi). ODTÜ, Ankara.
- Jamal, M.A., Ramesh C.G., 1996. Detection of DNA-reactive metabolites in serum and their tissue distribution in mice exposed to multiple doses of carcinogen mixtures: role in human biomonitoring. *Carcinogenesis*, 17:213-2219.

- Jiang, H., Gelhaus, S.L., Mangal, D., Harvey, R.G., Blair, I.A., Penning, T.M., 2007. Metabolism of benzo[a]pyrene in human bronchoalveolar H358 cells using liquid chromatography-mass spectrometry. *Chem. Res. Toxicol.*, 20: 1331-1341.
- Keskin, E., 2009. *Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlardan Benzo[a]piren ve 7,12-Dimetilbenz[a]antrasen'in Kalem Grafit Elektrot Kullanarak Adsorptif Sıyırma Voltametri Yöntemiyle Redoks Özelliklerinin İncelenmesi ve Miktar Tayini* (doktora tezi). Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van.
- Laviron, E., 1979. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 101: 19-28.
- Laviron, E., Roullier, L., Degrand, C., 1980. A multilayer model for the study of space distributed redox modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 112: 11-23.
- Lavoie, E.J., Hecht, S.S., Amin, S., Bedenko, V. Hoffmann D., 1980 Identification of Mutagenic Dihydrodiols as Metabolites of Benzo(y)fluoranthene and Benzo(c)fluoranthene. *Cancer Research*, 40: 4528-4532.
- Miege, C., Dugay, J., Hennion, M.C., 2003. Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 995: 87-97
- Orrechio, S., Ciotti, V.P., Culotta, L., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples: Analytical method by GC-MS, profile, levels and sources. *Food Chem. Toxicol.*, 47: 819-826.

- Pinerio-Iglesias, M., Grueiro-Noche, G., Lopez-Mahia, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodriguez, D., 2004. Assessment of methodologies for airborne BaP analysis. *Sci.Total Environ.*, 334-335: 377-384.
- Rentz, J.A., Alvarez, P.J.J., Schnoor, J.L., 2008. Benzo[a]pyrene degradation by *Sphingomonas yanoikuyae* JAR02. *Environ. Pollut.*, 151: 669-677.
- Shaw, G.R., Connell, D.W., 1994. Prediction and monitoring of the carcinogenicity of polycyclic aromatic compounds (PACs). *Rev. Environ. Contam. Toxic.* 135: 1-62.
- Tfouni, S.A.V., Souza, N.G., Neto, M. B., Loredó, I.S.D., Leme, F.M., Furlani, R.P.Z., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sugarcane juice, *Food Chemistry*, 116:391–394
- Viras, L.G., Siskos, P.A., Stephanou, E., 1987. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Athens atmosphere. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 28: 71-85.
- Yardıı, Y., Keskin, E., Levent, A., M., Özsöz, Şentürk, Z., 2010. Voltammetric studies on the potent carcinogen, 7,12-dimethylbenz[a]anthracene: Adsorptive stripping voltammetric determination in bulk aqueous forms and human urine samples and detection of DNA interaction on pencil graphite electrode, *Talanta*, 80: 1347–1355
- Ying, L., Ling, C., Yinjian, T., Qinghui, H., Jianfu, Z., 2007. Determination of Trace Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments of Huangpu River Using High Performance Liquid Chromatography, *Chin J Chromatogr*, 25(3): 356–361.
- Zeng, Y., Hong, P.K.A., 2002. Slurry-phase ozonation for remediation of sediments contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons. *J.Air Waste Manag.Assoc.*, 52: 58-68.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ahmet ALTUN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Batman / 18.04.1985
Telefon : 05074545046
e-mail : Altunahmet007@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Anadolu Öğretmen Lisesi Aksu Antalya	2003
Üniversite	: Kimya Öğretmenliği YYÜ /Petrol ve Doğalgaz M.	2011 /2017
Yüksek Lisans	: Batman Üniversitesi Analitik Kimya	2012/2019
Doktora	:	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2011-2016	MEB.	Öğretmen
2017-2019	Aladdin Middle East Ltd.	Petrol ve Doğalgaz Mühendisi