

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



VOLTAMMETRİK BOR TAYİNİ İÇİN YENİ MODİFİYE
ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE ANALİTİK UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

LOKMAN LİV

BALIKESİR, TEMMUZ - 2017

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI



VOLTAMMETRİK BOR TAYİNİ İÇİN YENİ MODİFİYE
ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI,
KARAKTERİZASYONU VE ANALİTİK UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

LOKMAN LİV

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Zekerya DURSUN

Prof. Dr. Figen KURTULUŞ

Doç. Dr. Sema BAĞDAT

Doç. Dr. Süleyman KOÇAK

BALIKESİR, TEMMUZ - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

LOKMAN LİV tarafından hazırlanan “**VOLTAMMETRİK BOR TAYİNİ İÇİN YENİ MODİFİYE ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE ANALİTİK UYGULAMALARI**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 03.07.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU


.....

Üye
Prof. Dr. Zekerya DURSUN


.....

Üye
Prof. Dr. Figen KURTULUŞ


.....

Üye
Doç. Dr. Sema BAĞDAT


.....

Üye
Doç. Dr. Süleyman KOÇAK


.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez alışması Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından
2014/130 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**VOLTAMMETRİK BOR TAYİNİ İÇİN YENİ MODİFİYE
ELEKTROTLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE
ANALİTİK UYGULAMALARI
DOKTORA TEZİ
LOKMAN LİV
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NURİ NAKİBOĞLU)

BALIKESİR, TEMMUZ - 2017

Tezin ilk kısmında altın ve bakır nanopartikül modifiye MWCNT/GCE elektrotları üretilmiş ve bunların davranışlarının incelenmesi ve karakterizasyonları CV, EIS, SEM-EDX, HRTEM ve XPS ile yapılmıştır. Bu elektrotlarla ARS ile voltammetrik bor tayinine ilişkin pH, tampon türü ve derişimi, ARS derişimi, iyonik şiddet, adım genliği, puls periyodu, puls genliği, puls süresi, biriktirme potansiyeli ve süresi optimize edilmiş ve sırasıyla pH 8,5 0,5 M NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM, 0,1 M, 1 mV, 0,275 s, 70 mV, 0,05 s, -900 mV ve 40 s değerleri bulunmuştur. CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE için doğrusal aralık, LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,278-1,000 mg/L, 83 µg/L, 278 µg/L ve 0,182-1,500 mg/L, 55 µg/L, 182 µg/L belirlenmiştir. Her iki modifiye elektrotla farklı derişim seviyelerinde %BSS değerlerinin 6,5'den küçük olduğu gözlenmiştir. Yöntem su örnekleri, göz losyonu ve bazı kuruyemişlere başarı ile uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu standart yöntem olarak ICP-MS ve UME CRM 1201 ve UME CRM 1202 analizleri ile kontrol edilmiştir.

İkinci kısımda poly-XO/ox-PGE elektrodunun davranışlarının incelenmesi ve karakterizasyonu CV, EIS ve SEM-EDX ile gerçekleştirilmiş ve tiron ile voltammetrik bor tayinine ilişkin pH, tampon türü ve derişimi, tiron derişimi, iyonik şiddet, adım genliği, puls periyodu, puls genliği ve puls süresi optimize edilmiş ve sırasıyla pH 8 0,055 M fosfat tamponu, 4 mM, 0,3 M, 4 mV, 0,3 s, 130 mV ve 0,03 s değerleri bulunmuştur. Doğrusal aralık, LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0,083-0,900 mg/L, 28 µg/L ve 83 µg/L belirlenmiştir. %BSS değerlerinin 5'den küçük olduğu saptanmıştır. Yöntem su örnekleri, göz losyonu ve bazı kuruyemişlere başarı ile uygulanmıştır. Yöntemin doğruluğu ICP-MS, UME CRM 1201 ve UME CRM 1202 analizleri ile ispatlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Bor, alizarin red s, tiron, ksilenol oranj, modifiye elektrot, voltammetri.

ABSTRACT

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND ANALYTICAL APPLICATIONS OF NEW MODIFIED ELECTRODES FOR VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF BORON

PH.D THESIS

LOKMAN LİV

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. NURİ NAKİBOĞLU)

BALIKESİR, JULY 2017

In the first section, gold and copper nanoparticles modified MWCNT/GCEs were produced separately and the examinations of behaviours and the characterizations were carried out by CV, EIS, SEM-EDX, HRTEM and XPS. pH, type and concentration of buffer, concentration of ARS, ionic strength, step amplitude, pulse period, pulse amplitude, pulse time, deposition potential and time were optimized for voltammetric determination of boron with ARS and found as pH 8,5 0,5 M $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM, 0,1 M, 1 mV, 0,275 s, 70 mV, 0,05 s, -900 mV ve 40 s, respectively. Analytical range, LOD and LOQ for CuNP/MWCNT/GCE and AuNP/MWCNT/GCE were calculated as 0,278-1,000 mg/L, 83 $\mu\text{g/L}$, 278 $\mu\text{g/L}$ and 0,182-1,500 mg/L, 55 $\mu\text{g/L}$, 182 $\mu\text{g/L}$, respectively. RSD% values of the method at different boron concentrations were smaller than 6,5. The method has been successfully applied to water samples, eye lotion and some dried nuts/fruits with each modified electrode. The accuracy of the method has been checked by ICP-MS analysis and UME CRM 1201 and UME CRM 1202 analysis.

In the second section of the study, the examination of behaviour and the characterization of poly-XO/ox-PGE was performed by CV, EIS and SEM-EDX. pH, type and concentration of buffer, concentration of tiron, ionic strength, step amplitude, pulse period, pulse amplitude and pulse time were optimized for voltammetric determination of boron with tiron and found as pH 8 0,055 M phosphate, 4 mM, 0,3 M, 4 mV, 0,3 s, 130 mV ve 0,03 s, respectively. Analytical range, LOD and LOQ were calculated as 0,083-0,900 mg/L, 28 $\mu\text{g/L}$ and 83 $\mu\text{g/L}$, respectively. RSD% values of the method at different boron concentrations were smaller than 5. The method has been successfully applied to water samples. The accuracy of the method has been proved by ICP-MS analysis and UME CRM 1201 and UME CRM 1202 analysis.

KEYWORDS: Boron, alizarin red s, tiron, xylenol orange, modified electrode, voltammetry.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
TABLO LİSTESİ.....	xiv
SEMBOL LİSTESİ.....	xvii
ÖNSÖZ.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Bor.....	1
1.2 Bor Mineralleri.....	3
1.3 Bor Ürünleri ve Üretimi.....	7
1.4 Bor Kullanım Alanları.....	10
1.4.1 Cam Sanayisi.....	10
1.4.2 Seramik Sanayisi.....	12
1.4.3 Tarım Sanayisi.....	14
1.4.4 Alev Geciktirici Sanayisi.....	15
1.4.5 Temizleme Sanayisi.....	17
1.4.6 İnşaat Sanayisi.....	18
1.4.7 Otomotiv Sanayisi.....	18
1.4.8 Metalürji Sanayisi.....	19
1.4.9 Nükleer Uygulamalar.....	20
1.4.10 Sağlık Sanayisi.....	20
1.4.11 Enerji Üretimi ve Yakıt Sanayisi.....	20
1.4.12 Diğer Uygulama Alanları.....	22
1.5 Alizarin Red S (ARS).....	22
1.6 Tiron.....	23
1.7 Ksilanol Oranj (XO).....	24
1.8 Kimyasal Modifiye Elektrotlar.....	25
1.8.1 Kimyasal Modifiye Elektrotları Hazırlama Yöntemleri.....	28
1.8.1.1 Damlatmalı Adsorpsiyon ile Modifikasyon.....	28
1.8.1.2 Daldırmalı Adsorpsiyon ile Modifikasyon.....	29
1.8.1.3 Kovalent Bağlanma ile Modifikasyon.....	33
1.8.1.4 Langmuir-Blodgett Filmi Oluşturma.....	38
1.8.1.5 İnce Polimer Film ile Modifikasyon.....	39
1.8.1.6 İnce Polimer Film ve Metal Nanoparçacık ile Modifikasyon.....	46
1.8.1.7 Kompozit Elektrotların Hazırlanması.....	47
1.8.2 Kimyasal Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu.....	70
1.8.2.1 Nitel ve Nicel Analiz.....	71
1.8.2.2 Yapısal ve Morfolojik Analiz.....	79
1.9 Bor Tayin Yöntemleri.....	88
1.9.1 Volumetrik Bor Tayin Yöntemleri.....	89
1.9.2 Kromatografik Bor Tayini.....	90
1.9.3 Nükleer Bor Tayin Yöntemleri.....	91
1.9.4 Spektroskopik Bor Tayin Yöntemleri.....	93

1.9.4.1	Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-GB) Spektroskopisi ile Bor Tayin Yöntemleri	94
1.9.4.2	Atomik Spektroskopi ile Bor Tayin Yöntemleri	107
1.9.4.3	Floresans Spektroskopisi ile Bor Tayin Yöntemleri	117
1.9.5	Elektroanalitik Bor Tayin Yöntemleri	119
1.9.5.1	Kondüktometrik Bor Tayin Yöntemleri	119
1.9.5.2	Potansiyometrik Bor Tayini	120
1.9.5.3	Polarografik Bor Tayin Yöntemleri	121
1.9.5.4	Voltammetrik Bor Tayin Yöntemleri	122
1.9.6	Mevcut Bor Tayin Yöntemlerinde Durum	126
2.	MATERYAL VE METOD	143
2.1	Metal nanoparçacık/MWCNT/GC Elektrotları ve ARS Ligandı ile Voltammetrik Bor Tayini	143
2.1.1	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	143
2.1.2	Modifiye Elektrotların Hazırlanması	145
2.1.3	AuNP Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar	146
2.1.3.1	Kaplama için HAuCl ₄ Derişiminin Etkisi	146
2.1.3.2	Kaplama için H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi	147
2.1.3.3	Kaplama için Tarama Hızının Etkisi	147
2.1.3.4	Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi	147
2.1.4	CuNP Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar	148
2.1.4.1	Kaplama için CuSO ₄ Derişiminin Etkisi	148
2.1.4.2	Kaplama için H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi	148
2.1.4.3	Kaplama için Tarama Hızının Etkisi	149
2.1.4.4	Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi	149
2.1.5	Modifiye Elektrotların İncelenmesi ve Karakterizasyonu	149
2.1.5.1	CV ile Modifiye Elektrotların İncelenmesi	150
2.1.5.2	EIS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	150
2.1.5.3	SEM-EDX ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	151
2.1.5.4	HRTEM ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	151
2.1.5.5	XPS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	151
2.1.6	Bor-ARS Kompleksinin Voltammetrik Davranışları ve Karakteristikleri	151
2.1.7	pH Etkisi	152
2.1.8	Tampon Derişiminin Etkisi	152
2.1.9	ARS Derişiminin Etkisi	152
2.1.10	KCl Derişiminin Etkisi	153
2.1.11	Adım Genliğinin Etkisi	153
2.1.12	Puls Periyodunun Etkisi	153
2.1.13	Puls Genliğinin Etkisi	153
2.1.14	Puls Süresinin Etkisi	154
2.1.15	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	154
2.1.16	Biriktirme Süresinin Etkisi	154
2.1.17	Yöntemin Validasyonu	154
2.1.18	Örnek Uygulamaları	155
2.1.18.1	CuNP ve AuNP/MWCNT/GCE ile İçme/Çeşme/Kaplıca Suyu, Göz Losyonu ve UME CRM 1201'de Bor Tayini	155
2.1.18.2	CuNP ve AuNP/MWCNT/GCE ile Kuruyemişlerde Bor Tayini	157
2.2	P-XO/ox-PGE ile Voltammetrik Bor Tayini	158

2.2.1	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	158
2.2.2	P-XO/ox-PGE Elektrodunun Hazırlanması	160
2.2.3	P-XO/ox-PGE Elektrot Kararlılığı ve Sıcaklık Denemeleri	160
2.2.4	P-XO Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar	160
2.2.4.1	Kaplama için XO Derişiminin Etkisi	160
2.2.4.2	Kaplama için pH Etkisi	161
2.2.4.3	Kaplama için Fosfat Derişiminin Etkisi.....	161
2.2.4.4	Kaplama için Tarama Hızının Etkisi.....	161
2.2.4.5	Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi	162
2.2.5	P-XO/ox-PGE'nin İncelenmesi ve Karakterizasyonu	162
2.2.5.1	CV ile Modifiye Elektrotların İncelenmesi.....	162
2.2.5.2	EIS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	163
2.2.5.3	SEM-EDX ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu.....	163
2.2.6	Bor-Tiron Kompleksinin Voltammetrik Davranışları ve Karakteristikleri	164
2.2.7	Bor-Tiron Kompleksi için Termodinamik ve Elektrokimyasal Hesaplamalar	164
2.2.8	pH Etkisi	165
2.2.9	Tampon Derişiminin Etkisi.....	166
2.2.10	Tiron Derişiminin Etkisi	166
2.2.11	KCl Derişiminin Etkisi	166
2.2.12	Adım Genliğinin Etkisi.....	166
2.2.13	Puls Periyodunun Etkisi.....	167
2.2.14	Puls Genliğinin Etkisi	167
2.2.15	Puls Süresinin Etkisi	167
2.2.16	Yöntemin Validasyonu	168
2.2.17	Örnek Uygulamaları	168
2.2.17.1	P-XO/ox-PGE ile İçme/Çeşme Suyu, Göz Losyonu ve UME CRM 1201'de Bor Tayini	168
2.2.17.2	P-XO/ox-PGE ile Kuruyemişlerde Bor Tayini	169
3.	BULGULAR.....	171
3.1	Metal nanoparçacık/MWCNT/GCE Elektrotları ve ARS ile Voltammetrik Bor Tayini	171
3.1.1	Modifiye Elektrotların Hazırlanması	171
3.1.2	AuNP Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar.....	172
3.1.2.1	Kaplama için HAuCl ₄ Derişiminin Etkisi	172
3.1.2.2	Kaplama için H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi	174
3.1.2.3	Kaplama için Tarama Hızının Etkisi.....	176
3.1.2.4	Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi	177
3.1.3	CuNP Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar	179
3.1.3.1	Kaplama için CuSO ₄ Derişiminin Etkisi.....	179
3.1.3.2	Kaplama için H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi	181
3.1.3.3	Kaplama için Tarama Hızının Etkisi.....	182
3.1.3.4	Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi	184
3.1.4	Modifiye Elektrotların İncelenmesi ve Karakterizasyonu	185
3.1.4.1	CV ile Modifiye Elektrotların İncelenmesi.....	185
3.1.4.2	EIS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	186
3.1.4.3	SEM-EDX ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu.....	187
3.1.4.4	HRTEM ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	189
3.1.4.5	XPS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	189

3.1.5	Bor-ARS Kompleksinin Voltammetrik Davranışları ve Karakteristikleri	191
3.1.6	pH Etkisi	194
3.1.7	Tampon Derişiminin Etkisi.....	196
3.1.8	ARS Derişiminin Etkisi	198
3.1.9	KCl Derişiminin Etkisi	200
3.1.10	Adım Genliğinin Etkisi.....	202
3.1.11	Puls Periyodunun Etkisi.....	203
3.1.12	Puls Genliğinin Etkisi	204
3.1.13	Puls Süresinin Etkisi	206
3.1.14	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	207
3.1.15	Biriktirme Süresinin Etkisi	209
3.1.16	Yöntemin Validasyonu	210
3.1.17	Örnek Uygulamaları	216
3.1.17.1	CuNP ve AuNP/MWCNT/GCE ile İçme/Çeşme/Kaplıca Suyu, Göz Losyonu ve UME CRM 1201'de Bor Tayini.....	217
3.1.17.2	CuNP ve AuNP/MWCNT/GCE ile Kuruyemişlerde Bor Tayini	224
3.2	P-XO/ox-PGE Elektrodu ve Tiron ile Voltammetrik Bor Tayini	233
3.2.1	P-XO/ox-PGE Elektrodunun Hazırlanması	234
3.2.2	P-XO Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar	234
3.2.2.1	Kaplama için XO Derişiminin Etkisi	235
3.2.2.2	Kaplama için pH Etkisi	236
3.2.2.3	Kaplama için Fosfat Derişiminin Etkisi.....	238
3.2.2.4	Kaplama için Tarama Hızının Etkisi.....	239
3.2.2.5	Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi	241
3.2.3	P-XO/ox-PGE Elektrot Kararlılığı ve Sıcaklık Denemeleri	242
3.2.4	P-XO/ox-PGE'nin İncelenmesi ve Karakterizasyonu	243
3.2.4.1	CV ile Modifiye Elektrotların İncelenmesi.....	243
3.2.4.2	EIS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu	246
3.2.4.3	SEM-EDX ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu.....	247
3.2.5	Bor-Tiron Kompleksinin Voltammetrik Davranışları ve Karakteristikleri	249
3.2.6	Bor-Tiron Kompleksi için Termodinamik ve Elektrokimyasal Hesaplamalar	251
3.2.7	pH Etkisi	255
3.2.8	Tampon Derişiminin Etkisi.....	257
3.2.9	Tiron Derişiminin Etkisi	258
3.2.10	KCl Derişiminin Etkisi	260
3.2.11	Adım Genliğinin Etkisi.....	261
3.2.12	Puls Periyodunun Etkisi.....	263
3.2.13	Puls Genliğinin Etkisi	264
3.2.14	Puls Süresinin Etkisi	265
3.2.15	Yöntemin Validasyonu	267
3.2.16	Örnek Uygulamaları	272
3.2.16.1	P-XO/ox-PGE ile İçme/Çeşme Suyu, Göz Losyonu ve UME CRM 1201'de Bor Tayini	272
3.2.16.2	P-XO/ox-PGE ile Kuruyemişlerde Bor Tayini	276
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	281

4.1	Metal nanoparçacık/MWCNT/GCE Elektrotları ve ARS ile Voltammetrik Bor Tayini	281
4.2	P-XO/ox-PGE Elektrodu ve Tiron ile Voltammetrik Bor Tayini	289
5.	KAYNAKLAR.....	297

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Dünya bor mineral rezervlerinin dağılımı.	5
Şekil 1.2: Türkiye bor rezervlerinin mineral bazında dağılımı.....	6
Şekil 1.3: Türkiye’de bor cevher rezervi dağılımı.....	7
Şekil 1.4: Türkiye’de B ₂ O ₃ rezervi dağılımı.....	7
Şekil 1.5: Bor ürünleri şematik gösterimi.....	8
Şekil 1.6: 2012 yılında dünyadaki bor üretiminin bölgelere göre dağılımı.	9
Şekil 1.7: Yıllara göre bor üretim miktarları.	9
Şekil 1.8: E-cam şematik gösterimi ve yapısı.....	11
Şekil 1.9: Enerji üretiminde bor ve ürünlerinin kullanımı.....	21
Şekil 1.10: Alizarin red s molekül yapısı.	23
Şekil 1.11: Tiron'un molekül yapısı.....	24
Şekil 1.12: Ksilanol oranj molekül yapısı.....	25
Şekil 1.13: Kimyasal modifiye elektrotlarla ilgili yıllara göre yayın dağılımı. 27	
Şekil 1.14: Altın-tiyol sam yüzeyi.	31
Şekil 1.15: Camımsı karbon elektrodun modifikasyonu.	35
Şekil 1.16: Altın elektrodun modifikasyonu.....	35
Şekil 1.17: Polivinil alkolün GCE üzerine kovalent olarak bağlanması.	37
Şekil 1.18: GCE üzerine α -alanin modifikasyonu.	37
Şekil 1.19: Karbon allotropları.	50
Şekil 1.20: Nanokompozitlerin sınıflandırılması.....	54
Şekil 1.21: Pulsu lazer aşındırma sistemi.	64
Şekil 1.22: Seramik-matriks nanokompozitlerin sentez yöntemleri.....	65
Şekil 1.23: Yerinde polimerizasyon yöntemi.	67
Şekil 1.24: Erimiş polimerlerle karıştırma yöntemi.	68
Şekil 1.25: Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi.	68
Şekil 1.26: X-Işını fotoelektron spektroskopisi şematik gösterimi.	72
Şekil 1.27: X-ışını fotoelektron, ultraviyole fotoelektron spektroskopisinin şematik gösterimleri.	73
Şekil 1.28: Etil trifloroasetatın karbon 1s x-ışını fotoelektron spektrumu.	73
Şekil 1.29: Auger elektron spektroskopisi şematik gösterimi.	76
Şekil 1.30: İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS) süreçleri.....	77
Şekil 1.31: Dalga boyu ayırmalı elektron mikroprob sistemi şematik görünümü.	79
Şekil 1.32: STM’in şematik görünümü.	80
Şekil 1.33: Au(111), Grafit yüzeylerinin STM görüntüleri.....	81
Şekil 1.34: AFM’de itme ve çekme kuvvetleri.....	81
Şekil 1.35: SEM ve TEM cihazlarının şematik gösterimi.....	84
Şekil 1.36: X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı.	85
Şekil 1.37: XRD cihazı optik düzeni.	86
Şekil 1.38: XRD cihazı şematik görünümü.	87
Şekil 1.39: Bor tayin teknikleri.....	89
Şekil 1.40: Mannitol, gliserol ve sorbitol molekül yapıları.....	89
Şekil 1.41: Bor’un nötron ile bombardımanı.....	91
Şekil 1.42: Spektroskopik bor tayin teknikleri.	94
Şekil 1.43: Borun karmin ile reaksiyonu.	95

Şekil 1.44: Borun kurkumin ile reaksiyonu.....	96
Şekil 1.45: Borun 1,1-diandrimid ile reaksiyonu	97
Şekil 1.46: Borik asitin baryum kloranilat ile reaksiyonu.....	98
Şekil 1.47: Borik asitin kromotropik asit ile reaksiyonu.....	98
Şekil 1.48: Boraksın azometin-h ile reaksiyonu.....	99
Şekil 1.49: Borik asitin HMOA ile reaksiyonu.....	101
Şekil 1.50: Boraksın DHAH ile reaksiyonu.....	102
Şekil 1.51: Boraksın MAH ile reaksiyonu.....	103
Şekil 1.52: Boraksın THBA ile reaksiyonu.....	104
Şekil 1.53: Borik asitin mannitol ile reaksiyonu.....	105
Şekil 1.54: Borik asitin folin reaktifi ile reaksiyonu.....	106
Şekil 1.55: MC-ICP-MS'in şematik gösterimi; ESA: elektrostatik analizör..	112
Şekil 1.56: PTIMS'nin şematik gösterimi.....	114
Şekil 2.1: Kuruyemiş bozundurma programı.....	157
Şekil 3.1: MWCNT/GCE üzerine altın nanoparçacık modifikasyonu.....	171
Şekil 3.2: MWCNT/GCE üzerine bakır nanoparçacık modifikasyonu.....	172
Şekil 3.3: Farklı HAuCl ₄ derişimlerinde kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.....	173
Şekil 3.4: AuNP kaplama için HAuCl ₄ derişiminin etkisi.....	174
Şekil 3.5: Farklı H ₂ SO ₄ derişimlerinde kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.....	175
Şekil 3.6: AuNP kaplama için H ₂ SO ₄ derişiminin etkisi.....	175
Şekil 3.7: Farklı tarama hızlarında kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.....	176
Şekil 3.8: AuNP kaplama için tarama hızının etkisi.....	177
Şekil 3.9: Farklı döngü sayılarında kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.....	178
Şekil 3.10: AuNP kaplama için döngü sayısının etkisi.....	178
Şekil 3.11: Farklı CuSO ₄ derişimlerinde kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.....	180
Şekil 3.12: CuNP kaplama için CuSO ₄ derişiminin etkisi.....	180
Şekil 3.13: Farklı H ₂ SO ₄ derişimlerinde kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.....	181
Şekil 3.14: CuNP kaplama için H ₂ SO ₄ derişiminin etkisi.....	182
Şekil 3.15: Farklı tarama hızlarında kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.....	183
Şekil 3.16: CuNP kaplama için tarama hızının etkisi.....	183
Şekil 3.17: Farklı döngü sayılarında kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.....	184
Şekil 3.18: CuNP kaplama için döngü sayısının etkisi.....	185
Şekil 3.19: GCE, MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının 5 mM [K ₃ Fe(CN) ₆]/[K ₄ Fe(CN) ₆] içeren çözeltideki döngüsel voltammogramları.....	186
Şekil 3.20: Yalın GCE, MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE için elde edilen EIS spektrumları.....	187
Şekil 3.21: MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının SEM görüntüleri.....	188
Şekil 3.22: MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının EDX spektrumları.....	188
Şekil 3.23: CuNP/MWCNT/GCE elektrodunun HRTEM görüntüleri.....	189

Şekil 3.24: AuNP/MWCNT/GCE elektrodunun HRTEM görüntüleri.....	189
Şekil 3.25: CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının XPS spektrumları.....	190
Şekil 3.26: Destek elektrolit, bor, ARS ve ARS+bor için AuNP/MWCNT/GCE’de elde edilen döngüsel voltammogramlar	192
Şekil 3.27: Destek elektrolit, bor, ARS ve ARS+bor için CuNP/MWCNT/GCE’de elde edilen döngüsel voltammogramlar.	192
Şekil 3.28: ARS ve ARS+bor için CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE’de elde edilen döngüsel voltammogramlar.	193
Şekil 3.29: B-ARS kompleksinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları	193
Şekil 3.30: B-ARS piki için log(I)-log(v) ilişkisi.	194
Şekil 3.31: Farklı pH’lerde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar...	195
Şekil 3.32: Bor tayini için pH etkisi.	195
Şekil 3.33: pH ile pik potansiyeli değişimi.....	196
Şekil 3.34: Farklı tampon derişimlerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.	197
Şekil 3.35: Bor tayini için tampon derişiminin etkisi.	198
Şekil 3.36: Farklı ARS derişimlerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.	199
Şekil 3.37: Bor tayini için ARS derişiminin etkisi.	200
Şekil 3.38: Farklı KCl derişimlerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar	201
Şekil 3.39: Bor tayini için KCl derişiminin etkisi.	201
Şekil 3.40: Farklı adım genliklerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.	202
Şekil 3.41: Bor tayini için adım genliğinin etkisi.	203
Şekil 3.42: Farklı puls periyotlarında 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.	203
Şekil 3.43: Bor tayini için puls periyodunun etkisi.	204
Şekil 3.44: Farklı puls genliklerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.	205
Şekil 3.45: Bor tayini için puls genliğinin etkisi.	205
Şekil 3.46: Farklı puls sürelerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.	206
Şekil 3.47: Bor tayini için puls süresinin etkisi.	207
Şekil 3.48: Farklı biriktirme potansiyellerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.....	208
Şekil 3.49: Bor tayini için biriktirme potansiyelinin etkisi.	208
Şekil 3.50: Farklı biriktirme sürelerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar	209
Şekil 3.51: Bor tayini için biriktirme süresinin etkisi.....	210
Şekil 3.52: AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen kalibrasyon voltammogramları	211
Şekil 3.53: CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen kalibrasyon voltammogramları	212
Şekil 3.54: AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	213

Şekil 3.55: CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	213
Şekil 3.56: AuNP/MWCNT/GCE ile belirtme alt sınırı seviyesinde elde edilen voltammogramlar.....	214
Şekil 3.57: CuNP/MWCNT/GCE ile belirtme alt sınırı seviyesinde elde edilen voltammogramlar.....	214
Şekil 3.58: İçme suyunda bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	217
Şekil 3.59: Çeşme suyunda bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	218
Şekil 3.60: İçme suyunda bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	218
Şekil 3.61: Çeşme suyunda bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	219
Şekil 3.62: Kaplıca suyunda bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	220
Şekil 3.63: Göz losyonunda bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	220
Şekil 3.64: UME CRM 1201’de bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	221
Şekil 3.65: Kaplıca suyunda bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	221
Şekil 3.66: Göz losyonunda bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	222
Şekil 3.67: UME CRM 1201’de bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	222
Şekil 3.68: Fındıkta bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	225
Şekil 3.69: Yer fıstığında bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	225
Şekil 3.70: Bademde bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	226
Şekil 3.71: Kuru üzümde bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	226
Şekil 3.72: Kuru erikte bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	227
Şekil 3.73: Hurmada bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	227
Şekil 3.74: UME CRM 1202’de bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	228
Şekil 3.75: Fındıkta bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	228
Şekil 3.76: Yer fıstığında bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	229
Şekil 3.77: Bademde bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	229
Şekil 3.78: Kuru üzümde bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	230
Şekil 3.79: Kuru erikte bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	230

Şekil 3.80: Hurmada bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.	231
Şekil 3.81: UME CRM 1202’de bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar.....	231
Şekil 3.82: ox/PGE üzerine P-XO modifikasyonu.	234
Şekil 3.83: Farklı XO derişimlerinde P-XO kaplama sonucu 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar	235
Şekil 3.84: P-XO kaplama için XO derişiminin etkisi.	236
Şekil 3.85: Farklı pH değerlerinde P-XO kaplama sonucu 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.....	237
Şekil 3.86: P-XO kaplama için pH etkisi.....	237
Şekil 3.87: Farklı fosfat tamponu derişimlerinde P-XO kaplama sonucu 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar	238
Şekil 3.88: P-XO kaplama için pH 10 fosfat çözeltisi derişiminin etkisi.....	239
Şekil 3.89: Farklı tarama hızlarında P-XO kaplama sonucu 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.	240
Şekil 3.90: P-XO kaplama için tarama hızının etkisi.	240
Şekil 3.91: Farklı döngü sayılarında P-XO kaplama sonucu 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar	241
Şekil 3.92: P-XO kaplama için döngü sayısının etkisi.	242
Şekil 3.93: PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının 5 mM [K ₃ Fe(CN) ₆]/ [K ₄ Fe(CN) ₆] ve 0,1 M KCl içeren çözeltideki döngüsel voltammogramları	243
Şekil 3.94: Ox-PGE’de 1 mM [K ₃ Fe(CN) ₆]/ [K ₄ Fe(CN) ₆] içeren çözeltide farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltammogramlar.....	245
Şekil 3.95: P-XO/ox-PGE’de 1 mM [K ₃ Fe(CN) ₆]/ [K ₄ Fe(CN) ₆] içeren çözeltide farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltammogramlar.	245
Şekil 3.96: PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE için elde edilen EIS spektrumları.....	247
Şekil 3.97: PGE, ox-PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotları için elde edilen SEM görüntüleri.....	248
Şekil 3.98: PGE, ox-PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotları için elde edilen EDX spektrumları.	248
Şekil 3.99: Destek elektrolit, bor, tiron ve tiron+bor için P-XO/ox-PGE’de elde edilen döngüsel voltammogramlar	249
Şekil 3.100: B-tiron kompleksinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları	250
Şekil 3.101: B-tiron piki için pik akımı-tarama hızı ilişkisi.	251
Şekil 3.102: Borik asit ve tiron’un ¹¹ B-NMR spektrumu	251
Şekil 3.103: B-tiron kompleksinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları	253
Şekil 3.104: B-tiron kompleksinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları	254
Şekil 3.105: Pik potansiyeli-log(v) grafiği.	255
Şekil 3.106: Farklı pH’lerde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar....	256
Şekil 3.107: Bor tayini için pH etkisi.	257
Şekil 3.108: Farklı tampon derişimlerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar	257

Şekil 3.109: Bor tayini için tampon derişiminin etkisi.	258
Şekil 3.110: Farklı tiron derişimlerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar	259
Şekil 3.111: Bor tayini için tiron derişiminin etkisi.	259
Şekil 3.112: Farklı KCl derişimlerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar	260
Şekil 3.113: Bor tayini için KCl derişiminin etkisi.	261
Şekil 3.114: Farklı adım genliklerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar	262
Şekil 3.115: Bor tayini için adım genliğinin etkisi.	262
Şekil 3.116: Farklı puls periyotlarında 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar	263
Şekil 3.117: Bor tayini için puls periyodunun etkisi.	264
Şekil 3.118: Farklı puls genliklerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar	264
Şekil 3.119: Bor tayini için puls genliğinin etkisi.	265
Şekil 3.120: Farklı puls sürelerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar.	266
Şekil 3.121: Bor tayini için puls süresinin etkisi.	267
Şekil 3.122: Tiron ile düşük derişimde bor tayini için elde edilen kalibrasyon voltammogramları.	268
Şekil 3.123: Tiron ile yüksek derişimde bor tayini için elde edilen kalibrasyon voltammogramları	268
Şekil 3.124: Düşük derişimde bor tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği.	270
Şekil 3.125: Yüksek derişimde bor tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği.	270
Şekil 3.126: P-XO/ox-PGE ile belirtme alt sınırı seviyesinde elde edilen voltammogramlar	270
Şekil 3.127: İçme suyunda bor tayini için elde edilen voltammogramlar	274
Şekil 3.128: Çeşme suyunda bor tayini için elde edilen voltammogramlar ...	274
Şekil 3.129: Göz losyonunda bor tayini için elde edilen voltammogramlar ..	275
Şekil 3.130: UME CRM 1201'de bor tayini için elde edilen voltammogramlar.	275
Şekil 3.131: Fındıkta bor tayini için elde edilen voltammogramlar	277
Şekil 3.132: Yer fıstığında bor tayini için elde edilen voltammogramlar	277
Şekil 3.133: Bademde bor tayini için elde edilen voltammogramlar.	278
Şekil 3.134: Kuru üzümde bor tayini için elde edilen voltammogramlar.....	278
Şekil 3.135: Kuru erikte bor tayini için elde edilen voltammogramlar	279
Şekil 3.136: Hurmada bor tayini için elde edilen voltammogramlar	279
Şekil 3.137: UME CRM 1202'de bor tayini için elde edilen voltammogramlar	280
Şekil 4.1: Bor ve ARS türleri için olası reaksiyon mekanizması.	285
Şekil 4.2: Bor ve tiron türleri için olası reaksiyon mekanizması.....	293

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Borun atomik özellikleri.....	1
Tablo 1.2: Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	2
Tablo 1.3: Kristal borun allotropları ve özellikleri.....	2
Tablo 1.4: Bor mineralleri.....	4
Tablo 1.5: Türkiye'deki bor mineralleri ve bulunduğu yerler.....	6
Tablo 1.6: Kovalent bağlanma ile modifikasyon örnekleri.....	34
Tablo 1.7: İletken polimerler ile kovalent bağ yapabilen fonksiyonel gruplar.....	40
Tablo 1.8: İletken polimer ve inorganik madde modifiye kompozit elektrotlar.....	48
Tablo 1.9: Nanoboyuttaki dolgu maddelerin polimerlere kazandırabilecekleri özellikler ve uygulama alanlarından örnekler.....	60
Tablo 1.10: Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.....	127
Tablo 3.1: H _{AuCl} ₄ derişimi ile pik yüksekliği değişimi.....	173
Tablo 3.2: H ₂ SO ₄ derişimi ile pik yüksekliği değişimi.....	175
Tablo 3.3: Tarama hızı ile pik yüksekliği değişimi.....	177
Tablo 3.4: Döngü sayısı ile pik yüksekliği değişimi.....	178
Tablo 3.5: CuSO ₄ derişimi ile pik yüksekliği değişimi.....	180
Tablo 3.6: H ₂ SO ₄ derişimi ile pik yüksekliği değişimi.....	182
Tablo 3.7: Tarama hızı ile pik yüksekliği değişimi.....	183
Tablo 3.8: Döngü sayısı ile pik yüksekliği değişimi.....	185
Tablo 3.9: Yalın GCE, MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE için elde edilen R _{ct} ve C _{dl} değerleri.....	187
Tablo 3.10: Tarama hızı ile pik akımlarının değişimi.....	194
Tablo 3.11: pH ile pik yüksekliği değişimi.....	195
Tablo 3.12: Tampon derişimi ile pik yüksekliği değişimi.....	197
Tablo 3.13: ARS derişimi ile pik yüksekliği değişimi.....	199
Tablo 3.14: KCl derişimi ile pik yüksekliği değişimi.....	201
Tablo 3.15: Adım genliği ile pik yüksekliği değişimi.....	202
Tablo 3.16: Puls periyodu ile pik yüksekliği değişimi.....	204
Tablo 3.17: Puls genliği ile pik yüksekliği değişimi.....	205
Tablo 3.18: Puls süresi ile pik yüksekliği değişimi.....	206
Tablo 3.19: Biriktirme potansiyeli ile pik yüksekliği değişimi.....	208
Tablo 3.20: Biriktirme süresi ile pik yüksekliği değişimi.....	209
Tablo 3.21: Bor derişimi ile pik yüksekliği değişimi (AuNP/MWCNT/GCE).....	212
Tablo 3.22: Bor derişimi ile pik yüksekliği değişimi (CuNP/MWCNT/GCE).....	213
Tablo 3.23: AuNP/MWCNT/GCE ile bor tayini için bazı validasyon parametreleri.....	215
Tablo 3.24: CuNP/MWCNT/GCE ile bor tayini için bazı validasyon parametreleri.....	215
Tablo 3.25: Girişimci iyonların etkileri.....	216
Tablo 3.26: EDTA varlığında ciddi girişimci iyonların etkileri.....	216

Tablo 3.27: Su örnekleri ve göz losyonundaki borun voltammetrik ve spektroskopik tayini ve geri kazanım sonuçları.	223
Tablo 3.28: CuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için t testi sonuçları.	223
Tablo 3.29: AuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için t testi sonuçları.	223
Tablo 3.30: CuNP/MWCNT/GCE, AuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için ANOVA testi sonuçları.	224
Tablo 3.31: UME CRM 1201’de her iki modifiye elektrot ile elde edilen bor tayin sonuçları.	224
Tablo 3.32: UME CRM 1201’de her iki modifiye elektrot ile bor tayinine ilişkin t testi sonuçları.	224
Tablo 3.33: Kuruyemişlerdeki borun voltammetrik ve spektroskopik tayini.	232
Tablo 3.34: CuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için t testi sonuçları.	232
Tablo 3.35: AuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için t testi sonuçları.	232
Tablo 3.36: CuNP/MWCNT/GCE, AuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için ANOVA testi sonuçları.	233
Tablo 3.37: UME CRM 1202’de her iki modifiye elektrot ile elde edilen bor tayin sonuçları.	233
Tablo 3.38: UME CRM 1202’de her iki modifiye elektrot ile bor tayinine ilişkin t testi sonuçları.	233
Tablo 3.39: P-XO kaplama için XO derişimi ile pik yüksekliği değişimi.	235
Tablo 3.40: P-XO kaplama için pH ile pik yüksekliği değişimi.	237
Tablo 3.41: P-XO kaplama için pH 10 fosfat derişimi ile pik yüksekliği değişimi.	238
Tablo 3.42: P-XO kaplama için tarama hızı ile pik yüksekliği değişimi.	240
Tablo 3.43: P-XO kaplama için döngü sayısı ile pik yüksekliği değişimi.	242
Tablo 3.44: Ox-PGE ve P-XO/ox-PGE’de farklı tarama hızlarında elde edilen pik yüksekliği değerleri.	246
Tablo 3.45: PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE için elde edilen R_{ct} ve C_{dl} değerleri.	247
Tablo 3.46: Tarama hızı ile pik akımlarının değerşimi.	250
Tablo 3.47: Bor-tiron kompleksi için farklı tarama hızlarında elde edilen pik yükseklikleri.	254
Tablo 3.48: Bor-tiron kompleksi için farklı tarama hızlarında elde edilen pik yükseklikleri.	255
Tablo 3.49: pH ile pik yüksekliği değerşimi.	256
Tablo 3.50: Tampon derişimi ile pik yüksekliği değerşimi.	258
Tablo 3.51: Tiron derişimi ile pik yüksekliği değerşimi.	259
Tablo 3.52: KCl derişimi ile pik yüksekliği değerşimi.	260
Tablo 3.53: Adım genliği ile pik yüksekliği değerşimi.	262
Tablo 3.54: Puls periyodu ile pik yüksekliği değerşimi.	263
Tablo 3.55: Puls genliği ile pik yüksekliği değerşimi.	265
Tablo 3.56: Puls süresi ile pik yüksekliği değerşimi.	266
Tablo 3.57: Bor derişimi ile pik yüksekliği değerşimi.	269
Tablo 3.58: Düşük derişimde bor tayini için elde edilen bazı validasyon parametreleri.	271

Tablo 3.59: Yüksek derişimde bor tayini için elde edilen bazı validasyon parametreleri.....	271
Tablo 3.60: Girişimci iyonların etkileri.	272
Tablo 3.61: İçme suyu, çeşme suyu ve göz losyonunda borun voltammetrik tayini için elde edilen sonuçlar.	276
Tablo 3.62: UME CRM 1201’de bor tayini için elde edilen sonuçlar.	276
Tablo 3.63: Kuruyemişlerdeki borun voltammetrik ve spektroskopik tayini.....	280
Tablo 3.64: P-XO/ox-PGE ve ICP-MS yöntemleri için t testi sonuçları.	280
Tablo 3.65: UME CRM 1202’de P-XO/ox-PGE ile elde edilen bor tayin sonuçları.	280
Tablo 4.1: CuNP modifikasyonu için optimize edilen parametreler.....	287
Tablo 4.2: AuNP modifikasyonu için optimize edilen parametreler.	287
Tablo 4.3: Voltammetrik bor tayini için optimize edilen parametreler.....	288
Tablo 4.4: P-XO modifikasyonu için optimize edilen parametreler.	295
Tablo 4.5: Voltammetrik bor tayini için optimize edilen parametreler.....	295

SEMBOL LİSTESİ

%BSS	: Yüzde Bağlı Standart Sapma
s	: Standart Sapma
%GK	: Yüzde Gerikazanım
U	: Genişletilmiş Belirsizlik
\bar{X}	: Ölçüm Sonuçlarının Aritmetik Ortalaması
LOD	: Belirtme Alt Sınırı
LOQ	: Tayin Sınırı
XO	: Ksilanol Oranj
ARS	: Alizarin Red S
EDTA	: Etilendiamin Tetraasetik Asit
SAM	: Kendiliğinden Oluşan Tek Katmanlar
PGE	: Kalem Grafit Elektrot
Ox-PGE	: Okside Edilmiş PGE
P-XO/PGE	: Poliksilenol Oranj Modifiye PGE
P-XO/ox-PGE	: Poliksilenol Oranj Modifiye ox-PGE
GCE	: Camımsı Karbon Elektrot
MWCNT/GCE	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye GCE
CuNP/MWCNT/GCE	: Bakır Nanopartikül ve MWCNT Modifiye GCE
AuNP/MWCNT/GCE	: Altın Nanopartikül ve MWCNT Modifiye GCE
CV	: Döngüsel Voltammetrisi
DPP	: Diferansiyel Puls Polarografisi
DPV	: Diferansiyel Puls Voltammetrisi
SWV	: Kare Dalga Voltammetrisi
DPCSV	: Diferansiyel Puls Katodik Sıyırma Voltammetrisi
DPASV	: Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltammetrisi
DPAdSV	: Diferansiyel Puls Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi
DPAdCSV	: Diferansiyel Puls Adsorptif Katodik Sıyırma Voltammetrisi
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dispersif X-İşinleri Spektroskopisi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
HRTEM	: Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu
XPS	: X-İşinleri Fotoelektron Spektroskopisi
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskobu
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
EMP/EPMA	: Elektron Mikroprob Analizörü
AugES	: Auger Elektron Spektroskopisi
XRD	: X-İşinleri Kırınım Spektroskopisi
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
RP-HPLC	: Ters Faz Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
UV-GB	: Mor Ötesi-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRF	: X-İşinleri Floresans Spektroskopisi
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ETAAS	: Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
SE-ETAAS	: Tek Element ETAAS
ME-ETAAS	: Eş Zamanlı Multielement ETAAS
MP-AES	: Mikrodalga Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
HR-ICP-MS	: Yüksek Çözünürlüklü ICP-MS
MC-ICP-MS	: Çoklu Toplayıcı ICP-MS
ETV-ICP-MS	: Elektrotermal Buharlaştırılmalı ICP-MS
ID-ICP-MS	: İzotop Seyreltmeli ICP-MS
ID-LA-ICP-MS	: İzotop Seyreltmeli Lazer Aşındırılmalı ICP-MS
ID-TIMS	: İzotop Seyreltmeli Termal İyonlaştırıcılı Kütle Spektrometresi
SIMS	: İkincil İyon Kütle Spektrometresi
NTI-ID-MS	: Negatif Termal İyonlaştırıcılı ID-MS
NTIMS	: Negatif Termal İyonlaştırıcılı Kütle Spektrometresi
PTIMS	: Pozitif Termal İyonlaştırıcılı Kütle Spektrometresi
NAA	: Nükleer Aktivasyon Analizi
NCR	: Nötron Yakalama Radyografisi
NA-MS	: Nötron Aktivasyon Kütle Spektrometrisi
NIR	: Nötron İndükleme Radyografisi
QNCR	: Kantitatif Nötron Yakalama Radyografisi
NDP	: Nötron Derinlik Profili
PGS	: Yönlendirilmiş γ Işını Spektroskopisi
PGAA	: Yönlendirilmiş γ Işını Aktivasyon Analizi
NBS	: Nötron Geri Saçılma Spektrometrisi
NTS	: Nötron Aktarım Spektrometrisi
R_{ct}	: Elektron Transfer Direnci
R_s	: Çözelti Direnci
C_{dl}	: Elektriksel Çift Tabaka Kapasitans Değeri

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim süresince, laboratuvar olanaklarının hazırlanması ve deney sonuçlarının yorumlanmasında, analitik kimya ile ilgili bilimsel yeterliliğimin oluşmasında, akademik ve sosyal açıdan gelişmemde büyük öneme sahip değerli hocam sayın Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na teşekkürlerimi sunuyorum.

Öğrenciliğim süresince 2211-A Yurt İçi Genel Doktora Burs Programı çerçevesinde bursiyeri olduğum TÜBİTAK kurumuna, her türlü laboratuvar olanaklarını kullandığım TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü Müdürlüğü'ne, çalışmama çok değerli katkıları olan tez izleme komitesi üyeleri sayın Prof. Dr. Zekerya DURSUN ve sayın Doç. Dr. Sema BAĞDAT'a, çalışmama destek olan TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü Teknik Müdür Yardımcısı sayın Doç. Dr. Ahmet Ceyhan GÖREN'e, B-NMR ölçümleri için TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü Organik Kimya Laboratuvarı çalışanı sayın Dr. İlker ÜN'e ve tüm ilgililere teşekkür ederim.

Son olarak doktora çalışmama manevi olarak büyük destek veren ve nispeten daha az zaman ayırabildiğim değerli eşim Tuğba LİV'e ve daha az ilgilenmek zorunda kaldığım değerli oğlum Ahmet Zahid LİV'e gönülden teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

1.1 Bor

Kimyasal simgesi B olan bor 5 protona dolayısıyla yarı dolu bir p orbitaline ($1s^2 2s^2 2p^1$) sahip, elektronca fakir, Lewis asidi olarak davranan bir elementtir. Periyodik cetvelde III A grubunda yer alır ve bu grubun metal olmayan tek elementidir. Yarı metal özelliği gösteren bor elementinin atom ağırlığı 10,811 g/mol, erime noktası $2190 \pm 20^\circ\text{C}$ 'dir (Güyagüler, 2001).

Tablo 1.1: Borun atomik özellikleri.

Atomik Çapı (Å)	1.17
Atomik Hacmi ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	4.6
Kristal Yapısı	Rombohedral
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2 2s^2 2p^1$
İyonik Çapı (Å)	0,23
Elektron Sayısı	5
Nötron Sayısı	6
Proton Sayısı	5
Valans Elektronları	$2s^2 2p^1$

Bor elementinin ^8B , ^{10}B , ^{11}B , ^{12}B ve ^{13}B olmak üzere beş izotopu bulunmaktadır. En kararlı izotopları ise ^{10}B ve ^{11}B 'dir. Bu izotopların doğada bulunma oranları sırasıyla %19,1-20,3 ve %79,7-80,9'dur. Bu izotoplardan ^{10}B , çok iyi derecede termal nötron tutma özelliği gösterir. Bu özelliğinden dolayı nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir (Boren, 2015a). Bor ile ilgili atomik, fiziksel ve kimyasal özellikler sırasıyla Tablo 1.1 ve 1.2'de verilmiştir.

Borun çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği farklı özelliklerden dolayı bor bileşiklerinin birçok endüstride kullanılması mümkün olmaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi bazı özellikler gösterir, ancak saf bor, karbon gibi elektriği iletme özelliğine sahiptir. Amorf ve kristal yapıda bulunabilir (Boren, 2015a).

Tablo 1.2: Borun fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Elektrokimyasal Eşdeğer ($\text{g.A}^{-1}.\text{sa}^{-1}$)	0,1344
Elektronegativite (Pauling)	2,04
Füzyon Isısı (kJ.mol^{-1})	50,2
İyonizasyon Potansiyeli (eV)	8,298, 25,154, 37,930
Valans Elektron Potansiyeli (-eV)	190
Fiziksel Hali	Katı
Atomik Kütle (g/mol)	10,811
Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	2300
Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	4002
Termal Genleşme Katsayısı ($\text{cm.cm}^{-1}.\text{^{\circ}\text{C}}$)	$8,3 \times 10^{-6}$
Elektriksel Özdirenç ($\Omega.\text{m}$)	$\sim 10^6$ (293 K)
Termal İletkenlik ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	27,4
Yoğunluk (g.cm^{-3})	2,34 (300 K)
Elastik Modülü (GPa^{-1})	320
Atomlaşma Entalpisi (kJ.mol^{-1})	573,2 (298 K)
Füzyon Entalpisi (kJ.mol^{-1})	22,2
Buharlaşma Entalpisi (kJ.mol^{-1})	480
Sertlik (Mohs)	9,5
Molar Hacmi ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)	4,68
Spesifik Isısı ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	1,02
Buhar Basıncı (Pa)	0,348 (2573 K)

Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas (10 Mohs) kadar serttir (yaklaşık 9,5 Mohs) (Boren, 2015a). Kristal borun da dört farklı allotropu bulunmaktadır. Bunlar α -rombohedral (α -R), β -rombohedral (β -R), γ -tetragonal (γ -T) ve β -tetragonal (β -T) formlarıdır. Ancak bor genelde rombohedral formda bulunur. Tablo 1.3’de bu allotroplarla ilgili özellikler verilmiştir (Wikipedia, 2014a).

Tablo 1.3: Kristal borun allotropları ve özellikleri.

Simetri	Rombohedral	Rombohedral	Tetragonal	Tetragonal
Formu	α -R	β -R	γ -T	β -T
Atom Sayısı/Birim Hücre	12	~ 105	28	-
Yoğunluk (g.cm^{-3})	2,46	2,35	2,52	2,36
Vickers Sertliği (GPa)	42	45	50-58	-
Yığın Dayanımı (GPa)	185	224	227	-

Saf bor elementi ilk kez 1808 yılında Fransız kimyagerler Louis Joseph Gay Lussac ve Louis Jacques Baron Thénard ile İngiliz kimyager Humphry Davy tarafından elde edilmiştir. Davy 1808’de yaptığı deney sırasında boratların bulunduğu çözeltiden elektrik akımının geçtiğini ve elektrotlardan birinde kahverengi renkli çökelek oluştuğunu gözlemlemiştir. Bundan sonraki deneylerinde borik asiti elektroliz yerine ortama potasyum ekleyerek indirgemıştır. Böylece yeni bir elementin varlığını kanıtlayacak kadar saf bor elde etmiştir. Bu elementi “boracium” olarak isimlendirmiştir (Wikipedia, 2014a).

Gay Lussac ve Thénard yüksek sıcaklıklarda borik asiti indirgemek amacıyla demiri kullanmışlardır. Borun hava ile yükseltgenmesiyle aslında borik asitin bor elementinin yükseltgenmiş bir formu olduğunu göstermişlerdir (Wikipedia, 2014a).

Bor, yerkabuğunda yaygın olarak bulunan 51. elementtir ve doğada hiçbir zaman elementel halde bulunmaz (Boren, 2015a). Bunun nedeni oksijene karşı ilgisinin olmasıdır ve genelde yapısında oksijen içeren mineralleri halinde bulunur (Güyağüler, 2001). Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali bulunmaktadır. Yaygın olarak bulunan bor minerallerinden birisi olan Turmalin formunun yapısında %10'a kadar bor bulunmaktadır (Boren, 2015a). Turmalin grubu mineralleri silikat minerallerinin en karmaşık gruplarından birisidir. Eş yapılı değişimden (katı çözeltide) dolayı, çok fazla sayıda türleri mevcuttur. Genel formülü $XY_3Z_6(T_6O_{18})(BO_3)_3V_3W$ olarak verilmektedir. Burada X: Ca, Na, K veya boşluk; Y: Li, Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn, Al, Cr^{3+} , V^{3+} , Ti^{4+} veya boşluk; Z: Mg, Al, Fe^{3+} , Cr^{3+} veya V^{3+} ; T: Si, Al veya B; B: B veya boşluk; V: OH veya O ve son olarak W: OH, F veya O elementlerini ifade etmektedir (Hawthorne, 1999). Ancak sanayide alkali ve toprak alkali bor mineralleri olan tinkal ($Na_4B_4O_2 \cdot 10H_2O$), kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) ve üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$) yaygın olarak kullanılmaktadır. Ticari maden yatakları sınırlı olup dünyada en çok Türkiye’de bulunmaktadır (Boren, 2015a).

1.2 Bor Mineralleri

Bor doğada 230’dan fazla mineralin yapısında yer almaktadır. Ancak ekonomik anlamda önemli bor mineralleri sodyum, kalsiyum, magnezyum ve hidrat

bileşikleri şeklinde bulunmaktadırlar. Ticari öneme sahip en önemli bor mineralleri tinkal (boraks), üleksit, kolemanit, borasit, pandermite, probertit, hidroborasit, kernit ve szaybelittir (Güyağüler, 2001). Bilinen bor mineralleri, yüzde olarak içerdikleri bor trioksit (B_2O_3) miktarları ve çıkarıldıkları yerler Tablo 1.4'de verilmiştir (Boren, 2015b).

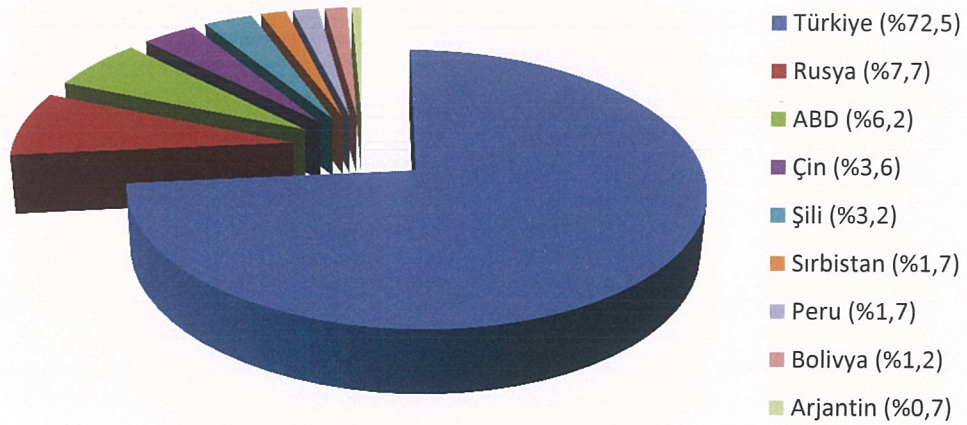
Tablo 1.4: Bor mineralleri.

Tür	Mineral	Bileşim	% B_2O_3	Çıkarıldığı Yer
Hidrojen Boratlar	Sassolit	H_3BO_3	56,3	İlk kez İtalya'da
Sodyum Boratlar	Tinkal (Boraks)	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	36,5	Kırka/Türkiye, ABD, Arjantin, Bolivya, Hindistan
	Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	48,8	Searles Gölü /ABD
	Kernit (Rasorit)	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	51,0	Tincalayu&Blanca /Arjantin, Türkiye, ABD, Çin
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit (Boronatrokalsit)	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	43,0	Şili, ABD, Peru, Sırbistan, Bolivya, Çin, Türkiye
	Probertit (Kramerit)	$NaCaB_3O_9 \cdot 5H_2O$	49,6	Death Valley/ABD
Kalsiyum Boratlar	Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	50,8	En büyük rezerv Türkiye'de
	Pandermite (Priseit)	$CaB_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	49,8	Peru, Bigadiç&Kırka /Türkiye
	Nobleit	$CaB_6O_{10} \cdot 4H_2O$	62,0	Death Valley/ABD
	İnyoit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$	37,6	
	Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 7H_2O$	46,7	
Kalsiyum Borosilikatlar	Datolit	$CaBSiO_4OH$	24,9	Doğu Rusya, Kazakistan
	Danburit	$CaB_2Si_2O_8$	28,3	Danbury/ABD
	Havlit	$Ca_4Si_2B_{10}O_{23} \cdot 5H_2O$	44,5	Bigadiç&Susurluk /Türkiye
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	50,5	Arjantin, Kazakistan, Türkiye
	İnderborit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 11H_2O$	41,5	İnder Gölü /Kazakistan
	Szaybelit (Aşarite)	$MgBO_2OH$	41,4	Kazakistan, Çin
	Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2	Emet, Kırka & Bigadiç/Türkiye
	Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$	37,3	İnder Gölü /Kazakistan
	İnderit	$MgB_3O_3(OH)_5 \cdot 5H_2O$	37,3	İnder Gölü /Kazakistan
	Suanit	$Mg_2B_2O_5$	46,3	Suan/Kuzey Kore
	Kotoit	$Mg_3B_2O_6$	36,5	İtalya
	Pinnoit	$MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$	42,5	Almanya, Death Valley/ABD

Tablo 1.4 (devam): Bor mineralleri.

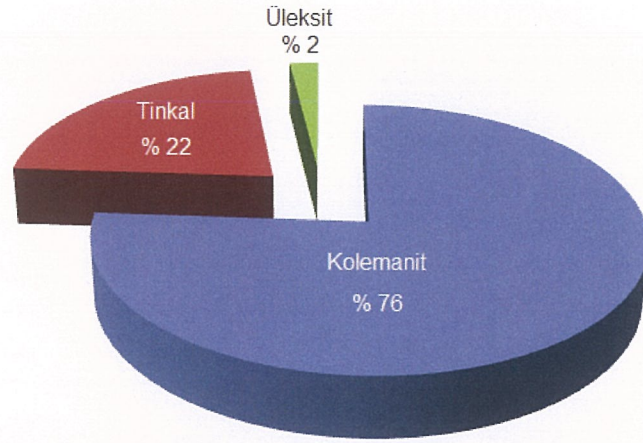
Tür	Mineral	Bileşim	%B ₂ O ₃	Çıkarıldığı Yer
Diğer Boratlar	Kahnit	CaAsBO ₆ .2H ₂ O	11,7	Emet/Türkiye
	Vonsenit	(Fe,Mg) ₂ FeBO ₅	10,3	Riverside/ABD
	Ludvigit	(Fe,Mg) ₄ Fe ₂ B ₂ O ₇	17,8	Kuzey Kore, Çin, Rusya, ABD
	Tünelit	SrB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O	52,9	ABD
	Bakerit	Ca ₄ B ₄ (BO ₄)(SiO ₄) 3(OH)3.H ₂ O	27,9	Death Valley/ABD
	Searlesit	NaBSi ₂ O ₅ (OH) ₂	17,0	Searles Gölü /ABD
	Teepleit	Na ₂ B(OH) ₄ Cl	21,7	Searles Gölü /ABD

Dünya’da bor mineral rezervleri dağılımına bakıldığında en fazla rezervin Türkiye’de olduğu ve bunu sırasıyla Rusya, ABD ve Çin’in takip ettiği Şekil 1.1’de görülmektedir (Boren, 2015c).



Şekil 1.1: Dünya bor mineral rezervlerinin dağılımı.

Türkiye’de bor özellikle Bigadiç/Balıkesir, Kırka/Eskişehir, Emet/Kütahya ve Kestelek/Bursa bölgelerindeki bor yataklarından çıkarılmaktadır. Türkiye’de en çok bulunan bor minerali kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$) olup bunu tinkal ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$) ve üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$) izlemektedir. Türkiye’de bor rezervlerinin mineral bazında dağılımı Şekil 1.2’de görülmektedir (Boren, 2015c).

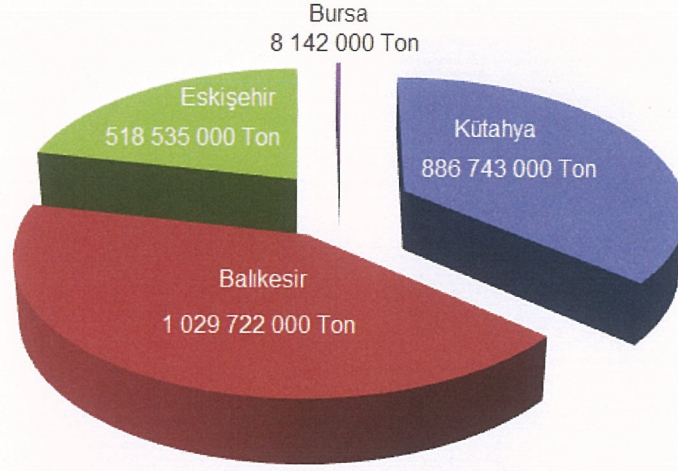


Şekil 1.2: Türkiye bor rezervlerinin mineral bazında dağılımı.

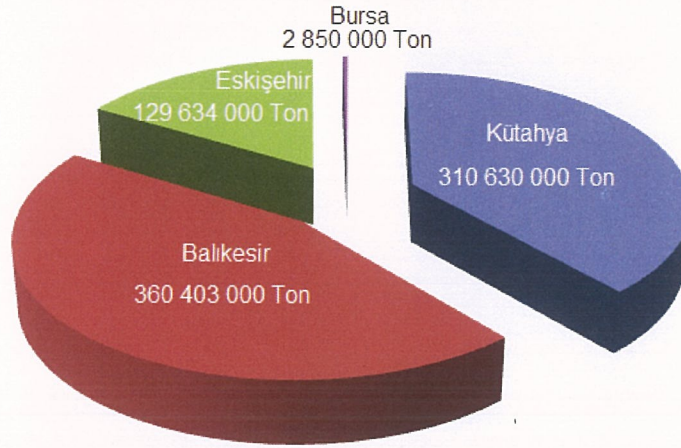
Ülkemizde başlıca bulunan ve işlenen bor minerallerinden Kolemanit, Emet (Kütahya), Bigadiç (Balıkesir) ve Kestelek (Bursa); Üleksit, Bigadiç (Balıkesir) ve Tinkal, Kırka (Eskişehir)'den çıkarılmaktadır. Ülkemizde başlıca bulunan bor mineralleri ve buldukları yerler Tablo 1.5'de, cevher ile B₂O₃ rezervleri hakkında bilgiler ise Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'de verilmiştir (Güyagüler, 2001).

Tablo 1.5: Türkiye'deki bor mineralleri ve bulunduğu yerler.

İl/İlçe	Bor Mineralleri
Kütahya/Emet	Ana ürün: Kolemanit, Yan ürünler: Probertit, Tünelit, Hidroborasit, Üleksit, Meyerhofferit
Balıkesir/Bigadiç	Ana ürün: Kolemanit, Yan ürün: Üleksit
Bursa/Kestelek	Ana ürün: Kolemanit, Yan ürünler: Probertit, Üleksit, Meyerhofferit, Hidroborasit
Eskişehir/Kırka	Ana ürünler: Boraks, Üleksit, Kolemanit, Yan ürün: Kernit



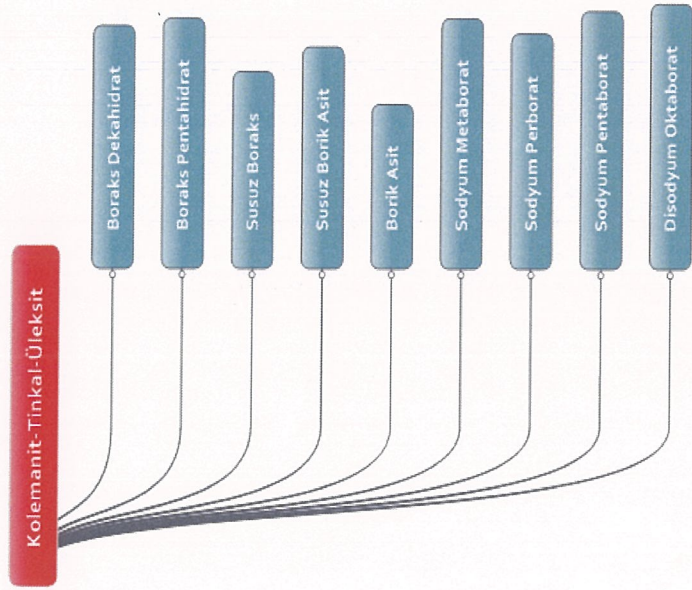
Şekil 1.3: Türkiye’de bor cevher rezervi dağılımı.



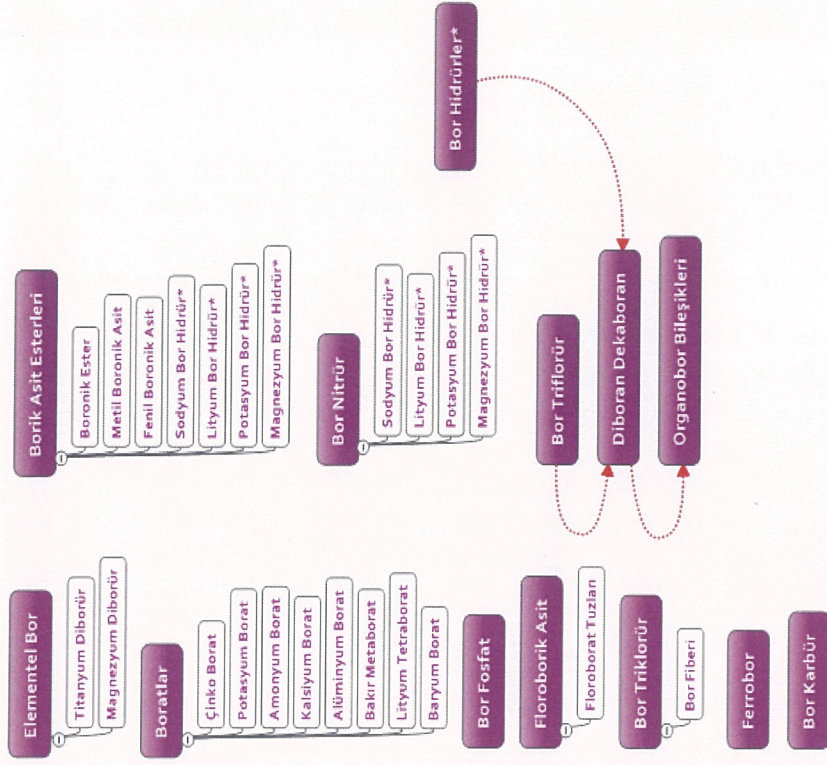
Şekil 1.4: Türkiye’de B₂O₃ rezervi dağılımı.

1.3 Bor Ürünleri ve Üretimi

Bor cevherlerinin yapısında fazla miktarda kil mineralleri bulunmaktadır, cevherlerin bu minerallerden arındırılması sonucunda elde edilen madde **ham bor** olarak isimlendirilmektedir. Bor mineralleri bu şekilde piyasaya sürülebilmektedir, ancak maliyeti fazla olduğundan ham bor, genellikle **rafine bor** bileşiklerine dönüştürüldükten sonra satışa sunulmaktadır (Güyağüler, 2001). Şekil 1.5 (A)’da doğal bor minerallerinden (Kolemanit, Tinkal ve Üleksit) elde edilen ham bor bileşikleri ve (B)’de ham bor bileşiklerinden elde edilen rafine bor ürünleri görülmektedir (Boren, 2015d).



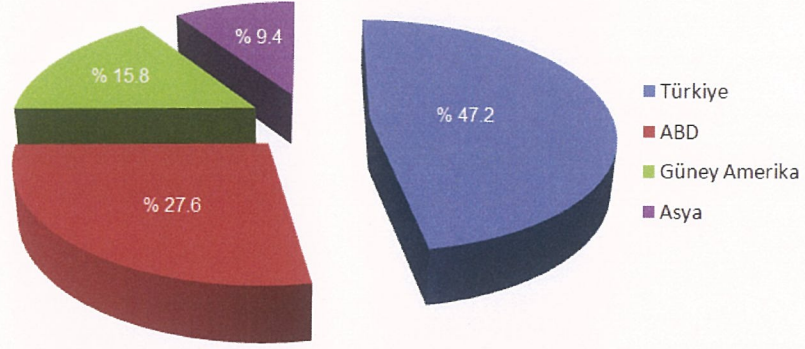
(A)



(B)

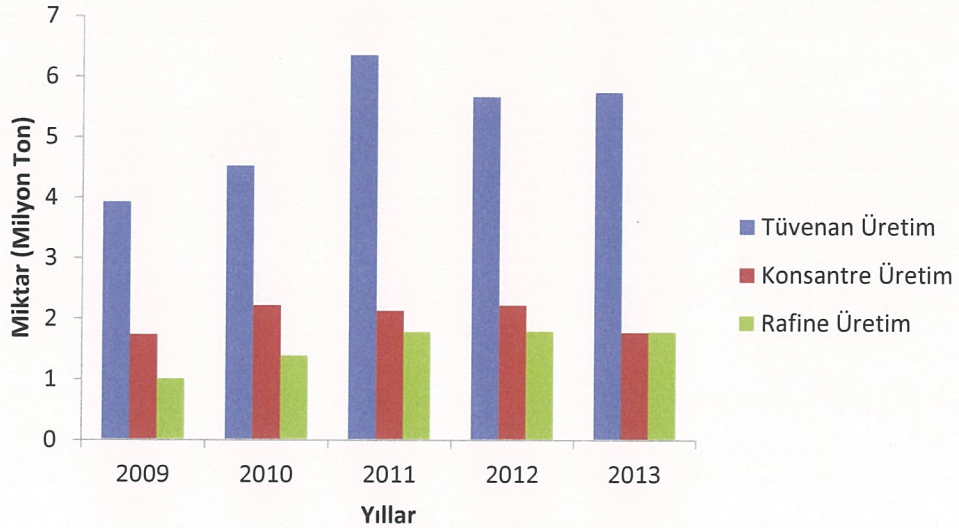
Şekil 1.5: Bor ürünleri şematik gösterimi: (A) Doğal bor ürünlerinden elde edilen ham bor ürünleri, (B) Ham bor ürünlerinden elde edilen rafine bor ürünleri.

2012 yılında dünya çapında toplam bor üretimi yaklaşık 4 milyon ton civarında olmuştur. Bu üretim 1,9 milyon ton bor trioksit (B_2O_3)'e eşdeğerdir. Yapılan üretimin neredeyse yarısını Türkiye gerçekleştirmiştir ve bunu sırasıyla ABD, Güney Amerika ve Asya izlemiştirlerdir. 2012 yılında dünyadaki bor üretiminin bölgelere göre dağılımı Şekil 1.6'da verilmiştir (Boren, 2015e).



Şekil 1.6: 2012 yılında dünyadaki bor üretiminin bölgelere göre dağılımı.

Ülkemizde konsantre bor üretimi Emet, Keştek ve Bigadiç bölgelerinde, rafine bor üretimi ise Kırka, Bandırma ve Emet bölgelerinde yapılmaktadır. Konsantre bor üretiminde en fazla üretim kolemanit mineralinde olup, rafine ürünlerde ise boraks pentahidrat ve borik asitte olmaktadır. Ülkemizde yapılan tüvenan, konsantre ve rafine bor üretim miktarları Şekil 1.7'de verilmiştir (Boren, 2015e).



Şekil 1.7: Yıllara göre bor üretim miktarları.

1.4 Bor Kullanım Alanları

Bor ve mineralleri nitelikli özelliklerinden dolayı pek çok alanda kullanılmaktadır. Bunları cam, seramik, tarım, alev geciktiriciler, temizleme, inşaat, otomotiv, metalürji, nükleer, sağlık, yakıt, enerji üretimi ve ısı depolama ile diğer kullanım alanları olarak sınıflandırabiliriz.

1.4.1 Cam Sanayisi

Bor tüketiminin en önemli dalı olan cam sanayisi; mobilya, inşaat, otomotiv, ilaç, elektrik-elektronik, ev gereçleri gibi çok sayıda sanayi dalında kullanılmaktadır. Cam yünü, borosilikat camlar ve tekstil tipi cam elyafı üretiminde bor çok önemli bir katkı maddesidir. Bunlar arasından cam elyafı genellikle yalıtım ve tekstil sanayisinde kullanılmakta ve dünya bor tüketiminin yaklaşık %50'si ile lider konumdadır.

Üretilen camın cinsine göre üretimde kullanılan bor ürünleri değişiklik göstermektedir. Örnek olarak üleksit ve boraks pentahidrat, yüksek kalite yalıtım amaçlı cam yünü üretimi, kolemanit ve borik asit ise elektronik, inşaat, otomotiv, enerji ve spor aletleri sektörlerinde kullanılan dayanıklı plastik ve kompozit malzemelerin yapımında kullanılan temel ham bor ürünleridir.

Cam yünü en çok inşaat sektöründe ısı ve ses yalıtımı amacıyla kullanılmaktadır. Bu amaçla cam yünü üretiminde %4 ile 5 oranında karışıma bor oksit (B_2O_3) ilave edilmekte ve bu bileşen camın erime sıcaklığını düşürüp yeniden kristalleşmeyi önlemekte ve üretilen elyafların dayanıklılığını arttırmaktadır (Eti Maden, 2014). Ayrıca cam yünü İngiltere'de otomobil başına yaklaşık 75 kg olacak şekilde kullanılmaktadır. Bunun pek çok nedeni olmakla birlikte, arabaların ağırlığını azaltıp yakıt tüketimini düşürmesi, paslanmayı geciktirmesi önemli sebeplerdendir (Wikipedia, 2014b).

Tekstil tipi cam elyafı, düşük maliyetli, kimyasal reaksiyonlara karşı oldukça dirençli, yüksek çekme ve çarpma dayanımına sahip hafif bir malzemedir. Bu gibi özelliklerinden dolayı güçlendirilmiş malzemeler ve kompozitlerde bir bileşen olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda bu malzemeler artan bir oranda metal ve alaşımların

yerini almaktadır. Bunlara örnek olarak kayak takımları, deniz botları, çatı kaplama malzemeleri, yakıt tankları, gemiler, elektronik devre panoları, tren vagonları, otomobil tampon, çamurluk, koltuk ve ön panellerini sayabiliriz. Ek olarak yeşil enerji alanında rüzgar pervanelerinin üretimi, cam elyafı tüketimi için hızla gelişen bir alandır (Eti Maden, 2014).

En çok üretilen ve tüketilen elyaf türü düşük alkali özellik gösteren E-camdır. Düşük kırılma özelliği nedeniyle cam üretiminin %90'lık bir payına sahiptir. E-cam içerisinde yaklaşık %12 oranında bor oksit (B_2O_3) bulunmakta ve kullanım amaçlarına göre filament ve iplik gibi çeşitlerde üretimi yapılmaktadır (Eti Maden, 2014). Ayrıca bu camlar ısı, ışık ve UV ışınlarına karşı yarı geçirgen özellik gösterirken yaklaşık %68'lik de bir yalıtım özelliği söz konusudur (Altherm, 2015). Şekil 1.8'de E-cam görülmektedir.



Şekil 1.8: E-cam şematik gösterimi ve yapısı.

Cam sanayisinde önemli diğer bir alan borosilikat cam üretimidir. Borosilikat camlar %5-30 arasında bor oksit (B_2O_3) içermektedirler. Bu camların en önemli özellikleri girdikleri malzemeye darbelere karşı mukavemet, termal şoklara dayanıklılık, kimyasal etkilere ve çizilmeye karşı dayanıklılık kazandırmalarıdır. Bu gibi özelliklerinden dolayı borosilikat camlar laboratuvar ekipmanları, güneş enerjisi sistemleri, ilaç sektörü, mutfak aletleri ve otomotiv aydınlatmaları gibi sektörlerde kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

Son yıllarda gelişme gösteren en önemli bor tüketim alanlarından biri de sıvı kristal ekran (LCD) gibi camların üretimidir. Genel olarak LCD camlarında %11-13 arasında bor oksit (B_2O_3) kullanılmaktadır. Bu camlarda alkali iyonlar sıvı kristal malzemeye karıştırılarak camın TFT (Thin Film Transistor - İnce Film Transistörü)

özelliklerini olumsuz yönde etkilediğinden LCD ekran camların üretiminde sodyum gibi alkali maddeler istenmemektedir. Bu nedenle bu camlarda alkali içermeyen borik asit kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

Bor ayrıca iletişim sistemlerindeki fiber optiklerde kullanılmaktadır. Fiber optikler iç çekirdek ve dış bölüm olmak üzere iki farklı kısımdan oluşmaktadır. İç çekirdek yüksek kırılma indisine(yoğun ortam), dış bölüm ise düşük kırılma indisine(yoğun olmayan ortam) sahip camdan üretilmektedir. İç çekirdek, genellikle borosilikat camla ergimiş silikattan oluşmaktadır (Eti Maden, 2014).

Diğer taraftan fosil enerji maliyetlerinin yükselmesi, yenilenebilir enerji politikalarının benimsenmesi ve güneş enerjisi sistemlerinin kullanımının yaygınlaşmasıyla borosilikat cam tüketimi yüksek oranlarda artmaktadır (Eti Maden, 2014).

1.4.2 Seramik Sanayisi

Seramik endüstrisinde daha çok seramik sıı ve emaye yapımında bor ürünlerinden yararlanılmaktadır. Seramik sıı ve emaye camsı yapıda olup kaplama amaçlı kullanılmaktadır. Emayeler, genellikle metal kaplamalarında, sıı ise seramik ürünleri kaplamada kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

Bor ürünlerinin seramik sıırlara ilavesi ile kaplamalarda erime ve yapışma olayı nispeten daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmekte dolayısıyla sıının bağlayıcı özelliği artmaktadır. Boratlar camın viskozitesini ve yüzey gerilimini düşürerek sıırların üretiminin hızlanmasını ve düzgün bir yüzeyin oluşmasını sağlar. Ek olarak bor ürünlerinin kullanımı seramiklerde mekanik ve kimyasal dayanımı artırarak, fiziksel darbeler karşısında kırılma ve çizilme direncini artırır ve kimyasal ortamlarda dayanımı güçlendirir (Eti Maden, 2014).

Sıı yüksek ısıda işlenmiş seramik malzemelerin hem fiziksel ve kimyasal dış etkenlerden korunması, hem de dış görünüşlerinin güzelleştirilmesi amacıyla kullanılan ince camsı kaplamalardır. Sıırlarda kullanımı gerekli olan suda çözünebilir kurşun(II)oksit gibi toksik malzemeleri suda çözünmez hale getirerek zararsız kılmak amacıyla sıı bileşiminin tamamı veya bir kısmı cam eritme fırınlarında eritilir sonra

su içerisinde  rk t l r. Bu işleme fritleme, elde edilen ürüne frit denir. Uygulamada frit tek başına veya suda  z nmeyen yardımcı maddelerle (renklendirici, yüzdürücü vb.) birlikte kullanılır. Sır ve frit bileŐimleri uygulama Őartlarına göre çok deĐiŐkendir. Sanayide kullanılan 80.000'in üzerinde değişik bileŐimde frit olması buna örnek verilebilir. Sırlar, fritte renk verici katkı maddeleri içermekte olup, yer ve duvar karoları, ıslak zemin fayansları ve sıhhi amaçlı kullanılan seramik gibi malzemelerde kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

Alümina ve silis yeterince yüksek ısıda fırınlandıklarında sır oluşumunu sağlayabilirler. Ancak hem teorik hem de maliyet açısından seramik fırınları istenen ısıya ulaŐamamaktadır. Bu nedenle sır oluşumunu sağlamak amacıyla sır ve frit bileşimine erime sıcaklığını düşüren bazı bileşikler eklenmektedir. Bu bileşiklere CaO, ZnO, Li₂O, Na₂O, K₂O ve B₂O₃  rnek olarak verilebilir. Ayrıca bor oksit, boraks, borik asit, kolemanit ve diğer sodyumlu boratlar seramik sırların üretiminde kullanılmaktadır. Bunlar arasından kolemanit, fritlerin parçacıklar halinde dökülmesini önleyici özelliğe sahip olması nedeniyle özellikle pembe camısı, mat ve kestane rengi sırların üretiminde kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

Borun, sırlarda ve fritlerde camın erime ve oluşum sıcaklığını düşürmesi, sırların ısıl genleŐmesinin seramik ile uyumluluğunu sağlaması, hızlı bir Şekilde cam oluşumunu gerçekleŐtirmesi, alt kaplama malzemesinin ıslanmasını iyileŐtirerek daha düşük sıcaklıklarda kaplamanın oluşmasını sağlaması, sırların kırılma indisi ve parlaklığını artırarak dış görünümü iyileŐtirmesi, akıŐkanlıĐı ve yüzey gerilimini düşürerek sırların oluşumunu hızlandırması, mekanik ve kimyasal dayanımı artırması ve renklendirme için elverişli ortam sağlaması gibi avantajları söz konusudur (Eti Maden, 2014).

Ayrıca sırlar ateŐleme ve olgunlaŐma sıcaklıklarına göre de tanımlanabilirler. Düşük olgunlaŐma sıcaklığına sahip olan sırlar genellikle bor oksit (B₂O₃) içerirler. Emayelerde %20'ye kadar bor oksit kullanılırken, sırlarda ise %25'e varan oranlarda bor oksit kullanılmaktadır. Bununla birlikte sırlarda %3-24 oranları arasında kolemanit de kullanılır. EĞer sırlarda borik asit ve boraks gibi suda  z nen bor bileşikleri kullanılıyorsa, kullanılmadan önce fritleŐtirilerek suda  z nmez hale getirilmeleri zorunludur. Ancak suda  z n rl Ğ  düşük kolemanit gibi bir mineral kullanılacaksa frit yapımı gerekmez (Eti Maden, 2014).

1.4.3 Tarım Sanayisi

Bor ürünleri gübre, herbisit (istenmeyen otlarla mücadele) ve pestisit (böceklerle mücadele) olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Bor bitkiler için toprakta bulunması gerekli bir elementtir. Bitkilerde besinlerin ve suyun taşınmasına yardımcı olması sayesinde bitkilerin büyümesinde, gelişmesinde, ürün vermesinde ve çekirdek oluşturmasında önemli rol oynamaktadır. Bitkilerin bor ihtiyaçları miktar olarak çok düşüktür ancak toprakta bor eksikliği durumunda bitkilerin gelişimi ve ürün hasat verimi aşırı derecede olumsuz etkilenmektedir (Eti Maden, 2014).

Bor eksikliği görülen bitkilere örnek olarak üzüm, zeytin, yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, kahve, alfaalfalar, meyve ağaçları, tütün ve pamuk verilebilir. Bor eksikliğinde, susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ve boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır (Wikipedia, 2014b).

Sodyum boratlar ailesinden sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaborat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) toprağa doğrudan verilebildiği gibi mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle de uygulanabilmektedir. Eğer bor toprağa doğrudan verilecekse, verilen borun miktarı bitkiye, yağış miktarına, gübrenin verilme şekline, toprağın kireç ve organik madde içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Kolemanit ise sudaki çözünürlüğünün az olması nedeniyle özellikle kumlu topraklarda kullanılmakta dolayısıyla sodyum boratlara göre daha uzun süre toprakta kalmaktadır (Eti Maden, 2014).

Tarım uygulamaları için özel olarak üretilen disodyum oktaborat tetrahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) çok daha iyi bir çözünürlüğe sahiptir. Bunun sonucu olarak tarımsal uygulamalarda boraks dekahidrat, boraks pentahidrat gibi geleneksel bor ürünlerine göre daha çok tercih edilmektedir. Düşük miktarlarda kullanılan bor bitkiler için gerekli olup yüksek konsantrasyonlarda ise toksik etkiye neden olmaktadır. Bu etkisinden dolayı otların temizlenmesinde herbisit olarak yüksek konsantrasyonlarda kullanılmaktadır. Özellikle kara ve demiryolu kenarlarındaki yabancı otların temizlenmesinde faydalı olmaktadır. Borlu yabancı ot temizleyiciler genellikle boraks ve borik asit ile üretilmektedir (Eti Maden, 2014). Bunun yanı sıra

bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların veya toprağın temizlenmesi amaçlı da kullanılmaktadır (Wikipedia, 2014b).

Benzer şekilde bor ürünleri, böcek/haşere gibi zararlıları uzaklaştırmak amacıyla pestisit olarak ve ahşap malzemeleri mantar gibi zararlı organizmalardan korumak amacıyla da fungusit olarak kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

1.4.4 Alev Geciktirici Sanayisi

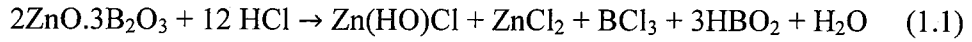
Borun oksit yapısında olması ve erime sıcaklığının yüksek olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı alev geciktiriciler sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Alev geciktiriciler, maddelerin yanabilirlik özelliklerini düşürerek tutuşmayı geciktirmektedir. Bor ürünlerinin alev geciktirici sanayisinde kullanıldığı en yaygın alanlar yanmaya karşı dayanıklı selülozik ve plastik malzemeler ile yangın söndürücülerin üretimidir (Eti Maden, 2014).

Selülozik maddelerin yapısına borik asit veya bazı boratlar katıldığında ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. İlk olarak tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar. Sonra oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici madde olarak yaygın bir şekilde ve giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaçla en çok kullanılan bor bileşikleri çinko borat ($xZnO.yB_2O_3.zH_2O$), borfosfatlar ($M_xO_y-B_2O_3-P_2O_5-(H_2O)$), baryum metaborat (BaB_2O_4) ve amonyum floroborattır (BF_4H_4N) (Wikipedia, 2014b). En yaygın kullanılan alev geciktirici ise alümina trihidrattır ($Al_2O_3.3H_2O$, ATH). Çinko borat ile alümina trihidrat birlikte kullanıldığında yangın süresince çok az duman ve zehirli gaz salınımı gerçekleşir (Eti Maden, 2014).

Diğer alev geciktiricilere örnek olarak borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidratı verebiliriz (Eti Maden, 2014).

Son yıllarda çinko boratlar yangın geciktirici pazarında büyük bir paya sahip olmakla birlikte bu payını her geçen gün daha da artırmaktadır. Çinko borat yangın geciktirici olarak kullanılmasının yanı sıra mantar ve böcek öldürücü olarak ahşap

malzemelerin korunmasında, borosilikat ham maddesi ve seramik sanayisinde erime noktası düşürücüsü olarak da kullanılmaktadır. Çinko boratlar, borik asit ile çinko oksitin stokiyometrik olarak reaksiyona girmesi yoluyla üretilir ve $xZnO.yB_2O_3.zH_2O$ kimyasal bileşimine sahiptirler. Polivinil klorürlerde (PVC), elastomerlerde, poliamitlerde, poliolefinlerde ve epoksi reçinelerde yangın geciktirme amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca bazı bilimsel çalışmalar alev geciktirici olarak yapısında çinko borat kullanılan malzemelerin yanması sonucu sulu bazı bileşikler oluşturduğunu göstermiştir. Oluşan bu bileşiklerin de kalıntıyı kapladığı ve daha da oksitlenmesini önleyen bir camsı faz oluşturdukları gözlemlenmiştir. Klor içeren ürünlerin yanması sonucu oluşan HCl gazı yangın sonrasında bina içindeki metal alaşımların korozyona uğramasına sebep olabilmektedir. Malzemelerin yapısında kullanılan çinko boratın HCl gazı ile 1.1'deki gibi reaksiyona girmesiyle bunu gidermek mümkündür (Eti Maden, 2014).



Halojen içermeyen malzemelerde ise alev geciktirici olarak kullanılan malzemelerin başında alümina trihidrat ($Al_2O_3.3H_2O$, ATH) gelmektedir. Bu maddenin özelliği $350^\circ C$ sıcaklık civarında yapısında bulunan su moleküllerini kaybederek yanma olayını geciktirmesidir (Eti Maden, 2014).

Alümina trihidratlara göre daha yeni ürün olan çinko boratlar $300^\circ C$ ile $450^\circ C$ sıcaklık aralığında ağırlıklarının %10'undan fazlasını kaybetmektedir. Ayrıca çinko borat ısı ile birlikte camsı faza dönüşmekte ve bu yalıtkan bariyer sayesinde yanmayı önlemektedir. Çinko borat ve alümina trihidrat birlikte kullanıldığında çok daha yüksek sıcaklıklarda bile malzemenin mekanik ve elektriksel özelliklerini korur. Bundan dolayı özellikle kablo üretiminde birlikte kullanımları sıkça tercih edilmektedir (Eti Maden, 2014).

Çinko boratlar 8-20 μm parçacık boyutlu granül şeklinde, beyaz renkte, $550^\circ C$ civarında erime noktasına sahip, hafif derecede bazik (pH 7,6) malzemelerdir. İlk ticari çinko borat bileşikleri önemli miktarda kristal suyu içeren $2ZnO.3B_2O_3.7,5H_2O$ formundadırlar. Böylece yangın esnasında oluşan yüksek ısı önemli miktardaki su moleküllerini açığa çıkaracak ve bunun sonucu olarak büyük oranda ısı emilerek yüzey soğuyacak dolayısıyla alev karşı direnç artacaktır. Ancak

yüksek oranda su içeren çinko boratların nakliye masraflarını artırması ve bu bileşiklerin daha yüksek sıcaklıkta üretilen polimerlere katılabilmesi amacıyla daha düşük miktarda su içeren çinko borat bileşiklerinin üretimine yönelinmiştir. Bu amaçla daha düşük su içerikli $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ bileşiği üretilmiştir. Bu bileşik yüksek sıcaklıkta üretilen polimerlerin bileşimlerine eklendiğinde daha az su buharlaşması gerçekleşmekte böylece plastikte boşluk oluşumu azalmaktadır (Eti Maden, 2014).

Diğer alev geciktiricilere göre daha ucuz olması ve daha etkili bir duman bastırıcı özelliği olması nedeniyle üstündür. Son yıllarda çinko boratın alüminyum (III) hidroksit ve magnezyum (II) hidroksit ile birlikte alev geciktirici olarak kullanımı gittikçe artmaktadır (Eti Maden, 2014).

Çinko Borat Kullanım Alanları

Alev ve korozyon geciktirici, duman bastırıcı olarak polimerlerde ve kaplamalarda (özellikle PVC, halojenli polyster ve naylonlarda),

Yüksek dehidratasyon sıcaklığına (290-300°C) sahip olduğundan bu sıcaklıklara dayanıklı plastik malzemelerin üretiminde,

Elektrik ve elektronik parçalarda, kablolarda, yanmaya dayanıklı boyalarda/halı kaplamalarında, otomobil/uçak iç parçalarında, tekstil ve kağıt endüstrilerinde,

Alev geciktirici olarak kullanılmasının yanı sıra, mantar ve böcek öldürücü olarak ahşapların korunmasında, bor silikat ham maddesi ve seramik sanayisinde erime noktası düşürücüsü olarak da kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

1.4.5 Temizleme Sanayisi

Etkili bir ağartıcı ve iyi bir oksijen kaynağı olan sodyum perborat ($NaBO_2H_2O_2.3H_2O$) temizleme sanayisinde kullanılan deterjanlara nitelik artırmak amacıyla katılmaktadır. Beyazlatıcı etkisini artırmak amacıyla toz deterjanlara % 10-20 oranları arasında mono veya tetra olarak katılmaktadır. Kullanılan suyun

sıcaklığı perboratların aktivitesini doğrudan etkiler. Çünkü perboratlar 55°C'in üzerinde aktif hale geçerler. Düşük sıcaklıklarda da aktif çalışmasını sağlamak amacıyla aktivatör olarak tetraasetilendiamin kullanılmıştır (Wikipedia, 2014b).

Mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle sabun ve deterjanlara %10 oranında boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) katılmaktadır (Wikipedia, 2014b).

Ayrıca atık sularda bulunan kurşun, cıva, gümüş gibi metallerin temizlenmesi amacıyla sodyum borhidrür (NaBH_4) kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

1.4.6 İnşaat Sanayisi

İnşaat sanayisinde çimento bileşimine % 8 oranında kolemanit mineralinden katılmaktadır. Bu ilave klinker (pişmiş kalker ve killerin bileşiminden oluşan iri taneli malzeme) pişirme sıcaklığını düşürmektedir, böylece gereksiz enerji sarfiyatı önlenmektedir. Ayrıca kolemanitin kullanılması atmosfere salınan karbon dioksit miktarını % 25-30 oranında düşürmektedir (Boren, 2015f).

Bileşiminde bor bulunan çimentolar dayanım, hidratasyon ısısı ile su ve gaz geçirgenliği gibi nitelikler açısından bakıldığında portland çimentosuna (kütlece en az üçte ikisi kalsiyum silikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ve $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) ve geri kalan kısmı alüminyum ile demir içeren klinker fazları ve diğer bileşiklerden oluşan küresel kullanımda olan çimento (Wikipedia, 2010) göre daha iyi özellikler sunmaktadır. Ayrıca hidratasyon ısısının düşük olması nedeniyle yığın betonlarında soğutma ihtiyacı önemli oranda azalmaktadır (Boren, 2015f).

1.4.7 Otomotiv Sanayisi

Bor doğrudan veya dolaylı olarak otomotiv sanayisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Otomobil cam parçaları, hava yastıkları, antifrizler ve motor yağı olarak kullanımı örnek verilebilir (Eti Maden, 2014).

Bor otomobillerdeki hava yastıklarının çok kısa sürede şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında bir elektronik sensör elementel bor ile

potasyum nitrat toz karışımını harekete geçirir ve potasyum metaborat ile gaz halinde azot oksit açığa çıkar. Oluşan azot oksit yaklaşık 40 milisaniyede hava yastıklarını tamamen şişirir. Reaksiyon 1.2’de görüldüğü gibidir (Yano, 1989).



Bor içerikli motor yağları sürtünme ve ısınmayı azaltarak motor ömrünü uzatmakta ve yakıt tasarrufu sağlamaktadır. Ayrıca antifriz olarak da kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

1.4.8 Metalürji Sanayisi

Bor bileşikleri yüksek sıcaklıklarda koruyucu, düzgün, yapışkan ve çapaksız sıvı oluşturma özelliklerine sahiptirler. Bu nedenle demir dışı metal sanayisinde cüruf oluşturuucu, koruyucu ve erimeyi hızlandırıcı olarak kullanılmaktadırlar (Eti Maden, 2014).

Bor sertlik ve mukavemet artırmak amacıyla 50 ppm’e kadar çeliklere katılmaktadır. Borlu çeliklerin sertleşebilme kabiliyetleri daha yüksektir. (Eti Maden, 2014).

Bor bileşikleri elektro kaplama işlemlerinde tampon ve temizleyici olarak kullanılmaktadır. Floroboratlardan ve borik asit, kaplanacak malzemenin gözeneklerini ve çukurlarını azaltmak amacıyla çok az miktarda, floroborik asit ise kalay kaplama işleminde tellerin temizlenmesi amacıyla %10 oranında kullanılmaktadır (Boren, 2015f).

Ferrobör (Fe_xB_y) dökme demir, çelik, sürekli mıknatıslar ve amorf metallerin üretiminde kullanılmaktadır. Dünya ferrobör üretiminin %50’den fazlası çelik endüstrisinde kullanılırken, %10’luk kısmı ise Nd-Fe-B sürekli mıknatıslarının üretiminde kullanılmaktadır (Boren, 2015f).

Ayrıca bor bileşikleri çelik yüzeylerin sertliklerinin artırıldığı borlama alanında da kullanılmaktadır. Borlanmış malzemeler yüksek derecede aşınma ve korozyon direncine sahip olmaları nedeniyle özellikle cilalama uygulamalarında ve otomotiv sektöründe kullanılmaktadır. (Boren, 2015f).

1.4.9 Nükleer Uygulamalar

Nükleer alanda bor, atom reaktörlerinde titanyum bor alaşımları, borlu çelikler ve bor karbürler olarak kullanılmaktadır. Paslanmaz borlu çelik nötron absorbanı olarak kullanılmakta ve yaklaşık olarak her bir atomu bir nötron absorbe etmektedir (Eti Maden, 2014).

Ayrıca atom reaktörlerinin soğutma, kontrol ve alarm sistemlerinde de bor kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

Bor minerali olan kolemanit ise nükleer atıkların depolanmasında kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

1.4.10 Sağlık Sanayisi

Bor insanlar için az miktarlarda ihtiyaç duyulan ve esansiyel olan bir elementtir. Metabolizmada kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlayan, sağlıklı kemik oluşumunda önemli role sahip ve kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişmesine yardımcı son derece önemli bir elementtir (Boren, 2015f).

Bor psikiyatride, artiritte, alerjik hastalarda, osteoporoz ve menopoz tedavilerinde aktif olarak kullanılmaktadır. Ayrıca BNCT (Boron Neutron Capture Therapy : Bor Nötron Yakalama Terapisi) kesinleşmiş bir tedavi olmamakla birlikte sağlıklı hücrelere zarar vermeden kanserli hücreleri imha etme özelliğinden dolayı kanser hastalığı için yeni bir umut olmuştur (Boren, 2015f).

Bunların yanı sıra bor, ürünlere kazandırdığı yapışkanlık, dayanıklılık ve yumuşaklık gibi özellikler nedeniyle kozmetik sektöründe de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Boren, 2015f).

1.4.11 Enerji Üretimi ve Yakıt Sanayisi

Bor'un pil ve akülerde kullanılmasıyla birlikte maliyetler düşürülmüş ve çevre dostu pil ve aküler üretilmeye başlanmıştır (Eti Maden, 2014).

Bor, demir ve eser toprak elementlerinden oluşan ve güçlü manyetik özelliğe sahip METGLAS %70'e kadar enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu malzeme portatif güç aletleri, ev eşyaları, bilgisayar disk sürücüler ve otomobillerde doğru akım motorları üretiminde aktif bir şekilde kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

Bor füze yakıtı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sodyum tetraborat ise özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak eklenmektedir (Eti Maden, 2014).

Ticari olarak kullanılan bor hidrürlerin en önemlisi olan sodyum borhidrür (NaBH_4) tekstil atıklarının indirgenmesinde, kağıt hamurunun beyazlaştırılmasında, atık sulardan ağır metallerin ayrılmasında ve hidrojen depolayıcısı ve taşıyıcısı olarak pek çok alanda kullanılmaktadır. Hidrojenin depolanması açısından bakıldığında yanıcı/patlayıcı olmaması, hidroliz reaksiyonu sonunda oluşan sodyum metaboratın (NaBO_2) tekrardan sodyum borhidrüre dönüştürülebilmesi ve oluşan hidrojenin yarısının sudan yarısının sodyum bor hidrürden gelmesi, çevreye dost bir ürün olması ve araçlarda taşıma bakımından sıkıntı oluşturmaması gibi avantajlara sahiptir. Gelecek yıllarda hidrojenin yakıt olarak kullanılması ile birlikte sodyum bor hidrürün önemli bir ürün haline gelmesi beklenmektedir (Boren, 2015f).

Enerji üretiminde bor ve bor bileşiklerinin kullanımı Şekil 1.9'da özetlenmiştir.



Şekil 1.9: Enerji üretiminde bor ve ürünlerinin kullanımı.

1.4.12 Diğer Uygulama Alanları

Bor ve ürünlerinin kullanıldığı çok sayıda uygulama alanı vardır. Bunlar önceki bölümlerde açıklanmıştır. Bunların yanı sıra bor ve ürünleri aşağıda belirtilen alanlarda ve daha pek çok alanda aktif bir şekilde kullanılmaktadır (Eti Maden, 2014).

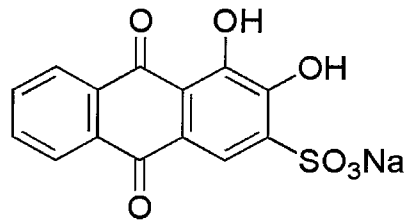
- Patlayıcı Maddeler (Havai fişek vb.)
- Fotoğrafçılık
- Antifrizler
- Hidrolik Yağlar
- Kauçuk ve Plastik Sanayisi
- Fiber Optik
- Kozmetik Sanayisi
- Kompozit Malzemeler
- Zımpara ve Aşındırıcılar
- Manyetik Cihazlar
- Boya Sanayisi (Petrol/Tekstil /Yanmayan Boyalar)
- İleri Teknoloji Araştırmaları (Moleküler Biyoloji vb.)
- Mumyalama

1.5 Alizarin Red S (ARS)

Bir antrakinon türevidir olan alizarin red s'in diğer adı 3,4-dihidroksi-9,10-diokso-2-antrasensülfonik asit olup yaygın olarak kullanılan biyolojik bir boyar maddedir (Puchtler, Meloan ve Terry, 1969; Bancroft ve Stevens, 1996; Young, Phipps ve Astroff, 2000; Moriguchi, Yano, Nakagawa ve Kaji, 2003; Eckmann, 2003). Molekül Alizarin molekülüne sülfü grubu bağlanmış yapıdadır. Katı hali sarı-turuncu toz şeklinde olup erime sıcaklığı 287 ile 289°C civarındadır. Su içerisinde %7,7, etanolde %0,15 ve eterde ise kısmen çözünmektedir. Su içerisinde çözünürlüğünün fazla olması moleküle bağlı sülfü grubundan kaynaklanmaktadır. Çok asidik sulu çözeltisi sarı renkte olup, pH 3,5 ile 6,5 arasında sarıdan pembeye, pH 6,5 ile 9,4 aralığında pembeden turuncuya, pH 9,4 ile 12 aralığında ise

turuncudan mora renk geçişi gözlenir. Doğal olarak bulunmadığından sentetik olarak üretilmektedir. pH'ye bağımlı olarak 423 nm, 546 nm, 556 nm ve 596 nm dalga boylarında maksimum absorpsiyon yapmaktadır.

Şekil 1.10'da yapısı görülen ARS molekülünün çeşitli uygulama alanları mevcuttur. Bunlar arasında canlı organizmaların boyanması, bazı hastalıkların belirlenmesi ve tedavisinde kullanılması ile endüstriyel alanda kimyasal ve mekanik cilalamada, mürekkep, yapıştırıcı, deterjan ve renkli kumaşların üretilmesi ile ozon sensörlerinin yapımında kullanılması sayılabilir (Sabnis, 2010).



Şekil 1.10: Alizarin red s molekül yapısı.

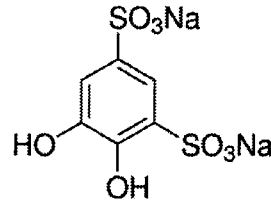
Bunların yanı sıra kuvvetli şelatlaştırıcı özelliğinden dolayı bazı elementlerin tayininde (Dai ve Shiu, 1998) ve bu özelliğinden dolayı bu metallerin atık sulardan ayrılmasında kullanılmaktadır (Nazar, Khan ve Shah, 2010).

1.6 Tiron

Tiron molekülü iki tane komşu hidroksil ve birbirlerine meta konumunda iki tane sülf grubundan oluşan organik bir moleküldür (Şekil 1.11). Pirokatekol-3,5-disülfonik asit disodyum hidrat tuzu, 1,2-Dihidroksibenzen-3,5-disülfonik asit disodyum hidrat tuzu ve disodyum 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisülfonat hidrat gibi isimlerle de anılmaktadır. Kapalı formülü $C_6H_4Na_2O_8S_2$, molekül ağırlığı 332,20 g, erime sıcaklığı $300^\circ C$ ve suda iyi çözünür özelliktedir (Chemblink, 2012). İndikatör özelliğinin yanında (Berger ve McKay, 1974), oldukça güçlü kompleks yapabilme özelliği nedeniyle titanyum, demir, osmiyum ve alüminyum gibi elementlerin tayininde (Wang ve Liu, 1991) ve modifiye elektrot yapımı (Ensafi, Taei ve Khayamian, 2010) gibi alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca topraktaki silisyum, demir ve alüminyum gibi inorganik bileşenlerin ayrılmasında (Carter, 1993) ve sulu iki

fazlı ayırma yöntemi ile topraktaki uranyum elementinin ayrılmasında da kullanılmaktadır (Noyes, 1995).

Cilt için az derecede tahriş edici, göz için tahriş edici ve ağızdan veya solunarak alındığında zararlı bir moleküldür. Yüksek sıcaklıklarda alevlenebilir özelliktedir. Kuru ve serin yerde, güçlü oksitleyici reaktiflerden uzak bir şekilde depolanmalıdır (Sciencelab, 2013).

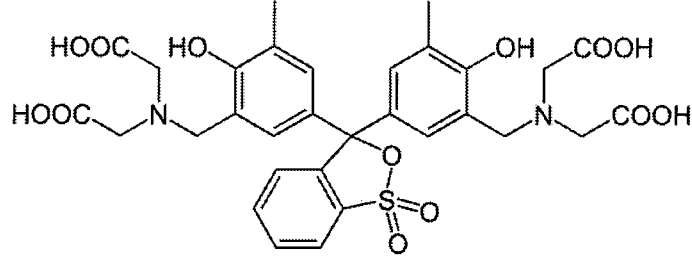


Şekil 1.11: Tiron'un molekül yapısı.

1.7 Ksilenol Oranj (XO)

Molekül kırmızı-kahverengi-mor renkleri arasında kristal şeklindedir. Molekül ağırlığı 672,66 g/mol ve erime noktası 210°C'dir. Molekülün diğer bir adı Kresol Fitalekson S'dir (RSC, 2011). Molekülün IUPAC adlandırması 2, 2', 2'', 2''' - {(1,1-Dioksido-3H-2,1-benzoksatiyol-3,3-diil) bis[(6-hidroksi-5-metil-3,1 fenilen) metilennitrilo]} tetra asetik asittir (Chemspider, 2015). Organik bir reaktif olan ksilenol oranj çoğunlukla tetrasodyum tuzu halinde kompleksometrik titrasyonlarda indikatör olarak kullanılmaktadır (Wikipedia, 2015). Asidik çözeltilerde sarı, bazik çözeltilerde kırmızı-mor renklerde bulunmaktadır. pH 2-3 aralığında bizmut, toryum ve cıva için, pH 5-6 aralığında kadmiyum, çinko, kurşun ve alüminyum gibi elementler için kompleksometrik titrasyon uygulamaları yaygındır (Felgner, 2014). Genellikle metallerin kompleksometrik titrasyonlarında çözeltinin ilk rengi kırmızı olup, titrasyon sonu noktasına gelindiğinde sarıya dönmektedir (Wikipedia, 2015). Ksilenol oranj molekülünün yapısı Şekil 1.12'deki gibidir.

Yalın molekülün yanı sıra polimer hali de elektrot materyali olarak dopamin gibi komşu hidroksil gruplarına sahip moleküllerin tayininde kullanılmaktadır (Chandra, Swamy, Gilbert ve Sherigara, 2011).



Şekil 1.12: Ksilenol oranj molekül yapısı.

1.8 Kimyasal Modifiye Elektrotlar

Kimyasal modifiye elektrotlar üzerine çalışmalar 30 yıl kadar önce Lane ve Hubbard (1973a; 1973b), Moses, Wier ve Murray (1975) ve Watkins, Behling, Kariv ve Miller (1975) tarafından başlatılmıştır.

Elektrokimyasal analiz sistemlerinde kullanılan temel parçalardan biri olan çalışma elektrotlarının kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri bu çalışmalardan elde edilen verilerin doğruluğu için önemlidir. Yalın elektrotların aktivasyonu çok iyi bir yüzey temizliği ve ön koşullandırma ile gerçekleştirilse de, kompleks yapıya sahip örnek çözeltilisine daldırıldığında, adsorpsiyona açık olmaları ve bunun sonucu olarak hafıza etkisi nedeniyle çoğu kez tekrarlanabilir yanıt verememektedirler (Dursun ve Nişli, 2014).

Bu durumda yalın elektrotların yüzeylerinin seçiciliği artırmak ve girişimci türlerin etkilerini gidermek amacıyla modifiye edilmeleri gerekmektedir. Kimyasal modifiye elektrotların keşfinden yakın zamana kadar farklı teknikler kullanılarak yalın elektrot yüzeyleri modifiye edilmekte ve bu yolla çalışma elektrodunun analite karşı etkinliği artırılarak, seçici, katalitik etkinlik gösteren ve önderiştirmeye elverişli oldukça duyarlı elektrotlar geliştirilebilmektedir. Günümüzde ise bu hedefler daha da genişletilmiştir. Bu amaçla kararlı kimyasal yapıya ve tekrarlanabilir yüzey morfolojisine sahip mikro/nano yapı oluşturmak, karmaşık yapılı örneklerin analizinde heterojen elektron aktarımını sağlamak, girişimci iyon veya moleküllere karşı direnç kazandırmak, çalışma potansiyel aralığını genişletmek, moleküler elektronikte kullanımını araştırmak, organik madde sentezlemek, elektrokromik özellikte malzeme geliştirmek, korozyonu önlemek, temel elektrokimyasal tepkime

mekanizmalarını aydınlatmak, enerji dönüşümünü ve depolanmasını sağlayacak yüzeyleri oluşturmak gibi konular üzerine daha çok yoğunlaşmıştır (Dursun ve Nişli, 2014).

Herhangi bir elektrodun yüzey etkinliği kimyasal modifikasyon ile kontrol edilebilmektedir. Bu işlem ile çalışma elektroduna elektrot yüzeyindeki elektron aktarım tepkimelerinin hızlarının artırılması, analitin yüzeyde önderiştirilmesi ve elektrot yüzeyinin yüklü taneciklerle olan etkileşimi değiştirilerek ilgili analite karşı seçici özellik kazandırılması ve bunun sonucu olarak girişimcilerin giderilebilmesi gibi niteliklerin kazandırılması sağlanabilmektedir (Dursun ve Nişli, 2014).

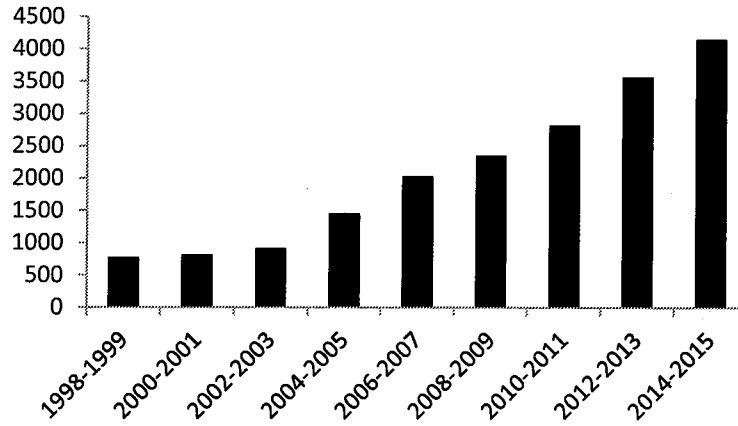
Bu hedeflere ulaşmak amacıyla farklı malzemedan yapılmış olan yalın elektrot yüzeyleri fiziksel, kimyasal, termal ve elektrokimyasal tekniklerle organik, inorganik ve bunların karışımlarını (kompozit) aynı anda içerecek veya çok katmanlı şekilde kaplanarak modifiye edilmiştir. Kimyasal modifiye elektrotlar (CME), iletken veya yarı iletken bir malzemedan yapılmış elektrot yüzeyinin, tek veya çok katmanlı atomik/moleküler, iyonik veya polimerik bir filmle kaplandığı ve bu sayede elektriksel, optik ve diğer özelliklerinin geliştirildiği ve heterojen elektron aktarım hızının arttırıldığı elektrotlardır. Ayrıca yalın elektrot yüzeyi uygun bir işlemle modifiye edildiğinde duyarlık ve seçicilikte iyileşme, indirgenme veya yükseltgenme tepkimelerinde aşırı potansiyelin düşürülmesi, analitin elektrot yüzeyinde önderiştirilmesi gibi katkılarının yanında iyon değiştirme özelliğinin kazandırıldığı bir modifikasyonla, elektroaktif olmayan maddelerin tayinine de olanak sağlamaktadır (Dursun ve Nişli, 2014).

Kimyasal modifiye elektrotların sınıflandırılması şu şekildedir:

- Tek Tabakalı Elektrotlar
 - Kovalent Bağ Kökenli Elektrotlar
 - Karbon Temelli Elektrotlar
 - Metal Oksit–Yarı İletken Elektrotlar
 - Adsorpsiyon Kökenli Elektrotlar
 - Langmuir–Blodgett Film Elektrotlar
 - Kendiliğinden Oluşan Tek Katmanlı (SAM) Elektrotlar
 - Tersinmez Adsorpsiyon Kökenli Elektrotlar

- UPD (Potansiyel Altında Biriktirme) Kökenli Elektrotlar
- Çok Tabakalı Elektrotlar
 - Polimer İnce Film Elektrotlar
 - Monomer Kökenli Elektrotlar
 - Elektrokimyasal Polimerleştirilmiş Elektrotlar
 - Kimyasal Polimerleştirilmiş Elektrotlar
 - Plazma ile Polimerleştirilmiş Elektrotlar
 - Işınla Polimerleştirilmiş Elektrotlar
 - Hazır Polimer Kökenli Elektrotlar
 - Daldırma, Damlatma veya Döndürme ile Hazırlanmış Elektrotlar
 - Elektrokimyasal Biriktirme ile Hazırlanmış Elektrotlar
 - Buhar Depolama ile Hazırlanmış Elektrotlar
- Kompozit ve Diğer Elektrotlar

Son 17 yıllık süreçte kimyasal modifiye elektrotlara ilişkin SCI kapsamındaki popüler 20 dergide basılı yayınların sayısı giderek artış göstermekte ve bu çalışmaların yıllara göre dağılımı Şekil 1.13’de görülmektedir.



Şekil 1.13: Kimyasal modifiye elektrotlarla ilgili yıllara göre yayın dağılımı (Scencedirect, 2015).

1.8.1 Kimyasal Modifiye Elektrotları Hazırlama Yöntemleri

Kimyasal modifiye elektrotlar analitle etkileşimlerine ve kullanım amaçlarına göre farklı yöntemlerle hazırlanabilirler. Bu yöntemlerden en yaygın kullanılanları aşağıdaki gibidir:

1. Damlatmalı adsorpsiyon ile modifikasyon
2. Daldırma adsorpsiyon ile modifikasyon
3. Kovalent bağlanma ile modifikasyon
4. Langmuir–Blodgett filmi oluşturma
5. İnce polimer film ile modifikasyon
6. İnce polimer film ve metal nano parçacık ile modifikasyon
7. İnce polimer film–karbon malzemeler (grafen, nanotüp vs.) ile modifikasyon
8. Az çözünen modifiye maddeler–karbon malzemeler (camımsı karbon tozu, grafit, nanotüp vs.) ile modifikasyon

Yukarıda bahsedilen yöntemlerden son üçü kompozit elektrotların hazırlanmalarına ilişkin yöntemlerdir (Dursun ve Nişli, 2014). Bu üçü “Kompozit Elektrotların Hazırlanması” başlığı altında açıklanacaktır.

1.8.1.1 Damlatmalı Adsorpsiyon ile Modifikasyon

Bu yöntemde genellikle karbon esaslı ya da metal elektrotlar kullanılır. Bu elektrotların yüzeyine saf organik veya organometalik bileşiklerin susuz ortamda hazırlanan çözeltilerinden 10-20 μL damlatılır. Çözücü açık havada, etüvde veya kızılötesi lamba altında uçurulduktan sonra film yapısında bir kaplama meydana gelir. Örnek olarak asitle muamele edilen karbon nanotüp daha sonra etanol, N,N-dimetilformamit gibi organik bir çözücü yardımıyla süspansiyon edilir. Hazırlanan bu süspansiyondan 10 ile 20 μL arasındaki hacim elektrot yüzeyine damlatılır, ardından etüvde 60°C’da yaklaşık bir saat kadar tutularak çözücüsü uçurulur (Dursun ve Nişli, 2014).

Fu, Zhou, Liu, Huang, Chen ve Kuang (2012), damlatmalı adsorpsiyona dayalı modifiye elektrot geliştirmişlerdir. Öncelikle camımsı karbon elektrot alümina ile ayna gibi bir yüzey elde edilene kadar parlatılmış ve etanol-su içerisinde

ultrasonik dalgalara maruz bırakılmıştır. Saf MWCNT 4 saat kadar 200°C'da bir fırında kavrulmuş ve ardından derişik nitrik asit içerisinde sürekli karıştırma sağlanarak 80°C'da 6 saat kadar tutularak saflaştırılmıştır. Daha sonra pH değeri nötral olana kadar bidistile su ile seyreltilip durulanmış ve çözeltilisinden ayrılıp vakumlu ortamda kurutulmuştur.

Kurutulmuş MWCNT (15 mg) 5 mL su içerisinde dağıtılmış ve 2 saat kadar ultrasonikasyona maruz bırakılmıştır. Bu çözeltilinin 10 µL'si camımsı karbon elektrot üzerine damlatılmış ve kuruması beklenilmiştir. Elde edilen bu elektrot MWCNT modifiye GCE'dir ve notasyonu da MWCNT/GCE şeklindedir.

Ardından 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (bmimPF₆) iyonik sıvısı ve 0,8 mol/L tiyofen varlığında 0,2 V ile 1,5 V aralığında 50 mV/s tarama hızında 40 tane döngüsel voltammogram alınarak MWCNT/GCE üzerine tiyofen polimer olarak kaplanmıştır. Bu sistem süperkapasitör olarak kullanılmıştır ve kapasitans değeri 110 F/g'dır. 1000 yükleme boşaltma sonucu kapasitörün başlangıç kapasitans değerine göre %90'ını barındırdığı görülmüştür.

1.8.1.2 Daldırmalı Adsorpsiyon ile Modifikasyon

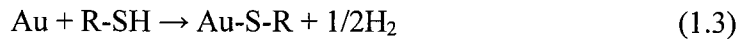
Bu yöntem yalın elektrodun modifiye edici maddenin çözeltilisine daldırılmasını ve yüzeye adsorpsiyonunu içerir. Modifiye edici madde olarak genelde aromatik yapıya sahip organik bileşikler kullanılır. Adsorpsiyonun boyutu, yüzey doygunluğu ve zamana karşı modifikasyonun gelişimi döngüsel voltammogramlar alınarak izlenir. Daldırmalı adsorpsiyon ile modifikasyonda elektrot yüzeyi ile modifiye edici maddenin elektron yoğunluğunun paylaşılmasının sonucu olarak analit veya analitlere karşı etkinlik artışı gözlenir (Dursun ve Nişli, 2014).

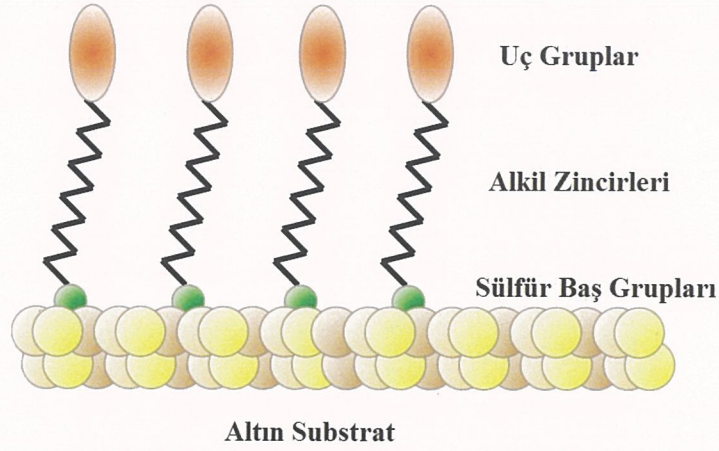
Elektrot yüzeyine bağlanma tutunma kaynaklı olsa da fiziksel adsorpsiyondan daha kuvvetli bir bağlanma söz konusudur. Bunun nedeni aromatik bileşiklerin yapısındaki π elektronlarının elektrot yüzeyi ve modifiye edici madde arasında paylaşılmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle bu bağlanmanın kuvveti, fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasında bir degerdedir (Dursun ve Nişli, 2014).

Kimyasal adsorpsiyonla modifikasyonda elektrot genellikle moleküler tek bir katmanla kaplanmaktadır. Son yıllarda bu yöntemle modifikasyonda Au, Ag, Ni ve Cu katı elektrotlar ve alkan silanlar ile metal oksit bazlı elektrotların (Al/Al₂O₃, SiO₂, PtO, TiO₂ ve ZrO₂) yüzeyleri bu yöntemle modifiye edilmektedir. Modifiye edici maddeler olarak aromatik ve alifatik tiyoller, sülfürler, disülfürler ve kaliksarenler gibi bileşikler kullanılmaktadır. Bu işlem sonucunda katı destek üzerinde oluşan tabaka kendiliğinden oluşan tek katman (Self Assembled Monolayer, SAM) olarak adlandırılmaktadır. SAM, metal destek yüzeyi ve seçilen organik modifiye edici molekülün baş grubu arasında güçlü kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) sonucu oluşan nanometre boyutunda ince film tabakasıdır (Dursun ve Nişli, 2014).

SAM yapıların elektrot yüzeyine tutunmaları, elektrodun kemisorpsiyona uğrayacak modifiye edici maddenin seyreltik çözeltisine daldırılmasını içerir ve bu işlem modifiye edici madde ile elektrot malzemesine bağlı olarak 10 dakika ile 24 saat arasında gerçekleşir. Destek yüzeyin kristal yapısı, pürüzsüzlüğü ve temizliği, kullanılan çözücü, kemisorplanacak maddenin yapısı ve derişimi SAM oluşumunu etkileyen faktörlerdir. Modifiye katmanda bulunan moleküller istenilen uzunlukta oluşturulabilir. Ayrıca SAM'daki baş grupların doğru tasarımı ile hidrofilik veya hidrofobik nitelikte yüzeyler elde edilebilir ve bu yüzeyler doygun kalomel elektroda karşı +0,8 V ile -1,4 V arasında çalışma aralığına sahiptirler (Dursun ve Nişli, 2014).

SAM'a örnek olarak altın ve tiyol grupları arasındaki etkileşim verilebilir (1.3, Şekil 1.14). Bu tepkime hızlı olup sonunda dayanıklı bir bağ (44 kcal/mol) oluşur. Bu modifikasyonda genellikle aromatik veya alkan tiyol molekülleri kullanılır ve bu tiyoller birçok işlevsel uç grup içerebilir (Dursun ve Nişli, 2014).





Şekil 1.14: Altın-tiyol sam yüzeyi (Echem, 2015).

İdeal SAM katmanları çok iyi şekilde sıralanmış ve sıkı bir şekilde paketlenmiş alkan zincirlerinin, düz ve pürüzsüz olan destek yüzeye tutunmasıyla oluşur ve bu tek katmanlar yüzey ile 30° açı yapacak şekilde dururlar (Dursun ve Nişli, 2014).

SAM yüzey ile oluşturulan elektrotlar bazı biyomoleküllere (enzim, DNA ve antikor) karşı seçicidir. Bu elektrotlar biyolojik moleküllerin (özellikle de solunum zincirinde görev alan sitokrom-C ve azurin gibi proteinlerin) elektron iletim hızlarını artırmak ve elektrot tepkime mekanizmasını aydınlatmak gibi çalışmaların yanı sıra korozyonu önleyici yüzey oluşturma ve mikroelektronik sistemlerin yapılması gibi amaçlara da hizmet etmektedir (Dursun ve Nişli, 2014).

Yang, Hu, Chen, Zhao ve Zhao, G. (2007), nano boyutlardaki kolloidal altını camımsı karbon elektrot üzerine SAM olarak kaplamışlardır ve bu elektrodu askorbik asit varlığında epinefrin tayininde kullanmışlardır. Çalışmada öncelikle camımsı karbon elektrot $0,05 \mu\text{m}$ 'lik alümina ile parlatılmış ve sonra etanol-su içerisinde ultrasonikasyona maruz bırakılmıştır. Ardından $0,5 \text{ mol/L}$ pH 7,0 fosfat tamponu içerisinde $0,0 \text{ V}$ ile $1,0 \text{ V}$ arasında sabit zemin elde edilinceye kadar döngüsel voltammogramlar alınmıştır. Elektrot durulandıktan sonra $0,1 \text{ mol/L}$ pH 7,0 fosfat tamponu ve $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ sisteamin içeren çözeltiye daldırılmış ve $-1,5 \text{ V}$ ile $+2,4 \text{ V}$ arasında $0,1 \text{ V/s}$ tarama hızında beş tane döngüsel voltammogram alınmıştır. Ondan sonra elektrot kolloidal altın çözeltisine alınmış ve 4°C 'da 6 saat kadar bekletilerek altın nano parçacık sisteamin modifiye camımsı karbon elektrodu (nano-Au/CA/GCE) elde edilmiştir. Elde edilen bu elektrodun epinefrinin

yükseltgenmesinde çok iyi elektrokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiş ve epinefrin varlığında $1,0 \times 10^{-7}$ ile $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L derişimler arasında doğrusallık elde edilmiştir. Yöntemin belirtme alt sınırı $4,0 \times 10^{-8}$ mol/L olarak bulunmuştur.

Lan, Liu, Zeng, Liu ve Wei (2009), camımsı karbon elektrot üzerine tek katmanlı karbon nanotüpleri düşük dirençli tek katman halinde ve altın elektrot üzerine dodekantiyol kaplayarak kimyasal ve biyosensör olarak kullanmışlardır. Öncelikle camımsı karbon elektrot ve altın elektrot sırasıyla 1,0, 0,3 ve 0,05 μm alümina ile parlatılmış, ardından etanol saf su içerisinde 10 dk ultrasonik banyoda tutulmuştur.

Camımsı karbon elektrot, 5 mM dodesilamin ve destek elektrolit olarak 0,1 M LiClO_4 bulunan çözeltiye alınarak ve 0,0 V ile 1,6 V. arasında döngüsel tarama yapılmıştır. Ardından elektrot etanol ile durularak 1/15 M pH 7 fosfat tamponu içerisinde 15 dk süreyle ultrasonik banyoda tutulmuştur. Elektrot bidestile su ile durularak azot atmosferi altında kurutulmuş ve elde edilen dodesilamin modifiye camımsı karbon elektrodu (DM/GCE) 1mg/mL SWCNT (tek duvarlı karbon nanotüp, bidestile su içerisinde) içeren süspansiyona alınarak 60 dk süre ile kontrollü adsorpsiyona bırakılmıştır. Elde edilen SWCNTs/DM/GCE elektrodu bidestile su ile durularak bağlanmamış karbon nanotüpler uzaklaştırılmıştır. Ardından elektrot 0,1 mg/mL ssDNA (50 mM NaCl içerisinde) çözeltisine daldırılarak 30 dk bekletilmiş ve bidestile su ile durularak azot atmosferinde kurutulmuştur.

Parlatılan Au elektrot ise etanol içerisinde çözünmüş 40 mM $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ içerisine daldırılmış ve 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Elde edilen $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ tek tabaka - modifiye Au (DT/Au) elektrodu etanolla durulanmış ve azot atmosferinde kurularak hazır hale getirilmiştir.

Elde edilen elektrotlar askorbik asit varlığında dopamin tayininde kullanılmış ve altın elektrotta iyi bir sonuç elde edilemezken, SWCNTs/DM/GCE elektrodu ile dopamin için 0,05 μM belirtme alt sınırı elde edilmiştir. Yöntemin 0,2 mM askorbik asit varlığında 0,05 μM ile 30 μM derişimleri arasında doğrusal olduğu belirtilmiştir.

Jeevagan ve John (2012), camımsı karbon elektrot üzerine 1,8,15,22-tetraamino fitalosiyanonik(II) SAM yüzeyini kaplayarak guanin için elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir. Öncelikle camımsı karbon elektrot 0,05

μm 'lik alümina ile parlatılmış ve sonra saf su içerisinde 10 dakika ultrasonikasyona maruz bırakılmıştır. Elektrodun temizliği 0,1 M KCl ve 1mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ içerisinde kontrol edilmiştir. SAM modifiye elektrodun üretimi için camımsı karbon elektrot 1 mM $4\alpha\text{-Ni}^{\text{II}}$ TAPc içeren dimetil formamit içerisinde daldırılarak 3 saat kadar bekletilmiş ve ardından elektrot çıkarılarak DMF ile iyice yıkanmıştır. Camımsı karbon yüzeyinden fiziksel olarak adsorplanmış molekülleri uzaklaştırmak için elektrot 30 dakika kadar DMF içerisinde daldırılmış, süre bitiminde 2 dakika ultrasonik banyoya alınmıştır ve son olarak da saf su ile yıkanarak hazır hale gelmiştir. Guanin tayininde kullanılan elektrot ile 10-100 μM konsantrasyonlar arasında doğruluk elde edilmiş ve belirtme alt sınırı 3×10^{-8} M olarak bulunmuştur.

1.8.1.3 Kovalent Bağlanma ile Modifikasyon

Farklı ön işlemlerle yalın elektrot yüzeyinde oluşturulan fonksiyonel uçlara modifiye edici maddenin kovalent bağla tutturulması ile oluşturulan elektrotlardır. İlk kez Murray ve ekibi bu tekniği 1978 yılında geliştirmiştir. Bu teknikte elektrot yüzeyindeki hidroksil grupları organosilan gruplarıyla etkileştirilmiş daha sonra bu teknik SnO_2 , RuO_2 , TiO_2 , Pt ve Au gibi elektrotlara uygulanmış ve yüzeydeki hidroksil grupları üzerinden eter veya ester bağı yapabilen organik bileşiklerle modifikasyon gerçekleştirilmiştir. Tablo 1.6'da kovalent bağlanma ile modifikasyon örnekleri görülmektedir.

Tablo 1.6: Kovalent bağlanma ile modifikasyon örnekleri.

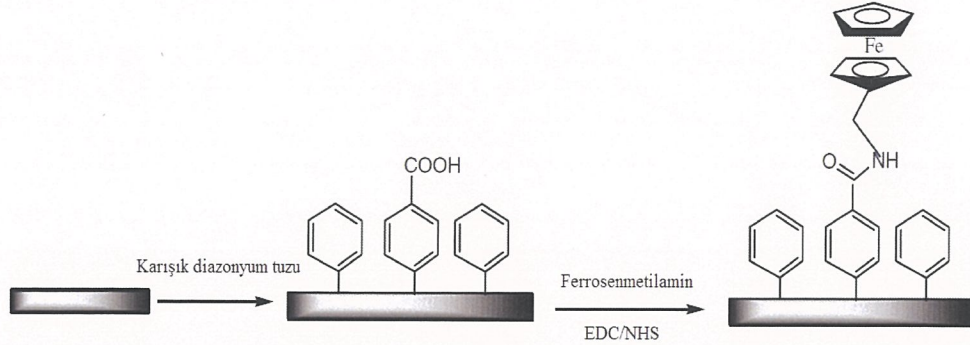
Yüzey Türü	Destek Materyali	Modifiye Edici Madde
Metal	Au	R-SH, R-S-R, R-SS-R, R-CN, R-NH ₂ , R-Te, R-Se
	Ag	R-SH, R-COOH
	Pt	R-SH, R-NC
	Hg, Cu, Pd	R-SH
Yarı iletken	GaAs(III-V)	R-SH
	InP	R-SH
	Cd-Se(II-VI)	R-SH
	Zn-Se(II-VI)	R-SH
Oksit Yapılar	Al ₂ O ₃	R-COOH
	TiO ₂	R-COOH, R-PO ₃ H
	ITO	R-SH, R-COOH
	SiO ₂	R-Si(X) ₃ X:Halojen

Karbon esaslı elektrotların yüzeyleri fonksiyonel grupları oluşturmaya elverişlidir, bu nedenle bu destek materyalleri hidroksilin yanı sıra amino (NH₂), arildiazonyum (Ph-N₂⁺) ve aril asetat (C₆H₅-CH₃COO⁻) gibi kovalent bağ oluşturabilen modifiye edici maddelerle de modifiye edilmiştir. Bu amaçla karbon esaslı elektrodun yüzeyinde asitle muamele sonucu oluşturulan karboksilik asit grupları önce tiyonil klorür ile aktif hale getirilir ve sonra amin ile tepkimeye sokularak yüzeyde kovalent bağlı yapılar oluşturulur.

Liu, Liu, J., Böcking, Eggers ve Gooding (2005), karbon ve altın elektrotları aril diazonyum tuzları ile modifiye ederek heterojen elektron transfer sabitlerini karşılaştırmışlardır.

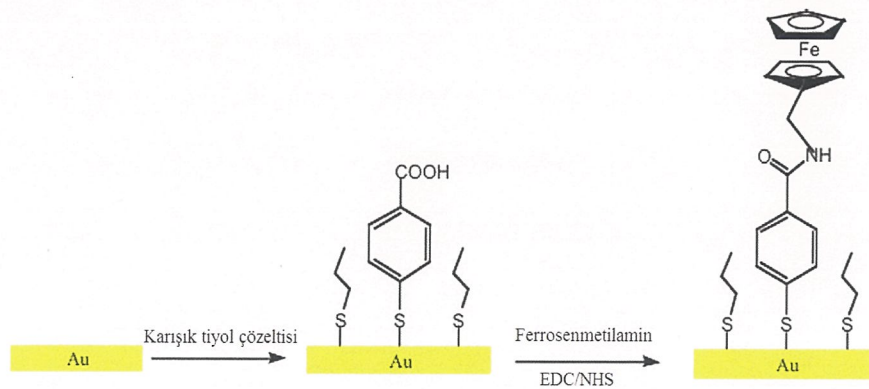
Öncelikle camımsı karbon elektrot sırasıyla 1,0, 0,3 ve 0,05 µm alümina ile parlatılmış, ardından ultrasonik banyoda saf su içerisinde 5 dk bekletilmiş ve argon atmosferinde kurutulmuştur. Elektrodun modifikasyonu 1 mM aril diazonyum tuzu ve 0,1 M sodyum tetrabütil tetrafloroborat (NaBu₄BF₄) bulunan asetonitril içerisinde +1,0 V ile -1,0 V arasında 100 mV/s tarama hızı ile 2 tane döngüsel voltammogram alınarak yapılmıştır. Modifikasyondan önce diazonyum tuzu çözeltisinden 15 dk

argon gazı geçirilmiştir. Elektrotlar önce bol miktarda asetonitrille daha sonra su ile durulanmıştır. Camımsı karbon elektrot modifikasyonun şematik gösterimi Şekil 1.15’de görülmektedir.



Şekil 1.15: Camımsı karbon elektrodun modifikasyonu.

Poli kristal altın elektrot hazırlanmasında da öncelikle altın elektrot sırasıyla 1,0, 0,3 ve 0,05 μm alümina ile parlatılmış, saf su ile durulanmış ve ardından ultrasonik banyoda etanol–saf su karışımı içerisinde 5 dk bekletilmiştir. Elektrokimyasal temizlik için ise 0,05 M H_2SO_4 içerisinde -0,3 ile 1,5 V arasında sabit bir zemin elde edilinceye kadar döngüsel voltammogramlar alınmıştır. Modifikasyondan önce temizlenmiş olan elektrot, önce saf su ile durulanmış sonra argon atmosferinde kurutulmuştur. Altın elektrodun modifikasyonu da camımsı karbon elektrotta olduğu gibi yapılmıştır. Öncelikle altın elektrot 1 mM karışık tiyol (merkaptobenzoik asit ve propantiyol) bulunan etanol içerisinde gece boyunca tutulmuş, sonra bol miktarda etanol ardından saf su ile durulanarak argon atmosferinde kurutulmuştur. Altın elektrot modifikasyonun şematik gösterimi Şekil 1.16’da görülmektedir.

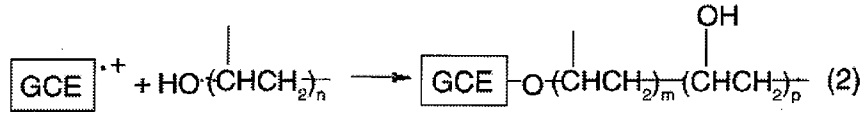


Şekil 1.16: Altın elektrodun modifikasyonu.

Terminal karboksilik asit gruplarına sahip tek katmanlı elektrotlara kovalent olarak ferrosenmetilamin bağlanması Liu, Gooding ve Paddon-Row (2005) tarafından geliştirilen yöntemle gerçekleştirilmiştir. Modifiye yüzeyler 10 mM N-hidroksisüksinimit (NHS) ve 40 mM 1-etil-3-(3-dimetil aminopropil) karbodiimit hidroklorür (EDC)'ün sulu çözeltisinde 1 saat bekletilmiş, aktivasyondan sonra elektrotlar su ile durulanmış ve 5 mM ferrosenmetilamin bulunan pH 7,3 HEPES tamponunda 24 saat daha bekletilmiştir.

Sonuç olarak karışık tek katmanlara bağlı modifiye ferrosen için heterojen elektron transfer sabiti camımsı karbon elektrotla kıyaslandığında altın elektrotta daha fazla bulunmuştur. Ek olarak GCE üzerindeki tek katmanlarda bulunan diazonyum tuzları, altın elektrottakilerle kıyaslandığında çözeltideki redoks çiftlerinden elektron transferine karşı daha büyük engel oluşturmaktadırlar. Bu sonuçlardan da modifiye edilmiş altın elektrodun modifiye edilmiş camımsı karbon elektroda göre daha yüksek bir heterojen elektron transfer sabitine sahip olduğu görülmüştür.

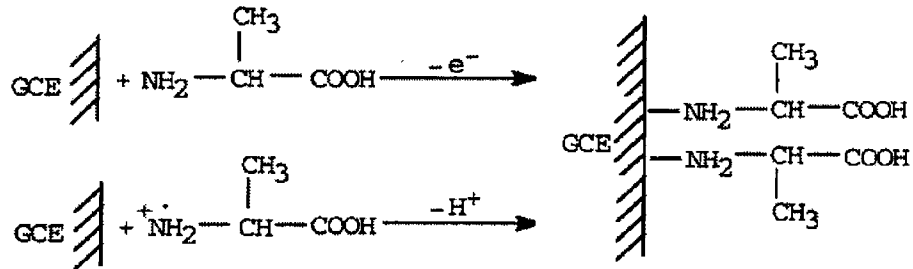
Li ve Lin (2006), camımsı karbon elektrot üzerine polivinil alkol kaplayarak askorbik asit, dopamin ve ürik asitin eş zamanlı tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Öncelikle yalın camımsı karbon elektrot 6, 1 ve 0,05 µm alümina ile parlatılmış ve didestile su ile durulanmıştır. Ardından etanol-su karışımında 5 dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Temizlikten sonra pH 7.0 fosfat tamponu içerisinde doygun kalomel elektroda karşı -0,2 V ile 0,2 V arasında 20 mV/s tarama hızı ile 15 dk süre ile döngüsel voltammogramlar alınmıştır. Ardından elektrot yüzeyi %0,5 polivinil alkol, 0,01 mol/L LiClO₄ içeren fosfat tamponlu (pH 7,0) ortamda 0 V ile 1 V arasında 20 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak polivinil alkol kaplanmıştır. Bu işlemde sonra elektrot sırasıyla etanol ve distile su ile durulanarak fiziksel olarak adsorbe olmuş materyalleri uzaklaştırmak için 5 dk süre ile ultrasonik banyoda tutulmuştur. PVA/GCE kullanım sonrası 4°C'da 0,1 mol/L pH 7,0 fosfat tamponunda saklanmıştır. Modifikasyona ilişkin şema Şekil 1.17'deki gibidir.



Şekil 1.17: Polivinil alkolün GCE üzerine kovalent olarak bağlanması.

Yöntem gerçek örneklerle uygulanmış, tekrarlanabilir ve iyi geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Zhang, Sun ve Lin (2001), camımsı karbon elektrot üzerine α -alanin modifiye ederek askorbik asit ve dopaminin anodik piklerini incelemiştir. GCE literatürde belirtildiği gibi parlatılmış, durulanmış ve kurutulmuştur. Ardından elektrot 0,1 mol/L n-Bu₄BF₄ ve 1,0x10⁻³ mol/L α -alanin içeren ortama alınarak 0,50 V ile 1,35 V arasında 20 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınmıştır. Elektrot etanol ve su ile durulandıktan sonra 0,1 mol/L pH 4,0 fosfat tamponunda 15 dk süre ile ultrasonik banyoda tutulmuştur. Bu işlemle elektrot yüzeyine fizisorplanmış ve reaksiyona girmemiş maddeler elektrot yüzeyinden uzaklaştırılmıştır. ALA/GCE kullanımdan sonra 4°C'da 0,1 mol/L pH 4,0 fosfat tamponlu ortamda saklanmıştır. GCE üzerine α -alanin modifikasyonu Şekil 1.18'deki gibidir.



Şekil 1.18: GCE üzerine α -alanin modifikasyonu.

Geliştirilen bu elektrot ile AA ve DA'nın yükseltgenme pikleri birbirinden ayrılmış, dolayısıyla bu maddelerin ayrı ayrı tayinleri mümkün olmuştur. Optimum koşullarda AA için doğrusal aralık 5,0x10⁻⁴ mol/L DA varlığında 2,0x10⁻⁵ - 5,0x10⁻³ mol/L, belirtme alt sınırı 1,2x10⁻⁵ mol/L olarak bulunmuştur. Geniş aralıkta artan konsantrasyonlarda DA ilavelerinde yükseltgenme piki çok küçük miktarda

değiştirdiğinden dolayı geliştirilen yöntemin DA tayini için elverişsiz olduğu belirtilmiştir.

Ayrıca geliştirilen elektrot ile vitamin C tabletlerinde artan DA konsantrasyonlarında AA için geri kazanım deneyleri yapılmış ve %99,3 ile %93,7 aralığında değerler elde edilmiştir.

1.8.1.4 Langmuir-Blodgett Filmi Oluşturma

Organik bir maddenin katı bir elektrot yüzeyine moleküler kalınlıkta bir katman veya düzgün ve homojen olacak şekilde çok katmanlı şekilde kaplanması ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturulmaktadır. Bu teknik 20.yy başlarında Langmuir'un sulu ortamdaki organik maddenin katı destek yüzeyine tek katman oluşturacak şekilde aktarılmasını içeren özgün çalışmasına dayanmaktadır. Bunu izleyen yıllarda ise Blodgett katı destek yüzeyde çok katmanlı filmleri oluşturmuş ve konuyu genişletmiştir.

Sıvı fazdan katı yüzeye aktarılan tek katmanlı organik filmin yapısı moleküler düzeyde kontrol edilebilmektedir ve bu tür filmler nitelikli elektrokimyasal ve fotokimyasal özellikler göstermektedir.

Lina, Li, Cao ve Ye (2013), epinefrin ve ürik asitin voltammetrik tayinleri için Au nanoparçacık/polianilin Langmuir-Blodgett film modifiye camımsı karbon elektrot geliştirmişlerdir.

Öncelikle GCE 0,5 μm Al_2O_3 ile parlatılmış ve ardından ultrasonik banyoda 1 dk bekletilmiştir. Bu işlemten sonra elektrot 0,2 mol/L pH 5,8 fosfat çözeltisine alınarak +1,75 V'da karıştırma sağlanarak 300 sn bekletilmiştir. Son olarak aynı çözeltide 0,3 V ile 1,3 V arasında 100 mV/s tarama hızı ile zemin sabitlenene kadar döngüsel voltammogramlar alınmıştır.

GNPs/PAN-LB filmini hazırlamak için 1200 μL polianilin çözeltisi Langmuir çukuru içerisinden 5 ile 9 mL kadar altın nanoparçacık bulunan alt katman üzerine (pH 2) dağıtılmıştır. En az 2 saat süre geçtikten sonra, altın nanoparçacıklar ile polianilin katmanı arasında denge kurulduğunda, basınç-alan (π -A) izoterminde 10 mm/dk'lık bariyer hızı kaydedilmiştir. Filmler aşırı yükseltgenmiş GCE üzerine veya

silikona dikey çekme yöntemi kullanılarak 35 mN/m'lik sürekli bir basınç altında transfer edilmiş ve böylece GNPs/PAn-LB/GCE elektrodu elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde bulunan diğer elektrotlarla karşılaştırıldığında GNPs/PAn-LB/GCE'nin en iyi sonuç veren elektrotlardan biri olduğu gözlemlenmiştir.

1.8.1.5 İnce Polimer Film ile Modifikasyon

Polimer film elektrotlar kimyasal modifiye elektrotlar içerisinde ilginin sürekli olarak arttığı bir grubu oluşturmaktadır. Alan G. MacDiarmid, Alan Heeger ve Hideki Shirakawa iletken polimerleri geliştirerek 2000 yılında Nobel Kimya Ödülünü almışlardır.

Polimer filmi oluşturmada kullanılan polimerler redoks, iyon değiştirici, iletken ve iletken olmayan polimerler olmak üzere 4 çeşittir. Bunlardan ilk üçü elektron aktarımına aracılık ederken, sonuncusu ise yüzey pasifleştirme veya seçimli fiziksel bir engel oluşturmada kullanılmaktadır. Polimerler yüksek molekül ağırlıklarına sahip olduklarından dolayı fiziksel adsorpsiyon ile elektrot yüzeyine kolayca bağlanabilmektedirler.

Polimerik filmlerin elektrot yüzeyine bağlanmaları iki yolla gerçekleştirilir. İlk yöntem uygun bir çözücüde çözülmüş olan polimerin elektrot yüzeyine damlatılıp döndürülerek modifiye edilmesini içerir. İkinci yöntem ise elektrodun monomer çözeltisine daldırılmasını ve ardından yüzeye tutunan monomerin elektrokimyasal olarak veya foto yükseltgenme/çapraz bağlama yapan bir reaktif yardımıyla yüzeyde polimerleştirilmesini içerir. Elde edilen elektrotların yüzeyleri hidrofobik şartlar altında uzun süre kararlı kalabilir.

Polimer filmlerden en fazla kullanılanlar polipirol, politiyofen, polianilin ve bunların türevleridir. Bu filmlere kimyasal tepkime ile fonksiyonel gruplar bağlanabilir. Örnek olarak polipirol polimer film elektrodu ferrosenkarbonil klorür çözeltisine daldırılınca polipirolde bulunan azota ferrosenkarbonil grubu kolayca bağlanır. Polimer film elektrotların analite karşı seçiciliğini artırmak üzere kovalent bağ ile elektrot yüzeyine bağlanabilen fonksiyonel gruplara örnekler Tablo 1.7'de verilmiştir.

Tablo 1.7: İletken polimerler ile kovalent bağ yapabilen fonksiyonel gruplar.

İletken Polimer	Fonksiyonel Gruplar
Polipirol	Ferrosen, Polieter, Antrakınon, Oligonükleotit, Glukoz oksidaz ve Metal bipiridin kompleksleri
Politiyofen	Polieter, Taç eterler ve Metal porfirin
Polianilin	Ferrosen

Redoks polimerleri kovalent bağlı yükseltgenmiş veya indirgenmiş aktif gruplar içermektedir. Destek materyal ile polimer arasındaki elektron alışverişi polimer-destek arayüzeyinde, çözelti içerisindeki redoks çiftleriyle polimer arasındaki elektron alışverişi çözelti-polimer arayüzeyinde gerçekleşir. Bu tür polimerler elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılmasında, elektrokimyasal sensör geliştirmede ve sinir ağları gibi biyolojik sistemlerin araştırılmasında kullanılmaktadır.

Bu polimerler elektrot yüzeyine biriktirilmeden önce kondenzasyon (birleşme) polimerizasyonu veya redoks aktif bir monomerden hareketle katılma polimerizasyonu ile hazırlanır ve polimer çözeltisi 10-20 µL olacak şekilde elektrot yüzeyine damlatılır. Kaplama işlemi elektrot belirli bir devirde döndürülerek veya elektrot yüzeyindeki aktif uçlar ile fonksiyonel grupların etkileşimi sonucu kovalent olarak da bağlanabilir ve bu yolla oluşturulan polimerik filmler oldukça kararlıdır. Redoks polimerlerin kaplanmasında en önemli dezavantaj redoks uçlarının yüzeydeki yönelmelerinin ve sayısının ayarlanmasında tekrarlanabilirlik problemlerinin yaşanmasıdır.

İyon değiştirici polimerler redoks polimerlerinde ortaya çıkan sorunları gidermek amacıyla geliştirilmiştir. Bu polimerlerde bulunan iyon değiştirici nitelikteki gruplar analitle etkileşerek analize olanak tanırırlar. Elektroaktif moleküllerin polimerde bulunan iyon değiştirici uçlara difüze olması çok sayıda kolaylık sağlamakta ve iyon değiştirme sürecinde polimer filmindeki redoks uçlarının sayısı kontrol edilebilmektedir.

İyon değiştirici özelliğe sahip polimer film destek materyal üzerine damlatma, daldırma veya döndürerek kaplama yöntemlerinden biri kullanılarak

gerçekleştirilir ve sonra istenilen redoks özelliklerine sahip bir iyon, polimer içerisine iyon değiştirme yoluyla bağlanır.

Bu elektrotların hazırlanma kolaylığı ve elektroaktif iyonların çeşitliliği gibi özelliklerinden dolayı elektron iletim mekanizmasına yönelik bazı temel elektrokimyasal çalışmalarda, iyonik türlerin tayini için elektrot yüzeyinde önderiştirmede ve elektron aktarımında medyatör olarak kullanılmaktadır.

Elektriksel iletken polimerler konjüge çoklu bağlar içeren ve dolayısıyla elektron aktarımının kolaylaştırıldığı polimerlerdir. Elektron aktarımı elektronların üst üste gelmiş ve yerleşmediği enerji düzeyleri boyunca gerçekleşmektedir. Bu polimerlerin çoğu yarı iletken özelliği göstermekte ve metalik malzemelerle modifiye edilerek iletkenlikleri ve katalitik özellikleri artırılabilir. Bu malzemelere örnek olarak nanoboyutta metal/metal oksitler verilebilir. Katalitik özelliğin artmasıyla pek çok organik ve inorganik madde daha düşük potansiyellerde ve daha duyar tayin edilebilmektedir.

Elektriksel olarak iletken polimerleri elektrot yüzeyinde oluşturmak için kullanılan en uygun yöntem elektrokimyasal olarak polimerizasyon tekniğidir. Bu amaçla elektrot yüzeyine kaplanacak polimerin monomeri uygun bir elektrolit ortamında elektrokimyasal olarak polimerleştirilir. Bu işlem için döngüsel voltammetri kullanılır. Alınan döngüsel voltammogramlarda ardışık taramalarla pik akımlarının artması veya azalması elektropolimerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Elektropolimerizasyonun avantajları arasında monomeren hareketle çok yönlü ve uygun özelliklerde bir polimer film hazırlanabilmesi, kalınlığının kontrol edilebilmesi, homojen olması ve kimyasal veya elektrokimyasal tepkimelerle istenilen formlara getirilebilmesi sayılabilir. Bu polimerler sensör ve biyosensör geliştirme amaçlı çalışmalarda inorganik, organik, biyolojik ve farmasötik öneme sahip maddelerin seçici ve duyar tayinlerinde tercih edilmektedir.

İletken olmayan polimerler girişimin çok olduğu durumlarda yarı geçirgen filmlerin, seçiciliği yüksek yüzeylerin hazırlanmasında, yüzey pasifleştirmede ve korozyonu önlemede kullanılmaktadır. Bu polimerler damlatmalı, daldırma ve döndürerek kaplama ile oluşturulabilir. Ancak bu tür polimer filmlerin en önemli uygulaması seçiciliği yüksek modifiye elektrotların moleküler baskılama tekniği (MIP) ile üretilmesidir. Bu teknik kalıp (analit) molekülünün fonksiyonel grupları

çekim kuvvetleri veya kovalent olarak katı destek malzemesiyle etkileşime tabi tutulur, sonra bu destek malzemeden kalıp molekül uzaklaştırılır. Böylece destek materyalde analite özgü boşluklar oluşur. Böylece karmaşık matriksli örneklerde bulunan iyon, organik molekül ve biyomoleküllerin yüksek seçicilikte ve duyar tayini yapılabilmektedir.

Moleküler baskılı polimerler radikal polimerizasyon veya polikondenzasyon teknikleri ile monomerden yola çıkılarak sentezlenebilirler. Moleküler baskılı polimerler genel olarak üç basamakta hazırlanırlar:

1. Kalıp molekül ile fonksiyonel monomer arasında bağlanma gerçekleştirilir.
2. Elde edilen kalıp molekül–fonksiyonel monomer kompleksi çapraz bağlayıcı özellikte kimyasallar kullanılarak polimerleştirilir.
3. Kalıp molekül uygun bir çözücü ile polimerden uzaklaştırılır.

Moleküler baskılı polimerler kalıp molekül ya da iyon ile fonksiyonel monomer arasındaki etkileşime bağlı olarak ise iki farklı şekilde hazırlanırlar. İlkinde kalıp molekül ile fonksiyonel monomer arasında kovalent bağlanma ile polimerleşme süreci başlar ve süreç boyunca kalıp molekül–fonksiyonel monomer yapısı kararlılığını korur. İkinci yöntemde ise kalıp molekül ve fonksiyonel monomerler arasında kovalent bağlanma yerine van der waals etkileşimleri, hidrofobik etkileşimler, hidrojen bağları veya kulomb etkileşimlerinin olduğu süreçleri içermektedir.

Ayrıca moleküler baskılı polimerlerin hazırlanmasında yığın polimerizasyonu, çöktürmeye dayalı polimerizasyon, süspansiyon polimerizasyonu, dağılma polimerizasyonu ve elektropolimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır (Dursun ve Nişli, 2014).

Yığın polimerizasyonunda monomer ve polimerizasyonu başlatıcı madde kullanılır. Yüksek verimle polimer elde edilir. Etilen, stiren, metil metakrilat gibi maddeleri polimerleştirmede yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Çok az derecede ürün kirlenmesi söz konusudur. Bu polimerizasyon tekniğinde eğer polimerizasyon sonlanma hızı artarsa Trommsdorf etkisinden dolayı reaksiyonu kontrol altına almak

zorlaşmaktadır. Dönüşüm artarken polimerizasyon hızı da artacağından moleküler ağırlık dağılımı çeşitlenecektir. Ek olarak viskozite de artacağından oluşan sıcaklığın uzaklaştırılması ve proses güçleşecektir (Frank, 2001).

Çökelme polimerizasyonunda yüksek sıcaklıkta sıvı fazda bulunan monomerlerin reaksiyonuyla oluşan polimerleşmiş parçacıkların çökmesiyle oluşan polimerlerdir. Polimerizasyonda başlatıcı olarak serbest radikaller kullanılır. (Shih, 1991). Monomer zincirlerinin molekül ağırlıkları arttıkça çökelme özelliği artar. Yüksek sıcaklıklarda proses kontrolü yapılabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan monomerlere vinil klorür, vinil florür, viniliden florür, akrilonitril ve tetrafloroetilen örnek olarak verilebilir (Hammond, 2006).

Süspansiyon polimerizasyonunda bir monomer, inorganik düzenleyici, yağda çözünebilen başlatıcı ve su kullanılır. Reaksiyon kinetiği yığın polimerizasyonundaki gibidir. Su veya polimer içerisindeki monomerin çözünürlüğü çok düşük olmalıdır. Bu teknik stiren, metil metakrilat, vinil klorür ve vinil asetat için yaygın olarak kullanılmaktadır. Süspansiyon karışım olmasından dolayı düşük viskoziteye sahip olma, suyun yüksek ısı kapasitesine sahip olmasından dolayı ısı uzaklaştırmanın kolay olması ve elde edilen polimerizasyon ürünlerinin ince şekilde ayrılmış, kararlı lateksler ve dispersif halde bulunmaları sayesinde bunların doğrudan kaplamalarda, boyalarda ve yapıştırıcılarda kullanılması bu tekniğin avantajları arasındadır. Cam geçiş sıcaklığı polimerizasyon sıcaklığından düşük olan polimerler için çökelme meydana gelmesi ve elde edilen ürünün kontamine olması bu tekniğin dezavantajlarından (Frank, 2001).

Dağılma polimerizasyonu polimerik düzenleyici varlığında uygulanan heterojen polimerleşme prosesidir ve çökelme polimerizasyonunun bir türüdür. Reaksiyon ortamı için seçilen solvent, monomer ve polimerleşmeyi başlatan maddeyi iyi çözmeli fakat oluşan polimeri çözmemelidir (Rudin ve Choi, 2013). Polimerleşmenin başlangıcında, polimerler çökebilecekleri kritik molekül ağırlıklarına ulaşana kadar çözelti halinde bulunurlar. İlk oluşan polimer partikülleri kararsızdırlar ve diğer partiküllerle bir araya gelip kararlı partikül formu oluşturduklarında çökerler (Kawaguchi ve Ito, 2005). Polimer partikülleri büyüdükçe, düzenleyici (veya dağıtıcı) moleküller kovalent olarak yüzeye bağlanırlar. Bu düzenleyici moleküller genellikle doku veya blok kopolimerleri

şeklindedir ve önceden oluşturulabilir veya reaksiyon süresince oluşabilirler (Rudin ve Choi, 2013). Genellikle düzenleyici kopolimerin bir tarafı solvante karşı ilgilidir ancak diğer tarafı oluşan polimer partiküllerine karşı ilgilidir. Bu moleküller partiküllerin etrafında “ince (tüy gibi) tabaka” oluşturup partiküllerin pıhtılaşmasını önleyerek dağılma polimerizasyonunda çok önemli bir rol üstlenmektedirler. Bu reaksiyon sistemindeki partiküllerin koloidal kararlılığını ve boyutunu kontrol altında tutar. Partikül ayrımı için itici güç düzenleyici tabakaların dış taraflarında karşı karşıya gelen kısımları arasındaki sterik engeldir. Bu teknikle hemen hemen tekil dağılımlı 0,1–15 µm boyutlarında polimer partikülleri üretilebilir. Bu durum klasik emülsiyon polimerizasyonu (0,006–0,7 µm) ile süspansiyon polimerizasyonu (50–1000 µm) arasındaki boşluğu doldurması bakımından önemlidir (Kawaguchi ve Ito, 2005).

Elektropolimerizasyonda polimer doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulur ve polimer film elektrot eldesinde oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Elektropolimerizasyonda polimer film kalınlığının ve iletkenliğinin kontrol edilebilmesi, herhangi bir başlatıcıya ihtiyaç duyulmaması, kısa sürede gerçekleşmesi ve oldukça homojen bir yüzey elde edilmesi yöntemin avantajlarından. Polimer filmin oluşturulmasında genellikle döngüsel voltammetri kullanılır.

Majidi, Jouyban ve Asadpour-Zeynali (2007), hidrazinin elektrokatalitik olarak yükseltgenmesine ilişkin aşırı yükseltgenmiş polipirol modifiye camımsı karbon elektrot (GCE) ile bir tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Öncelikle GCE 0,05 µm boyutundaki alümina ve deiyonize su kullanılarak parlatılmış ve ardından 0,5 M NaOH içeren çözeltiliye daldırılıp 0,9 V'da 100 sn bekletilerek elektrokimyasal aktivasyonu yapılmıştır. İlk olarak polipirol, GCE üzerine döngüsel voltammetri kullanılarak kaplanmış, bu işlem -0,2 V ile 0,8 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirilmiştir. Polimerleştirme çözeltisi 0,05 mol/L pirol, 0,1 mol/L LiClO₄ ve deiyonize su içermektedir. Bundan sonra elektrot 0,5 mol/L NaOH içerisinde -0,3 V ile 0,8 V arasında (SCE'ye karşı) 10 mV/s tarama hızı ile 8 tane döngüsel voltammogram alınarak aşırı yükseltgenmiştir. Hidrazinin tayininde döngüsel voltammetri ve kronoamperometri kullanılmış ve sırasıyla 36 µM ve 3,7 µM belirtme alt sınırı değerleri elde edilmiştir.

Geto, Amare, Tessema ve Admassie (2012), polimer modifiye camımsı karbon elektrot ile kinin molekülünün idrar ve tıbbi malzemelerde tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bunun için öncelikle GCE 1,0, 0,3 ve 0,05 μm 'lik alümina süspansiyonları ile parlatılmış ve ultra saf su ile durulanmıştır. Ardından elektrot $2,0 \times 10^{-3}$ M 4-amino-3-hidroksi naftalen sülfonik asit ve 0,1 M HNO_3 içeren çözeltiye alınmış ve -0,8 V ile 2,0 V arasında 100 mV/s tarama hızı ile 15 tane döngüsel voltammogram alınmıştır. Sona elektrot 0,5 M H_2SO_4 içerisine alınarak -0,8 V ile 0,8 V arasında sabit zemin elde edilinceye kadar voltammogramlar alınmıştır. Optimum koşullarda kare dalga voltammetrisi ile kinin tayini gerçekleştirilmiş ve doğrusal çalışma aralığı $1,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ M, belirtme alt sınırı $1,42 \times 10^{-8}$ M (S/N=3) bulunmuştur. Yönteme kinidin ve 8-hidroksikinolin moleküllerinin (1:1) ciddi girişim yaptıkları gözlemlenmiştir. Yöntem idrar, tıbbi tablet ve enjeksiyonlarda kininin tayini için uygulanmış ve %90,8 ile %97,5 arasında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Gupta, Yola, Özaltın, Atar, Üstündağ ve Uzun (2013), tobramisin tayini için moleküler baskılanmış polipirol modifiye camımsı karbon elektrodun kullanıldığı yeni bir yöntem önermişlerdir. Öncelikle camımsı karbon elektrot (GCE) ince taneli su zımparasıyla zımparalanmış ve sırasıyla 0,1 μm ve 0,05 μm boyutlarındaki alüminalar ile parlatılmıştır. Ardından elektrot iki kere ultra saf suda ve sonra 1:1 (v/v) izopropil alkol : asetonitril karışımında ultrasonikasyona maruz bırakılmıştır. GCE argon atmosferinde kurutulmuş ve 60 mM pirol ve 25 mM tobramisin varlığında pH 7 fosfat destek elektrolitinde -0,6 V ile 1,8 V arasında 50 mV/s tarama hızında 5 tane döngüsel voltammogram alınarak GCE yüzeyinde elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Tobramisin baskılı polipirol GCE pH 7 fosfat tamponu içerisine daldırılarak polimerleşmemiş pirol yüzeyden uzaklaştırılmıştır. Baskılanmış polimerden tobramisin ekstrakte edilebilmesi için elektrot 1,0 M NaCl içerisine daldırılmış ve sabit hızda 10 dakika süre ile karıştırma işlemi yapılmıştır. Elde edilen elektrot atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Tobramisin tayini için doğrusal çalışma aralığı $5,0 \times 10^{-10}$ – $1,0 \times 10^{-8}$ M ve belirtme alt sınırı $1,4 \times 10^{-10}$ M olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem süt ve yumurtada tobramisin tayini için uygulanmıştır.

1.8.1.6 İnce Polimer Film ve Metal Nanoparçacık ile Modifikasyon

Amaca uygun olarak 1.8.1.5’de bahsedilen yöntemlerden biriyle elde edilen polimer filmi daha sonra metal nanoparçacıklarla modifiye edilebilir. Bunun için genellikle 0,1 M asitli ortamda kullanılacak metal iyonunun 1 mM’lık çözeltisi hazırlanır ve bu metalin hem indirgenme hem de yükseltgenme piklerini içerecek şekilde döngüsel voltammogramlar alınır. Tarama sayısı arttıkça yüzeyde elde edilen nano parçacıkların boyutları da artmaktadır.

Li ve Lin (2007), altın nanoküme ve aşırı yükseltgenmiş polipirol modifiye camımsı karbon elektrot ile askorbik asit varlığında epinefrin ve ürik asitin tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Modifikasyondan önce camımsı karbon elektrot (GCE) sırasıyla 6, 1 ve 0,05 μm boyutlarındaki alümina ile parlatılmış ve her parlatma sonrası elektrot bidistile su-etanol içerisinde 5 dk kadar ultrasonik işleme tabi tutulmuştur. Bu işlemde sonra GCE’nin havası alınmış 0,1 mol/L sodyum dodesil sülfat (SDS) ve 0,1 mol/L pirol içeren çözeltide -0,35 V ile 0,85 V arasında 20 mV/s tarama hızında 3 tane döngüsel voltammogramı alınmıştır. Daha sonra elektrot durularak 0,1 mol/L NaOH içerisinde alınmış ve +1,0 V’da akım değeri 8 μA ’e düşene kadar birkaç dakika bekletilmiştir. Bu elektrot üzerine altın nano kümelerinin modifikasyonu 0,5 mM HAuCl_4 içerisinde 0,2 V ile -1,0 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 15 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektrot ultra saf su ile durularak hazır hale gelmiştir. Epinefrin ve ürik asit için elde edilen doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla $3,0 \times 10^{-7} - 2,1 \times 10^{-5}$ M ve $5,0 \times 10^{-8} - 2,8 \times 10^{-5}$ M, belirtme alt sınırları $3,0 \times 10^{-8}$ M ve $1,2 \times 10^{-8}$ M olarak bulunmuştur (S/N=3). Yöntem epinefrin hidroklorürde epinefrin ve idrar örneklerinde ürik asitin tayini için uygulanmış ve uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Ulubay ve Dursun (2010), bakır nanoparçacık ve polipirol modifiye camımsı karbon elektrot kullanarak dopamin ve ürik asitin eş zamanlı tayinleri için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Öncelikle GCE farklı boyutlardaki (0,05-3 μm) alümina süspansiyonları ile parlatılmış ve saf su ile durularak 1:1 ultra saf su ve etanol içerisinde 5 dk ultrasonik dalgalara maruz bırakılmıştır. GCE üzerine polipirolün elektrokimyasal olarak biriktirilmesi 0,1 mol/L pirol ve 0,01 mol/L sodyum dodesil sülfat (SDS) içeren çözeltide -0,35 V ile 0,85 V arasında Ag/AgCl (doy.KCl)’ye karşı 20 mV/s tarama hızında 3 tane döngüsel voltammogram alınarak

gerçekleştirilmiştir. Daha sonra modifiye elektrot ultra saf su ile iyice durularak aşırı yükseltgenme sağlamak amacıyla 0,1 mol/L NaOH içeren çözeltiliye alınmış ve +1 V'da 300 sn bekletilmiştir. Bakır nano parçacıkları 1 mM CuSO₄ ve H₂SO₄ içeren çözeltide 0,0 V ile 1,1 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 10 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirilmiştir. Son olarak ultra saf su ile durulandıktan sonra elektrot kullanıma hazır hale gelmiştir. Ürik asit ve dopamin için elde edilen doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla $1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-5}$ M ve $1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-7}$ M, belirtme alt sınırları $8,0 \times 10^{-10}$ M ve $8,5 \times 10^{-10}$ M olarak bulunmuştur (S/N=3).

Chen vd. (2014), aşırı yükseltgenmiş 2-merkaptosülfonat-polipirol, nafyon ve bizmut modifiye camımsı karbon elektrot (GCE) ve kare dalga anodik sıyırma voltammetrisi ile Cd²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının tayinine ilişkin yeni bir yöntem önermişlerdir. Öncelikle GCE sırasıyla 1,0 ve 0,05 µm boyutlarındaki alümina ile parlatılmış ve su-etanol içerisinde 15 dk ultrasonik banyoda temizlenmiştir ve 0,20 mol/L HClO₄ içerisinde -0,2 ile 1,0 V arasında 10 mV/s tarama hızı ile sabit zemin elde edilinceye kadar döngüsel voltammogramlar alınmıştır. Sonra GCE 0,2 M KCl ve 20 mM pirol içeren çözeltiliye daldırılmış ve çözelti pH'si 0,2 M HCl ilavesi ile 3,1'e ayarlanmıştır. Polipirol filmi (PPy) 0,6 V'da 60 sn elektrokimyasal biriktirme ile elde edilmiştir. PPy filmi 5 mM MES, pH 3,1 0,2 M KCl içerisinde -0,45 V ile 0,3 V arasında 30 mV/s tarama hızı ile 9 tane döngüsel voltammogram alınarak MES ile modifiye edilmiştir. Ardından 0,2 M NaOH içerisinde -1,2 V ile 0,8 V arasında 30 mV/s tarama hızı ile tarama yapılarak filmin aşırı yükseltgenmesi sağlanmış (OPPy-MES/GCE) ve 1µL nafyon-etanol (%1) çözeltisi elektrot yüzeyine damlatılarak kurutulmuştur. Elde edilen elektrot yüzeyinde bizmut film oluşturmak amacıyla 0,1 M pH 4,0 asetat tamponu ve 300 µg/L Bi³⁺ içerisinde -1,2 V'da 300 s karıştırma yapılarak bizmut filmi oluşturulmuştur. Kurşun ve kadmiyum için doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla 0,05 – 35 µg/L ve 0,1 – 25 µg/L, belirtme alt sınırları ise 0,03 µg/L ve 0,04 µg/L (S/N=3) olarak bulunmuş ve önerilen yöntem başarılı bir şekilde gerçek su örneklerinde bu iyonların tayini için uygulanmıştır.

1.8.1.7 Kompozit Elektrotların Hazırlanması

Polimer, metal ve metal oksitlerin bir araya getirilmesiyle oluşturulan elektrotlardır. İnorganik maddelerin aktif uçları bulunmadığından bunlar polimer

içerisine tutturulur ve böylece iletken özellikteki polimerler zenginleştirilerek kararlı kompozit malzemeler hazırlanır. Bazen elektrokimyasal polimerizasyon $PtCl_6^{2-}$ ve RuO_4^{2-} gibi inorganik anyonik türlerle gerçekleştirilir. Bu durumda polimer kompozit filmde Pt ve RuO_2 nanoparçacıkları bulunur. Tablo 1.8’de bu ve benzeri yapılara örnekler verilmiştir (Dursun ve Nişli, 2014).

Tablo 1.8: İletken polimer ve inorganik madde modifiye kompozit elektrotlar.

Polimer	İnorganik Madde	Niteliği
Polipirol	RuO_2	Elektrokatalitik Etki
	TiO_2	Fotokatalitik Etki
	SiO_2	Fotokatalitik Etki
	WO_3	Elektrokatalitik ve Fotokatalitik Etki
	Pt	Elektrokatalitik Etki
Polianilin	TiO_2	Fotokatalitik Etki
	WO_3	Elektrokromik Etki
	CdS	Elektrokatalitik ve Fotokatalitik Etki
	Pt	Fotokatalitik Etki
	Au	Elektrokatalitik Etki

Polimer kompozit film elektrotlarının katalitik etkinlikleri özellikle yakıt pillerinde iyi düzeydedir. Bu elektrotlar metanol, etanol gibi yakıtların yükseltgenmesinde daha düşük ve oksijenin indirgenmesinde ise daha yüksek potansiyel değerlerine kaymaları ve pik akımlarının artışında önemli rol üstlenmişlerdir. Örnek olarak n-tipi GaP yüzeyine RuO_2 bağlanmış polipirol film elektrodu ile suyun elektrolizinde oksijenin katalitik tepkimesi verilebilir. Polimer kompozit elektrotlara diğer bir örnek TiO_2 ile zenginleştirilmiş polipirol film verilebilir. Bu elektrot ile iyodun seçimli adsorpsiyonu gerçekleştirilebilmektedir. Ek olarak ortamda bulunan anyonik türler farklılaştırılarak da nanokompozit elektrotlar hazırlanabilir. Buna örnek olarak ise klorür iyonu varlığında TiO_2 -polianilin kompozit film elektrodu verilebilir. Oksit malzemeler 6’dan küçük izoelektrik noktaya sahip olup nötral ve sulu ortamlarda negatif yüklü olarak bulunurlar. Böyle bir ortamda bulunan pirol yükseltgenerek oksit parçacıklarını içeren polipirol film oluşur. Diğer bir örnek WO_3 ve pirolün ışığa duyarlı olmalarından dolayı bu ikisiyle hazırlanmış polimer kompozit filmin elektrokromizm etkisi göstermesidir. İzoelektrik noktanın 6’dan büyük olması durumunda ise polimer filme dağılmış metal oksitlerin üzerlerine elektrolit iyonları da adsorplanmaktadır. Geliştirilen diğer

bir teknikte elektrokimyasal olarak yüzeye kaplanan polimer film üzerine metal nano parçacıklar elektrokimyasal indirgeme yoluyla bağlanırlar. Örnek olarak camımsı karbon elektrot (GCE) üzerine polipirol polimer filmi alkali koşullarda kaplandıktan sonra homojen gözenekli bir film elde etmek için kronoamperometrik teknikle yüzeydeki polimer yükseltgenir. Daha sonra asidik koşullarda Cu, Pd, Au veya Pt gibi metal nano parçacıklar elektrokimyasal olarak yüzeyde oluşturulur. Elde edilen bu elektrotların atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile karakterizasyonu yapılmış ve metal nano parçacıkların oluşturulan gözeneklere yerleştikleri belirlenmiştir. Geliştirilen bu elektrotlar biyolojik ve tıbbi öneme sahip bazı moleküllerin bir arada seçici ve duyar tayinlerinde kullanılmıştır (Dursun ve Nişli, 2014).

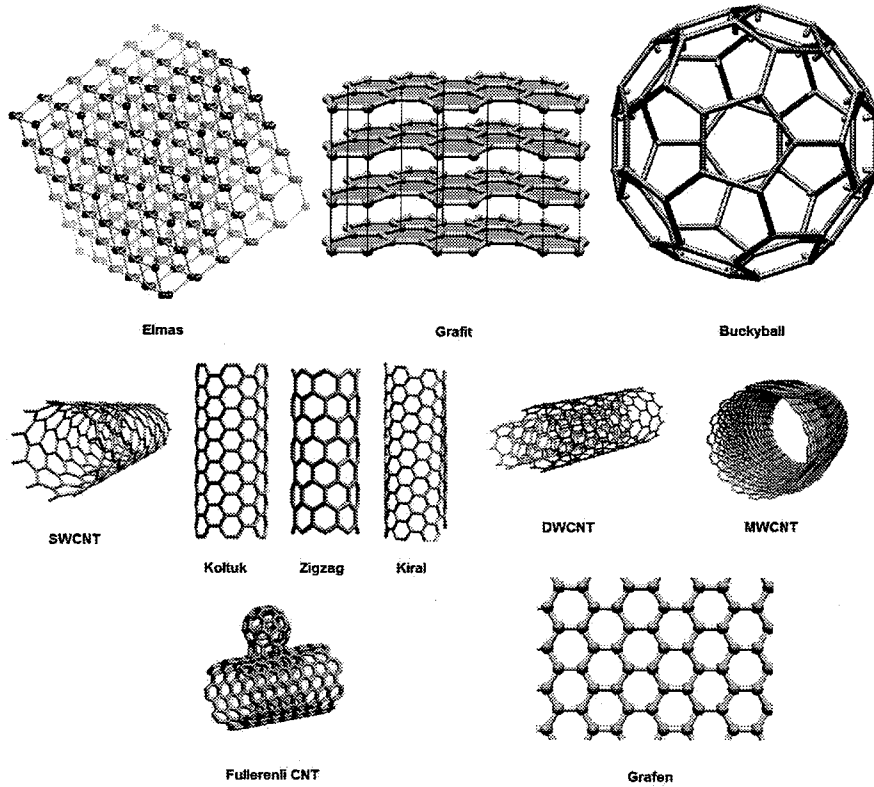
Elektrokimyasal sentezin yanı sıra kimyasal yolla da kompozit film elektrotlar oluşturulabilir. Örnek olarak asidik ortamda MnO_2 ile başlatılan polimerleşme sonucu β - MnO_2 -polipirol ve $LiMn_2O_4$ -polipirol kompozit polimer film elektrotları elde edilmiştir. Yapılardaki oksit miktarı banyo içeriğine bağlıdır. Bunlar ve V_2O_5 içeren polipirol elektrokimyasal çalışmalara ek olarak şarj edilebilir lityum iyon pillerinde de kullanılmaktadır (Dursun ve Nişli, 2014).

Kompozit elektrotların büyük bir bölümünü karbon temelli malzemelerden hazırlanan elektrotlar oluşturmaktadır. Son zamanlarda camımsı karbon tozu, grafit, karbon nanotüp ve karbon nanolif gibi malzemelerden yola çıkılarak kompozit elektrotlar hazırlanmaktadır. Bu elektrotlardan özellikle spektroskopik saflıktaki grafit ve karbon nanotüplerle bağlayıcı özellik gösteren mineral yağlar karıştırılıp ek olarak farklı modifiye edici malzemelerle birleştirilerek elde edilen ve elektron iletiminin hızlandığı elektrotlar ön plana çıkmaktadır. Ayrıca modifiye edici maddeyi de içeren titanyum dioksit, kil, zeolit, zirkonyum fosfat gibi tabakalı yapılar, polimerler ve reçinelerle birlikte metal oksit/nano parçacık ve metal sülfürlerle de kompozit elektrotlar hazırlanabilmektedir (Dursun ve Nişli, 2014).

Kompozit elektrotlarda kullanılan önemli yarı iletkenlerden olan karbonun, kullanılan farklı allotropları aşağıdaki gibidir. Bunların görselleri ise Şekil 1.19'daki gibidir.

- Elmas
- Grafit
- Fullerenler

- Buckyballs
- Karbon Nanotüpler (Buckytubes, CNT)
 - Tek Duvarlı Karbon Nanotüpler (SWCNT)
 - Zigzag
 - Koltuk
 - Kiral
 - Çift Duvarlı Karbon Nanotüpler (DWCNT)
 - Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler (MWCNT)
 - Fulleren İçeren Karbon Nanotüpler
- Grafen



Şekil 1.19: Karbon allotropları.

Karbon allotroplarından **elmas** hem tetrahedral yapıya hem de sp^3 hibritleşmesine sahip olduğundan çok sert, inert ve direnci çok yüksek bir malzemedir. Ancak elmas borla doplanırsa iletken hale gelerek son yıllarda revaçta olan **borla doplanmış elmas elektrodu (BDDE)** oluşturur. Bu elektrodun zemin akımının düşük oluşu, çalışma potansiyel aralığının geniş olması ve iyi bir kimyasal dayanıklılığa sahip olması öne çıkan özelliklerdendir. Bu elektrotlarla çalışılırken

oksijen ve hidrojen çıkışı analize girişim yapmaz. Böylece diğer karbon esaslı elektrotlarla incelenemeyen pek çok analit tayin edilebilmektedir. Ayrıca doplanmış elmas elektrotların metal nanoparçacıklarla ve polimerlerle modifikasyonu sonucunda etkinliklerinde artış gözlenmiştir.

Grafit ise yarı metalik özellikte olup sp^2 hibritleşmesine sahiptir. Katmanlar arasında 0,67 nm kadar mesafe vardır ancak herhangi bir bağ söz konusu değildir. Etkileşim fiziksel boyuttadır. Metal ile yarı iletken arasında bir iletkenliğe sahiptir (Dursun ve Nişli, 2014).

Grafen ise karbon atomlarının bal peteği şeklinde örüldüğü sp^2 hibritleşmesine sahip karbon allotropudur. Karbonlar arası mesafe 1,42 Å'dür. Grafen karbon nanotüplerin, grafitin ve fullerenin temel yapıtaşısıdır ve çoklu tabakalardan oluşan grafitin her bir tabakası da grafendir. Son yıllarda grafen elektrot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun sebepleri arasında etkin yüzey alanı, nitelikli elektriksel ve mekaniksel özellikleri sayılabilir.

Fullerenler oyuk küre, elipsoid, tüp ve pek çok diğer şekillerde bulunabilen karbon molekül topluluğudur. Küresel fullerenlere "**buckyballs**" da denilmektedir, bunlar futbol toplarına benzemektedirler. Silindirik fullerenler ise karbon nanotüpler veya "**buckytubes**" olarak da adlandırılmaktadırlar. Fullerenler altıgen halkalarla bağlanmış yığın grafen tabakalarından oluşmuş grafit yapısındadırlar, ancak bazı durumlarda beşgen veya yedigen halkalardan da oluşabilmektedirler (Walton, 2014). İlk fulleren molekülü olan "buckminsterfullerene (C_{60})" 1985 yılında Richard Smalley, Robert Curl, James Heath, Sean O'Brien ve Harold Kroto tarafından Rice Üniversitesi'nde keşfedilmiştir. Aslında bu molekülün yapısı 10 yıl kadar önce Sumio Iijima tarafından elektron mikroskopuyla gözlemlenmiştir (Iijima, 1980). Fullerenlerin keşfiyle elmas, grafit ve amorf yapılar ek olarak "**buckyballs**" ve "**buckytubes**" allotropları da karbon allotroplarına eklenmiştir. Bunlar kimyada, malzeme biliminde, elektronik ve nanoteknoloji alanlarında artan bir kullanım oranlarına sahiptirler (Wikipedia, 2014c). **Karbon nanotüpler** ise grafen düzleminin boylamasına kıvrılmasıyla elde edilen uçları açık ya da kapalı silindirik yapılardır. Bu düzenlenmeyle birlikte karbon atomlarının ve elektronlarının kuantum mekaniksel dalga fonksiyonları düzenlenir ve elektriksel özellikleri metallerle yarışır hale gelir. Karbon nanotüpler tek, çift, çok duvarlı ve fulleren içeren şekilde

bulunabilirler. Tek duvarlı karbon nanotüpler zigzag, kiral veya koltuk konformasyonunda bulunabilirler. Karbon nanotüplerin sudaki çözünürlükleri çok az olduğundan dolayı süspansiyonlar için toluen, tetrahidrofur (THF), dimetilformamit (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi organik çözücüler kullanılır. Karbon nanotüpler kullanılmadan önce kuvvetli asitlerle muamele edilirler, böylece hem safsızlıklar (metal katalizörler, diğer safsızlıklar) giderilir hem de nanotüp yüzeylerinde karboksilik asit grupları (-COOH) oluşturularak malzemenin elektriksel, optik, mekanik özellikleri ve yüzey polaritesi iyileştirilebilir. Asitle muamele yerine oksijenli plazma yöntemiyle de yüzeyde karboksilik asit grupları oluşturulabilmekte hatta verim asitle muameleye göre çok daha iyi olmaktadır. Elde edilen bu fonksiyonel yüzeylere metal nanoparçacıklar gibi farklı materyallerin modifiye edilmesiyle de seçimli, duyar ve katalitik etki gösteren elektrotlar yapılabilmektedir (Dursun ve Nişli, 2014).

Karbon malzemeli kompozit elektrotlar üç farklı şekilde hazırlanabilirler:

1. İlk yöntemde kuru kompozit, modifiye edici madde ve karbon malzeme (camımsı karbon toz, grafit veya karbon nanotüp) basınç altında sıkıştırılır ve disk haline getirilir. Modifiye edici maddeler olarak genellikle metalofthalosiyanimler, metaloporforinler, metal oksitler ve fenozin boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu tür elektrotlar genellikle susuz ortamdaki elektrokimyasal çalışmalarda kullanılmaktadır (Dursun ve Nişli, 2014).

2. Bu yöntemde karbon malzeme, modifiye edici madde ve mineral yağ uygun oranlarda karıştırılır ve agat havanda homojenize hale getirilir. Bu karışım ~0.5 cm çapındaki cam veya teflon bir boruya doldurulur. Elektrodun ucu temiz, düzgün bir kağıtla sekiz veya sıfır çizecek şekilde parlatılır. Son yıllarda mineral yağ yerine organik bir katyon ve inorganik veya organik bir anyon çiftinden oluşan iyonik sıvılar kullanılmaktadır (Dursun ve Nişli, 2014).

İyonik sıvılar oda sıcaklığından daha düşük erime noktasına, geniş elektrokimyasal çalışma aralığına, düşük uçuculuğa, iyi çözebilme yeteneğine, yüksek termal kararlılık ve iletkenliğe sahip sıvılardır. Bu sıvıların yardımıyla hazırlanan elektrotlar mineral yağ ile hazırlanan elektrotlarla kıyaslandığında elektron aktarımının daha hızlı gerçekleştiği, dolayısıyla özellikle faradaik akımda ciddi katalitik artışların görüldüğü gözlenmiştir. Bunun sebebi ana çözelti ile temas

eden iyonik sıvıların elektron aktarımına aracılık etmesidir. Mineral yağlarda bu durum söz konusu değildir. İyonik sıvılarda bulunan katyonlara örnek olarak 1-alkil-3-metilimidazolyum, tetraalkilamonyum, tetraalkilfosfonyum, piroldinyum, piridinyum ve trialkilsülfonyum; anyonlara örnek olarak bis(triflorometilsülfonil)imid, tetrafloroborat, bis(nonaflorobütilsülfonil)imid, triflorotris(pentafloroetil) fosfat, asetat ve disiyanamit iyonları verilebilir (Dursun ve Nişli, 2014).

3. Bu yöntem özellikle karbon nanotüp modifiye elektrotların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Genellikle asitle muamele edilmiş karbon nanotüpler, ultrasonik banyoda THF, DMF gibi organik çözücüler içerisinde kararlı süspansiyon oluşturmak amacıyla yarım saat kadar dağıtılır. Bu süspansiyondan 10 ile 20 µL arasındaki miktar GCE, Au, Pt, polimer film vs. gibi bir destek yüzeye damlatılır ve çözgen oda sıcaklığında, etüvde veya kızıl ötesi lamba ile uçurulur. Ek olarak bu yüzeylere nano/mikro metal veya metal oksit parçacıkların modifikasyonu ile yüzey etkinlikleri artırılabilen, bunun sonucu olarak katalitik etki ve duyarlıkta iyileşme gözlenebilmektedir. Bu elektrotlar **nanokompozit elektrotlar** olarak adlandırılmaktadır (Dursun ve Nişli, 2014).

1.8.1.7.1 Nanokompozit Elektrotlar

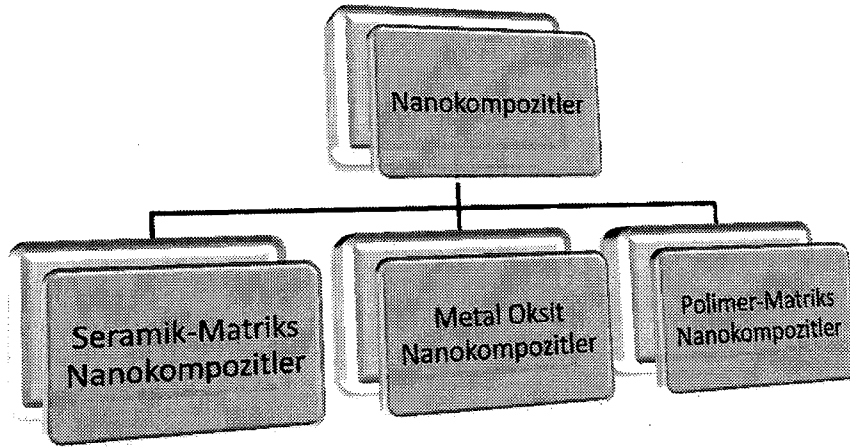
Nanokompozit, kompoziti oluşturan fazlardan birinin 100 nm'den daha az bir, iki veya üç bölüme sahip çok fazlı veya malzemeyi oluşturan farklı fazlar arasında nano ölçekte tekrar mesafelerine sahip olan katı materyallerdir (Ajayan, Schadler ve Braun, 2003). Bu malzemelerin mekanik, elektriksel, termal, optik, elektrokimyasal ve katalitik özellikleri yığın materyalinden kayda değer şekilde farklılık gösterir. Dolayısıyla bu etkileri gösteren malzemeler ile elektrotlar modifiye edildiğinde bahsedilen özelliklerinde artış görülecektir. Nanokompozit elektrotların da büyük bir bölümünü karbon nanotüp, karbon nanolif veya metal nanoparçacıklardan üretilen elektrotlar oluşturmaktadır. Bu elektrotların hazırlanmalarına bölüm "1.8.1.7"de değinilmiştir (Kamigaito, 1991).

Nano yapıların boyutlarına göre gösterdiği etkinlikler genel olarak şu şekildedir: < 5 nm ise katalitik etkinlik, < 20 nm ise sıkı bir manyetik malzeme yapımında, < 50 nm

ise kırılma indisi değişikliklerini ölçmede ve 100 nm'den küçükse süperparamanyetizm alanında, mekanik güçlendirmede ve kristalografik kusurlarda kullanılmaktadır (Kamigaito, 1991).

Nanokompozitlerin Sınıflandırılması

Nanokompozitlerin sınıflandırılmasına ilişkin pek çok kombinasyon mevcuttur. Ancak bu sınıflandırmanın en anlamlısı Şekil 1.20'de gösterildiği gibidir. Burada ilk adı söylenen materyal kompozitte kesinlikle yer almalıdır. Matriks ise ilk adı söylenen türde bir materyal olabileceği gibi farklı materyaller de olabilir.



Şekil 1.20: Nanokompozitlerin sınıflandırılması.

Seramik-Matriks Nanokompozitler

Bu kompozitlerin hacimlerinin büyük bir bölümünü seramikler oluşturur, bunlarda oksit, nitrit, borür ve silisidler gibi fonksiyonel grupları barındıran kimyasal bileşikler içermektedirler. Seramik-matriks nanokompozitlere çoğu durumda ikinci bileşen olarak metaller eşlik eder. Materyalin özel nanoskopik özelliklerinin ortaya çıkması için ideal olarak hem seramiğin hem de metalin birbirlerinin içerisinde iyi bir şekilde dağılmaları gerekmektedir (Kruis, Fissan ve Peled, 1998).

Bu kombinasyondaki nanokompozitlerin optik, elektriksel ve manyetik özelliklerine (Kruis, Fissan ve Peled, 1998). Ek olarak tribolojik, korozyon önleyici ve diğer koruyucu özelliklerinde iyileşme görülmüştür.

Seramik-metal nanokompozitler oluşturulurken karışımın ikili faz diyagramı düşünölmelidir ve bu iki bileşen arasında herhangi bir kimyasal reaksiyonun

olmaması için gerekli önlemler alınmalıdır. Burada son bahsedilen olay metalik bileşim için oldukça önemlidir ve bu bileşim kolayca seramikle reaksiyona girer, böylece metalin metalik karakteri azalır. Bu basit bir şekilde önlenebilen bir olay değildir, çünkü genellikle seramik bileşimin hazırlanması yüksek sıcaklık gerektirmektedir. En güvenli ölçüm metal ve seramik fazların birbirleriyle karıştırılamaz şekilde dikkatli bir biçimde seçilmesiyle gerçekleşir. Böyle bir kombinasyona iyi bir örnek olarak TiO_2 -Cu seramik-metal nanokompoziti verilebilir (Effenberg, Aldinger ve Rogl, 1991).

Seramik-matriks nanokompozit düşüncesi birkaç nm ile onlarca μm kalınlığa kadar olan ince filmlere de uygulanabilir. Bu filmler altta yatan bir substrat üzerine biriktirilir ki bu da yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi için önemli bir rol oynamaktadır. Oyuk katot tekniği ile gaz akışı püskürtme yöntemi nanokompozit tabakaların hazırlanması için oldukça etkili bir teknik olarak ortaya çıkmıştır. İşlem vakum temelli biriktirme tekniği ile yürütülmektedir ve birkaç $\mu m/s$ dolaylarına kadar çıkan yüksek biriktirme oranlarına sahiptir ve böylece gaz fazında nanoparçacıkların büyümesi sağlanır. Bu işlemle üretilen TiO_2 -Cu seramik nanokompoziti yüksek mekanik sertlik, düşük sürtünme katsayısı ve korozyona karşı yüksek direnç gibi özellikler kazanmıştır (Birkholz, Albers ve Jung, 2004).

Metal Oksit Nanokompozitler

Metal oksit-matriks nanokompozitleri güçlendirilmiş metal-matriks kompozitleri olarak da adlandırılır (Bakshi, Lahiri ve Argawal, 2010). Metal matriks nanokompozitleri en azından iki bileşen içeren ve bunlardan birinin metal olduğu malzemelerdir. Diğer materyal farklı bir metal olabileceği gibi seramik veya bir organik bileşikte olabilir. En az üç tane materyal olduğunda bileşim hibrit kompozit adını alır (Wikipedia, 2014d).

Bu nanokompozitler destekleyici materyalin metal matriksine dağıtılmasıyla hazırlanırlar. Güçlendirici yüzey, matriks ile olabilecek bir kimyasal reaksiyonu önlemek için kaplanabilir. Örnek olarak alüminyum matriks içerisinde düşük yoğunluk ve yüksek kuvvette kompozitleri sentezlemek için karbon fiberler sıklıkla kullanılırlar. Ancak karbon alüminyumla reaksiyona girerek fiberin yüzeyinde suda çözünebilir Al_4C_3 üretir ve materyalde kırılabilirliğe neden olur. Bu reaksiyonu

önlemek için karbon fiberler nikel veya titanyum borür ile kaplanır (Wikipedia, 2014d).

Metal matriksi için genellikle hafif metaller olan alüminyum, magnezyum veya titanyum tercih edilir ve bunlar güçlendirme için iyi bir destek sağlarlar. Yüksek sıcaklıklı uygulamalarda kobalt ve kobalt-nikel alaşım matriksleri sıklıkla kullanılır (Wikipedia, 2014d).

Burada takviye materyali matriks içerisine yerleştirilir. Takviye işlemi sadece yapısal özelliklere hizmet etmez, aynı zamanda direnç, sürtünme katsayısı veya termal iletkenlik gibi bazı fiziksel özelliklerin de değişmesine neden olabilir (Wikipedia, 2014d).

Güçlendirme işlemi ya sürekli ya da süreksizdir. *Süreksiz metal matriks nanokompozitleri* izotropik özellik gösterirler ve çekme, dövme veya yuvarlama gibi metal işçiliğinde kullanılabilir malzemelere bir alternatif oluştururlar (Wikipedia, 2014d).

Sürekli metal matriks nanokompozitleri karbon fiberler veya silikon karbür gibi teller veya fiberler olarak kullanılabilirler. Bu materyallerde fiberler matriks içerisine belli bir noktadan gömüldüğü için anizotropik karakter hakimdir. Bu kategoride en sık kullanılan destekleyici materyaller alümina ve silikon karbürdür (Wikipedia, 2014d).

Bu grubun en önemli üyelerinden birisi de karbon nanotüp metal matriks kompozitleridir, bunlar karbon nanotüplerin yüksek gerilme kuvvetleri ve elektriksel iletkenliklerinden yararlanılarak geliştirilmiş yeni materyallerdir. Bu alanlarda ideal özelliklere sahip karbon nanotüp-metal matriks nanokompoziti üretilmesi için kritik olan sentetik tekniklerin ekonomik olarak üretilebilir olması, metalik matriks içerisinde nanotüplerin homojen olarak dağılması ve metalik matriks ile karbon nanotüpler arasında güçlü ara yüzey adhezyon kuvvetlerinin olması gerekmektedir. Karbon nanotüp metal matriks nanokompozitlerine ek olarak bor nitrür takviyeli metal matriks nanokompozitleri ve karbon nitrür metal matriks nanokompozitleri de yeni çalışma alanlarını teşkil etmektedir (Bakshi vd., 2010).

Diğer bir nanokompozit türü enerjik nanokompozitlerdir, genellikle silika temelli hibrit sol-jeldirler, bunlar metal oksitlerle ve nano boyutlardaki alüminyum

tozlarıyla birleştirildiğinde süpertermit materyalleri oluşturabilmektedirler (Gash, Simpson, Tillotson, Satcher ve Hrubesh, 2000; Gash, Simpson ve Satcher, 2002; Ryan, Gourley ve Jones, 2008).

Polimer-Matriks Nanokompozitler

İnorganik ya da organik dolgu maddelerinin kullanılmasıyla polimerlerin güçlendirilmesi modern plastik üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Polimerik nanokompozitler ya da daha kapsamlı ele alırsak polimer nanoyapılı malzemeler, geleneksel dolgulu polimerler ya da polimer karışımlarına radikal bir seçenek sunmaktadır (Vaia, 2002).

Nanokompozitlerin yapılarını ve özelliklerini daha iyi anlayabilmek için nanodolgular ile mikro boyuttaki geleneksel dolgular arasındaki farklılıkların bilinmesi gerekmektedir. En belirgin farklılık dolgu maddelerinin boyutudur. Örneğin; çok küçük nanoparçacıklar ışığı önemli derecede saçılmaya uğratmazlar ve bu nedenle optik berraklığın korunduğu, farklı elektriksel ve mekaniksel özelliklere sahip nanokompozitlerin elde edilmesi mümkündür (Benlikaya, 2009).

Polimerik nanokompozitler, en azından bir (uzunluk, genişlik veya kalınlık) boyutu 1-100 nm aralığında olan dolgu maddelerinin organik polimer matriks içerisinde dağıldığı malzemelerdir (Krishnamoorti ve Vaia, 2001). Birçok şekil ve boyutta nanodolgu maddeleri bulunmaktadır. Nanodolgu maddeleri geometrilerine göre; tabakalı materyaller (grafit, tabakalı silikat ve diğer tabakalı mineraller), parçacıklar (silika, metal ve diğer organik ve inorganik parçacıklar) ve lifli materyaller (nanolifler ve nanotüpler) olmak üzere üç bölüme ayrılmaktadır (Thostenson, Li ve Chou, 2005).

Lifli Nanodolgular

Nanolifler ve nanotüpler bu gruba girmektedir. Nanotüp deyince akla ilk olarak karbon nanotüp gelmektedir. Karbon nanotüp yapı olarak tüp şeklinde katlanmış grafitten oluşmaktadır ve 1 nm ile 10 nm aralığında yarı çapa ve santimetrelere kadar giden uzunluğa sahiptir. Yüksek modülüs, elektrik ve termal iletkenlik özellikleri nedeniyle çok dikkat çekmektedir (Krishnamoorti ve Vaia, 2001).

Karbon nanolifler, geleneksel karbon lifler (5-10 μm) ve karbon nanotüpler (1-10 nm) arasında fiziksel özelliklerdeki boşluğu doldururlar. Yarıçapları 100-200 nm aralığında değişirken, uzunlukları 100 μm 'den birkaç santimetreye kadar olabilmektedir (Krishnamoorti ve Vaia, 2001). Buzlanmayı engelleyen motor, yanmayı geciktirici kaplamalar, katı roket motor enjektörleri, iletken uzay yapışkanları, termo-oksidadif dayanıklı yapılar gibi farklı uzay uygulamaları için Pyrograf-III karbon nanolif geliştirilmiştir (Koo, Stretz, Weispfenning, Luo ve Wootan, 2004).

Bunların yanı sıra bu gruba ait özellikleri gösteren başka lifli nanodolgular da mevcuttur. Bunlardan birisi yapı ve özellikler açısından karbon nanotüplere en yakın yapı olan hegzagonal bor nitrür nanotüpleridir. BN'ün modülüs ve dayanıklılığı karbon nanotüplere çok benzer olup daha iyi oksidasyon dayanıklılığı, bazı dielektrik uygulamaları için elektriği yalıtan doğaya sahip olmaları yönüyle ön plana çıkmaktadırlar (Benlikaya, 2009).

Karbon nanotüp kafesi belli düzeylerde B ve N ile modifiye edilerek çok çeşitli BCN yapıları elde edilebilir. Azot karbon nanotüp yapısına eklendiğinde katlı nanotüp yapılarının oluşur. Nanotüplerin kafesinde doymamış azot atomu bulunduğu yapıların çözünürlüğü artmakta ve böylece bu yapıdaki nanotüpler belirli polimerlerle iyi ara yüzey oluşturabilmektedirler. Bu yüzden modifikasyon nanotüplerin yüzey aktivitesini artırır (Benlikaya, 2009).

Çoğu tabakalı malzeme nanotüplere dönüştürülebilir. Yukarıda bahsedilenlerden başka MoS_2 , WS_2 gibi kalkojen bileşiklerinden yapılan nanotüpler, birkaç oksitten yapılan nanotüpler ve organik nanotüpler vardır. Karbon nanotüp dışındaki nanotüpleri içeren nanokompozitlerin mekanik ve elektriksel özellikleri üzerine yapılmış çok az çalışma bulunmaktadır (Ajayan vd., 2003).

Tabakalı Nanodolgular

Grafit, tabakalı silikatlar ve diğer tabakalı mineraller bu gruba girmektedir. İki boyutlu dolgu maddeleri arasında en çok kullanılanları tabakalı silikatlar oluşturmaktadır, bunlar içerisinde en iyi bilineni ise mikadır. Mika tabakalar arasında kısmen güçlü bağların bulunduğu geniş silikat tabakalarından oluşur. Smektit killer, filossilikatlar tabakalar arasında kısmen zayıf bağlara sahiptir ve küçük ince tabakalar

halinde bulunurlar. Bu dolgu malzemeleri için en/boy oranları çok önemlidir. Teorik olarak tabakalı silikatların en/boy oranının yüksek olması yükleri taşıma için onları elverişli hale getirir. Böylece kil tabakaları, tabaka kalınlığı sayesinde gazları ve suyu neredeyse hiç geçirmezler ve bu yüzden nanokompozitlerde gaz ve suya karşı mükemmel bariyer sağlarlar (Benlikaya, 2009).

Smektit killere alternatif olarak tabakalı silisik asitler kullanılabilir. Tabakalı silisik asitlere örnek olarak kanemit (NaHSi_2O_5), makatit ($\text{Na}_2\text{Si}_4)_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), oktosilikat ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), magadit ($\text{Na}_2\text{Si}_{13}\text{O}_{29} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ve kenyaıt ($\text{Na}_2\text{Si}_{20}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) verilebilir. Tabaka kalınlıkları 0,5 nm ile 1,77 nm arasındadır. Tabakalı silisik asitlerin genel yapısı bol hidroksi siloksan yüzeyli SiO_4 tetrahedral tabakalarını içermektedir (Benlikaya, 2009).

Tabakalı çift hidroksitler, örneğin: $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tabakaları üzerinde pozitif yüke sahiptir. Sentetik olarak elde edilirler ve organik anyonlarla interkalasyon gerçekleştirilir. Çift tabakalı hidroksitler de nanokompozit hazırlamada başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Ajayan vd., 2003).

Nanoparçacık Dolgular

Nanoparçacıklar çoğunlukla çapı 100 nm'den az olan parçacıklar olarak tanımlanmaktadır. Bu tür nanokompozitleri hazırlamada farklı parçacıklar kullanılmaktadır (Hussain, Hojjati, Okamoto ve Gorga, 2006).

- Metal (Al, Fe, Au, Ag, vb.)
- Metal oksit (ZnO , Al_2O_3 , CaCO_3 , TiO_2 , vb.)
- Ametal oksit (SiO_2)
- Diğer (SiC)

Nanoparçacıkların seçimi, nanokompozitlerin istenen termal, mekanik ve elektriksel özelliklerine bağlıdır. Örneğin, alüminyum parçacıkları genellikle yüksek iletkenliği, kalsiyum karbonat maliyetinin düşük olması ve SiC nanoparçacıkları yüksek sertlik, korozyon direnci ve dayanıklılığı nedeniyle seçilmektedir (Hussain vd., 2006).

Denetimli boyut ve agregasyon derecesine sahip nanoparçacıkların üretimi bir çok araştırmanın amacıdır. Çünkü parçacık boyutu maddenin özelliklerini

etkilemektedir. Örneğin; altının optiksel absorpsiyon spektrometresi, altın parçacıklarının boyutu ile değişmektedir. Yarı iletken nanoparçacıklarının elektrolüminesans özelliği de boyuta bağlıdır. Nanokompozit yapılarda nanoparçacıkların kullanılmasının avantajlarından biri parçacık boyutu ve dağılımının stabilize edilmesidir. Tek kristal olarak kolaylıkla büyümeyen malzemeler nano boyutta kullanılabilir ve tek kristalin özelliklerinden yararlanmak için polimerde dağıtılabilirler. Ayrıca parçacıklar, polimerlere tek başlarına ya da geleneksel dolgularla sahip olamayacakları özellikler verebilirler. Örneğin, nanoparçacık dolgulu polimerler, modülüs ve dayanıklılıkta artışa neden olabilir ve aynı zamanda polimerin yumuşaklığını koruyabilirler (Ajayan vd., 2003). İnorganik parçacıkların dolgu maddesi olarak kullanıldığı nanokompozitler mekanik, termal ve elektriksel özelliklerde önemli ilerleme göstermiştir (Hussain vd., 2006).

Yukarıda üç grupta açıklanan dolgu maddelerinin polimer matrikse kazandırabileceği özelliklere ve buna bağlı olarak kullanılabilen uygulama alanlarına bazı örnekler Tablo 1.9'da verilmiştir (Paul ve Robeson, 2008).

Tablo 1.9: Nanoboyuttaki dolgu maddelerin polimerlere kazandırabilecekleri özellikler ve uygulama alanlarından örnekler.

Dolgu maddesi	Özellikler	Uygulama alanları
Kil	Alev dayanıklılığı, bariyer özellikleri, polimer karışımları için bağdaştırıcı	Elektrik kabloları, paketleme
Karbon nanotüpler	Elektrik iletkenliği, yük taşıma	Elektrik/elektronik/optoelektronik
Gümüş	Antimikrobiyal	Sağlık
ZnO	UV adsorpsiyonu	UV ekranları
Silika	Viskozite modifikasyonu	Boya, yapıştırıcı
CdSe, CdTe	Yük taşıma	Fotovoltaik hücreler
Grafit	Elektriksel iletkenlik, bariyer yük taşıma	Elektrik/elektronik
POSS	Kararlılıkta artış	Sensörler, LED'ler

Polimer Matriksler

Genelde polimerler termoplastikler, termosetler ve elastomerler olarak isimlendirilen üç temel grupta sınıflandırılabilir. Termoplastik reçineler düşük sıcaklıklarda yüksek elastiklik modülü ve kayma modülü gösterirler. Gevrektiler,

tekrar tekrar eritilebilir ve çözülebilirler. Bu polimerlerden yapılan malzemeler çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Otomotiv alanında otomobilin iç kısımdaki aksanlarda ve kaput altı uygulamalarında kullanılırlar. Paketleme alanındaki uygulamaları karbonatlı içecek şişelerinden, plastik sargılara kadar geniş bir alanı kapsamaktadır (Koo, 2006). Bu nedenle dünyada en çok üretilen ve kullanılan polimer sınıfıdır. Alçak ve yüksek yoğunluklu polietilen, lineer alçak yoğunluklu polietilen, yüksek molekül ağırlıklı polietilen, polivinilklorür ve vinil kopolimerleri, polistiren, polipropilen ve termoplastik poliamid gibi polimerler bu gruba girmektedirler (Enşici, 2013).

Termoset reçineler ısıtılma ile erimez ya da incelmezler, sadece kalıba yapı taşları enjekte edilir ve ısıtılarak polimerizasyonla şekillendirilebilirler. İnşaat, uzay, denizcilik ve havacılık alanlarında kullanılmaktadırlar. Poliester, epoksiler, vinilester, bismaleimid, fenolikler, polimidler ve poliüretan gibi polimerler bu gruba girmektedirler (Carrandi, 2008; Enşici, 2013).

Elastomerler uzun zincirli moleküller veya polimerlerden oluşan lastik benzeri yapılarıdır. Elastomerler isimlerinin geldiği “elastik” kelimesinden anlaşılacağı üzere çok fazla gerildiklerinde bile eski hallerine dönebilme özelliklerine sahiptirler. Normal şartlar altında uzun moleküller düzensiz bir şekilde sarılarak elastomerik malzemeler meydana getirirler. Ancak dışarıdan bir kuvvet uygulandığında çekildikleri yöne doğru düzenli hale gelebilirler, kuvvetin etkisi ortadan kalktığında tekrar eski haline dönerler (Gent, 2014).

Nanokompozitlerin Hazırlanması

Metal Oksit Nanokompozitlerin Hazırlanması

Metal oksit nanokompozitlerinin üretilmesinde çok çeşitli yöntemler mevcuttur. En yaygın olanları: Sol-jel prosesi, kimyasal buhar biriktirme, ıslak kimyasal biriktirme, püskürtme yöntemleri, gaz fazı yoğunlaşma, pulslu lazer aşındırma, mekanokimyasal prosesler, yanma prosesleri ve elektrokimyasal yöntemlerdir (Miller, Bakrania, Perez ve Wooldridge, 2005).

Sol-Jel

Nanokompozitlerin işlenmesinde sıvı faz tekniklerinden en popüler olanıdır. Süreç, homojen çözeltinin moleküler yapının artık tersinir olmadığı bir faza (kontrollü kurutma ile) dönüşümünü içerir. Bu nokta Sol-jel geçişi olarak adlandırılmaktadır. Jel çözelti ile aynı hacme sahip elastik bir katı dolgudur. Kurutma işlemi ilerletildiğinde jel küçülür ve arzu edilen faza dönüşür. Mikro yapılı bir oluşum jelleşme parametreleri ve termal etmenlerin kontrolü ile sağlanabilir. Sol-jel prosesinin en büyük avantajı yüksek erime noktasına sahip materyallerin düşük sıcaklıklarda nanokristal kuru jel içerisine dahil olabilmeleridir. Bu işlem ham maddelere, özellikle organometalik bileşiklere kolayca uygulanabilmesine rağmen pahalı bir yöntemdir. Yüksek sıcaklık gerektiren yakma işlemlerinde amorf yapıda ürünler de oluşabilmektedir (Bhaduri ve Bhaduri, S. B., 1998).

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi yüksek saflıkta ve yüksek performansta katı materyaller üretmek için kullanılan kimyasal bir prosestir. Proses sıklıkla yarı iletken endüstrisinde ince film üretmek için kullanılmaktadır. Tipik bir CVD işleminde substrat bir veya daha fazla uçucu maddeye maruz bırakılır. Bunlar istenilen biriktirmeyi oluşturmak için yüzeydeki substrat ile ya reaksiyona girerler ya da substratı bozundurlar. Bu sırada ortaya çıkan yan ürünler reaksiyon odacığındaki gaz akışı ile uzaklaştırılırlar (Wikipedia, 2013).

Bu yöntemin en büyük avantajı biriktirilen nano yapıların bileşiminin ve boyutlarının kontrol edilebilmesidir (Bhaduri ve Bhaduri, S. B., 1998).

Islak Kimyasal Biriktirme

Islak kimyasal biriktirme yöntemi biriktirilmiş türlerin sıvı ortama dağıtılmasını içerir. Bu teknik ile cam gibi saydam substratlar üzerine polimerik substratlar ve saydam olmayan substratlar üzerine homojen biriktirme yapılabilmekte ve oldukça yüksek optik kalitede kaplamalar oluşturulabilmektedir (Al-Dahoudi, 2003).

Püskürtme Yöntemleri

Püskürtme yöntemleri saf metallerin, alaşımların ve bileşiklerin uygun bir substrat üzerinde bir tabaka (veya çoklu tabaka) olarak biriktirmek için kullanıldığı bir soğuk buharlaştırma tekniğidir (Bhaduri ve Bhaduri, S. B., 1998).

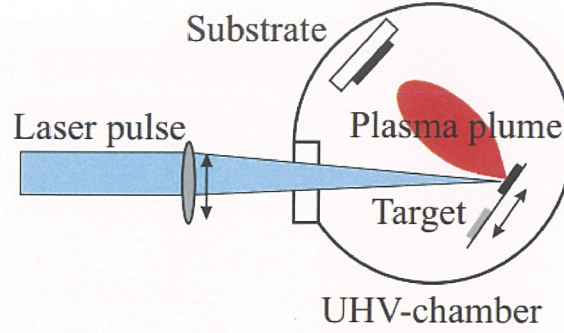
Reaktif püskürtmesi ise bu yöntemin diğer bir varyasyonudur. Argon veya kripton inert gaz ortamına oksijen, azot ve hidrojen gibi reaktif gazların eklenmesi ile oksit veya nitrür ince filmlerinin oluşması sağlanmaktadır (Bhaduri ve Bhaduri, S. B., 1998).

Gaz Fazı Yoğunlaşma

Vakumda buharlaştırmanın aksine atomlar inert düşük yoğunluklu atmosferde buharlaştırılır ve gaz atomları birbirleriyle çarpışmalarından dolayı kinetik enerjilerini hızlı bir şekilde kaybederler ve kümeleri oluştururlar. Metal, bir krozede buharlaştırılır veya buharlaştırma bölgesine tel, toz veya sıvı olarak verilir. Ayrıca argon iyon demeti ile metal püskürtme kullanılır. Enerji doğrudan ısıtma, bir telden elektrik akımı geçirme, plazmada elektrik boşalımı, indüksiyon ısıtma, elektron demeti ile ısıtma veya lazer ışını ile sağlanır. 5000-10000 K sıcaklığa sahip buhar karışımının yoğunlaşması büyük enine kesitleri olan odacığa girdiğinde ve soğuk inert gaz ile temas ettiğinde gerçekleşir (Gusev, 2013).

Pulslu Lazer Aşındırma

Bu teknikte yüksek güçteki pulslu lazer ışını biriktirilecek olan hedef materyale çarpacak şekilde vakum odasına odaklanır. Buharlaşan hedef materyal substrat üzerinde ince film olarak birikir. Proses ultra yüksek vakum altında veya amaca göre materyal oksitli bir şekilde biriktirilmek isteniyorsa oksijen gibi gazların varlığında gerçekleştirilir. Şekil 1.21'de pulslu lazer aşındırma yönteminin şematik bir gösterimi verilmiştir (Wikipedia, 2014e).



Şekil 1.21: Pulsu lazer aşındırma sistemi.

Mekanokimyasal Prosesler

Mekanokimya kimyanın bir dalı olup maddelerin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümleriyle ilgilenir. Üç tür proses mevcuttur: mekanik aktivasyon, mekanik alaşımlama ve reaktif katıların öğütülmesidir. Bu proseslerin ilk basamağı her zaman çoklu parçacıkların boyutlarında küçülmeye neden olan kopmaların olmasıdır. Buna bağlı olarak parçacıkların spesifik yüzey alanları ve sistem içerisindeki enerjileri artmaktadır. Mekanik aktivasyonda parçacıkların gerilimi ve dağılımı kısmen değişir. Öğütme de mekanokimyasal aktivasyon olarak görülebilir ancak öğütmede materyalin yapısı, kimyasal bileşimi ve kimyasal reaktivitesi de değişmektedir. Mekanik alaşımlamada tozların karışımı atomik seviyede alaşım elde etmek amacıyla öğütülür. Buna ek olarak reaktif öğütme de kimyasal reaksiyonların oluştuğu prosesle ilişkilendirilmektedir (Wieczorek-Ciurowa ve Gamrat, 2007).

Yanma Prosesleri

Yanma sentez teknikleri nanokristal yapıların sentezlenebildiği nadir tekniklerdendir. Başlangıçta ara amorf katı sıvı öncül maddeden oluşur. Sonradan istenilen kristal faz ise türlerin herhangi bir interdifüzyonu olmaksızın iyonların lokal olarak yeniden düzenlenmesiyle doğrudan amorf katıdan oluşur (Bhaduri ve Bhaduri, S. B., 1998).

Elektrokimyasal Yöntemler

Genelde döngüsel voltammetri ile elektrokimyasal indirgeme yapılır ve parçacıklar üçlü elektrot sisteminde çalışma elektroduna ortam pH'si, ana çözelti derişimi, sıcaklık, tarama hızı ve döngü sayısı gibi bazı parametrelere bağımlı olarak nano ölçek düzeyinde biriktirilebilir. Ayrıca bu yöntemin diğer yöntemlere göre nanokompozitlere daha iyi özellikler sağladığı belirlenmiştir.

Bu yöntemin en önemli avantajları ucuz olması ve komplike sistemler gerektirmemesidir. Karmaşık yüzeylere büyük oranda biriktirme yapılabilmesi, düşük sıcaklık ve basınçta çalışabilmesi, az enerji tüketimi ve oldukça kolay kuruluma sahip olması da diğer avantajları arasındadır (Yan, Tay, Chen ve Yang, 2006).

Seramik-Matriks Nanokompozitlerin Üretimi

Metal oksit nanaokompozitleri için bir önceki konuda bahsedilen kimyasal buhar biriktirme, püskürtme, sol-jel, yanma, mekanokimyasal ve elektrokimyasal yöntemlere ek olarak plazma fazı, araya ekleme ve organometalik piroliz yöntemleri de seramik-matriks nanokompozitlerinin üretilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu bölümde önceden bahsedilen yöntemlere değinilmeyecek olup ek yöntemlere değinilecektir. Seramik-matriks nanokompozitlerinin sentezine ilişkin yöntemler Şekil 1.22’de verilmiştir.

<u>Processing</u>	<u>Composite Type</u>	<u>Materials</u>
Plasma	Oxide/Oxide	LaCeO _{2-x} /CuCeO _{2-x} ZrO ₂ /Al ₂ O ₃
Chemical Vapor Deposition	Nonoxide/Nonoxide	SiC/TiC/C, SiC/TiSi ₃ , SiC/TiC SiC/C
Sputtering	Oxide/Oxide and ...	Au ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni ₃ N/AlN
Sol Gel	Oxide/Oxide	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ TiO ₂ /Al ₂ O ₃ Mullite/ZrO ₂ Mullite/TiO ₂ ZrO ₂ /Al ₂ O ₃
	Nonoxide/Nonoxide	AlN/BN
	Oxide/Nonoxide	Al ₂ O ₃ /SiC
	Glass-Ceramics	SiO ₂ /BaSO ₄ , etc. V ₂ O ₅ /SiO ₂ Mg ₂ SiO ₄ , Al ₂ O ₃ /SiO ₂ ThSiO ₄
Intercalation	Glass-Ceramics	TiO ₂ /SiO ₂
Organometallic Pyrolysis	Nonoxide/Oxide	Al ₂ O ₃ /SiC
	Nonoxide/Nonoxide	TiB ₂ /TiN
	Nonoxide/Oxide	Si ₃ N ₄ /ZrO ₂
	Nonoxide/Nonoxide	ZnS/GaP
	Nonoxide/Oxide	TiN/Al ₂ O ₃ , TiC/Al ₂ O ₃
	Nonoxide/Nonoxide	TiN/AlN
Combustion Synthesis	Oxide/Metal	Cu/NiO Cu-NiO-NiFe ₂ O ₄
	Oxide/Oxide	Al ₂ O ₃ /ZrO ₂
	Glass-Ceramics	FeO/SiO ₂
	Nonoxide/Metal	Ti/TiB ₂ WC-Co
Spray Conversion		
Mechanical Alloying	Oxide-Metal	Al ₂ O ₃ /Fe, Cr, Al ₂ O ₃ /Fe-Cr Fe/α-Al ₂ O ₃

Şekil 1.22: Seramik-matriks nanokompozitlerin sentez yöntemleri.

Plazma Fazı Yöntemi

Plazma faz yöntemi maddenin dördüncü hali olarak bilinen plazma veya yüksek derecede iyonlaşmış gaz gerektirir. İyonlaşmış gazın varlığı elektriği

iletmeye yardımcı olur ve bu da büyük ölçüde reaksiyon kinetiklerini genişletir. Plazmalar temel olarak ikiye ayrılır: sıcak (dengeli) ve soğuk (dengesiz) plazma. Plazma sentez reaktörlerinin dizaynı reaksiyon ortamında kullanılan plazmanın türüne bağlıdır. Sıcak plazmalarda kullanılan reaktörler doğru akım, alternatif akım veya radyo frekans reaktörleri içerirler. Bu tür reaktörler toz sentezinde oldukça verimlidirler. Soğuk plazma reaktörleri ya radyo frekans jeneratörü ya da mikrodalga jeneratörü içermektedirler. Bunlar toz üretim oranı düşük olduğu için sinterleme işlemlerinde veya ince filmlerin üretiminde daha iyidirler. Ayrıca kirlenme düşük ve proses parametreleri kontrol edilebilir durumdadır (Bhaduri ve Bhaduri, S. B., 1998).

Araya Ekleme Yöntemi

Yamanaka tabakalı matrisleri kullanarak yeni sınıf gözenekli kompozitler üretmiştir. Bunlar silikat tabakaları arasında çok çeşitli nonoksit/oksit parçacıkları içermektedirler (Yamanaka, 1991). Montmorillonit (bir kil minerali) başlangıç materyali olarak kullanılır. Montmorillonitin hidratlaşmış tabakalar arası katyonları poli çekirdek metal hidroksi katyonları ile yer değiştirirler. İyon değişiminden sonra, kil santrifüjle ayrılır. Bundan sonra tabakalar arası hidroksi katyonları yakma işlemi ile oksitlere dönüşürler (Bhaduri ve Bhaduri, S. B., 1998).

Organometalik Piroliz

Bu teknik seramik materyalleri üretmek için organometalik maddelerin pirolizinden yararlanmaktadır ve seramik fiberleri, kaplamaları ve reaktif amorf tozlarını üretmeye elverişlidir (Bhaduri ve Bhaduri, S. B., 1998). Pirolizin kelime anlamı "ısıya maruz bırakarak kimyasal değişim oluşması"dır. Bu teknikte organometalik bileşiklerin ısı ile bozunmasından yararlanılarak nanokompozitler üretilebilmektedir.

Polimer-Matriks Nanokompozitlerin Üretimi

Polimer-matriks nanokompozitlerin üretiminde kullanılan üç tane yöntem vardır:

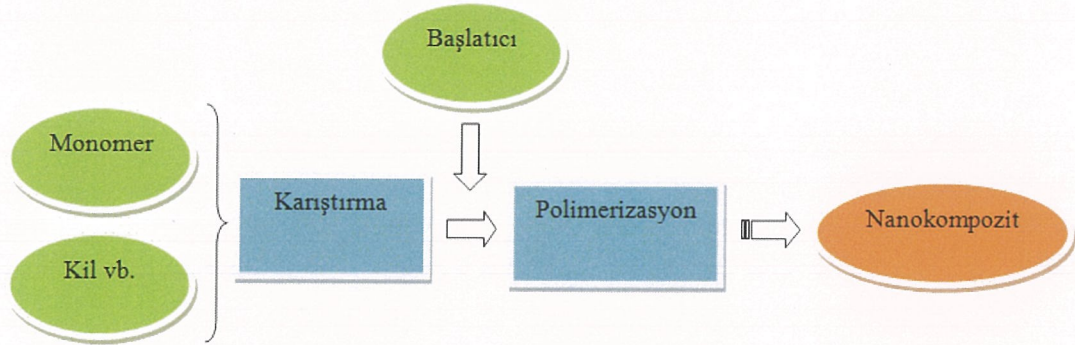
- Yerinde polimerizasyon (In situ polymerization)
- Erimiş polimerle karıştırma (Melt intercalation, melt blending)
- Çözelti ortamında etkileştirme (Solution intercalation, solvent casting) yöntemleridir.

Polimer-matriks nanokompozitlerinin üretiminde nadir olarak sol-jel yöntemi de kullanılmaktadır (Benlikaya, 2009).

Bu yöntemlerden her biri, amaçlanan kompozit özelliklerine ve üretim verimliliğine uygun olarak tercih edilir (Park, Park, Lim ve Kim, 2001). İstenen özellikte polimer matriksli nanokompozit numune elde edebilmenin ön koşulu taneciklerin matriks içerisinde düzenli dağılmış olmasından geçmektedir (Tavman ve Turgut, 2006).

Yerinde Polimerizasyon (In Situ Polymerization)

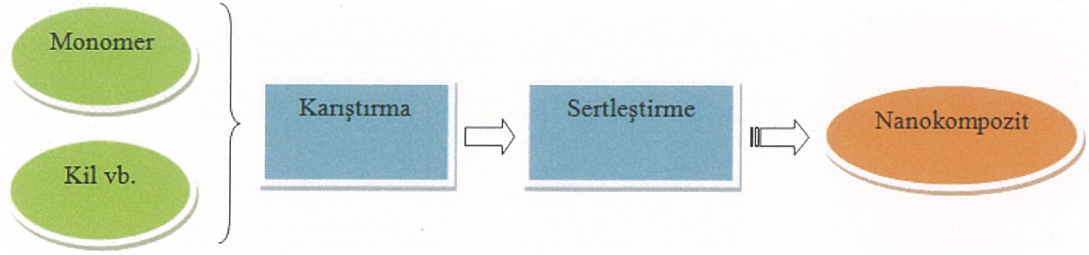
Bu yöntemde tabakalı silikat, sıvı monomer ya da monomer çözeltisi içerisinde şişirilmekte, böylece polimer oluşumu tabakalar arasında meydana gelmektedir. Polimerizasyon ısı ya da ışıkla, uygun bir başlatıcının difüzyonu veya şişme basamağından önce tabakalar arasına katyon değişimiyle yerleşen organik başlatıcı ya da katalizörle başlatılabilir (Ray ve Okomoto, 2003). Yerinde polimerizasyonun şematik gösterimi Şekil 1.23'deki gibidir.



Şekil 1.23: Yerinde polimerizasyon yöntemi.

Erimiş Polimerlerle Karıştırma (Melt Intercalation, Melt Blending)

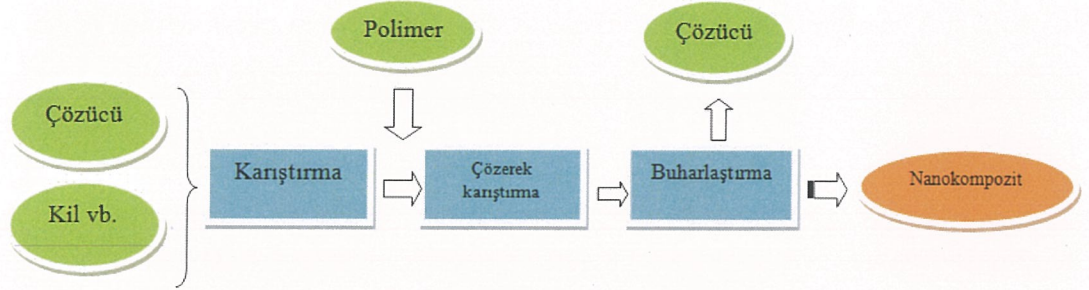
Bu yöntem kil (güçlendirici) ve polimer karışımını, polimerin yumuşama sıcaklığı üzerinde sertleştirmeyi içermektedir. Yöntemin diğerlerine göre büyük avantajları vardır. İlki, bu yöntem organik çözenlerin bulunmayışı nedeniyle çevresel olarak uygundur. İkincisi ekstrüzyon ve enjeksiyonla kalıplama gibi endüstriyel süreçlerle uyumludur. Diğer yöntemler için uygun olmayan polimerlerin kullanımına da izin verir (Kornmann, 1999; Ray ve Okomoto, 2003). Erimiş polimerlerle karıştırma yöntemine ilişkin şema Şekil 1.24'deki gibidir.



Şekil 1.24: Erimiş polimerlerle karıştırma yöntemi.

Çözelti Ortamında Etkileştirme (Solution Intercalation, Solvent Casting)

Bu yöntemde ilk olarak kil ya da modifiye kil (güçlendirici) çözücüde dağıtılmaktadır. Daha sonra polimer, çözücüde çözüldükten sonra çözeltiye eklenmekte ve kil tabakaları ile etkileşmektedir. Son adım genellikle çözücünün uzaklaştırılmasını içermektedir (Kornmann, 1999; Ray ve Okomoto, 2003) (Şekil 1.25).



Şekil 1.25: Çözelti ortamında etkileştirme yöntemi.

Çözelti ortamında etkileştirme polivinil alkol (PVA), polietilen glikol (PEO) gibi suda çözünen polimerler ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) gibi hidrofobik polimer sistemleri için kullanılmaktadır. Organik çözücülerin kullanılmasını gerektirdiğinden ticari nanokompozit eldesinde ideal değildir. Fakat bu yöntem, bileşenlerin homojenitesini kontrol etme fırsatını verir. Bu da kil-polimer etkileşim (interkalasyon) sürecini ve nanokompozit morfolojisini anlamaya yardımcı eder ve istenilen özellikte malzeme tasarımına yardımcı olur (Li ve Ishida, 2003). Ayrıca çözelti ortamında etkileştirme yönteminin kullanılması ile nanoparçacıkların polimerde daha iyi dağılma (exfoliation/delamination) gösterdiği belirtilmiştir (Choudhury, Bhowmick ve Ong, 2009).

Gholivand ve Behzad (2015), karboksillenmiş çok duvarlı karbon nanotüp ve kitosan film modifiye camımsı karbon elektrot üzerine kadmiyum sülfür kuantum

noktaları (CdS-QDs) bağlanarak varfarine özgü bir sensör geliştirmişlerdir. Elde edilen CdS-QDs/CS/MWCNTs/GCE elektrodunun karakterizasyonu alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), transmisyon elektron mikroskobu (TEM), fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışınları kırınım spektroskopisi ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) teknikleriyle yapılmıştır. 0,75 V biriktirme potansiyeli ve 90 s biriktirme süresinde varfarin için belirtme alt sınırı 8,5 nM, doğrusal çalışma aralığı 0,05–80 µM olarak bulunmuştur. Yöntem idrar, serum ve süt örneklerine uygulanmış ve %99,0 ile %101,7 arasında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Zhang vd. (2015), bazı salamura yiyeceklerde bulunan ve zararlı olan nitritin tayini için nano kompozit çinko oksit/platin nano parçacık ve çok duvarlı karbon nanotüp modifiye camımsı karbon elektrot ile yüksek duyarlılıkta bir yöntem geliştirmişlerdir. Elde edilen nano kompozit elektrot döngüsel voltammetri ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. $4,0 \times 10^{-7}$ ile $\sim 2,0 \times 10^{-4}$ M nitrit derişimleri arasında geliştirilen yöntemin doğrusal olduğu ve belirtme alt sınırının $8,2 \times 10^{-8}$ M (S/N=3) olduğu bulunmuştur. Üretilen elektrot iyi seçicilik, yeniden gerçekleştirilebilirlik ve kararlılığa sahiptir. Geliştirilen yöntem sebze turşuları, salamura biftek ve biberli tavuğa uygulanmış ve %96,8 ile %103,8 değerleri arasında geri kazanımlar elde edilmiştir.

Deng, Xu, Zeng ve Ding (2015), grafen-polivinilpirolidon kompozit film modifiye asetilen siyahı pasta elektrot (GR-PVP/ABPE) ile vanilinin tayinine ilişkin yöntem geliştirmişlerdir. 0,1 M H₃PO₄ içerisinde vanilinin pik akımları yalın ABPE, PVP/ABPE, GR/ABPE ve GR-PVP/ABPE elektrotlarında incelenmiş ve en iyi pik akımı GR-PVP/ABPE elektrodundan elde edilmiştir. Vanilinin voltammetrik tayinine ilişkin destek elektrolit, pH, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi gibi parametreler optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntemin 0,02 – 2,0 µM, 2,0 – 40 µM ve 40 – 100 µM derişimleri arasında doğrusal olduğu ve belirtme alt sınırının 10 nM olduğu bulunmuştur. Yöntem çok çeşitli yiyecek örneklerinde uygulanmış ve %96,5 ile %106,7 değerleri arasında geri kazanımlar elde edilmiştir.

Ensafi, Abarghoui ve Rezaei (2015), morfin ve kodeinin eş zamanlı tayinleri için gözenekli silikon tozu ve Pt nano parçacık modifiye iyonik sıvılı karbon pasta elektrodunu geliştirmişlerdir. Öncelikle gözenekli silikon tozu (PSi) üzerine Pt nano

parçacıkları hidroflorik asit çözeltisi içerisinde $PtCl_6^{2-}$ ile PSi arasındaki redoks reaksiyonu ile oluşturulmuştur. Pt/PSi nano kompozitinin bileşen ve morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu, X-ışınları kırınım spektroskopisi, enerji ayırıcı X-ışınları spektroskopisi, X-ışınları fotoelektron spektroskopisi, döngüsel voltammetri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. İyonik sıvılı karbon pasta elektrodundaki Pt/PSi nano kompozitinin morfin ve kodeinin yükseltgenmesine olumlu olarak etki ettiği gözlemlenmiştir. Adsorptif sıyırma voltammetrisi ile optimum koşullarda morfin ve kodein için doğrusal çalışma aralığı 0,10 – 25,0 μM , belirtme alt sınırları ise sırasıyla 30,0 nM ve 20,0 nM olarak bulunmuştur. Geliştirilen yöntem idrar ve kan serumu örneklerine uygulanmış ve morfin için %96 ile %105 arasında, kodein için %96 ile %107 arasında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

1.8.2 Kimyasal Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

Yüzey karakterizasyon yöntemlerinin çoğu, yüzeyin elektron (e^-), foton ($h\nu$) veya iyonlar (A^+) ile uyarılması sonucunda yüzeyden alınan tepkilerin ölçülmesine dayanmaktadır. Bunlara ek olarak yüzey, fiziksel-kimyasal yapısına ve morfolojisine duyarlı uygun bir tip (uç) ile de taranabilmektedir. İşlemler sonucunda elde edilen analitik ve yapısal bulgular elektrot yüzeyinin belirli bir bölgesine veya tamamına ait ortalama bir bilgi de olabilmektedir (Demir, 2014).

Elektrot yüzeylerinin karakterizasyonu iki farklı şekilde yapılmaktadır:

1. Elektrot yüzeylerinin yüzey duyarlı teknikler ile nitel ve nicel analizlerinin yapılması,
2. Elektrot yüzey yapısının elektrokimyasal işlemden önce ve sonra incelenmesi ve yüzey morfolojisinin veya elektrokimyasal işlem sonrası yüzeyde oluşan ürünlerin yapısal analizlerinin yapılması.

Gerek morfolojik gerekse nitel ve nicel analizlerde yüzey yüksek enerjili elektronlarla taranırken açığa çıkan X-ışınları (EDS), enerji kaybetmiş elektronlar (EELS), numune içerisinden doğrudan geçen elektronlar (TEM), geri saçılmış ikincil elektronlar (SEM), Auger elektronları (AugES) ve kırınımına uğramış elektronları kullanılmaktadırlar. Yüzeye X-ışınları yollandığında ise yüzeyden kırınımına uğramış

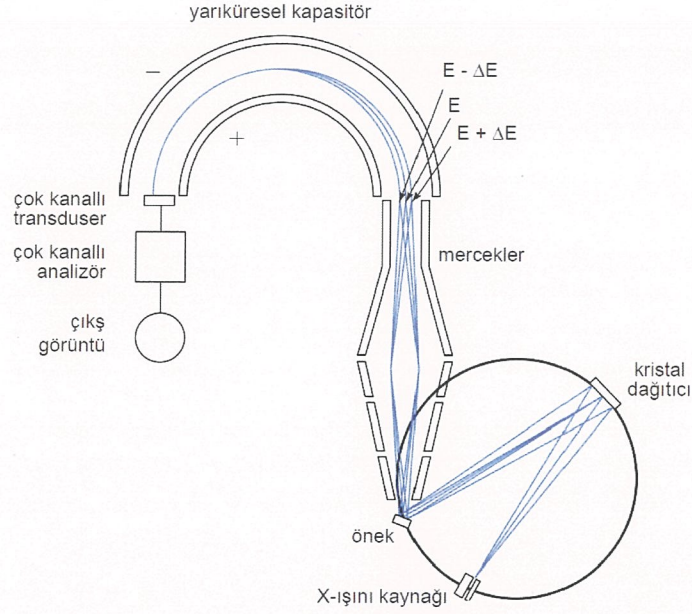
X-ışınları (XRD), X-ışını ile koparılmış fotoelektronlar (XPS) ve floresans özellikli X-ışınları (XRF) yapısal ve analitik açıdan kullanılabilirler (Demir, 2014).

Yüzey karakterizasyon teknikleri arasında X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), Auger elektron spektroskopisi (AugES), ikincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS) ve elektron mikroprob analizörü (EMP veya EPMA) yöntemleri nitel ve nicel analizlerde kullanılmakta; taramalı tünelleme mikroskopisi (STM), atomik güç mikroskopisi (AFM), taramalı elektron mikroskopisi (SEM), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM) ve X-ışını kırınım spektroskopisi (XRD) ise yapısal ve morfolojik olarak incelemelerde kullanılmaktadır.

1.8.2.1 Nitel ve Nicel Analiz

1.8.2.1.1 X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Bu teknik numuneye gönderilen X-ışınının iç kabuktaki elektronları sökmesine ve sökülen bu elektronların kinetik enerjilerinin ölçümünü içermektedir. Fotoelektronların ölçülen kinetik enerjileri yüzeyin elementel kompozisyonu ve bu elementlerin elektronik halleri (yükseltgenme dereceleri) hakkında bilgi taşımaktadırlar. Bu teknik uyarma için kullanılan fotonun enerjisine göre XPS (200-2000 eV, iç kabuk elektronları uyarılır) ve UPS (10-45 eV, valans elektronları uyarılır) olmak üzere ikiye ayrılır. Her iki yöntemde de bir X-ışını spektrometresi yerine bir elektron spektrometresi kullanılır. XPS'de elektronlar enerjilerine göre sınıflandırılır, UPS'de X-ışını hem enerjiye hem de dalga boyuna göre incelenir (Demir, 2014). Tipik bir XPS cihazının şematik gösterimi Şekil 1.26'daki gibidir.



Şekil 1.26: X-Işını fotoelektron spektroskopisi şematik gösterimi (bir monokromatik x-ışını kaynağı ve bir yarıküresel spektrometre bulunur).

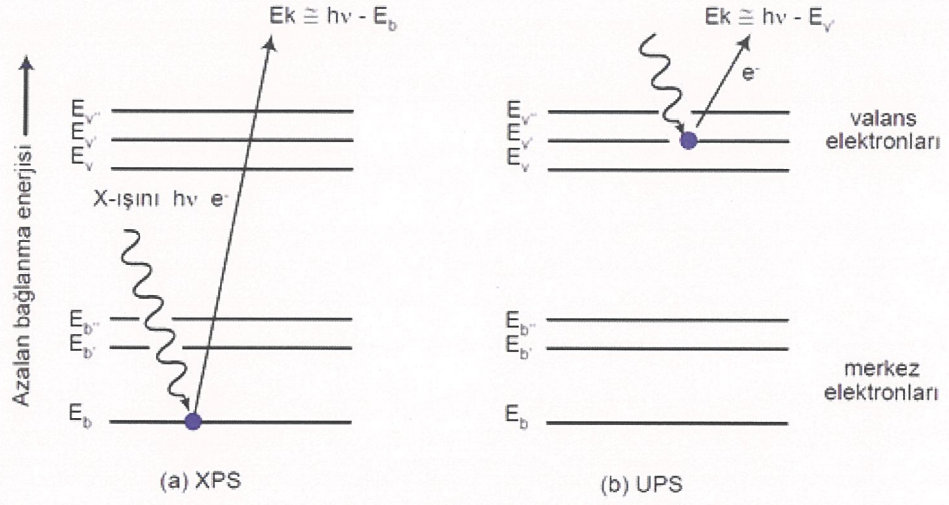
Şekil 1.27 (a)'da XPS'in şematik anlatımı verilmiştir. Burada E_b , $E_{b'}$, $E_{b''}$ ile gösterilen üç düşük seviyeyi yani içteki elektronların enerjilerini gösterir. Üstteki üç seviye ise dıştaki veya değerlik elektronlarının enerjilerini göstermektedir. Bir monokromatik X-ışını demetinin bir fotonu ($h\nu$ enerjili) iç kabuktaki orbitalden bir elektron çıkarır. Yani bir X-ışını fotonunun bir atom tarafından absorplanmasıyla uyarılmış bir iyon ile bir elektron meydana gelir (Beşergil, 2013). Şekil 1.27 (b)'de ise monokromatik X-ışını demetinin fotonu ($h\nu$ enerjili) dış kabuktaki orbitalden bir elektron çıkarır ve XPS'e benzer şekilde uyarılmış bir iyon ile bir elektron meydana gelir. İşlem, denklem 1.4'deki gibidir.



A^{+*} , A elementinin X-ışını fotonu $h\nu_1$ ile etkileşimi sonucunda oluşan uyarılmış iyondur. Yayımlanan elektronun kinetik enerjisi, E_k , bir elektron spektrometresinde ölçülür. Elektronun bağlanma enerjisi, E_b , denklem 1.5 yardımıyla hesaplanır.

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (1.5)$$

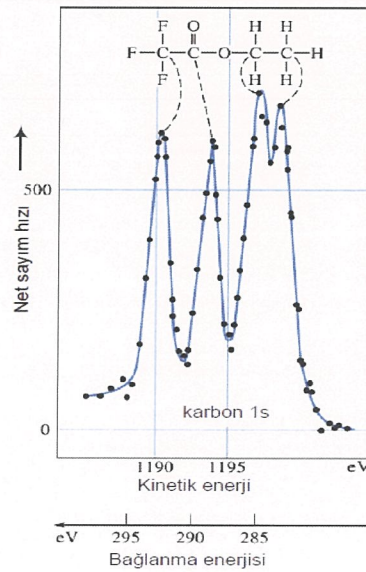
w , spektrometrenin "iş fonksiyonu" olup, elektronun oluştuğu ve ölçüldüğü elektrostatik ortamı düzelten bir faktördür (Beşergil, 2013).



Şekil 1.27: (a) X-ışını fotoelektron, (b) Ultraviyole fotoelektron spektroskopisinin şematik gösterimleri (ikisinde de E_k ölçülür).

Bağlanma enerjisi her elementin her elektronu için özeldir ve bu özelliğinden dolayı elementi tanımlamada kullanılan bir parametredir ve bu değer bir elementin yükseltgenme durumuyla ve bileşik halde olduğu elementle (veya elementlerle) çok az miktarda değişmektedir (Beşergil, 2013).

Şekil 1.28'de etil trifloroasetat molekülündeki karbon atomlarının fotoelektron spektrumu verilmiştir. Spektrumdaki dört farklı pik bu karbon atomlarının her birini temsil etmektedir. Görüldüğü üzere XPS ile bir bileşiğin yapısı hakkında çok önemli bilgiler elde edilmektedir (Beşergil, 2013).



Şekil 1.28: Etil trifloroasetatın karbon 1s x-ışını fotoelektron spektrumu.

X-ışını fotoelektron spektrometreleri büyük ve pahalı cihazlardır. Kaynak bir Coolidge tüpü olmakla birlikte bu kaynaktan elde edilen monokromatik ışın filtrelerle veya kristal bir monokromatörle sağlanır. Örneğin ışınlandırılmasıyla iç kabuktan çıkarılan elektronlar bir elektron spektrometresine yönlendirilir. Bu yönlendirme spektrometrelerde bulunan bir veya daha fazla manyetik alanla sağlanır. Bir elektronun yolu (yörüngesi), onun kinetik enerjisine ve manyetik alanın kuvvetine bağlıdır. Manyetik alanın şiddeti değiştirilerek elektron enerji spektrumu çizilebilmektedir (Beşergil, 2013).

Bir spektrometredeki elektronun yolu, yeryüzünün manyetik alanından etkilenmektedir. Bu etkiyi sıfıra indirmek için özel kafes ve Helmholtz sınırları kullanılmaktadır. Elektronların ortamda bulunabilecek gazlar tarafından absorplanmasını önlemek için cihaz 10^{-5} ile 10^{-8} torr basınç aralığında çalıştırılmaktadır (Beşergil, 2013).

Uygulamalar

Uygulama alanları arasında yarı iletkenlerdeki yüzey kirliliklerinin saptanması, katalitik yüzeylerdeki aktif uçların ve konumlarının belirlenmesi, metaller ve alaşımlardaki oksit yüzey tabakaların karakterizasyonu ve insan cildinin bileşiminin incelenmesi sayılabilir.

XPS kimyasal yapıların aydınlatılmasında önemli bir cihazdır, alınan bilgilerin hassasiyeti NMR ve kızılötesi spektroskopi yöntemleri ile kıyaslanabilir seviyededir. XPS ayrıca bir elementin yükseltgenme hallerinin açıklanmasına da olanak verir (Beşergil, 2013).

XPS'in Üstünlükleri

- Yüklenme problemleri iletken olmayan malzemelerle kontrol edilebilir.
- Kimyasal çevredeki farklılıklara oldukça duyarlıdır.
- Lityum'dan Uranyum'a kadar olan bütün elementler tayin edilebilir.
- Standart kullanılmadan nicel analiz yapılabilir.
- 10-100 Å derinliğe kadar yüzey hassaslığı mevcuttur.

Başka hiçbir teknikte bu beş özellik aynı anda bulunmamaktadır. Dolayısıyla yüzeylerin ve nanoboyutta malzemelerin nitel ve nicel analizinde öncelikle dikkate alınmalıdır.

XPS'in Zayıf Yönleri

- Tayin limiti düşüktür (% 0,01-1,0).
- Yüzey duyarlıdır (Yüzeylerin analizinde avantajlı).
- Hidrojen tayin edilememektedir.
- Auger ve SIMS ile mukayese edildiğinde oldukça zayıf yatay çözünürlüğe sahiptir (Demir, 2014).

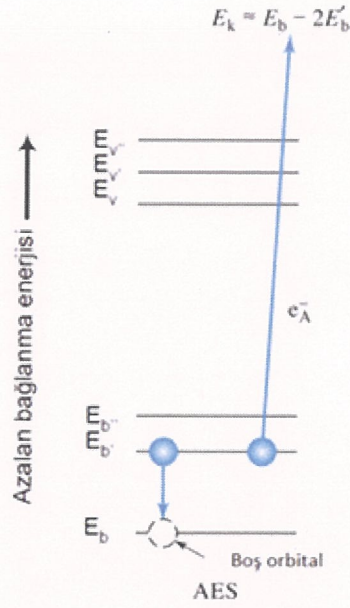
1.8.2.1.2 Auger Elektron Spektroskopisi (AugES)

Bu teknikte X-ışınları yardımıyla iç kabuktaki orbitalden bir elektron çıkar ve XPS'e benzer şekilde uyarılmış bir iyon ile bir elektron meydana gelir. İşlem denklem 1.6'daki gibidir.



Daha sonra ortaya çıkan elektronun boşluğunu doldurmak için üst kabuktan bir elektron alt kabuğa taşınır, bu sırada oluşan enerji başka bir elektronun sökülmesine neden olur. Bu sökülen elektrona Auger elektronu denir ve bu işlem denklem 1.7'deki gibi gerçekleşir. Bu emisyon ışmasız gerçekleşir. Bu işlemin şematik gösterimi Şekil 1.29'daki gibidir. Çıkan bu elektronun kinetik enerjisi bir elektron spektrometresi ile ölçülerek oldukça önemli nitel ve nicel bilgiler elde edilmektedir (Beşergil, 2013).





Şekil 1.29: Auger elektron spektroskopisi şematik gösterimi (E_k ölçülür).

Yüksek atom numaraları elementlerde floresans olayı, düşük atom numaralı elementlerde ise Auger emisyonu ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle atom numaraları 10'dan düşük olan elementlerde X-ışını floresans yöntemi hassasiyetini kaybeder ve Auger emisyonu etkin hale gelir (Beşergil, 2013).

Auger elektron spektroskopisi oldukça yüzey duyar bir tekniktir ve yüzeylerin elementel analizinde (H ve He hariç) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ek olarak kalınlığa bağlı bileşimsel değişimler ve elementel haritalama da yapılabilmektedir. Auger Elektron Spektroskopisinden elde edilen pikler çok küçüktür. Görülebilmeleri için en az 10 kat büyütülmeleri gerekmektedir. Bu amaçla geniş arka planı yok etmek amacıyla birinci derece türev spektrumları kullanılmaktadır (Demir, 2014).

AugES'nin Üstünlükleri

- Lityum'dan Uranyum'a kadar olan bütün elementler tayin edilebilir.
- Yüzey duyarlılığı oldukça iyidir (10-100 Å). Bunun nedeni katı fazın derinliklerinde oluşan elektronların yüzeye ulaşana kadar elastic olmayan saçılmalarla enerjilerini kaybetmeleridir, dolayısıyla dedektöre ulaşan elektronlar sadece yüzey ve yüzeye yakın bölgelerde oluşan Auger elektronlarıdır.
- Standarda gerek olmadan yarı-nicel analiz yapılabilmektedir.

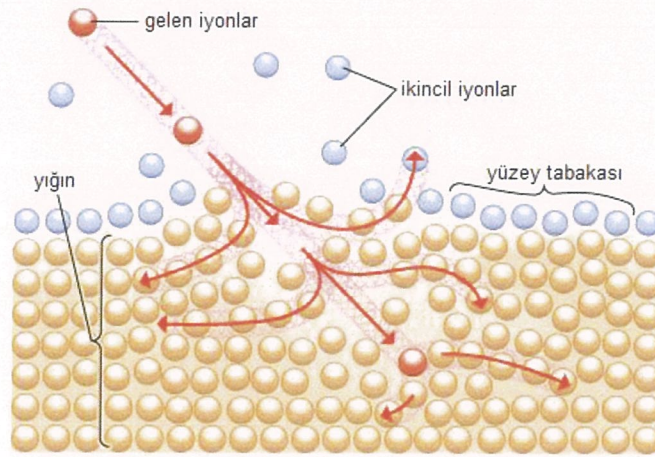
- Mikron seviyesinde çok iyi bir yatay çözünürlüğe sahiptir.
- Bazı elementler için kimyasal çevre duyarlılığı vardır (Al, Mg, Ti, Ga, Cu, Zn, C, Si, Cd ve Ag).
- Hızlı bir şekilde kalınlık-bileşim analizi yapılabilir.

AugES'nin Zayıf Yönleri

- Tayin limiti düşüktür (% 0,01-1,0).
- Kimyasal çevreye duyarlılık etkisi sınırlıdır.
- Örnek elektron demetinden zarar görebilir.
- XPS'de olduğu gibi doğrudan nicel analiz yapılamamaktadır.
- Genellikle iletken özellik göstermeyen yığın malzemeler analiz edilemezler (Demir, 2014).

1.8.2.1.3 İkincil İyon Kütle Spektroskopisi (SIMS)

Yüzey analiz teknikleri arasında en hassas tekniktir ve yüzeyde bulunan çok küçük derişimlerdeki elementler kolaylıkla tayin edilebilir. Bu teknikte Ar^+ , O_2^+ , Cs^+ ve O^- gibi yüksek enerjili iyonlarla yüzey bombardımana tutulur ve yüzeyden nötr ve yüklü parçacıklar koparılır. Koparılan bu türler atomlar, atom yığınları veya molekül parçaları olabilmektedir. Klasik SIMS tekniği ile pozitif iyonlar kütle spektrometresinde enerjilerine göre ayrılırlar (Demir, 2014). SIMS ile yüzeyin bombardımanı ve ikincil iyonların oluşumu Şekil 1.30'daki gibidir.



Şekil 1.30: İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS) süreçleri (Britannica, 2009).

SIMS'in Üstünlükleri

- Sadece yüzeydeki türler iyonlaştırılmaktadır.
- Derinliğe bağlı malzeme bileşim analizi yapılabilmektedir.
- Bütün elementlerin iyonları elde edilebilmektedir.
- Çok düşük miktardaki derişimler tayin edilebilmektedir.
- Yüzeylerin elementel haritalanması yapılabilmektedir.

SIMS'in Zayıf Yönleri

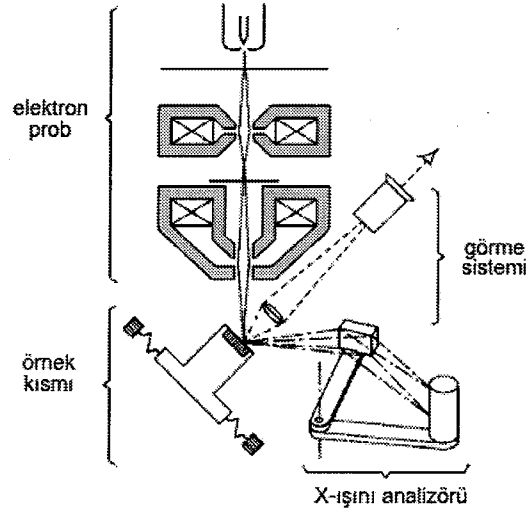
- Elementel hassasiyet $10^{-4} - 10^{-8}$ mol/L arasında değişmektedir.
- İletken olmayan malzemelerde yüklenme sebebiyle kararsız sinyaller oluşmaktadır.
- İzobarik girişimler söz konusudur.

Bu sorunlar yüksek çözünürlüklü kütle veya çift odalanmalı kütle spektrometresi yardımıyla minimuma indirgenebilir.

1.8.2.1.4 Elektron Mikroprob Analizörü (EMP veya EPMA)

Teknik adını Elektron Mikroprob (EMP) veya Elektron Prob Mikroanalizör (EPMA) olarak adlandırılan cihazdan almaktadır. Bu yöntemde örnek yüzeyi üzerine dar bir X-ışını demeti yollar ve yayımlanan X-ışını dalga boyu veya enerji ayırmalı bir spektrometre yardımı ile analiz edilir.

Cihazda elektron, ışık ve X-ışını olmak üzere üç tip ışın kullanılır. Cihazda basıncı 10^{-5} torr'dan daha aşağı düşüren bir vakum sistemi ile bir dalga boyu ayırmalı veya enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi bulunur. Şekil 1.31'de dalga boyu ayırmalı bir elektron mikroprob sisteminin şematik gösterimi verilmiştir. Bu sistemde iki adet elektromanyetik mercekle çapı 0,1 ile 1 mm arasında olan elektron demeti örnek üzerine odaklanır. Bir optik mikroskop yardımıyla bombardıman edilecek bölge belirlenir. Bombardıman sonucu oluşan floresans X-ışınları paralel hale getirilerek bir kristal ile ayrılır ve ardından gazlı bir dedektörle belirlenir. Bu üç sistemin birbirlerini engellemeyecek şekilde yerleştirilmeleri çok önemlidir. Yüzeyin taranması için örnek sistemine örneği birbirine dik iki ayrı konuma getirebilecek ve döndürebilecek bir mekanizma yerleştirilebilir (Beşergil, 2013).



Şekil 1.31: Dalga boyu ayırmalı elektron mikroprob sistemi şematik görünümü.

EMP yöntemi ile kristal yüzeylerin fiziksel ve kimyasal yapıları hakkında nitel ve nicel olarak detaylı bilgiler elde edilebilir. Alaşımlarda doku sınırlarının incelenmesi, yarı iletkenlerde safsızlıkların difüzyon hızı çalışmaları, metalürji ve seramik malzemelerde faz çalışmaları, kristal malzemelerde taneciklerin durumu ve heterojen katalizörlerin aktif uçları ile ilgili çalışmalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Beşergil, 2013).

1.8.2.2 Yapısal ve Morfolojik Analiz

1.8.2.2.1 Taramalı Tünelleme Mikroskopisi (STM)

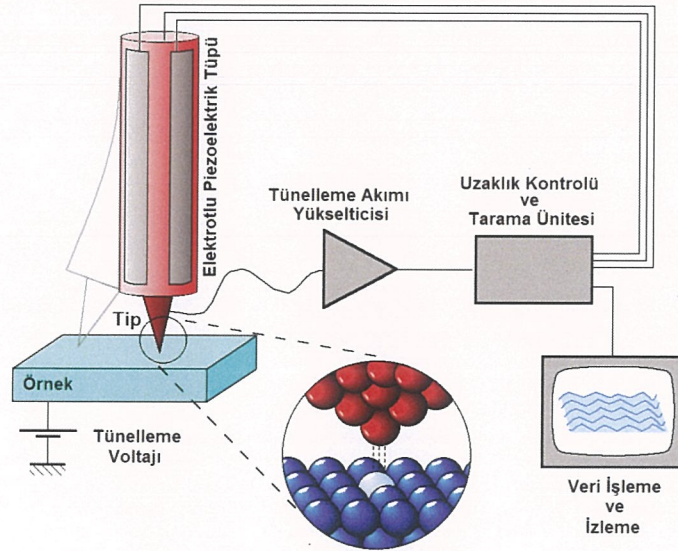
Elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylerde biriktirilen malzemelerin morfolojik, atomik yapılarının ve elektronik hallerinin incelenmesinde çok önemli bir tekniktir. Çözünürlüğünün yüksek olması ($0,1 \text{ \AA}$) nedeniyle yüzeylerin atomik yapılarının görüntüleri alınabilir. Ancak bu teknikle elde edilen görüntüler bir bölgeye özel olup ortalama bir görüntü değildir. Bu özelliğinden dolayı yüzeylerde periyodik olmayan atom boşlukları ve atomik basamaklar gibi kusurların incelenmesinde önemlidir. Cihazda prob sistemi, piezo elektrik tarama ve elektronik geri besleme sistemi mevcuttur. Bu yöntem bu grup mikroskop yöntemleri arasında en yüksek çözünürlüğe sahip olanıdır.

Sistemde tip adı verilen çok sivri metal bir uç kullanılmaktadır. Bu uç yüzeye 5-10 Å kalacak şekilde yaklaştırılırsa tip ile yüzeyin dalga fonksiyonları çakışır ve elektronlar tipten yüzeye veya yüzeyden tipe tünelleme ile geçerler. Bu olay sırasında nA seviyesinde bir akım oluşur ve buna tünelleme akımı denir. Buradaki akım, tip ile numune arasındaki uzaklıkla üstel olarak değişir, bu ilişki denklem 1.8'de gösterilmiştir.

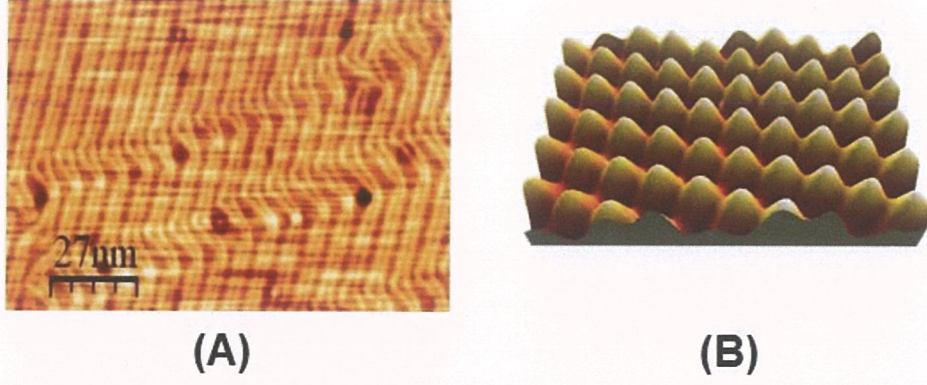
$$I = V^{(-c\sqrt{\Phi z})} \quad (1.8)$$

Bu eşitlikte, I tünelleme akımı (A), V uygulanan gerilim (V), Φ etkili tünelleme bariyeri (eV), z tip-örnek mesafesi (Å) ve c sabittir.

Yüzeylerin görüntüsü Şekil 1.32'de görüldüğü gibi bir piezo elektrik cihaza bağlı bir tipin yüzey üzerinde hareket ettirilmesi ve sürekli olarak akımın ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Bu işlem sabit akım ve sabit yükseklik olmak üzere iki farklı şekilde yapılabilir. Görüntünün kalitesini etkileyen en önemli faktör tipin ucunda birkaç atom olacak şekilde sivri olmasıdır. Bunun için genelde tip, W, Au veya Pt tellerin elektrokimyasal olarak aşındırılması veya Pt veya Pt-Ir tellerin özel bir yöntemle kesilmesi ile hazırlanabilir. Şekil 1.33'de Au(111) ve grafit yüzeylerinin STM görüntüleri verilmiştir (Demir, 2014).



Şekil 1.32: STM'in şematik görünümü.

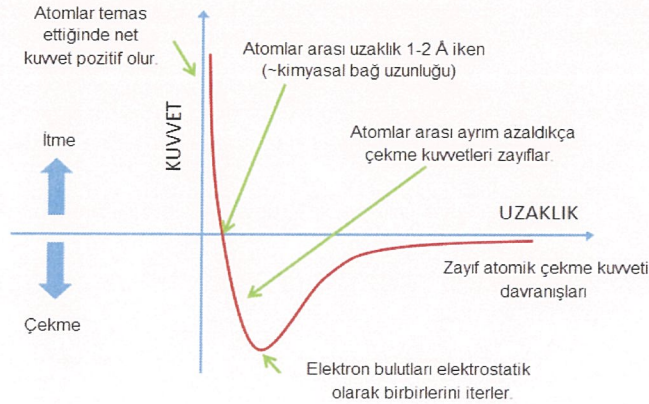


Şekil 1.33: (A) Au(111), (B) Grafit yüzeylerinin STM görüntüleri.

1.8.2.2.2 Atomik Güç Mikroskopisi (AFM)

AFM tekniği STM tekniğinin bir adaptasyonudur. Ancak STM'in aksine AFM'de örneklerin iletken özellikte olma zorunlulukları yoktur ve hemen hemen her türlü numune yüzeyi hakkında bilgi edinmek mümkündür. Ancak çözünürlüğü STM'e göre daha düşüktür. Bu teknik ile her türlü numunenin incelenebilmesinin nedeni tip ile örnek arasındaki akımın değil, elektrostatik, van der Waals, kapiler, manyetik ve sürtünme kuvvetlerinin ölçülmesidir (Demir, 2014).

Bu teknikte kentilever adı verilen belirli bir güç sabitine sahip malzemeye bağlı silikon, silikonoksit veya silikonitritten yapılmış bir tip kullanılmaktadır. Kentileverin yüzeye yaklaştırılmasıyla tip ile yüzey arasında yukarıda bahsedilen kuvvetler oluşur ve bu kuvvetlerin etkisiyle kentilever eğilir ve bu eğilmenin ölçülmesiyle yüzey yapısı belirlenir.



Şekil 1.34: AFM'de itme ve çekme kuvvetleri (Iupui, 2014).

Moleküller veya atomlar arasındaki itme ve çekme kuvvetleri Şekil 1.34'de görüldüğü gibi iki materyal birbirine yaklaştırıldığında ortaya çıkmaktadır. Bu kuvvetler uzun mesafe kuvvetler (>1 nm, elektrostatik, manyetik, hidrofobik, hidrofilik, Van Der Waals, solvasyon ve sterik kuvvetler) ve kısa mesafe kuvvetler (yakın mesafe kimyasal bağ, iyonik itme ve Pauli dışlama kuvvetleri) olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Tip ile yüzeyi taranacak örnek arasındaki ilişki de buna benzerdir. Kentilever yüzeye yaklaşırken çekme kuvvetleri nedeniyle tip yüzeye doğru eğilmekte, yüzeye yaklaşmaya devam edince eğride görülen minimum noktada tip düzlemsel haldedir, bunun nedeni bu noktada itme ve çekme kuvvetlerinin birbirine eşit olmasıdır. Kentilever yüzeye yaklaşmaya devam ederse bu sefer itme kuvvetleri nedeniyle tip dışa doğru eğilir (temas durumu). Kentilever geri çekildiğinde de benzer bir eğri meydana çıkar, ancak adhezyon kuvvetleri nedeniyle bu durumda daha minimum bir güç noktası elde edilir. Buradaki kuvvetler çok düşük olduğundan (10^{-7} - 10^{-11} N) tip ile yüzey arasında herhangi bir mekanik etki söz konusu değildir. Bu nedenle tip ile yüzey temas halindeyken de görüntü alınabilir (Demir, 2014).

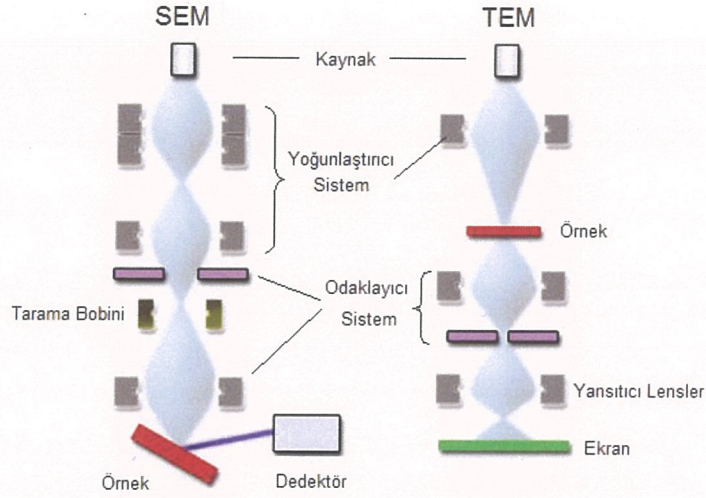
Kentilever yüzeye yaklaştırıldıktan sonra piezoelektrik tarayıcı ile yüzey x ve y eksenleri boyunca taranır. Bu esnada kentileverin arkasına lazer ışığı gönderilir ve buradan yansıyan lazer ışını bir fotodiyot çifti üzerine düşürülür. Eğer tip yüzey yapısından dolayı aşağı yukarı eğilirse, fotodiyotlardan birisi diğerine göre daha fazla ışın alır, böylece yüzeye tutunan veya biriktirilen malzemenin gerçek yüksekliğe dayanan morfolojik görüntüleri elde edilir (Demir, 2014).

Tip demir, nikel vs. gibi manyetik bir malzemedir yapılmışsa, bu durumda yüzeydeki manyetik yapılar incelenebilir. Bu teknik manyetik kuvvet mikroskopisi (MFM) olarak adlandırılır. Benzer şekilde iki diyet yerine dört diyet kullanılırsa tipin yanlara doğru eğilimleri de görülebilir. Sürtünme kuvvetlerinin ölçüldüğü bu teknik sürtünme kuvvet mikroskopisi (FFM) olarak adlandırılır (Demir, 2014).

1.8.2.2.3 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve Transmisyon Elektron Mikroskopisi (TEM)

Yüzeylerin morfolojik görüntülerinin alınmasında elektron demetleri de kullanılabilir. SEM ve TEM tekniklerinde temel olarak elektron tabancası (termiyonik veya alan emisyon kaynağı) ile oluşturulan monokromatik elektronlar elektrostatik lensler aracılığıyla örnek yüzeyine düşürülürler. Bu elektronlardan örnek ile etkileştikten sonra oluşan ikincil elektronların analizi ile SEM görüntüleri, örnekle etkileşmeden geçen elektronların analizi ile ise TEM görüntüleri elde edilmektedir (Demir, 2014).

SEM tekniğinde örnek üzerine gönderilen elektronların bir kısmı çekirdeğin elektromanyetik alanından etkilenerek yavaşlatılır ve yönleri 180° 'lik açı ile geldikleri yönde değiştirilerek numuneden elastik olarak saçılırlar. Bunlar ikincil geri saçılmış elektronlar olarak adlandırılırlar ve bu elektronların analizi ile SEM görüntüleri elde edilmektedir. Bu elektronlarda saçılmadan dolayı enerji kaybı yoktur, sadece kırılma ve saçılma nedeniyle yönleri değişmiştir ve bu elektronların miktarı yüzey yapısına ve yüzeyi oluşturan atomların proton sayılarına bağlıdır. Gelişmiş bazı SEM cihazları ile 300000 kat kadar büyütme yapılabilmektedir. TEM cihazında ise çok daha büyük oranlarda büyütme yapılabilmektedir. Cihazlarda kullanılan elektron tabancaları aynı akım yoğunluğuna sahip uniform elektron demetleri oluşturabilmelidir. TEM tekniğinde hızlandırma voltajı arttıkça çözünürlükte artmaktadır. Rutin cihazlar 120-500 kV ve yüksek çözünürlüklü cihazlar 0,5-3 MV arasında hızlandırma voltajlarına sahiptirler. SEM ve TEM cihazlarının şematik gösterimi Şekil 1.35'de görüldüğü gibidir (Demir, 2014).



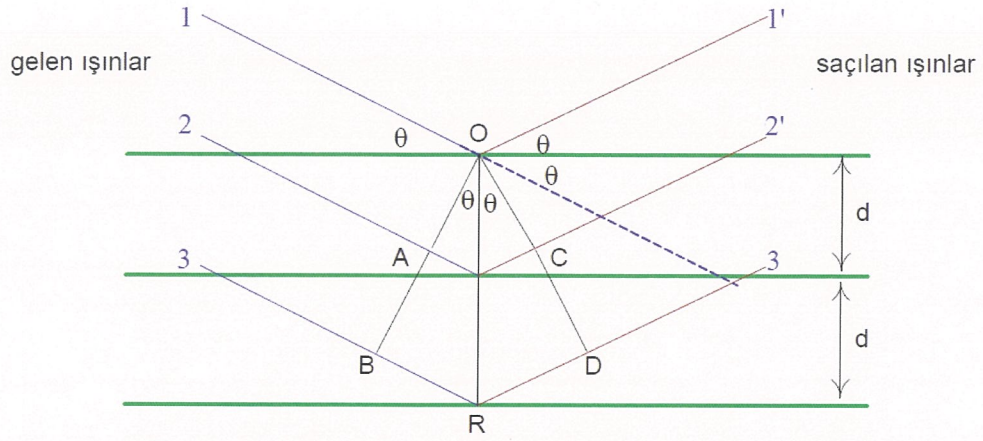
Şekil 1.35: SEM ve TEM cihazlarının şematik gösterimi (BRG, 2016).

1.8.2.2.4 X-Işını Kırınım Spektroskopisi (XRD)

Elektromanyetik ışının elektrik alan vektörü ile içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşim sonucunda saçılma olur. Bir kristale X-ışınları gönderildiğinde kristalin düzenli yapısı tarafından bu ışınlar saçılır ve saçılan ışınlar birbirine şiddeti artırıcı veya azaltıcı etkiler yaparlar. Bunun nedeni olarak saçıcı merkezler arasındaki mesafenin, ışının dalga boyu ile aynı büyüklükte olmasıdır ve bu durum X-ışınlarının kırınımıyla sonuçlanır. Kırınım olayı Bragg kanunu ile açıklanır (Beşergil, 2014).

Bragg Kanunu

X-ışını demeti bir kristal yüzeyine Θ açısı ile gönderildiğinde bu demetin bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılır. Demetin saçılmayan bölümü atomların ikinci tabakasına girer ve burada da bir kısmı saçılmaya uğrar ve kalan ışın üçüncü tabakaya geçer. Işın demetinin kırınımı düzgün kristal merkezleri sayesinde gerçekleşir. Bu durumun gerçekleşebilmesi için ışının dalga boyuyla atom tabakaları arasındaki mesafenin aynı büyüklükte olması ve ışını saçan merkezlerin çok düzgün yapıda olmaları gerekmektedir.



Şekil 1.36: X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı.

W. L. Bragg 1912'de X-ışınlarını Şekil 1.36'daki gibi bir kristale göndererek incelemeler yapmıştır. Burada dar bir X-ışın demeti kristal yüzeyine Θ açısı ile gelmiştir. O, P (O ve R'nin ortası) ve R konumunda bulunan atomlarla X-ışının etkileşimi saçılmaya yol açar. Mesafe denklem 1.9'daki gibi tanımlanır, buradaki n bir tam sayıyı, λ ise dalga boyunu ifade etmektedir.

$$AP + OC = n\lambda \quad (1.9)$$

Saçılan ışın OCD'deki faz içerisinde bulunur ve kristalin X ışınını yansıtması beklenir. Burada denklem 1.10'daki eşitlik geçerlidir. Bu eşitlikteki d, kristalin düzlemler arasındaki uzaklığını göstermektedir.

$$AP = PC = d \sin \Theta \quad (1.10)$$

Buna göre, Θ açısı ile gelen demetin yapıcı (ışın şiddetini artırıcı) etkisi olması için denklem 1.11'in sağlanması gerekmektedir. Bu eşitliğe *Bragg denklemi* denir.

$$n \lambda = 2d \sin \Theta \quad (1.11)$$

Yani bir kristale gönderilen X-ışınları, kristale gelen ışının denklem 1.12'deki eşitliği sağlanmasıyla yansıyabilir. Aksi hallerdeki tüm açılarda ışını yok edici etkiler oluşur.

$$\sin \Theta = n \lambda / 2d \quad (1.12)$$

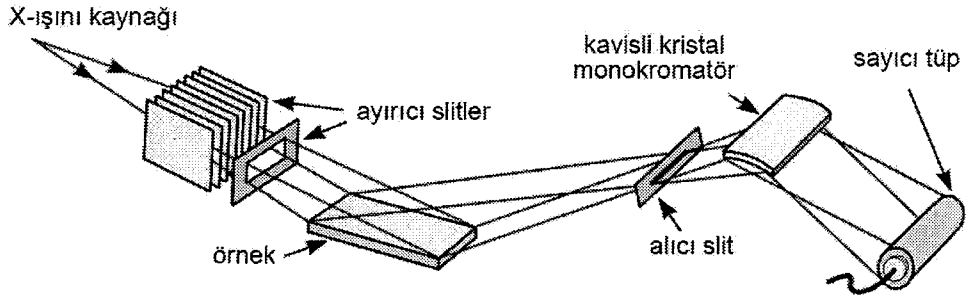
X-ışınlarının kırınımı 1912 yılında Von Laue tarafından bulunmuştur ve bu aşamadan sonra bilim ve endüstride çok önemli gelişmeler olmuştur. Örnek olarak kristal maddelerdeki düzenlenmeler ve boşluklar ile aydınlatılabilmekte, metallerin, polimerik malzemelerin ve diğer katıların fiziksel özellikleri incelenebilmekte ve

steroidler, vitaminler ve antibiyotikler gibi karmaşık yapılı maddelerin analizinde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca bu teknik geliştirilen yeni cihazlarla toz örneklerin yanı sıra sıvı kristallere de uygulanabilmektedir (Beşergil, 2014).

XRD ile kristal bileşiklerin nitel olarak belirlenmesi çok kolaydır. Bu durum her kristal maddenin kendine özgü bir X-ışını kırınım şeklinin olmasına dayanmaktadır. Yapısı belirlenecek madde için elde edilen şekille aynı şekli veren referans maddenin şekli karşılaştırılarak nitel analiz yapılır (Beşergil, 2014).

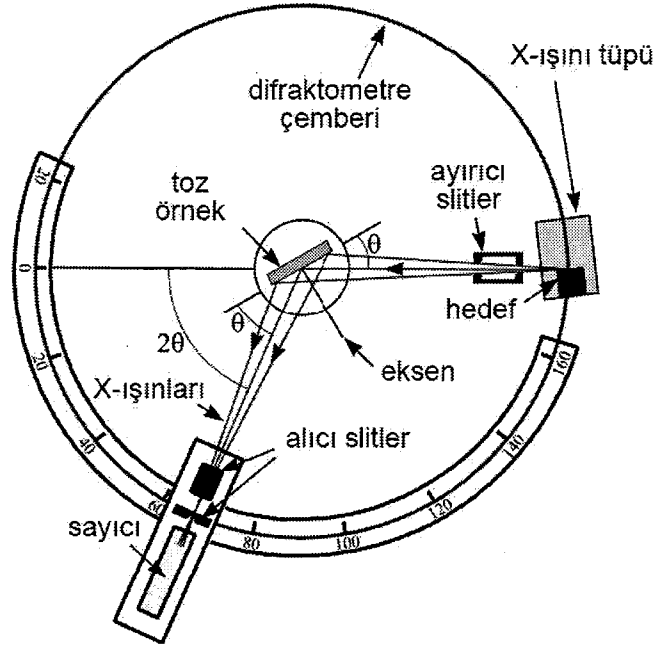
Kırınım şekli alınacak kristal örneği ezilerek ince ve homojen bir toz haline getirilir. Bu halde çok sayıdaki küçük kristaller her yöne doğru yönelmiş durumdadır. Örneğe bir X-ışını demeti gönderildiğinde taneciklerin önemli bir bölümü Bragg kanununa uygun olarak (yüzeyler arası mesafeleri uygun olan her yüzeyden yansıyarak) yönlendirilir. Ayrıca örnekler ince duvarlı veya selofan kapılar tüp içerisine konularak da analiz edilebilir (Beşergil, 2014).

XRD Cihazı



Şekil 1.37: XRD cihazı optik düzeni.

Şekil 1.37’de XRD cihazının optik düzeni verilmiştir. Burada X-ışını kaynağı süzölmüş Coolidge tüpü demetidir. Kırınım şekli absorpsiyon ve emisyon spektrumlarına benzer şekilde otomatik tarama ile elde edilir. Şekil 1.38’de XRD cihazının şematik gösterimi verilmiştir (Beşergil, 2014).



Şekil 1.38: XRD cihazı şematik görünümü.

Bir kristalin toz kırımının şekli hatların konumları (θ ve 2θ olarak) ve şiddetlerinden yararlanılarak belirlenir. Kırınım açısı (2θ) bir takım kristalin düzlemler arasındaki mesafelerinden hesaplanır. Benzer şekilde d mesafesi Bragg denklemi yardımıyla kaynağın bilinen dalga boyu ve ölçülen açılarından hesaplanır. Hat şiddetleri her düzlem takımındaki atomik yansıtma merkezlerinin cinsine ve sayısına bağlı olarak değişir (Beşergil, 2014).

Kristaller deneysel verilere göre tanımlanır. Yaklaşık 10000 referans saf kristalin ASTM (American Society for Testing Materials)'de d mesafeleri ile hat şiddetlerini gösteren kartlardan oluşan bir sıralama sistemi vardır. Bu sistemde bir analitin en şiddetli hattını veren d mesafesinin (Å) yüzde birkaçına kadar inen değerlere kadar olan tüm değerler bulunmaktadır. Sistemin kullanımında öncelikle analitin en şiddetli hattının d mesafesini karşılayan kart bulunur, ardından ikinci derecede şiddetli banda ait olan kart saptanır. Bu işlem üçüncü, dördüncü vs. şiddetteki hatların d mesafelerini gösteren kartların da belirlenmesiyle bilinmeyen analitin hatları ile aynı hatları veren referans saptanarak örnek tanımlanır. Kısaca numunede 3 veya 4 tane şiddetli hat varsa ve bunların d mesafeleri ASTM'den çıkarılan kartlardaki referans bir maddenin d mesafeleri ile benzeşiyorsa numunenin karttaki referans madde ile aynı olduğu kesinleşir (Beşergil, 2014).

Eğer örnekte iki veya daha fazla kristal madde varsa tanımlama oldukça zorlaşmakta ve bu durumda şiddetli hatların referans madde kartlarındaki bilgilerle çok çeşitli şekilde kıyaslamalarının yapılması gerekmektedir (Beşergil, 2014).

Ayrıca bir örnekten alınan kırınım hatlarının şiddetlerinin ölçülüp standartlarla karşılaştırılmasıyla nicel analizler de yapılabilmektedir (Beşergil, 2014).

XRD ile

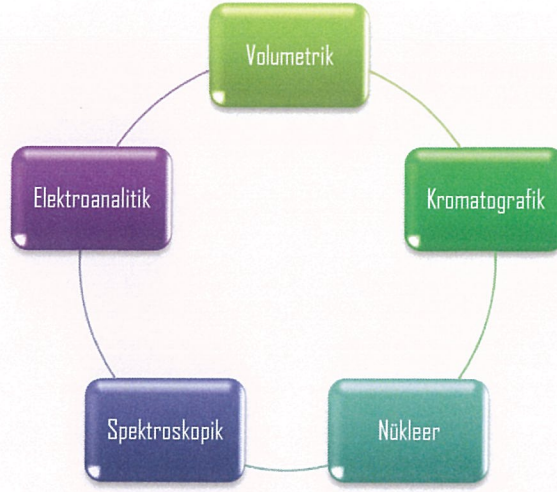
- Numunede bulunan fazların tayini
- Fazların tipi ve miktarının tayini
- Kristallerde düzlemler arası uzaklığın (d) ölçülmesi
- Fazların standart minerallerle karşılaştırılması ve
- Yapı ve yön tespiti yapılabilir (Demir, 2014).

XRD Uygulama Alanları

- Jeolojide minerallerin ve kayaçların tanımlanmasında
- Metal ve alaşım analizlerinde
- Seramik ve çimento sanayisinde
- İnce film bileşim tayininde
- Polimerlerin analizinde
- İlaç endüstrisinde belli bir malzeme içerisindeki polimorfların ve safsızlıkların tespitinde ve
- Arkeolojide kullanılmaktadır (Özmen ve Timoçin, 2012).

1.9 Bor Tayin Yöntemleri

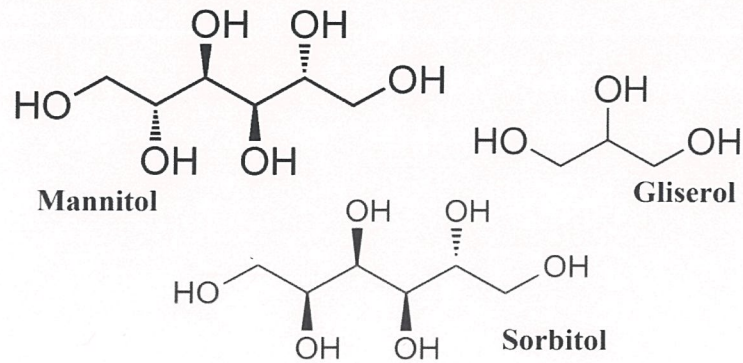
Bor tayini için birçok farklı teknik kullanılmaktadır. Bu teknikler Şekil 1.39'da gösterilmiştir. Bu tekniklere dayalı çeşitli örneklerde bor tayin yöntemleri literatürde yer almaktadır.



Şekil 1.39: Bor tayin teknikleri.

1.9.1 Volumetrik Bor Tayin Yöntemleri

Borik asit titre edilemeyen zayıf bir asittir ve mannitol, sorbitol veya gliserol gibi (Şekil 1.40) polialkollerle kompleksleşme reaksiyonuna girerek bora eşdeğer miktarda hidronyum iyonu oluşturur. Oluşan hidronyum iyonu uygun bir asit-baz indikatörü varlığında bir baz çözeltisi ile titre edilir (Kumar, Maiti ve Mathur, 1999). Bu temele dayanan yöntem Kramer tarafından uygulanmıştır. Yöntemde bor içeren örneğe mannitol ilave edilmiş, oluşan hidronyum iyonu metil kırmızısı varlığında ayarlı sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir. Yöntemin gerikazanımı %99 ile %100 arasında bulunmuştur. Baz ile çökelek oluşturan metallerin girişim etkisi iyon değiştirici kolon yardımıyla metal iyonlarının tutulması ile giderilebilmektedir. Yöntemin belirtme alt sınırı ve doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir. (Kramer, 1955).

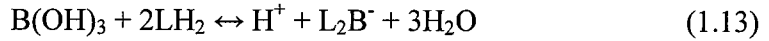


Şekil 1.40: Mannitol, gliserol ve sorbitol molekül yapıları.

1.9.2 Kromatografik Bor Tayini

İyon kromatografisi ilgilenilen iyonun kolonda alıkonması ve ardından elüsyonla tayinini içerir (Sah ve Brown, 1997). Bu amaçla kireçli topraktaki borun tayini için tek kolonlu yüksek performanslı sıvı kromatografisinin (HPLC) kullanıldığı bir yöntem geliştirilmiştir. Yöntemde anyon değiştirici reçineli bir kolon, sodyum hidroksit ve sodyum benzoat karışımı ise elüent olarak kullanılmıştır. Yöntem 1 ile 7 mg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Bu HPLC sisteminde iletkenlik dedektörü kullanıldığından dolayı katyonlar ve basit organik asitler girişim yapmaktadır. Yöntemin belirtme alt sınırı belirtilmemiştir (Dudley, 1989). Bor tayininde bu yöntemin verimli bir şekilde kullanılabilmesi için örnekteki sülfür ve katyonlar ortamdand uzaklaştırılmalıdır (Sah ve Brown, 1997).

Toprak, sediment ve su örneklerinde borun tayini için iyon eleme kromatografisi ile mobil faz olarak D-sorbitolün kullanıldığı yöntem Mehra, Huysmans ve Frankenberger (1990) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemle borat iyonlarının ayrımı mobil fazda kullanılan polialkolün kullanımı ile poliborat kompleksinin oluşumuna dayanır (1.13). Bu kompleksin oluşumu ortam pH değerine, poliölün doğası ve konsantrasyonuna bağlıdır.



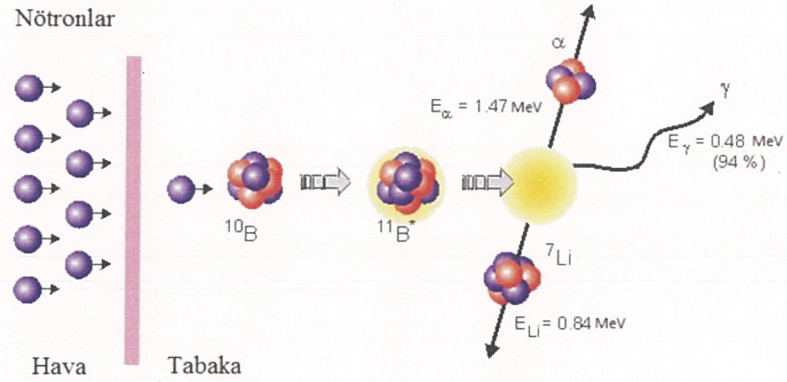
Yöntemin belirtme alt sınırı 0,05 mg/L ve doğrusal çalışma aralığı 0,10 ile 9,60 mg/L borat derişimleri arasındadır. Yapılan geri kazanım çalışmalarında yüzde bağıl standart sapma değerleri 0,48 ile 1,04 arasında bulunmuştur. Yöntem standart olarak kullanılan Azometin-H yöntemi ile karşılaştırılmış ve iki yöntemin istatistiksel olarak uyumlu olduğu bulunmuştur.

Rao ve Suresh (2008), borun kurkumin ile kompleks oluşumuna dayalı U_3O_8 tozu ve alüminyum metalinde borun tayini için ters faz HPLC'nin kullanıldığı yeni bir yöntem önermişlerdir. Yöntem 0,02 ile 0,5 μ g bor miktarları arasında doğrusaldır. Geliştirilen yöntem diğer analitik tekniklerle iyi bir uyum içerisindedir. Sistemde ekstraksiyon amacıyla kullanılan 2-etil-1,3-hekzan diol'ün kompleksin absorbansını düşürdüğü gözlemlenmiştir. Yöntemin belirtme alt sınırı belirtilmemiştir.

1.9.3 Nükleer Bor Tayin Yöntemleri

Nükleer tepkimeye dayalı bor tayinlerinde 10 farklı teknik vardır. Bunlar:

- Nükleer Aktivasyon Analizi (NAA)
- Nötron Aktivasyon Kütle Spektrometrisi (NA-MS)
- Nötron Yakalama Radyografisi (NCR)
- Nötron İndükleme Radyografisi (NIR)
- Kantitatif Nötron Yakalama Radyografisi (QNCR)
- Nötron Derinlik Profili (NDP)
- Yönlendirilmiş γ Işını Spektroskopisi (PGS)
- Yönlendirilmiş γ Işını Aktivasyon Analizi (PGAA)
- Nötron Geri Saçılma Spektrometrisi (NBS)
- Nötron Aktarım Spektrometrisi (NTS)



Şekil 1.41: Bor'un nötron ile bombardımanı.

Borun Şekil 1.41'deki tepkimeye görüldüğü gibi nötron ile bombardımanı sonucu oluşan radyoaktif ışınların radyoaktif dedektörlerle ölçülmesi neticesinde bor miktarı belirlenebilmektedir (Sah ve Brown, 1997).

NAA yöntemiyle bor tayini, nötronlarla örneğin bombardımanı ile gerçekleşen tepkime sonucunda oluşan radyoaktif ürünlerin radyoaktif dedektör ile ölçümüne dayanır. NAA, genellikle yüksek duyarlılığa sahip ve çoklu element analizine uygun katı örnekler üzerine uygulanan bir yöntemdir (Sah ve Brown, 1997).

Nötron yakalama radyografisi, nötron aktivasyon kütle spektrometrisi ve nötron derinlik profillemeye yöntemlerinde α parçacıklarının ölçümünden; yönlendirilmiş γ spektroskopisi ve yönlendirilmiş γ ışını aktivasyon analizi yönteminde ise γ ışınlarının ölçümünden yararlanılmaktadır (Sah ve Brown, 1997).

Alfassi ve Probst (1999), bir görüntüleme tekniği olan kantitatif nötron yakalama radyografisi (QNCR) ile farelerdeki bor içeriğini belirlemişlerdir. Bu amaçla 0,1 ile 25,0 $\mu\text{g/g}$ derişimlerindeki bor insan kan örneklerine enjekte edilmiş ve bu örnekler α duyar filmler üzerine yerleştirilmiş ve termal nötron bombardımanına ($3,45 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) tutulmuşlardır. Elde edilen görüntüler, bor içeriği bilinmeyen örneklerin α duyar film görüntüleriyle karşılaştırılarak bor miktarları tayin edilmiştir. Yöntemin tayin sınırı 0,1 $\mu\text{g/g}$ olarak verilmiştir.

Qureshi, Arkam, Khan, Khattak, Qureshi, I. ve Khan (2001), nötron indükleme radyografisi (NIR) ile Pakistan'ın kuzey bölgelerinden toplanan turmalin granitinde borun dağılımsal tayinini gerçekleştirmişlerdir. Teknik hem örneğin hem de standardın eş zamanlı olarak termal nötronlarla bombardımanına ve ardından hat dedektörü yardımıyla alfa ve ^7Li parçacıklarının sayımına dayanmaktadır. Örnekteki bor miktarı, bor içeriği bilinen bir standardın alfa ve ^7Li parçacıklarının yoğunluklarının karşılaştırılmasıyla belirlenir. Bu çalışmada turmalin granitindeki bor miktarı $\%(3,40 \pm 0,01)$ olarak bulunmuştur. Yöntemde belirtme alt sınırı ve çalışma aralığına ilişkin çalışma yapılmamıştır.

Baechler, Kudejova, Jolie, Schenker ve Stritt (2002), yönlendirilmiş γ ışını aktivasyon analizi (PGAA) ile deniz suyu ve jeolojik su örneklerindeki borun tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem termal nötronlarla bombardıman edilen örnekten yayılan γ ışınlarının ölçümüne dayanmaktadır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0,08 mg/L, tayin sınırı 0,26 mg/L olarak bulunmuştur. Yapılan analizlerin sonuçları ICP-OES ve ICP-MS tekniklerinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve tatmin edici sonuçlar bulunmuştur. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

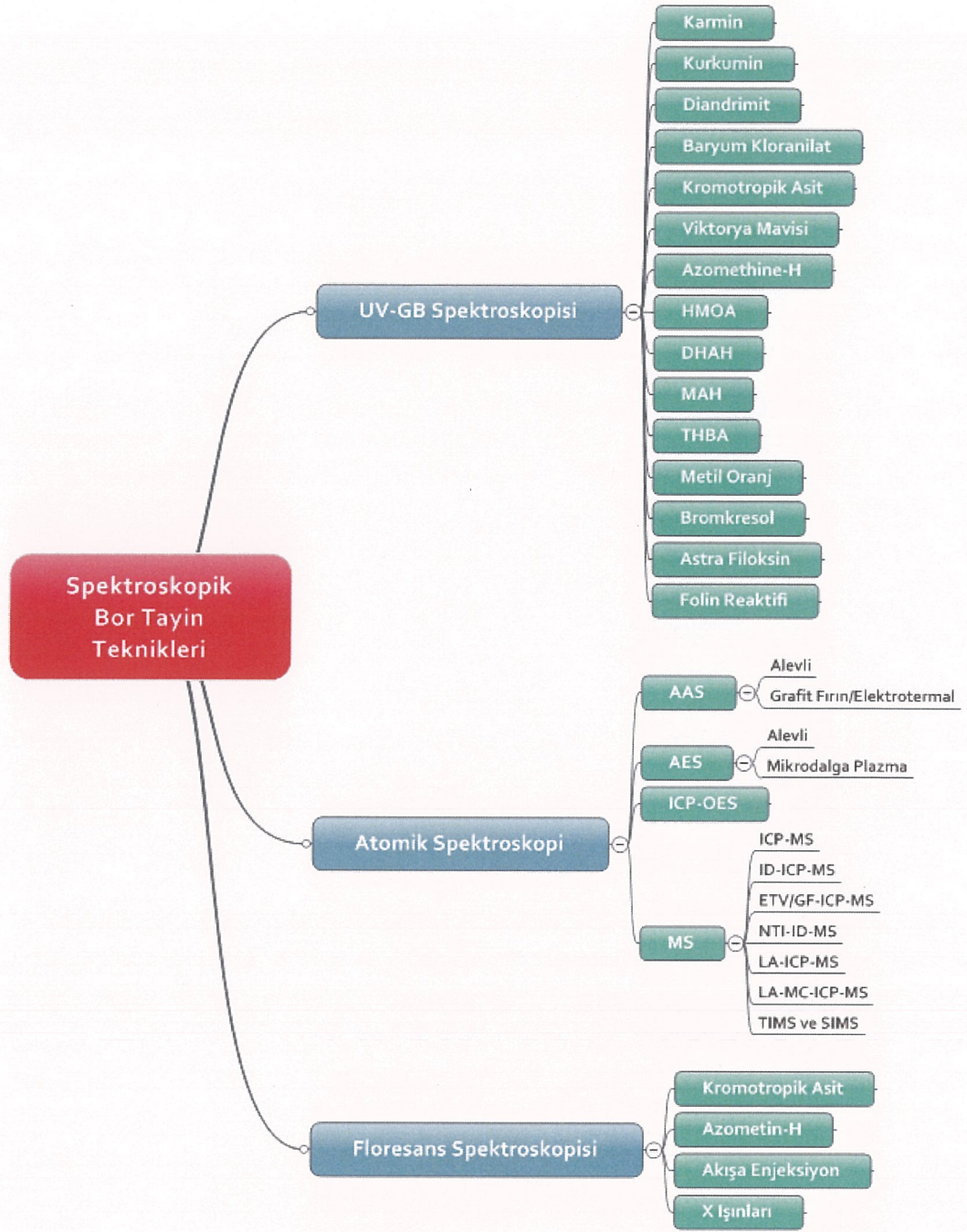
Harrison ve Landsberger (2009), yönlendirilmiş γ ışını aktivasyon analizi (PGAA) ile iz miktarlardan ağırlıkça %5 bor içeriğine kadar geniş bir aralıkta borun tayin edilebildiği bir yöntem önermişlerdir. Yöntem bazı bor içeren kimyasallarda (boraks, bor oksit, bor nitrür ve potasyum borhidrür), bazı standart referans

malzemelerde ve bazı madenlerde (Au, Co, Cu, Fe ve Pd) uygulanmış ve sertifikalarla ve diğer yöntemlerle uyumlu olduğu görülmüştür. Yöntemin belirtme alt sınırı ifade edilmemiştir.

El Abd (2014), çeşitli su örneklerindeki borun tayini için nötron geri saçılma, nötron aktarımı ve yönlendirilmiş γ ışını aktivasyon analizi (PGAA) yöntemlerini karşılaştırmıştır. Nötron geri saçılma yönteminin PGAA yöntemine göre daha duyar olmasının yanı sıra aynı zamanda daha doğru ve basit bir yöntemdir. Ayrıca küçük miktardaki örneklerde hızlı bir şekilde uygulanabilmektedir. Bu yöntemle 70 $\mu\text{g/g}$ ile 0,5 mg/g bor derişimleri arasında miktarlar tayin edilmiştir. Yöntem çeşitli su örneklerine başarıyla uygulanmıştır. Geliştirilen yöntemin belirtme alt sınırı ifade edilmemiştir.

1.9.4 Spektroskopik Bor Tayin Yöntemleri

Spektroskopik bor tayin teknikleri ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi, atomik spektroskopi ve floresans spektroskopisi olmak üzere üçe ayrılır. Bunlar Şekil 1.42'de özetlenmiştir.



Şekil 1.42: Spektroskopik bor tayin teknikleri.

1.9.4.1 Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-GB) Spektroskopisi ile Bor Tayin Yöntemleri

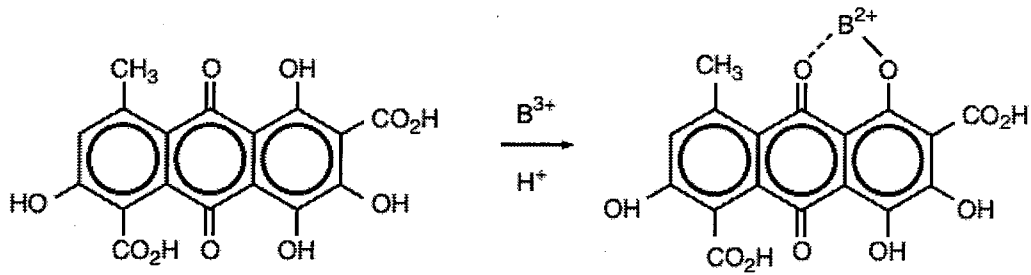
Bor tayini için UV-GB spektroskopisinin kullanıldığı yöntemler basitçe renkli bor komplekslerini oluşturmak üzere spesifik reaktiflerin bor içeren sulu çözeltiye

eklenmesine dayanır. Ardından oluşan renge denk gelen dalgaboyunda ışın absorbanası ölçülür.

Bu temele dayanan pek çok bor tayin yöntemi vardır. Bunlardan “USEPA Method 212.3”, “ASTM Method D3082-03” ve “AWWA Method 4500-B B” kurkumin reaktifinin kullanıldığı, “AWWA Method 4500-B C” ve “ISO 9390:1990” yöntemleri ise sırasıyla karmin ve Azometin-H reaktiflerinin kullanıldığı standart bor tayin yöntemleridir (Farhat, Ahmad ve Arafat, 2013).

1.9.4.1.1 Karmin Yöntemi

Derişik sülfirik asitli ortamda bor, B^{3+} katyonu olarak ortamda yer alır ve karmin veya karminik asit ile tepkimesi sonucu oluşan renkli kompleks 585 nm’de maksimum absorbanas gerçekleştirir. Çözeltinin parlak kırmızı rengi, bor varlığında mavimsi kırmızı veya mavi renge döndüğü ve 45 dakikada maksimum renk şiddetine ulaştığı ve 4 saat kararlı kaldığı Hatcher ve Wilcox tarafından belirtilmiştir. Yöntemin belirtme alt snırı 1 mg/L, analitik aralığı ise 0-10 mg/L olarak belirtilmiştir (Hatcher ve Wilcox, 1950). Bor ile karminin reaksiyonu Şekil 1.43’deki gibidir (Hach, 2015).

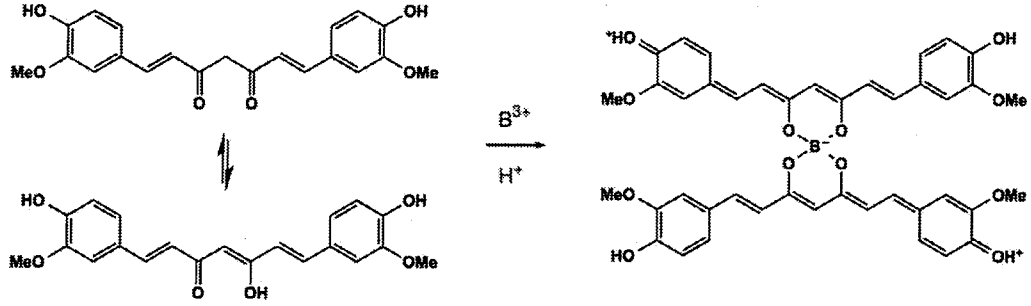


Şekil 1.43: Borun karmin ile reaksiyonu.

1.9.4.1.2 Kurkumin Yöntemi

Okzalik asitli ortamda bor ile kurkuminin tepkimesi sonucunda oluşan rubokurkumin kompleksinin veya sülfirik asit çözeltisinde bor ile kurkuminin tepkimesi sonucu oluşan rososiyanın olarak adlandırılan kompleksin pH 1’de 540 ile

545 nm aralığında geçirgenliğinin veya absorbansının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır (Dyrsen, Novikov ve Uppström, 1972; Parashar, Sarkar ve Singh, 1989). Sülfürik asitli ortamda bor ile kurkuminin reaksiyonu Şekil 1.44'deki gibidir (Amphoteris, 2013).



Şekil 1.44: Borun kurkumin ile reaksiyonu.

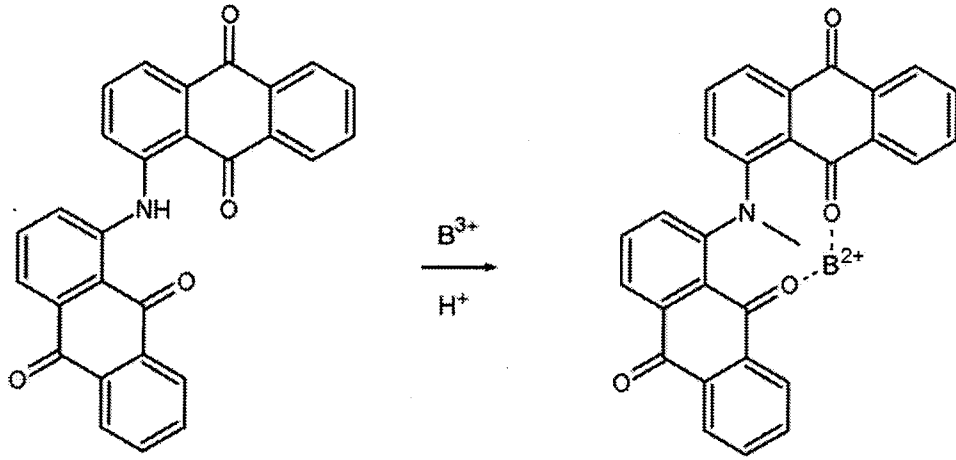
Kurkumin-oksalik asit çözeltisi buzdolabında 0°C'da 1 yıl, 5°C'da ise 3 ay kararlılığını korumakta ancak oda sıcaklığında bor-kurkumin kompleksinin hidrolizinden dolayı renk oluşuktan sonra 2 saat içerisinde ölçüm yapılması gerektiği belirtilmektedir (Williams ve Vlamis, 1961; Baker, 1964).

Ca ve Mg pozitif girişim yapmakta (Eaton, Clesceri ve Greenberg, 1995), Fe, Ti, V, Ta, Nb, Zr, W, Ge ve Be kurkumin ile renkli kompleks oluşturmalarından dolayı girişim yapmaktadırlar. Bunların yanı sıra nitrat ve florür iyonları da girişim yapmaktadır (Thangavel, Dhavile, Dash ve Chaurasia, 2004). Bu girişim etkileri örneğin iyon değiştiriciden geçirilmesi veya borat esteri oluşturulması gibi bir ayırma işlemi ile giderilebilmektedir (Fleet, 1967; Thangavel vd., 2004). Yöntemin belirtme alt sınırı ve doğrusal aralığı sırasıyla 0,1 mg/L ve 0,1-1,0 mg/L olarak verilmektedir (Eaton vd., 1995). Parashar ve diğerlerinin yaptığı çalışmada kurkumin yönteminin duyarlılığını 3 µg/L olarak bulmuşlardır (Parashar vd., 1989). Yöntem uranyum mineralinde (U₃O₈) bor tayini için uygulanmıştır (Thangavel vd., 2004).

1.9.4.1.3 Diandrimid Yöntemi

Seyreltik sülfirik asitli ortamda bor ile 1,1- diandrimidin tepkimesi ile oluşan mavi renkli kompleksinin 620 nm'de absorbansının ölçümü ilkesine dayanır (Ellis, Zook ve Baudisch, 1949; Brewster, 1951). Kompleks, 90°C'da 3 saatte, 80°C'da ise

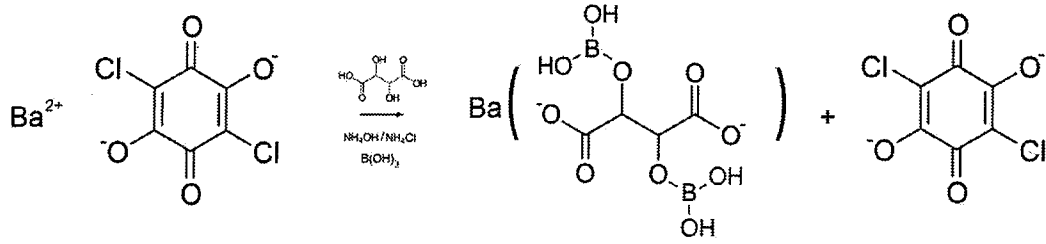
5 saatte maksimum renk şiddetine ulaşmaktadır. Ancak oda sıcaklığında tepkimenin çok yavaş ilerlediği ifade edilmiştir. Kromat, periyodat, perklorat, nitrat ve nitrit iyonlarının girişim yaptığı ve nitrat ve nitritin kül yakma ile uzaklaştırılabileceği belirtilmiş (Brewster, 1951), yöntem alüminyum alaşımlarında bor tayini için uygulanmıştır. Her iki yöntemde de doğrusal çalışma aralığı ve belirtme alt sınırı belirtilmemiştir (Ellis vd., 1949). Bor ile 1,1- diandrimidin reaksiyonu Şekil 1.45'deki gibidir (Marczenko ve Balcerzak, 2000).



Şekil 1.45: Borun 1,1-diandrimid ile reaksiyonu

1.9.4.1.4 Baryum Kloranilat Yöntemi

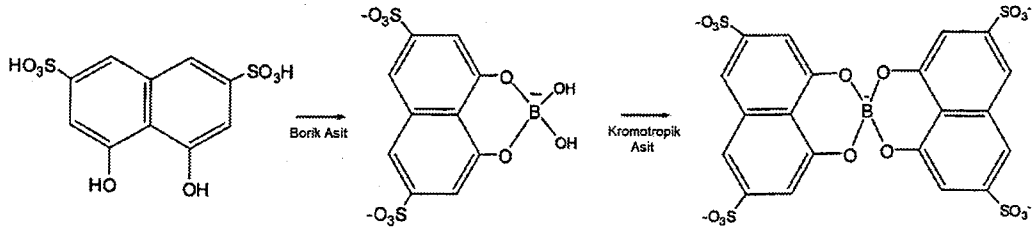
Bor, tartarik asit ve baryum kloranilat ile pH 8 amonyum hidroksit/amonyum klorürlü ortamda tepkimeye girerek baryumbortartarat çökeleği ve renkli kloranilat iyonu oluşturur. Oluşan bu renkli kloranilat iyonu 530 nm'de ve 355 nm'de soğurum yapmaktadır. Absorbans 530 nm yerine 355 nm'de ölçüldüğünde belirtme alt sınırının yaklaşık 10 kat daha iyileştiği belirtilmektedir. Ancak bu dalga boyunda sülfat ve florür iyonlarının girişim yaptığı ifade edilmektedir. Yöntemin analitik çalışma aralığı 0,3 – 10 mg/L olarak bulunmuştur. LOD değeri belirtilmemiştir (Srivastava, Buren ve Gesser, 1962). Yöntemin dayandığı reaksiyon Şekil 1.46'daki gibidir.



Şekil 1.46: Borik asitin baryum kloranilat ile reaksiyonu.

1.9.4.1.5 Kromotropik Asit Yöntemi

Yöntem, pH 7 amonyum asetat çözeltisinde borik asit varlığında 4,5-dihidroksi-2,7-naftalendisülfonat disodyum'un (kromotropik asit) absorbansında meydana gelen azalmadan yararlanarak 316,5 nm'de absorbansının ölçümüyle gerçekleştirilmektedir. Yöntem 0,1-2,4 mg/L derişim aralığında doğrusal olup, belirtme alt sınırı belirtilmemiştir. Kromotropik asit ve sodyum asetat çözeltisi karışımının renk kararlılığının ışık görmediğinde 18 saat kadar devam ettiği; titanyum, magnezyum, alüminyum, zirkonyum, uranyum, demir, vanadyum, nitrik asit, kromat, dikromat ve çok sayıda yükseltgeyici reaktifin kromotropik asit ile renkli bileşikler oluşturmasından dolayı girişim yapmaktadırlar. Ayrıca silis de bir başka girişimcidir (Kuemmel ve Mellon, 1957). Kromotropik asit ile borik asitin reaksiyonu Şekil 1.47'deki gibidir.



Şekil 1.47: Borik asitin kromotropik asit ile reaksiyonu.

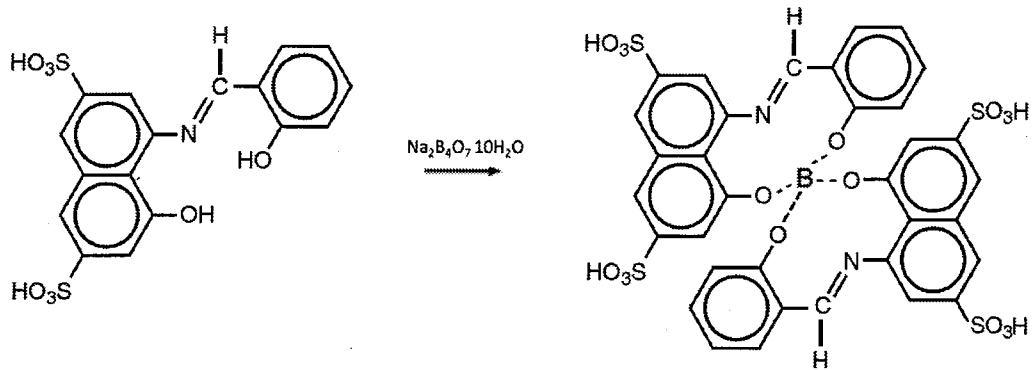
1.9.4.1.6 Viktorya Mavisı Yöntemi

pH 7,7 ile 10,0 aralığında bor varlığında, viktorya mavisinin absorbansında meydana gelen azalmanın 540 nm'de ölçümüne dayanır. Bor ile viktorya mavisinin tepkimesi 30 dakika almaktadır. Ayrıca bu kompleksin renk kararlılığı 24 saat kadar

sürmektedir. Stok viktorya mavisi çözeltisi hava ile yükseltgendiği durumlarda kararlılıkta problem olmaktadır. Absorbansdaki azalma çözeltinin pH'sine kritik olarak bağlıdır ve çözeltinin pH'si 0,1 birimden fazla farklanmaması gerekmektedir. Yöntemin analitik aralığı 0,02-0,60 mg B olarak verilmiş ancak belirtme alt sınırı hesaplanmamıştır. Girişimci etkilerini incelemek amacıyla 0,21 mg bor içeren çözeltiye 100 mg florür, klorür, iyodür, monohidrojen fosfat, perklorat, oksalat, nitrit, nitrat ve sülfat iyonlarının girişim yaptığı bulunmuştur. Kromotropik asit ile tepkimeye giren iyonların ve çalışma pH'sinde çöken Fe^{3+} , Al^{3+} ve Cr^{3+} iyonlarının analiz yapılmadan önce çözeltiden ayrılması gerektiği belirtilmiştir (Reynolds, 1959).

1.9.4.1.7 Azometin-H Yöntemi

Bor, Azometin-H ile yeşil renkli bir kompleks oluşturur. Oluşan bu kompleks pH 6 ile 7 aralığında 410-420 nm dalga boyları arasında maksimum absorbans gerçekleştirir. Yöntemin belirtme alt sınırı 0,05 mg/L ve doğrusal çalışma aralığı 0,05-50 mg/L olarak verilmiştir (Carrero vd., 2005). Azometin-H ile borun tepkimesi sonucu oluşan kompleksin muhtemel iki yapısı Şekil 1.7'de görülmektedir. Oxspring ve arkadaşları kompleksin (I) yapısında olduğunu belirtmektedirler (Oxspring, McClean, O'Kane ve Smyth, 1995). Buna göre Azometin-H ile bor 2:1 oranında tepkimeye girmektedir. Azometin-H ile sodyum tetraborat dekahidratın (boraks) reaksiyonu Şekil 1.48'deki gibidir (Hach, 2015).



Şekil 1.48: Boraksın azometin-h ile reaksiyonu.

Azometin-H'in bozulmasına engel olmak amacıyla 10^{-3} mol/L B derişiminde ve 100 mL hacmindeki çözeltiye 1,0 g askorbik asit ilave edilmektedir. Bu işlem sonrası çözelti 14 gün süre ile kararlı kalmaktadır. Fe(III), Cu(II), Al(III), Zn(II) ve bikarbonat iyonları sisteme girişim yapmaktadır. Derişik HCl ile örneğin asitlendirilmesiyle bikarbonat girişimi, DTPA (diethylentriaminpentaasetik asit), EDTA (etilendiamintetraasetik asit), EDTA-tiyoglikolik asit, EDTA-mannitol, EDTA-nitriloasetik asit ve polifosfat iyonu-tiyöre-askorbik asit kullanılarak da metal iyonlarının girişimleri giderilmektedir (Spencer ve Erdman, 1979; Sah ve Brown, 1997; Carrero vd., 2005), ancak bu reaktifler kullanıldığında yöntemin duyarlılığı azalmaktadır (Carrero vd., 2005).

Barreto, Andrade, Lima, Silva, Araújo ve Almeida (2012), tek segmentli toplu akış sistemi (MSFB) ile bitki özütlerindeki borun spektrofotometrik tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem Azometin-H ile borun yavaş şekilde gerçekleşen reaksiyonuna dayanmaktadır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0,008 mg/L B'dur. Bu yöntem ile saatte 120 örneği iyi bir tekrarlanabilirlikle ölçmek mümkündür. Yöntem 10 bitki örneğine uygulanmış ve % 95 güven seviyesinde uyumlu sonuçlar bulunmuştur. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

Yöntem, akışkan sistem ile birleştirilerek de uygulanmaktadır (Spencer ve Erdman, 1979; Tumang, Luca, Fernandes, Reis ve Krug, 1998; Carrero vd., 2005).

Azometin-H yöntemi, hızlı, basit, duyarlı ve derişik asit gerektirmemesi özelliği ile en yaygın kullanılan spektrofotometrik yöntemdir (Sah ve Brown, 1997).

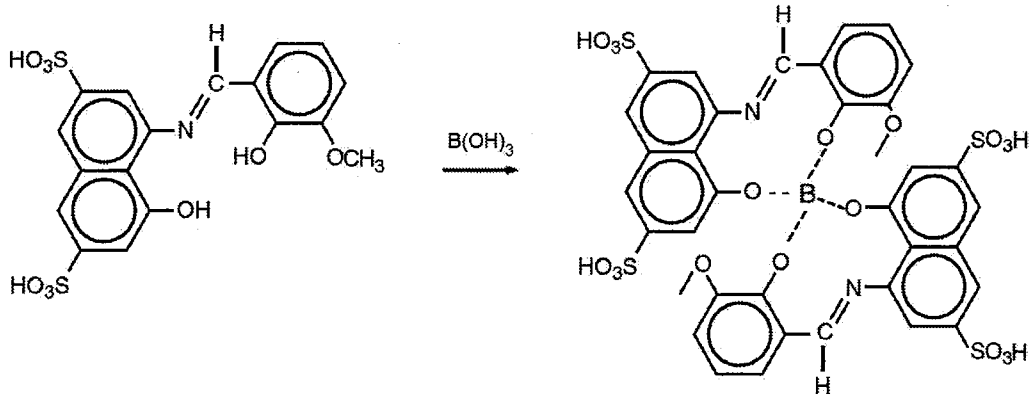
Azometin-H yöntemi, su, bitki örnekleri, üzüm, fındık, saç, toprak, kahve meyvesi ve kahve yaprakları örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır (Spencer ve Erdman, 1979; Sah ve Brown, 1997; Tumang vd., 1998; Şimşek, Korkmaz, Velioğlu ve Ataman, 2003; Carrero vd., 2005; Gomes, Segundo, Lima ve Rangel, 2005; Demir ve Serindağ, 2006).

Bu yönteme göre daha duyar, daha seçici spektrofotometrik bor tayini geliştirmek amacıyla Azometin-H ligandının farklı türevleri olan 1-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit (HMOA), 3,4-dihidroksiazometin-H (DHAH), 4-metoksiazometin-H (MAH) ve 1-(2,3,4-trihidroksi

benzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asidin (THBA) bileşikleri de bor tayini için kullanılmıştır.

1.9.4.1.8 HMOA Yöntemi

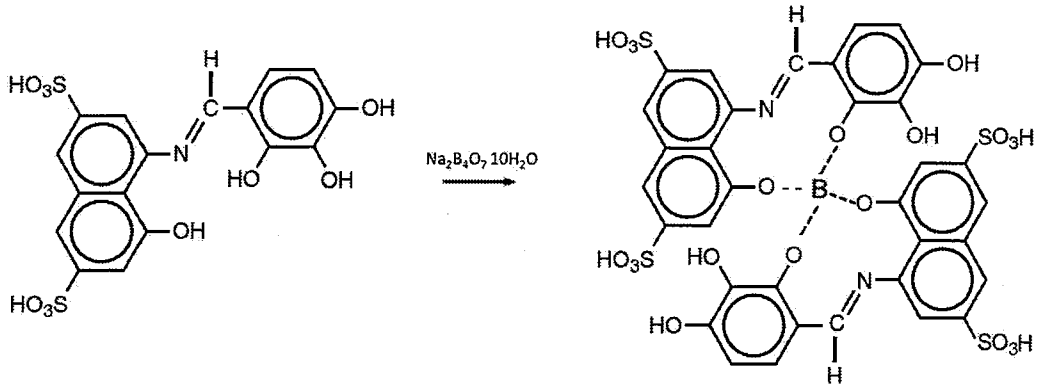
Yöntem, buzlu suda, bor ile HMOA (1-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit)'nin 1:2 oranında tepkimeye girmesiyle oluşan sarı renkli kompleksin 423 nm'de absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Yöntemin belirtme alt sınırı 5,2 µg/L, tayin sınırı 17,1 µg/L olarak bulunmuş, bağıl standart sapması % 1,12 ve doğrusal çalışma aralığı ise 5,2-1200 µg/L olarak verilmiştir. Tepkime 20°C'ın altındaki sıcaklıklarda 30 dakikada gerçekleşmekte ve 12 saat kararlılığını korumaktadır. 20°C'ın üzerindeki sıcaklıklarda kompleksin absorpsiyonu farklı bir kompleksin oluşması sebebiyle azalmakta, bu nedenle tepkime buzlu suda gerçekleştirilmektedir. 10 µg B varlığında 30 mg Ca²⁺, 20 mg Mg²⁺, 20 mg Zn²⁺, 5 mg Fe³⁺, 1 mg Mn²⁺, 2,5 mg Cu²⁺, 1,5 mg Mo⁴⁺, 1,5 mg Al³⁺, 200 mg Cl⁻, 30 mg I⁻, 40 mg NO₃⁻ ve 100 mg SO₄²⁻ iyonlarının yöntemle girişim yapmadıkları belirlenmiş ve yöntem, seramik materyallerinde bor tayini için uygulanmıştır (Zaijun, Yuling, Jiaomai ve Jan, 2001). HMOA ile borik asidin reaksiyonu Şekil 1.49'deki gibidir.



Şekil 1.49: Borik asidin HMOA ile reaksiyonu.

1.9.4.1.9 DHAH Yöntemi

Yöntem, bor ile DHAH (3,4-dihidroksiazometin-H)'nin tepkimesi sonucunda oluşan sarı renkli kompleksin pH 8 amonyum asetat çözeltisinde 430 nm'de absorbansının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Bor ile 3,4-dihidroksiazometin-H arasındaki tepkime 0 ile 35°C aralığında 90 dakikada tamamlanmakta ve kompleksin kararlılığı 24 saat kadar devam etmektedir. Yöntemin belirtme alt sınırı 1,5 µg/L, tayin sınırı 5,1 µg/L, bağıl standart sapması % 1,08 ve doğrusal çalışma aralığı 1,5-1200 µg/L olarak verilmektedir. 10 µg B varlığında 10 kat Ti^{4+} , Fe^{3+} ve Zr^{4+} , 70 kat Mo^{6+} , 100 kat Al^{3+} , W^{6+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} ve Mn^{2+} , 500 kat Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{3+} , Mg^{2+} ve La^{3+} iyonlarının girişim yapmadığı belirtilmektedir. 3,4-dihidroksiazometin-H çözeltisi havadaki oksijen tarafından kolaylıkla yükseltgendiğinden 2 g/L reaktif derişiminde ortama askorbik asit ilave edilmesi sorunu çözmektedir. Ayrıca Ca, Fe ve Mg'un girişim etkileri de % 2'lik EDTA çözeltisinin ilave edilmesiyle elimine edilmektedir. Yöntem tavuk, kurutulmuş karides, kahve çekirdeği, soya fasulyesi, pirinç ve tohum gibi örneklere bor tayini için uygulanmıştır (Zaijun, Zhengwei ve Jian, 2006). DHAH ile boraksın reaksiyonu Şekil 1.50'deki gibidir.

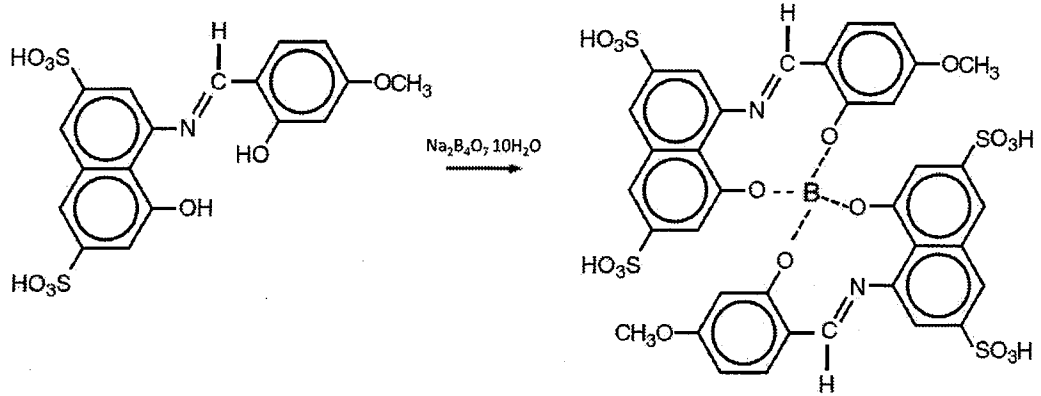


Şekil 1.50: Boraksın DHAH ile reaksiyonu.

1.9.4.1.10 MAH Yöntemi

Yöntem, bor ile MAH (4-metoksiazometin-H)'in 1:2 oranında tepkimesi sonucunda oluşan sarı renkli kompleksin pH 5,7 amonyum asetat/asetik asit ortamında 420 nm'de absorbansının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Bor ile 4-

metoksiazometin-H arasındaki tepkime oda sıcaklığında 40 dakikada tamamlanmakta ve kompleksin kararlılığı 6 saat kadar devam etmektedir. 30°C'in üzerindeki sıcaklıklarda kompleksin absorbanası azaldığından tepkime buzlu ortamda gerçekleştirilmektedir. 5 mg Ca²⁺, 5 mg Mg²⁺ ve 0,5 mg Fe³⁺,den daha yüksek derişimlerdeki girişim etkileri EDTA ve sitrik asidin ilavesiyle giderilmekte ve seçimlilik iyileştirilmektedir. Yöntemin belirtme alt sınırı 5,3 µg/L, tayin sınırı 15,3 µg/L, bağıl standart sapması % 1,4 ve doğrusal çalışma aralığı 5,3-1400 µg/L olarak belirtilmektedir. Yöntem, pirinç, yeşil nohut, kahve yaprakları ve toprak örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır (Zaijun, Zhu, Jan, Hsu ve Jiaomai, 1999). MAH ile boraksın reaksiyonu Şekil 1.51'deki gibidir.

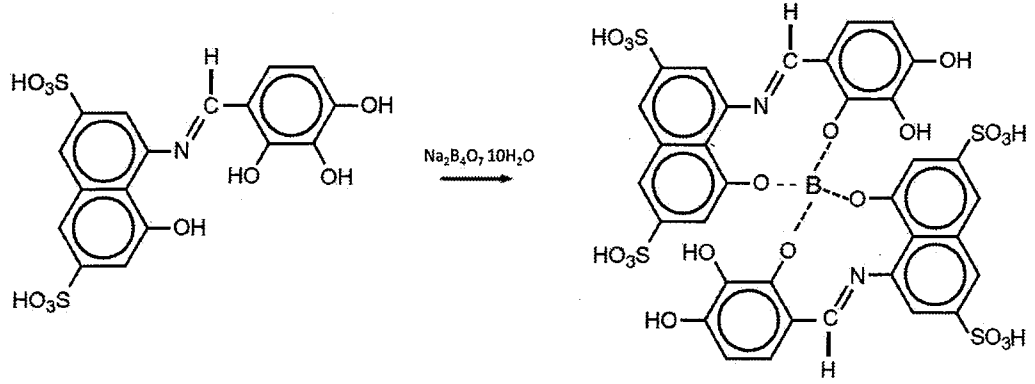


Şekil 1.51: Boraksın MAH ile reaksiyonu.

1.9.4.1.11 THBA Yöntemi

Yöntem, bor ile 1-(2,3,4-trihidroksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asidin (THBA) 1:2 oranında tepkimesi sonucunda oluşan sarı renkli kompleksin pH 8 amonyum asetat çözeltisinde 430 nm'de absorbanasının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Bor ile THBA arasındaki tepkime oda sıcaklığında 90 dakikada tamamlanmakta ve kompleksin kararlılığı 0 ile 35°C aralığında 24 saat kadar devam etmektedir. 30°C'in üzerindeki sıcaklıklarda kompleksin absorbanası azalmaktadır, bu nedenle tepkime buzlu ortamda gerçekleştirilmektedir. 10 µg B varlığında 10 kat Ti⁴⁺, Fe³⁺ ve Zr⁴⁺, 70 kat Mo⁶⁺, 100 kat Al³⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, W⁶⁺ ve Mn²⁺, 500 kat Co³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ ve La³⁺ iyonlarının girişim yapmadığı belirtilmektedir. THBA çözeltisi havadaki oksijen tarafından kolaylıkla

yükseltendiğinden 2 g/L reaktif derişiminde ortama askorbik asit ilave edilmesi sorunu çözmektedir. Ayrıca Ca, Fe ve Mg'un girişim etkileri de % 2'lik EDTA çözeltilisinin ilave edilmesiyle elimine edilmektedir. Yöntemin belirtme alt sınırı 1,5 µg/L, tayin sınırı 5,1 µg/L, bağıl standart sapması % 1,12 ve doğrusal çalışma aralığı 5,1-800 µg/L olarak belirtilmektedir. Yöntem, pirinç, yeşil nohut, kahve yaprakları ve toprak örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır (Zaijun, Qijun, Zhengwei, Qin ve Juan, 2005). THBA ile boraksın reaksiyonu Şekil 1.52'deki gibidir.



Şekil 1.52: Boraksın THBA ile reaksiyonu.

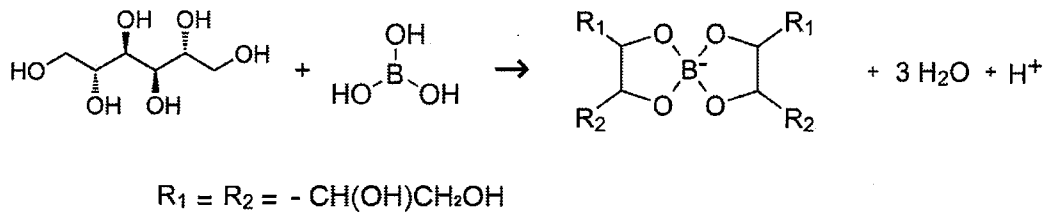
Aslında yukarıdaki reaksiyon ile kısım 1.9.4.1.9'da verilen DHAH yöntemiyle birebir örtüşmekte, THBA molekülü ile DHAH molekülü tamamen aynıdır. Sadece molekül isimlendirmesi farklı yapılmıştır.

1.9.4.1.12 Metil Oranj Yöntemi

Van Staden ve Tsanwani (2002), ardışık enjeksiyon sistemi ile göz losyonlarındaki borun tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem D-sorbitol ile borik asit arasındaki kompleksleşme reaksiyonunun renk değişiminin metil oranj indikatörü yardımıyla 520 nm'de ölçümüne dayanmaktadır. Bu sistemle saatte 30 adet örneği % 0,6'dan küçük bağıl standart sapma ile analizlemek mümkündür. Yöntemin belirtme alt sınırı 0,06 mg/L olup, 12 mg/L bor derişimine kadar doğrusallık söz konusudur. Elde edilen sonuçlar % 95 güven seviyesinde diğer önerilen yöntemlerle kıyaslandığında uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

1.9.4.1.13 Bromkresol Yöntemi

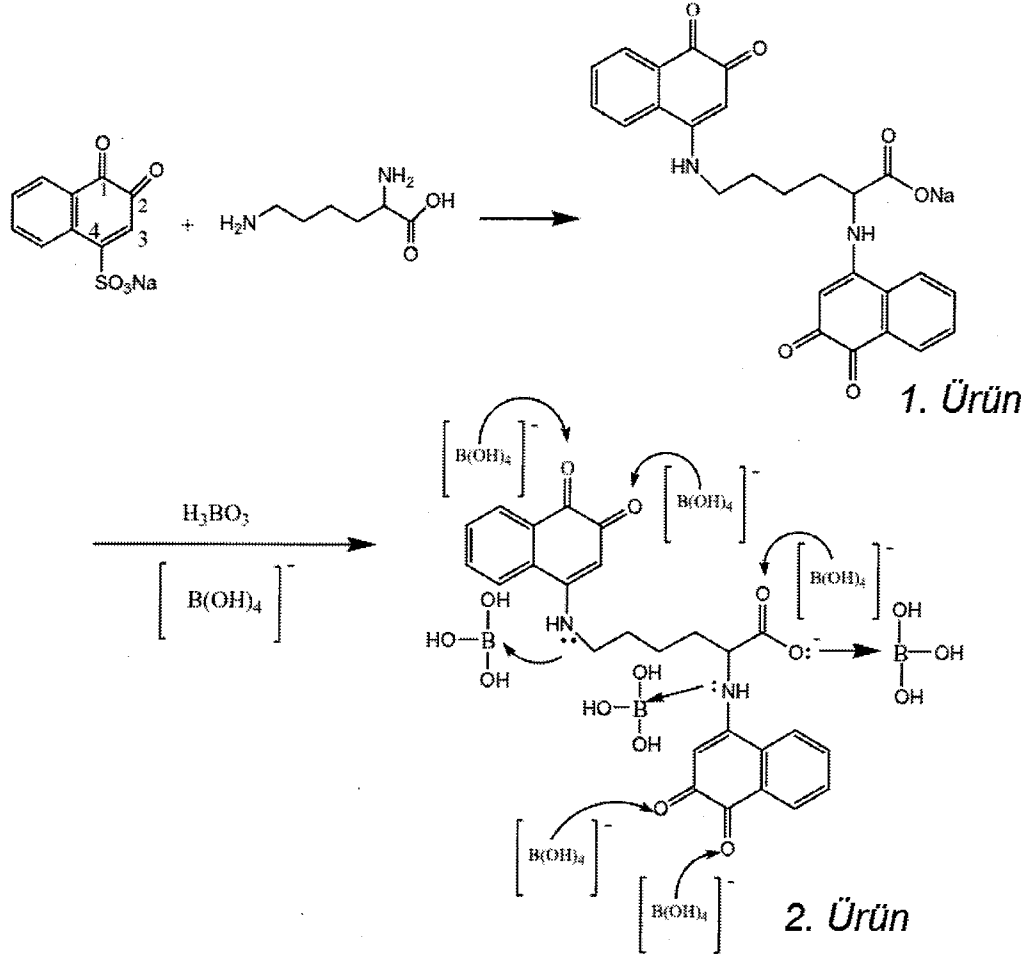
Sürekli akışa enjeksiyon bromkresol spektrofotometrik bor tayininde, borik asit ile mannitol arasındaki tepkimenin sonucunda pH'deki düşmeyle birlikte bromkresolde meydana gelen renk değişiminin 616 nm'de geçirgenliğin izlenmesi ilkesine dayanmaktadır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0,02 mg/L, doğrusal çalışma aralığı 1-30 mg/L (B_2O_3 olarak) ve 4 ve 8 mg/L B_2O_3 varlığında bağıl standart sapmaları sırasıyla % 0,7 ve % 0,4 olarak belirtilmektedir. Yöntem seramik materyallerinde bor tayini için uygulanmış, referans olarak potansiyometrik titrasyon yöntemi kullanılmış ve % 95 güven seviyesinde iki yöntem arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır (Sanchez-Ramos, Medina-Hernández ve Sagrado, 1998). Mannitol ile borik asitin reaksiyonu Şekil 1.53'deki gibidir.



Şekil 1.53: Borik asitin mannitol ile reaksiyonu.

1.9.4.1.14 Folin Yöntemi

Bu yöntem lizin, 1,2-naftokinon-4-sülfonat (Folin Reaktifi) ve borun bazik ortamda (pH 12,00) yük transfer kompleksi oluşturmasına dayanır. Oluşan kompleks 574 nm'de maksimum absorpsiyon yapmakta ve 2,16–43,24 mg/L derişimleri arasında Beer yasası ile uyum içerisindedir. Yöntemin belirtme alt sınırı 2 mg/L, bağıl standart sapması % 2,1'dir. Yöntem çeşitli ilaçlara doğrudan uygulanmış ve % 96,4 ile % 104,5 arasında geri kazanım değerleri elde edilmiştir. İlgili yonteme ait önerilen reaksiyon ve mekanizması Şekil 1.54'deki gibidir (Ma, Zhang ve Li, 2011).



Şekil 1.54: Borik asitin folin reaktifi ile reaksiyonu.

Li ve Zhang (2007) da Folin Reaktifi ile bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Öncelikle bazik ortamda glisin ile 1,2-naftokinon-4-sülfonat (Folin Reaktifi) reaksiyona girerek koyu kırmızı renğinde bir ürün oluştururlar. Oluşan bu ürün üzerine bor eklendiğinde renk değişimi gerçekleşir ve az miktarda metanol yardımıyla bu değişim hızlanır. Maksimum absorpsiyonun olduğu 382 nm çalışma dalgaboyu olarak seçilmiş ve 0,86 – 43,24 mg/L B derişimleri arasında sistemin Beer yasasıyla uyumlu olarak doğrusal yanıt verdiği gözlemlenmiştir. Yöntemin belirtme alt sınırı 0,80 mg/L, bağıl standart sapması % 4,2 olarak bulunmuştur. Yöntem farmasötik ve biyolojik örneklerle uygulanmış ve % 98,2 ile % 104,1 arasında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

1.9.4.1.15 Astra Filoksin Yöntemi

Yöntem ultrasonik ses yardımıyla tetrafloroborat anyonu oluşturmaya ve Astra Filoksin reaktifi ile oluşan tetrafloroborat anyonları arasında iyon çifti oluşumuna dayanır. Ardından dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu ile oluşan iyon çiftleri ayrılır ve 553 nm’de UV-GB spektroskopisi ile absorpsiyonu ölçülür. Borun tetrafloroborat anyonuna dönüşümü 0,9 mol/L H₂SO₄ ve 0,1 mol/L F⁻ varlığında 10 dakika ultrasonikasyon ile gerçekleşir. BF₄⁻ ile AF (1x10⁻⁴ mol/L) arasında oluşan iyon çiftinin ekstraksiyonu, ekstraksiyon solventi olarak 0,5 mL amil asetat, yardımcı solvent olarak 0,5 mL tetraklorometan ve dağıtıcı solvent olarak 1,0 mL asetonitril kullanılarak gerçekleştirildi. Yöntem Beer yasasıyla uyumlu olacak şekilde 0,22 - 18,7 mg/L B³⁺ derişimleri arasında doğrusaldır. Kör sinyallerinin standart sapmalarından hesaplanan belirtme alt sınırı 0,015 mg/L’dir. Yöntem mineralli sulara başarıyla uygulanmıştır (Rusnáková, Andruch, Balogh ve Skrlíková, 2011).

1.9.4.2 Atomik Spektroskopi ile Bor Tayin Yöntemleri

Atomik spektroskopi ile bor tayin teknikleri ve sınıflandırılmaları aşağıdaki gibidir:

1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)
 - a. Alevli AAS (FAAS)
 - b. Elektrotermal/Grafit Fırınli AAS (ETAAS veya GFAAS)
2. Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES)
 - a. Alevli AES (FAES)
3. İndüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)
4. Kütle Spektrometrisi (MS)
 - a. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)
 - b. İzotop Seyreltmeli İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ID-ICP-MS)
 - c. Elektrotermal Buharlaştırılmalı/Grafit Fırınli İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ETV/GF-ICP-MS)
 - d. Negatif Termal İyonlaştırma İzotop Seyreltmeli Kütle Spektrometresi (NTI-ID-MS)

- e. Lazer Aşındırmalı İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (LA-ICP-MS)
- f. Lazer Aşındırmalı Çoklu Toplayıcı İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (LA-MC-ICP-MS)
- g. Termal İyonlaştırıcı Kütle Spektrometresi (TIMS) ve İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMS)

1.9.4.2.1 AAS ve AES ile Bor Tayini

Atomik absorpsiyon ve emisyon spektroskopilerinin icadıyla atomik spektroskopik bor tayin yöntemlerinin çağı başlamıştır. Ancak bu yöntemlerin doğruluğu ve duyarlılığı (AAS için) istenen düzeyde olmadığından ve ciddi hafıza etkisi ve girişimler söz konusu olduğundan bor tayininde etkisiz kalmaktadır

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ilgili elementin temel düzeydeki serbest atomlarının oluşumu ve oyuk katot lambasından yayılan karakteristik ışımının bu atomlar tarafından absorplanmasına dayanır. Atomik emisyon spektroskopisi (AES) ise atomlaşmış ve ardından uyarılmış türlerin temel hale dönerken emisyon hatlarının ölçülmesine dayanır. Yanıcı ve yakıcı gaz karışımı olarak genellikle asetilen – hava veya asetilen – diazotoksit – hava karışımları kullanılır.

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS) yönteminde ise örneğin bozundurulmasına her zaman gerek yoktur ve katı veya sıvı numunelere uygulanabilir. Kimyasal düzenleyicilerin kullanılmadığı ETAAS ile borun tayininde bor içeren numunenin termal ayrışmasının verimsiz olması ve ciddi hafıza etkilerinin olması nedeniyle düşük duyarlık ve dolayısıyla belirtme alt sınırları elde edilir. Kimyasal düzenleyici kullanımı (nikel+zirkonyum tuzu, Ca-Mg vb.), kimyasal reaktiflerle pirolitik grafit fırının kaplanması (lantanyum karbür, tungsten karbür, zirkonyum çözeltisi vb.) ve piroliz sıcaklığının artırılması bu yöntemle bor tayininin iyileştirilmesi için önerilmektedir. Elektrotermal buharlaştırmada kimyasal düzenleyici olarak diamonyum hidrojen fosfat (matriks girişimlerini giderici) ve sodyum hidroksit (analiti buharlaştırıcı ve yüzeyinde tutucu) kullanılmasının bor

kaybını önlediği, belirtme alt sınırını iyileştirdiği ve matriks girişimlerini azalttığı belirtilmiştir (Sah ve Brown, 1997).

Bor için karakteristik absorbans ölçümü 149,7 nm, emisyon ölçümü ise 548 nm'de gerçekleştirilmektedir (Burguera, Burguera, J. L., Rondón ve Carrero, 2001; Qureshi vd., 2001).

Weger, Hossner ve Ferrara (1969), gübrelerdeki düşük miktardaki borun tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem bor ile kloroform içerisindeki 2-etil-1,3-hekzandiol'ün kompleksleşmesi ve ardından özütlenmesine dayanmaktadır. Bu özütlenme ile girişimler elimine edilmekte ve bora duyarlılık artmaktadır. Yöntemin belirtme alt sınırı 1 mg/L, analitik çalışma aralığı 0–100 mg/L'dir.

Burguera vd. (2001), grafit platformu atomlaşma verimini arttırmak amacıyla Zr ile kaplamışlar ve ortam düzenleyici olarak Ca, Mg, Lu, W, Zr ve sitrik asit kullanarak ETAAS ile bor tayini önermişlerdir. Bu yöntemi osteoporoz hastalarından alınan kan, üre ve uyluk kemiği örneklerinde bor tayini için uygulamışlardır. Yöntem 0,1-3,0 mg/L bor derişimlerinde doğrusal olup, yöntemin belirtme alt sınırı 60 µg/L, yüzde bağıl standart sapması %5'ten düşük bulunmuştur .

Sarıca ve Ertaş (2001), metil borat oluşumuna dayalı akışa enjeksiyon sistem kullanarak alevli atomik emisyon spektrometrisi ile bor tayin yöntemi önermişlerdir. Yöntemde asetilen – hava gaz karışımı kullanılmıştır. Argon akış hızı, peristaltik pompa hızı, tübinglerin boyutları ve karıştırma bobin uzunluğu optimize edilmiştir. Yöntem 10 – 2000 mg/L B derişimlerinde doğrusal olup, yöntemin belirtme alt sınırı 2,96 mg/L olarak belirtilmiştir.

García, Viñas, Romero ve Córdoba (2009), sütte, bebek mamalarında ve bal örneklerindeki borun tayini için ETAAS'ne dayanan bir yöntem geliştirmişlerdir. Bal örnekleri (%10 m/v) %1 HNO₃ (v/v) ve %50 H₂O₂ (v/v) içeren ortama alınarak atomlaştırıcıya aktarılmıştır. 20 µg Pd ve 0,5 µg Mg karışımı kimyasal düzenleyici olarak kullanılmıştır. %10 süzkroz (m/v) varlığında aynı ortamda hazırlanan çözeltiler kalibrasyon için kullanıldı ve 2 µg/g belirtme alt sınırı elde edildi. Bebek mamaları ve süt örnekleri daha az miktarda bor içerdiklerinden dolayı önderiştirme amacıyla Amberlite IRA 743 kolonu ve elüsyon için 2 mol/L hidroklorik asit kullanıldı. Belirtme alt sınırları %4'lük bal örneği (m/v) için 0,03 µg/g, %5'lik bebek maması

(m/v) için 0,04 µg/g ve %15'lik inek sütü (v/v) için 0,08 µg/mL bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu 4 tane sertifikalı referans malzeme ile yapılan deneylerle kanıtlanmıştır. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

Pasias, Pappa, Katsarou, Thomaidis ve Piperaki (2014), ETAAS ile karideslerde bor tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemde iç standart olarak Germanyum kullanılmış ve %85,9 olan geri kazanım değeri %101'e yükselmiştir. Ayrıca örnek hazırlamada özümseme ve seyreltme aşamalarında sitrik asitin kullanımı ile belirtme alt sınırı iyileşmiştir. Son olarak karşılaştırma amacıyla boylamsal Zeeman etkili zemin düzeltme sistemi ve enine ısıtılmış grafit atomlaştırıcıya sahip eş zamanlı çoklu element atomik absorpsiyon spektrometrisi ile D₂ zemin düzeltme sistemi ve uç kısmı ısıtılmış atomlaştırıcıya sahip tek element atomik absorpsiyon spektrometrisinde borun farklı davranışları incelenmiştir ve farklı kimyasal düzenleyiciler her iki sistem için kullanılmıştır. Çoklu element AAS için Ni-sitrik asit, tek element AAS için Ca en iyi kimyasal düzenleyiciler olarak belirlenmiştir. Tek element AAS ile hesaplanan karakteristik kütlesi 220 pg ve belirtme alt sınırı 370 µg/kg olarak bulunmuştur. Bunun aksine çoklu element AAS ile hesaplanan karakteristik kütlesi 2200 pg ve belirtme alt sınırı 5,5 mg/kg olarak bulunmuştur. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

Özbek ve Akman (2015), kırmızı ve beyaz Türk şaraplarında borun tayini için Mikrodalga Plazma – Atomik Emisyon Spektrometrisini (MP-AES) kullanmışlardır. Bor emisyon hattı 249,677 nm'de ölçülmüştür. Bor tayininde yeni bir yöntem olan MP-AES azot gazı ile mikrodalga plazma oluşumuna dayalı ucuz bir tekniktir. Yöntemin belirtme alt sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 0,08 mg/L ve 0,28 mg/L'dir. Yöntem 10 mg/L bor derişimine kadar doğrusaldır. Analiz edilen şarap örneklerindeki bor miktarları 4.2 – 10.8 mg/L arasında olup, %94 ile %101 arasında geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Ayrıca yönteme etki eden spektral girişim gözlenmemiştir.

1.9.4.2.2 ICP-OES ve Farklı MS Teknikleri ile Bor Tayini

Plazma net yükün sıfır olduğu katyon, anyon ve alektronlardan oluşan elektriksel olarak iletken olan gaz karışımı olarak tanımlanmıştır. İndüktif eşleşmiş

plazma (ICP) tekniği bor tayinlerinde en yaygın kullanılan tekniktir. ICP argon gibi seyreltilmiş bir gaz üzerine elektromanyetik indüksiyon ile açığa çıkan elektrik akımlarından oluşturulmuş bir plazma kaynağı türüdür (Farhat vd., 2013).

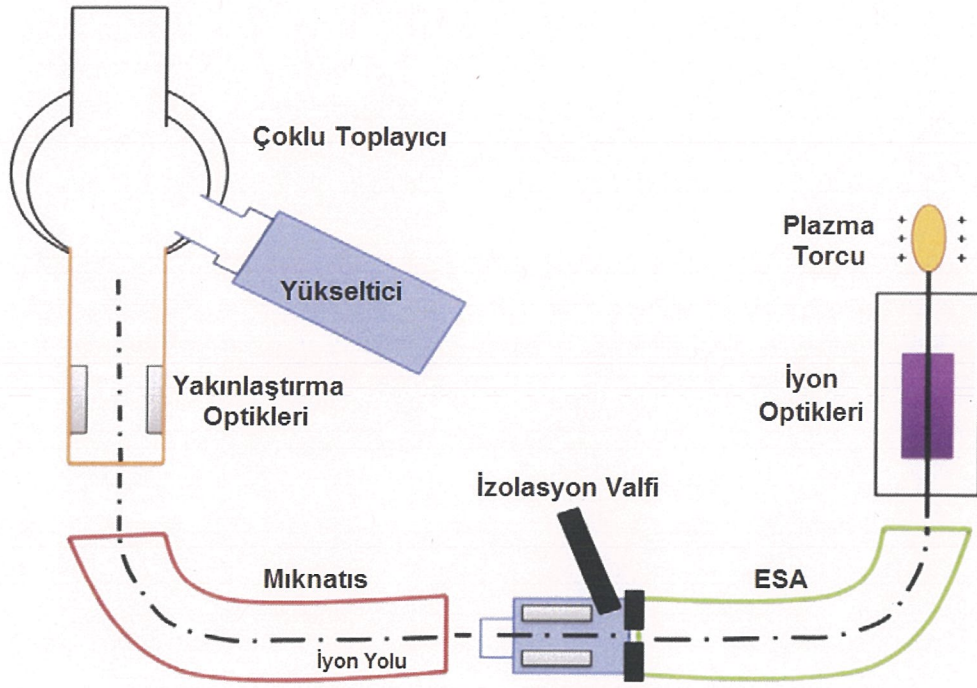
Örnekler genellikle saflaştırma ve ekstraksiyon aşamalarını içeren sulu çözeltiler halinde hazırlanır ve sisleştirci ve püskürtme odacığı aracılığıyla plazmaya verilir. Sisleştirci sulu örneği ince taneciklere dönüştürmekle görevlidir. Eğer bir kısım büyük damlacıklar oluşursa, püskürtme odacığı sadece küçük damlacıklara geçiş imkanı tanıdığından büyük damlacıklar bir sonraki evre olan plazma boşalımı ile ayrışma aşamasına geçemezler (Farhat vd., 2013).

ICP'nin yanı sıra plazma temelli başka teknikler de vardır. Bunlardan Doğru Akım Plazması (DCP), ICP ile karşılaştırıldığında daha az duyarlığa ve daha çok sürdürülebilir maliyete sahiptir. Mikrodalga İndüklenmiş Plazma (MIP) ve Kor Boşalım Plazma (GDP) teknikleri genel element tayinleri için ticari olarak daha az üretilmekte ve bor tayinlerinde çok fazla kullanıma sahip değillerdir (Farhat vd., 2013).

ICP tekniğinde bor içeren sıvı örnek saflaştırılır, deriştirilir, atomlaştırılır (borik asitler ve diğer boratlar elementel bora dönüştürülür) ve ardından B⁺ şeklinde iyonlaştırılır. Oluşturulan bu iyon farklı dedektörlerle tayin edilir. ICP atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) olarak da bilinen ICP optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) boru tayin edebilen ve "ISO 11885 : 1996 (E)" adında bir standart yöntemle sahip ICP tekniklerinden birisidir. Bu tür emisyon spektroskopisi plazma kaynağı tarafından uyarılmış atomlar ve iyonların yayılan elektromanyetik radyasyonunun ölçülmesine dayanır. Bu yayılan ışının dalgaboyu her bir element için karakteristiktir (Farhat vd., 2013). Bor tayinlerinde kullanılan dalgaboyları sırasıyla 249,773 nm, 249,678 nm ve 208,959 nm'dir. Bu yöntemle normal ve tuzlu suda, toprak, kaya, bitki ve biyolojik örneklerde bor tayini mümkündür.

ICP sistemi ile kütle spektrometresinin birleştirelmesiyle oluşan ICP-MS cihazı ile eş zamanlı olarak hem bor konsantrasyonu hem de izotopları (¹¹B ve ¹⁰B) yüksek duyarlılıkla belirlenebilir. ICP-MS iyonların kütle/yük (m/z) oranlarının ölçümüne dayalı bir tekniktir (Farhat vd., 2013).

ICP-MS'in performansını artırmak amacıyla farklı MS teknikleri ortaya çıkmıştır. Bunlardan ilki kuadrupol sistemli kütle spektrometresine sahip ICP-qMS'dir. Bu cihaz normal ICP-MS'e göre daha iyi kesinlik sağlar. Bir diğeri iki tane odaklayıcı manyetik bölüme sahip yüksek çözünürlüklü ICP-MS'dir (HR-ICP-MS). Bu sistem kütle çakışmalarından kaynaklanan girişimleri azaltmakta, ancak ICP-qMS ile karşılaştırıldığında uygulaması daha kompleks ve maliyeti daha yüksektir. Çoklu toplayıcı ICP-MS (MC-ICP-MS) çoklu Faraday kafesi ve iyon sayıcılarına sahip çift odaklayıcı manyetik sektör kütle spektrometresi ile çok verimli bir iyonlaşma ve kesinlik sunmaktadır. MC-ICP-MS daha iyi kesinliği, duyarlılığı ve daha fazla elementi tayin edebilme özelliği ile en umut vaat edici ICP tekniği olmaktadır. Şekil 1.55'de cihazın şematik gösterimi verilmiştir. Son zamanlarda bu sisteme de bazı eklemeler yapılmıştır. Buna örnek olarak lazer aşındırma MC-ICP-MS (LA-MC-ICP-MS) verilebilir (Farhat vd., 2013).

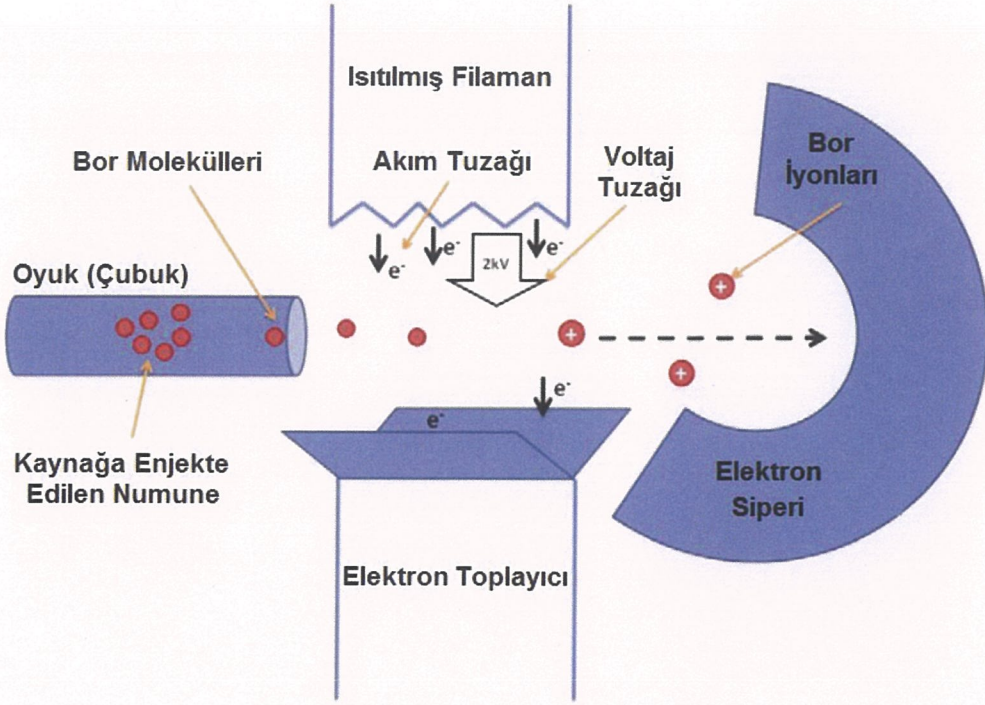


Şekil 1.55: MC-ICP-MS'in şematik gösterimi; ESA: elektrostatik analizör.

Bunların yanı sıra çoklu elektron katlayıcıya sahip çoklu katlayıcı lazer aşındırma ICP-MS (MM-LA-ICP-MS), örneğin başlangıçta buharlaştırma işlemine tabi tutulduğu elektrotermal buharlaştırıcı ICP-MS (ETV-ICP-MS), daha çok izotop oranlarının ön plana çıktığı izotop seyreltmeli ICP-MS (ID-ICP-MS) ve negatif termal iyonlaştırıcı izotop seyreltmeli MS (NTI-ID-MS) teknikleri ile de bor tayini yapılmaktadır (Farhat vd., 2013).

Ayrıca en umut vadeden MS tekniği olan MC-ICP-MS tekniği ile yüksek kesinliğe sahip pozitif termal iyonlaştırma MS (PTIMS) ve hassas negatif termal iyonlaştırma MS (NTIMS) teknikleri rekabet halindedirler. Ancak bu tekniklerin yatırım maliyetleri oldukça yüksektir (Farhat vd., 2013).

TIMS temelli teknikler pozitif TIMS (PTIMS) ve negatif TIMS (NTIMS) olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bor izotop oranlarının ölçülmesinde en kesin teknik olarak ön plana çıkan PTIMS, termal iyonlaştırma kaynağı ile üretilen bor iyonlarını tayin etmek için pozitif iyon modunda çalışan bir MS tekniğidir. PTIMS'de numunedeki bor, pozitif yüklü metaborat iyonlarına (BO_2^+) dönüştürülür, ancak ortamda alkali veya metal metaborat katyonları (M_2BO_2^+) halinde de bulunabilirler. Aslında bu teknik önceden borun örnekten ayrımını gerektirmektedir. Ayrımdan sonra alkali tuz (karbonat veya hidroksit) alkali veya metal metaborat kompleksi oluşturmak üzere numuneye eklenir ve ardından termal olarak iyonlaştırılır. Bu alkali veya metalik metaborat iyonlarının K_2BO_2^+ , Na_2BO_2^+ , Cs_2BO_2^+ , Rb_2BO_2^+ ve Li_2BO_2^+ oldukları literatürlerde rapor edilmiştir. PTIMS tekniği, ICP-MS tekniğinden farklıdır. Çünkü ICP-MS'de borun elementel formu (B^+) tayin edilirken, PTIMS'de M_2BO_2^+ formu tayin edilmektedir. Başlangıçta Na_2BO_2^+ (m/z: 88 ve 89) yaygın bir şekilde kullanılmaktaydı, hatta NIST (National Institute of Standards and Technology) tarafından PTIMS'de Na_2BO_2^+ tayinine dayalı SRM951 ve SRM952 standartları sertifikalandırılmıştır. Aynı şekilde CBNM (Central Bureau for Nuclear Measurement) de borik asit için bir standart yayımlamıştır. Son zamanlarda ise Cs_2BO_2^+ (m/z: 308 ve 309) kullanımı daha yaygın bir hale gelmiştir. Bunun nedeni spektral girişimlerin fazla olduğu K_2BO_2^+ , Na_2BO_2^+ ve Rb_2BO_2^+ metalik metaboratlarıyla kıyaslandığında daha kesin ve duyar sonuçlar vermesidir. PTIMS tekniği bor tayini için yer altı suyu, deniz suyu ve termal su gibi çeşitli su örneklerine, jeolojik örneklerle, tahıllara ve nükleer materyallere uygulanmıştır. Şekil 1.56'da PTIMS'nin şematik gösterimi görülmektedir (Farhat vd., 2013).



Şekil 1.56: PTIMS'nin şematik gösterimi.

ICP-OES ve farklı MS teknikleri, çoklu element tayininin yapılabilmesi, kısa analiz süresi, düşük belirtme sınırı (yüksek duyarlık), geniş doğrusal aralık ve spektroskopik olarak tayini problemlili elementlerin tayin edilebilmesi özelliklerine sahip olmaları bakımından önemlidir (Şahin, 2007).

Probst vd. (1997), tümör hücreleri bulunan fareye bor içeren çözelti enjekte edilmiş ve bor derişimi ICP-OES, ICP-MS ve QNCR ile zamana bağlı olarak tayin edilmiştir. Atomik spektrometrik ölçümler mikrodalga bozundurma sırasında analit kaybını önlemek için optimize edildi. Spektroskopik olmayan girişimler detaylı bir şekilde incelendi ve ICP-MS ile bor tayininde uygun iç standartlar kullanıldı. Belirtme alt sınırları ICP-OES ile 0,4 mg/L, ICP-MS ile 3 µg/L olarak bulunmuştur. Bu yöntemlerin doğruluğu QNCR yöntemi ile yapılan analizlerle kanıtlanmıştır. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

Pozebon, Dressler ve Curtius (1998), su ve deniz suyundaki Mo, U ve B'un tayini için elektrotermal buharlaştırıcılı indüktif eşleşmiş plazma spektroskopisini (ETV-ICP-MS) kullanmışlardır. Mo ve U için NH₄F, B için sentetik deniz suyu-mannitol karışımı düzenleyici olarak kullanılmış. Piroliz ve buharlaştırma eğrilerinden optimum piroliz ve buharlaştırma sıcaklıkları belirlendi. Belirtme alt

sınırları Mo için 0,018 veya 0,30 µg/L, U için 0,03 µg/L ve B için 0,68 µg/L olarak bulunmuştur. Sertifikalı sulardaki analitler tayin edilmiş ve elde edilen sonuçların sertifika değerleri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Kuvvetli hafıza etkisinden dolayı deniz suyundaki U tayininin gerçekleştirilemediği bulunmuştur. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

Demuth ve Heumann (1999), yağmur suyu örneklerindeki boru ID-ICP-MS ve NTI-ID-MS cihazlarıyla tayin etmişlerdir. İzotop seyreltme basamağından sonra doğrudan ICP-MS ¹¹B/¹⁰B oranını belirlemek amacıyla kullanılmıştır. NTI-ID-MS ile tayinde ise izotop seyreltilmiş bor öncelikle bor seçici iyon değiştirici ile ayrıldı ve ardından bor izotop oranı BO₂⁻ termal iyonlarının ölçümüyle belirlendi. 21 tane farklı yağmur suyu örneğinde 0,3 ile 7,0 µg/L derişimleri arasında bor tayin edildi. ID-ICP-MS ve NTI-ID-MS için belirtme alt sınırları sırasıyla 0,2 ve 0,3 µg/L bulundu. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

Sun, Ma, Mcleod, Wang ve (2000), borun serum, plazma ve idrardaki tayini için ICP-MS cihazının kullanıldığı hızlı ve doğru bir yöntem geliştirmişlerdir. Borun hafıza etkisi çok sayıda çözümlenmiş ve mannitol-amonyak karışımının en iyi kesinlik, minimum hafıza etkisi ve en düşük kör sinyali verdiği gözlemlenmiştir. Dalgalanma ve cihaz sapmasının önüne geçmek amacıyla Be iç standart olarak kullanılmıştır. Yöntemin belirtme alt sınırı 15 ng/L olarak bulunmuş ve %98 ile %104 aralığında geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

Al-Ammar, Gupta ve Barnes (2000), ICP-MS ile amonyak gazı ile hafıza etkilerini gidermeye dayalı bir bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Bor tayininde 2 dakikalık yıkama süresinde ICP-MS püskürtme odacığına 10-20 mL/dk hızla amonyak gazı püskürtülmekte ve bu hafıza etkilerini elimine etmekte ve duyarlılığı iyileştirmektedir. İki cihaz için sırasıyla 12 ve 14 µg/L olan belirtme alt sınırları 3 ve 4 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

Fujimoto, Shimura ve Satoh (2002), yüksek saflıkta demir ve çelikte borun tayini için ID-ICP-MS cihazına dayalı bir yöntem geliştirmişlerdir. Numuneler sülfürik asit-fosforik asit buharına tutularak bor nitrürün tamamen bozunması sağlanmış ve pH 8'de Amberlite IRA-743 anyon değiştirici reçineyle ayrılmıştır. Demirin hidrolizini önlemek amacıyla ortama 1,2-Diaminosikloheksan-N, N, N',N'-

tetraasetik asit (CyDTA) eklenmiştir. HCl elüatındaki $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ oranı ICP-MS ile belirlenmiştir. Yöntemin belirtme alt sınırı 16 $\mu\text{g}/\text{kg}$ olarak bulunmuştur. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

Krejčová ve Černohorský (2003), ICP-OES yöntemiyle kahve ve çay örneklerindeki borun tayini için yöntem önermişlerdir. Farklı emisyon çizgilerinde bor için tayin sınırları 249,773 nm için 6,7 $\mu\text{g}/\text{L}$, 249,678 nm için 8,7 $\mu\text{g}/\text{L}$ ve 208,959 nm için 20,6 $\mu\text{g}/\text{L}$ olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu Çin referans maddesi olan GBW 07605 ile kanıtlanmıştır. Na, K, Ca, Mg, HCl ve HNO_3 'ün girişimci etkileri incelenmiş. Na ve K için 100 – 5000 mg/L derişim aralığında çalışılmış ve sinyalin % 15 oranında düştüğü gözlemlenmiş. Ca için 5 – 200 mg/L, Mg için 10 – 500 mg/L derişim aralığında çalışılmış ve sinyalin % 7 oranında düştüğü gözlemlenmiş. HCl ve HNO_3 'ün ise sisteme ciddi girişim yaptıkları gözlemlenmiştir. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

Yang, Chi, Lin, Sun ve Yang (2010), p tipi silikon devrelerdeki borun tayini için izotop seyreltmeli lazer aşındırmalı ICP-MS (ID-LA-ICP-MS) cihazının kullanıldığı bir yöntem önermişlerdir. Bu tekniğin kullanımıyla silikon devrelerdeki borun belirtme alt sınırını $2,8 \times 10^{15}$ atom/ cm^3 olarak bulmuşlardır. Tayin ıslak kimya yöntemleri ile karşılaştırma amaçlı gerçekleştirilmiş ve $1,0 \times 10^{16}$ ile $9,6 \times 10^{18}$ atom/ cm^3 arasında sonuçlar bulunmuştur. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir.

Rao, Parab, Bhushan ve Aggarwal (2010), uranyum oksit cevherindeki borun tayini için ID-TIMS tekniğine dayalı bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Cevherin nitrik asit ile muamelesinden sonra kloroform içerisindeki %5'lik 2-etilhekzan-1,3-diol ile borun ekstraksiyonu yapılmıştır. Ardından sodyum karbonat ve mannitol varlığında süzüntü uçuruldu. TIMS ile bor tayini, iyon kaynağında sodyum borat tuzundan oluşan Na_2BO_2^+ iyonlarının gözlemlenmesiyle gerçekleştirildi. Yöntemde çeşitli SRM örnekleri analizlenmiş ve yöntemin doğruluğu HPLC ile kanıtlanmıştır. Üç tane uranyum oksit numunesinde yapılan bor tayininde yöntemin kesinliğinin %1 civarında olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada belirtme alt sınırı ve doğrusal çalışma aralığına ilişkin bir bilgi verilmemiştir.

Bor tayininde ICP-OES yönteminin belirtme alt sınırı, bitki örneğinde 15 µg/L, hayvan dokularında (tümör, ciğer, deri ve kan) 100 µg/L, toprak örneğinde 10 µg/L ve fare dokusunda ise 25 µg/L olarak belirtilmiştir (Sah ve Brown, 1997).

1.9.4.3 Floresans Spektroskopisi ile Bor Tayin Yöntemleri

Bu yöntemler floresans yapan bor bileşiklerinin oluşumunu sağlayan ilgili reaktiflerin bor içeren ortama ilave edilmeleriyle floresans şiddetinin ölçümüne dayalı spektrofotometrik bor tayin yöntemleridir (Farhat vd., 2013).

Chimpalee, Chimpalee, D. ve Boonyanitchayakul (1993), akışa enjeksiyon sistemi ile sulu ortamda borat iyonlarının alizarin red s ile tepkimesinden yararlanarak spektrofotometrik bor tayin yöntemi önermişlerdir. Taşıyıcı olarak deiyonize su, reaktifler olarak %1(w/v)'lik EDTA, pH 7,5 fosfat tamponu ve 2×10^{-3} mol/L ARS çözeltisi kullanılmıştır. Enjeksiyon hızı 50 saat⁻¹'dir. Kalibrasyon grafiği 40 mg/L bor derişimine kadar doğrusal ve belirtme alt sınırı 0,34 mg/L'dir. 4,0 mg/L bor içeren çözelti için yapılan 10 tekrar analizde yüzde bağıl standart sapma değeri 0,83 olarak bulunmuştur. Girişimci etkileri 6 mg/L B içeren çözeltide pikte \pm %2'lik değişim esas alınarak incelenmiş ve yöntem 50 kat Mg²⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ ve tartarik asitin, 10 kat F⁻'nin ve eşdeğer miktarda Ba²⁺'nın girişim yaptığı gözlemlenmiştir. Yöntem elektrokaplama örneklerinde bor tayini için uygulanmış ve tatmin edici sonuçlar bulunmuştur.

Blanco, Campaña, Barrero ve Ceba (1993), alizarin Red S ile bor ve molibdenin reaksiyona girmesi ile oluşan floresans yapan bileşiklerin eş zamanlı tayinleri için yöntem geliştirmişlerdir. Bor ve molibden için belirtme alt sınırları, doğrusal çalışma aralıkları ve 0,5 mg/L derişimde yüzde bağıl standart sapmaları sırasıyla 0,037 mg/L ile 0,006 mg/L, 0,3 – 0,7 mg/L ile 0,1 – 0,9 mg/L ve % 6,24 ile % 1,05'dir. Yöntem 0,2 mg/L B ve Mo varlığında eşdeğer miktarda Cu²⁺, Fe²⁺ ve Fe³⁺'ün girişim yaptıkları ve bunların EDTA ile maskelenebildikleri bulunmuştur. Ancak EDTA'nın aşırı kullanılması (25 kat) da yöntem girişim yapmaktadır. Yöntem kavun ve domates yapraklarında bor tayini için uygulanmış ve %91,2 ile %100,1 arasında geri kazanım değerleri hesaplanmıştır.

Ramos, Reig, Adelantado, Marco, Carbo ve Perez (2000), dalgaboyu dağıtıcı X ışınları floresans spektroskopisi ile seramik materyallerdeki borun tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Karşılaştırma yöntemi olarak mannitol ile borik asitin kompleksleşmesine dayalı potansiyometrik titrimetri kullanılmıştır. Tayin için örnekler pelet ve cam diskler halinde hazırlandı. Peletlerde farklı bağlayıcılar çalışılmış örnek olarak ham materyal numuneleri için mannitol ve selüloz, seramik fritler için polivinil pirolityum tetraborat ve metil selüloz (PVP+MC) kullanılmıştır. Malzemenin erimesi, seyreltmesi ile homojenizasyonu ve analitik sinyalin artması için cam disklerde lityum tetraborat ve baryum-kurşun cam (BaPbG) kullanılmıştır. Hem referans hem de önerilen yöntem ile 5 farklı örnekte yapılan tayinlerde %0,7 ile %3,2 aralığında bağıl hata ve %6,3 ile %40,8 aralığında B₂O₃ bulunmuştur.

Yamane, Kouzaka ve Hirakawa (2001), sürekli akışa enjeksiyon sistemi kullanarak bor ile 1,8-dihidroksi-3,6-naftalindisülfonik asitin reaksiyonundan oluşan kompleksin floresansının ölçülmesine dayalı bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntemin uyarma dalgaboyu 314 nm, ölçüm dalga boyu ise 355 nm'dir. Yöntem 20 µg/L bor derişimine kadar doğrusal ve belirtme alt sınırı 0,1 µg/L'dir. Yöntemin yüzde bağıl standart sapması 1,6 olarak bulunmuştur. Yöntem demir ve çelikteki borun tayini için uygulanmıştır.

Economou, Themelis, Bikou, Tzanavaras ve Rigas (2004), ardışık enkesiyon sistemi ile kromotropik asit ile borik asitin kompleksleşmesi sonucu kromotropik asitin floresans pikinin iyileşmesine dayalı florimetrik bor tayin yöntemi önermişlerdir. Yöntemin uyarma dalgaboyu 313 nm, ölçüm dalga boyu ise 360 nm'dir. Yöntem 8 ile 350 µg/L bor derişimleri arasında doğrusal ve belirtme alt sınırı 3 µg/L'dir. 90 µg /L bor içeren çözelti için yapılan 8 tekrar analizde yüzde bağıl standart sapma değeri 2,7 olarak bulunmuştur. Fe³⁺'ün ciddi girişim yaptığı ve Cu²⁺, Zn²⁺ ve Al³⁺'un yüksek derişimlerde girişim yaptıkları gözlemlenmiştir. Yöntem doğal su örneklerinde ve göz damlalarında borun tayini için uygulanmış ve sırasıyla % 96 ile %103 ve % 101 ile % 106 arasında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Merdivan, Benibol ve Seyhan (2009), bor ile Azometin-H yavaş bir şekilde reaksiyona girdikleri için, ortama sodyum dodesil sülfat (SDS), polietilen glikol dodesil eter (Brij-35), 4-(1,1,3,3-tetrametil bütül) fenil-polietilen glikol (Triton X-100) ve setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) ilave edilerek reaksiyon hızında ve

kompleks sinyalinde artış elde edilmiştir. Uyarma dalga boyu olarak 416 nm, emisyon dalga boyu ise 486 nm seçilmiştir. Yöntemin belirtme alt sınırı 7 µg/L, doğrusal çalışma aralığı 0,05-10 µg/L'dir. Yönteme Cu²⁺, Zn²⁺ ve Fe³⁺'ün girişim yaptıkları belirlenmiş, EDTA ilavesiyle bunların maskelendiği belirtilmiştir. Yöntem çevresel su örnekleri ile meyve sularına uygulanmış ve %100 ile %103 arasında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Verma, Kumar, Sawant, Tomar ve Ramakumar (2014), uranyum örneklerindeki borun tayini için eş zamanlı türev modlu spektrofotometri tekniğini kullanmışlardır. Yöntem bor ile kromotropik asitin kompleksleşmesine dayanır. Normalde serbest kromotropik asit ile kompleksin pikleri ciddi derecede çakışmaktadır. Ancak eş zamanlı türev modunun kullanılmasıyla bu sorun aşılmış ve optimum koşullarda 2 µg/L'lik bir belirtme alt sınırı elde edilmiştir. Yöntem 5 ile 100 µg/L B derişimlerinde doğrusaldır. Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, W ve Zr elementlerinin girişimleri incelenmiş ve ± %5 esas alındığında bu elementlerin girişim yapmadıkları belirlenmiştir. Yöntemin bağıl standart sapması 10 µg/L B derişiminde %5'den ve 50 µg/L B derişiminde ise %3'den daha iyidir (N=9). Yöntem nükleer uranyum yakıtlarında başarı ile uygulanmıştır (± %10 doğruluk).

1.9.5 Elektroanalitik Bor Tayin Yöntemleri

Elektroanalitik olarak bor tayini kondüktometrik, potansiyometrik, polarografik ve voltammetrik olmak üzere dört farklı yolla gerçekleştirilebilir. Kondüktometrik, potansiyometrik ve polarografik yöntemlerin duyarlılığı iyi değildir. Ayrıca literatürdeki çalışmalarda belirtme alt sınırı ve doğrusal çalışma aralıklarına ilişkin pek bilgi yoktur.

1.9.5.1 Kondüktometrik Bor Tayin Yöntemleri

Kondüktometrik yöntem, akışkan sistemde aşırı mannitol varlığında, mannitol ile borik asit arasındaki tepkime ile oluşan H₃O⁺ iyonu nedeniyle mobil fazın iletkenliğindeki artışın ölçümüne dayanır.

Kumar vd. (1999), iletkenlik dedektörüne sahip akışa enjeksiyon sistemi ile bor tayini için yöntem önermişlerdir. Borik asit akış sistemine enjekte edilerek mobil fazdaki mannitol (0,3 M) ile reaksiyona girer ve buna eşdeğer miktarda H_3O^+ açığa çıkar. Bundan dolayı mobil fazın iletkenliği artar ve bor derişimi ile iletkenlikteki bu artış belirli bir derişime kadar doğrusal ilişkilidir. Normal suda 100 μL enjeksiyon hacminde borun belirtme alt sınırı 0,01 μg ve 1 μg borun tayini için yüzde bağıl standart sapması 0,25'dir. Benzer şekilde ağır su için ise alt sınırı 0,1 μg ve 1 μg borun tayini için yüzde bağıl standart sapması 0,38'dir. Na^+ , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- ve Cl^- iyonlarının girişimci etkileri iki basamaklı bir örnek hazırlama prosedürü ile giderilebilmektedir. Bu amaçla ilk basamakta bütün anyonlar kuvvetli anyon değiştirici reçine yardımıyla Cl^- iyonlarına dönüştürülmüş, ikinci basamakta ise bu anyonlar ve diğer girişimci katyonlar gümüş kartuştan geçirilerek uzaklaştırılmışlardır.

Ananthanarayanan, Sahoo ve Murali (2012), normal ve ağır suda (100 $\mu g/L$) borun tayini için bilgisayar temelli hızlı kondüktometrik titrasyona dayalı yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu amaçla çok düşük iletkenlik değerine sahip borik asit, mannitol ile tepkimeye sokularak iletkenlik değeri yüksek olan bor-mannitol kompleksine dönüştürülmüş ve sonrasında NaOH ile titre edilmiştir. Oluşan kompleksin NaOH ile reaksiyonu süresince meydana gelen küçük kaymalar el yapımı yüksek çözünürlüklü kondüktometrik titrasyon cihazı ile çevrimiçi olarak yakalanmış. Ek olarak eğer örnekte herhangi bir reaktif tür varsa bu tür hakkında da bilgi alınabilmektedir. Tüm ölçüm işlemi birkaç dakika almaktadır. Bu teknikle 20 $\mu g/L$ düzeyinde bor 4,1 yüzde bağıl standart sapma değeri ile belirlenebilmektedir. Geliştirilen yöntem standart bir yöntem olan kurkumin yöntemi karşılaştırılmış ve iki yöntem arasında bir fark bulunamamıştır.

1.9.5.2 Potansiyometrik Bor Tayini

Carlson ve Paul (1968), tetrafloroborat (BF_4^-) iyonuna duyarlı bir sıvı iyon değişim membranlı elektrot yapmışlardır. Elektrot 10^{-5} mol/L'den daha düşük derişimlerde tetrafloroborat iyonu için seçimlidir. Tetrafloroborat anyonu, düşük sıcaklıklarda ve düşük HF derişiminde 6 saatten uzun sürede, 60°C ve 0,28 mol/L HF derişiminde ise 5 dakikada oluşmaktadır. Elektrot, nitrat ve iyodür iyonlarına da

yanıt vermektedir. Ticari adıyla Amberlite XE-243 reçine içeren bir kolon kullanımı ile nitrat ve iyodür uzaklaştırılmakta ve % 10'luk HF ile 15 dakikadan kısa sürede tetrafloroborat oluşumu sağlanmaktadır.

1.9.5.3 Polarografik Bor Tayin Yöntemleri

Bor elektrokimyasal olarak inaktiftir. Ancak bazı reaktifler varlığında dolaylı olarak tayin edilebilmektedir. Bu yöntemler bor tayini için damlayan cıva elektrotlarının (damlayan cıva elektrodu (DME) ve durgun cıva damla elektrodu (SMDE)) kullanıldığı yöntemlerdir.

Lewis (1956), borun polarografik tayinine ilişkin bir yöntem geliştirmiştir. Damlayan cıva elektrodunda bor elektrolizlendiğinde herhangi bir polarografik dalga elde edilememiştir. Ancak sulu ortamda sülfid ve polihidroksi türevleri ile birlikte karakteristik polarografik dalgalar elde edilmiştir. Ortoborik asitli ortamda 0,1 mg/mL B bu teknik ile tayin edilebilmektedir.

Zayıf asitler, polarografik olarak indirgenebilen 1,4-benzokinon ile dolaylı olarak tayin edilebilirler. Boyd (1965), bu prensibe dayanan dolaylı polarografik bor tayini önermiştir. Yönteme yüksek derişimlerde demir, alüminyum iyonlarının ve 10 mg/L arsenat ve kromat iyonlarının girişim yaptıkları belirlenmiştir. Yöntem cam ve kolemanit örneklerine uygulanmıştır.

Lu, Li ve Deng (1994), borun beryllium (III) (4-((4-dietilamino-2-hidroksifenilazo)-5-hidroksi-2,7-naftalen disülfonik asit) ile oluşan kompleksinin adsorptif kontrollü olarak elektrot tepkimesine girmesine dayalı oldukça duyar polarografik bor tayin yöntemi önermişlerdir. Tayin damlayan cıva elektrodunda ve potasyum hidrojen fitalat tamponunda (pH 3,7-4,6) gerçekleştirilmiştir. Yöntem 5-500 µg/L bor derişimleri arasında doğrusaldır ve belirtme alt sınırı 1 µg/L'dir. Yöntem mısır, soya, buğday, pirinç, bezelye ve arpa örneklerinde uygulanmış ve %89 ile %105 arasında geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Ünal ve Somer (2009), eser miktardaki borun tayini için diferansiyel puls polarografisi (DPP) ile bor tayin yöntemi önermişlerdir. Bu amaçla tetraborat ile bakırın çok kararlı kompleksi kullanılmıştır. Çözeltiye tetraboratın eklenmesiyle

bakır pikinin şiddeti düşmekte ve zamanla neredeyse kaybolmaktadır. Yöntemin belirtme alt sınırı 8×10^{-7} M, tayin sınırı $2,5 \times 10^{-6}$ M bulunmuştur. Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} varlığında negatif girişim olmakta ancak bu etki önemli düzeyde değildir. Ca^{2+} , Cl^- ve SO_4^{2-} girişim yapmamaktadır. Yöntem musluk suyu, boraks cevheri ve boraks sanayisi atık sularına uygulanmıştır.

1.9.5.4 Voltammetrik Bor Tayin Yöntemleri

Polarografide damlayan cıva elektrotlarında her bir damlada bir ölçüm alındığından dolayı kullanılan cıvanın israf edilmesi söz konusudur. Bu amaçla tek damlada tüm deneyin yapılabildiği dolayısıyla cıva israfının önüne geçildiği asılı cıva damla elektrodu (HMDE) ve çevre ve insan sağlığı açısından toksik etki göstermeyen katı elektrotların (SE) kullanımına yönelenmiştir. Bu elektrotların kullanıldığı teknikler voltammetrik teknikler olarak isimlendirilmiştir.

Thunus (1996), ICP-MS ve NA-MS spektrometrisine alternatif olarak adsorptif katodik sıyırma voltammetrisinin kullanıldığı insan kan örneklerindeki borun tayini için yeni bir yöntem geliştirmiştir. UV bozundurma sistemi örnekleri bozundurmak için ve Berillon(III) ligand olarak kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak 0,05 M $CH_3COOH/0,025$ M NH_4CH_3COO tamponu, ligand olarak 7×10^{-5} M Berillon(III), biriktirme potansiyeli -0,250 V (Ag/AgCl(doy. KCl)'ye karşı) ve tarama hızı 200 mV/s olarak belirlenmiştir. Yöntem 0–20 $\mu g/L$ B derişimleri arasında doğrusaldır. 49 ile 68 yaşları arasında (ortalama:59) sağlıklı insanlardan alınan kan örnekleri analizlenmiş ve $35,00 \pm 6,53$ $\mu g/L$ B bulunmuştur, bu değer son beş yılda literatürde verilen değerlerle örtüşmektedir.

Carbó, Ramos, Marco, Moreno, Adelantado ve Reig (2004), mineraller ve seramik malzemelerdeki borun tayini için yöntem önermişlerdir. Yöntem ZnO ile örnek karışımının parafin emdirilmiş grafit elektroda bağlanmasına dayanmaktadır. Bu elektrotlar katodik biriktirme sonrası 0,10 M NaCl+0,25 M Mannitol içeren çözeltiliye daldırılmış ve sırasıyla -0,85 V ve -0,15 V'da Zn ve B'un yükseltgenmesine ilişkin iyi sıyırma pikleri vermişlerdir. Farklı mineraller ve seramik malzemeler için belirtme alt sınırları %0,023 ile %0,42 $B_2O_3(w/w)$ derişimleri arasında bulunmuştur. Bor içeren mineraller ve seramik malzemeler için

karşılaştırma yöntemi olarak potansiyometri kullanılmış ve iki yöntemden elde edilen sonuçların birbirleriyle oldukça uyum içerisinde oldukları gözlenmiştir.

Tanaka, Nishu, Nabekawa ve Hayashi (2006), demir ve çelikteki borun tayini için Berillon III kompleksleştirici reaktifinin kullanıldığı bir yöntem önermişlerdir. B-Berillon kompleksinin oluşumu için optimum koşullar: pH 4,5 0,06 M nitrat-0,04 M sülfat destek elektroliti, 1×10^{-5} M Berillon III reaktifi ve 24 saat kompleksleşme süresi olarak ifade edilmiştir. Kompleks, karıştırılan çözeltide asılı cıva damla elektrodunda -0,35 V'da 60 s biriktirilmiş ardından 10 mV/s tarama hızı ile -0,8 V'a doğru katodik olarak tarama yapılmıştır. Fe^{3+} 'ün girişimi bu iyonun metafosforik asit ile kompleksleşmesiyle giderilmiştir. Yöntemin doğrusal çalışma aralığı 1 mg/mL Fe^{3+} varlığında 1-25 μ g/L B, yüzde bağıl standart sapması 2,6'dır (10 μ g/L B, n:4) ve demir ve çelikteki borun tayini için belirtme alt sınırı 1 μ g/g'dır.

İşbir (2006), eser miktardaki borun tayini için, borik asit ile 4-hidroksi-5-salisilidenamino-2,7-naftalendisülfonik asit (Azometin-H)'in kompleksleşmesine dayalı bir yöntem önermiştir. Doğal su örneklerindeki borun tayini için potansiyel tarama modu olarak karedalga voltammetrisi (SWV) ve döngüsel voltammetri (CV), çalışma elektrodu olarak asılı cıva damla elektrodu kullanılmıştır. B-Azometin-H kompleksine ait pik -1,05 V'da Ag/AgCl (doymuş KCl) elektroduna karşı gözlemlenmiş ve ligand konsantrasyonu, borik asit konsantrasyonu ve kompleks oluşum süresi çalışılmıştır. Deneyler pH $4,4 \pm 0,2$ 1,0 M $CH_3COOH/0,5$ M NH_4CH_3COO tamponunda gerçekleştirilmiştir. Yöntem 0 ile 10 mg/L B derişimleri arasında doğrusaldır. Olası metal iyonu girişimleri su örneklerine EDTA eklenerek maskelenmiştir. Geliştirilen yöntem ICP-MS tekniği ile yapılan tayin ile karşılaştırılmış ve %95 güven seviyesinde iki yöntem arasında anlamlı bir fark bulunamamıştır. Yöntemin belirtme alt sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 45 μ g/L ve 150 μ g/L'dir.

Şahin ve Nakiboğlu (2006a), katodik sıyırma voltammetrisi ile borun tayini için sülfürik asitli ortamda bakır, selenyum ve mannitol varlığında As^{5+} 'nın pik akımındaki düşüşe dayalı bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem 9 ile 100 mg/L B derişimleri arasında doğrusal olup, yöntemin belirtme alt sınırı 2,7 mg/L'dir. 10 mg/L'lik bor numunesinin 10 tekrar analizinde elde edilen yüzde bağıl standart sapması 2,6'dır. Yöntem bor içeren su örneklerine uygulanmış ve %97 ile %105

arasında geri kazanım değerleri bulunmuştur. Olası organik bileşiklerin girişimleri ölçüm öncesi UV bozundurma ile giderilmiştir.

Şahin ve Nakiboğlu (2006b), alizarin red s ile asılı cıva damla elektrodunda bir bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntem ticari bir ligand ile ilk voltammetrik bor tayin yöntemi olması ve ilk adsorptif anodik sıyırma yöntemi olması nedeniyle oldukça önemlidir. Yöntem B-ARS kompleksinin pH 7 amonyum asetat çözeltisi içerisinde -0,47 V'daki anodik pikinin gözlemine dayanmaktadır. En iyi pik akımı biriktirme olmaksızın 1×10^{-6} mol/L ARS varlığında, diferansiyel puls potansiyel tarama modunda, 0,02 s puls süresi ve 5 mV/s tarama hızında elde edilmiştir. Yöntemin belirtme alt sınırı sinyal/gürültü oranı 3 alınarak 15 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntem 0 ile 500 µg/L B derişimlerinde doğrusaldır. Ca^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Se^{4+} , As^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} ve Sb^{3+} iyonlarının girişimci etkileri \pm %5 değişim esas alınarak incelenmiş ve bunlardan Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ve Al^{3+} iyonlarının girişim yaptıkları ancak bunların 0,01 M EDTA ile maskelendikleri gözlemlenmiştir. Sb^{3+} iyonunun ise yöntemde ciddi derecede girişim yaptığı ve EDTA ile giderilemediği belirtilmiştir. 100 µg/L B varlığında yöntemin yüzde bağlı standart sapması 5,1 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem standart bir yöntem olan Azometin-H yöntemi ile karşılaştırılmış ve iki yöntem arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunamamıştır.

Fujimori, Akimoto, Tsuji, Takehara ve Yoshimura (2010), tuz giderici bitkiler tarafından üretilen ters ozmos (RO) sudaki elektrokimyasal olarak inaktif olan borun tayini için 4,5-dihidroksibenzen-1,3-disülfonik asit (tiron) kompleksleştici ligandının kullanıldığı bir yöntem önermişlerdir. Döngüsel voltammetri ölçümleri borik asit-tiron 1:1 kompleksinin yükseltgenme pikinin 920 mV'da görüldüğü belirtilmiştir. Diferansiyel puls voltammetrisinin kullanıldığı bu yöntemin belirtme alt sınırı 0,1 mg/L B, doğrusal çalışma aralıkları ise 0,27-3,00 mg/L ve 0,37-5,00 mg/L'dir. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cd^{2+} 'nin girişimlerinin ihmal edilebilir düzeyde oldukları belirtilmiştir (Bor'dan 100 kat daha düşük derişimlerde).

Tünay, Şahin ve Nakiboğlu (2011), cıva yerine kobalt fitalosiyenin modifiye karbon pasta elektrodunun (CoPcMCPE) kullanıldığı ARS ile borun kompleksleşmesine dayalı alternatif bir bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Pik akımını etkileyen destek elektrolit, pH, ARS konsantrasyonu ve biriktirme

potansiyeli gibi parametreler optimize edilmiş ve 0 s ile 30 s biriktirme süreleri için kalibrasyon grafiğinin eğiminden belirtme alt sınırı ve tayin sınırı değerleri sırasıyla 0,064 mg/L ile 0,213 mg/L ve 9,9 µg/L ile 32,9 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntem bor içerikli su örneklerine uygulanmış ve yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği standart bir yöntem olan Azometin-H yöntemi ile karşılaştırılmıştır. İki yöntemden elde edilen sonuçlar arasında %95 güven seviyesinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığı öğrenci t-testi ile kanıtlanmıştır. Gerçek örnek analizlerinde %99 ile %104 arasında geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Yöntemin yüzde bağıl standart sapmasının 10'un altında olduğu hesaplanmıştır.

Çetinkaya, Dönmez, Deveci, Doğu ve Şahin (2014), topraktaki borun tayini için yeni bir voltammetrik yöntem önermişlerdir. Toprak örneklerindeki borun sıcak ekstraksiyonu sonrası, ekstraksiyon çözeltisine ARS eklenerek borun tamamı kompleksleştirilmiş ve diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi (DPASV) ile örneklerdeki bor miktarı belirlenmiştir. Tarama hızı, karıştırma hızı, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve pH gibi parametreler optimize edilmiş ve sırasıyla 5 mV/s, 200 rpm, -0,5 V (Ag/AgCl(doy.KCl)'ye karşı), 15 s ve 7,5 değerleri bulunmuştur. Bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin pik -0,45 V'da gözlenmiştir. Yöntem 0 ile 160 µg/L B derişimleri arasında doğrusal olup, belirtme alt sınırı 0,016±0,001 mg/L ve tayin sınırı 0,053±0,001 mg/L'dir. 0,08 mg/L B içeren örneğin yüzde bağıl standart sapması 6,4 olarak bulunmuştur (N=10). 0,16 mg/L B varlığında Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının girişimci etkileri incelenmiş; 100 mg/L Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının pik akımına pozitif girişim yaptıkları, 100 mg/L Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının ise pik akımına önemli derecede etki etmedikleri bulunmuştur. Ancak Pb²⁺ iyonlarının sisteme önemli derecede girişim yaptıkları, bunun 0,01 mol/L EDTA ile giderilebileceği belirtilmiştir. Toprak örnekleri hem geliştirilen yöntemle hem de standart bir yöntem olan Azometin-H yöntemi ile analizlenmiş ve elde edilen sonuçların birbirleriyle uyum içerisinde oldukları gözlemlenmiştir.

Son olarak Liv ve Nakiboğlu (2016), DPV tekniği ve kalem grafit elektrot (PGE) ile bor-tiron kompleksindeki tiron'un yükseltgenmesinden yararlanarak yeni bir bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Destek elektrolitin türü ve derişimi, pH, iyonik şiddet, tiron derişimi, tarama hızı, adım genliği, puls genliği ve kalem ucunun türü gibi parametreler optimize edilmiştir. Yöntemin belirtme alt sınırı 84 µg/L, 1

mg/L B için yüzde bağıl standart sapma değeri 4,6 (N=7) ve doğrusal çalışma aralığı 0,28-12,00 mg/L'dir. Yöntemin geri kazanım değerleri çeşitli su örnekleri için %90 ile %103, çelik örnekleri için %94 ile %108 aralığındadır. Sonuçlar ICP-OES yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve %95 güven aralığında anlamlı bir fark olmadığı tespit edilmiştir.

1.9.6 Mevcut Bor Tayin Yöntemlerinde Durum

Tablo 1.10'da mevcut bor tayin yöntemleri, kullanılan yöntem/teknik, kullanılan reaktif/ortam ve elektrot, girişimci etkileri, girişim giderme yolları, belirtme alt sınırı ve doğrusal çalışma aralıkları verilmiştir.

Tablo 1.10: Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.

Yöntem/Teknik	Kullanılan reaktif/Ortam ve Elektrot	Girişim Etkisi	Girişim Giderme Yolu	LOD	Derişim Aralığı	Referans
Volumetrik Yöntem	Mannitol, metil kırmızısı	Geçiş metal iyonları	-	-	-	Kramer, 1955
HPLC	5 mM NaOH, 0,5 mM NaC ₇ H ₅ O ₂	Katyonlar, basit organik asitler, SO ₄ ²⁻	Katyonlar için Husing Dowex 50-8X kolonu, SO ₄ ²⁻ için BaCl ₂	-	1-7 mg/L	Dudley, 1989
RP-HPLC	Kurkumin, 2-etil-1,3-hekzandiol, tetrabutil amonyum bromür	2-etil-1,3-hekzandiol, olası metal iyonları, NO ₃	Metal iyonları için 2-etil-1,3-hekzandiol, NO ₃ için HCl	-	0,02-0,5 µg	Rao ve Suresh, 2008
Boyut Eleme Kromatografisi	D-Sorbitol	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Bu iyonlar hızlıca elüe edildi.	0,05 mg/L	0,1-9,6 mg/L	Mehra vd., 1990
Nükleer Yöntem	QNCR	H, C, N ₂ ve O ₂ 'nin nükleer reaksiyonları	-	0,03 mg/kg	0,1-25,0 mg/kg	Alfassi ve Probst, 1999
Nükleer Yöntem	NIR	-	-	-	-	Qureshi vd., 2001
Nükleer Yöntem	PGAA	²³ Na kaynaklı gama ışınları	-	0,08 mg/L	-	Baechler vd., 2002
Nükleer Yöntem	PGAA	-	-	-	-	Harrison ve Landsberger, 2009
Nükleer Yöntem	PGAA	-	-	-	-	El Abd, 2014
Karmin Yöntemi	Karmin veya karminik asit	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	HCl ilavesi	1 mg/L	0-10 mg/L	Hatcher ve Wilcox, 1950

Tablo 1.10 (devam): Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.

Yöntem/Teknik	Kullanılan reaktif/Ortam ve Elektrot	Girişim Etkisi	Girişim Giderme Yolu	LOD	Derişim Aralığı	Referans
Kurkumin Yöntemi	Kurkumin	Ca, Mg, Fe, Ti, V, Ta, Nb, Zr, W, Ge, Be, F	İyon değiştirici kullanılması veya borat esteri oluşturma	0,1 mg/L	0,1-1 mg/L	Fleet, 1967; Eaton vd., 1995; Thangavel vd., 2004
Diandrimit Yöntemi	Diandrimit	CrO_4^{2-} , ClO_4^- , IO_4^- , NO_3^- , NO_2^-	Devarda alaşımı ile kül yakma	-	-	Ellis vd., 1949; Brewster, 1951
Baryum Kloranilat Yöntemi	Tartarik asit ve baryum kloranilat	SO_4^{2-} , F^-	-	-	0,3-10 mg/L	Srivastava vd., 1962
Kromotropik Asit Yöntemi	Kromotropik asit	Ti, Mg, Al, Zr, U, Fe, V, HNO_3 , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$	-	-	0,1-2,4 mg/L	Kuemmel ve Mellon, 1957
Viktorya Mavisi Yöntemi	Viktorya mavisi	F, Cl, I, HPO_4^{2-} , ClO_4^- , $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+}	Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} 'ün çözeltiden ayrılması	-	0-24 mg/L	Reynolds, 1959
Azometin-H Yöntemi	Azometin-H	Fe^{3+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , HCO_3^- , F^- , K^+ , O_2	O_2 için askorbik asit, metaller için EDTA, DTPA, EDTA-tiyoglikolik asit, EDTA-mannitol, metil borat	0,05 mg/L	0,05-50 mg/L	Carrero vd., 2005
MSFB-Azometin-H Yöntemi	Azometin-H	-	-	8 μ g/L	-	Barreto vd., 2012

Tablo 1.10 (devam): Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.

Yöntem/Teknik	Kullanılan reaktif/Ortam ve Elektrot	Girişim Etkisi	Girişim Giderme Yolu	LOD	Derişim Aralığı	Referans
HMOA Yöntemi	1-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit	-	-	5,2 µg/L	5,2-1200 µg/L	Zajjun vd., 2001
3,4-Dihidroksiazometin-H Yöntemi	3,4-dihidroksiazometin-H	Cu ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ , O ₂	O ₂ için askorbik asit, Cu ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺ için %2'lik EDTA	1,5 µg/L	1,5-1200 µg/L	Zajjun vd., 2006
4-Metoksiazometin-H Yöntemi	4-metoksi-azometin-H	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺	EDTA ve sitrik asit	5,3 µg/L	5,3-1400 µg/L	Zajjun vd., 1999
THBA Yöntemi	1-(2,3,4-trihidroksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ³⁺	EDTA	1,5 µg/L	5,1-800 µg/L	Zajjun vd., 2005
Ardışık Enjeksiyon Sistemi Metil Oranj Yöntemi	Metil oranj	F ⁻ , Mo ⁴⁺	-	0,06 mg/L	0,06-12 mg/L	Van Staden ve Tsanwani, 2002
Sürekli Akışa Enjeksiyon Bromkresol Yöntemi	Mannitol	-	-	0,02 mg/L	1-30 mg/L	Sanchez-Ramos vd., 1998
Folin Yöntemi	Folin reaktifi	-	-	2 mg/L	2,16-43,24 mg/L	Ma vd., 2011
Folin Yöntemi	Folin reaktifi	Yüksek OH ⁻ , glisin, Fe ³⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺	-	0,80 mg/L	0,86-43,24 mg/L	Li ve Zhang, 2007

Tablo 1.10 (devam): Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.

Yöntem/Teknik	Kullanılan reaktif/Ortam ve Elektrot	Girişim Etkisi	Girişim Giderme Yolu	LOD	Derişim Aralığı	Referans
Astra Filoksin Yöntemi	Astra Filoksin reaktifi, 0,9 mol/L H ₂ SO ₄ , 0,1 mol/L F ⁻ , ekstraksiyon solventi olarak 0,5 mL amil asetat, yardımcı solvent olarak 0,5 mL tetraklorometan ve dağıtıcı solvent olarak 1,0 mL asetonitril	Li ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ ve Al ³⁺	-	0,015 mg/L	0,22-18,7 mg/L	Rusnáková vd., 2011
AAS	2-etil-1,3-hekzandiol, Kloroform	Refraktif girişimler	Organik solvent sistemi kullanımı	1 mg/L	0-100 mg/L	Weger vd., 1969
ET-AAS	-	Fe ³⁺ , oksit ve karbür oluşumu	Kimyasal düzenleyici olarak Ca, Mg, Lu, W, Zr ve sitrik asit kullanma, ZrO ₂ ile grafit tüpü kaplama	60 µg/L	0,1-3,0 mg/L	Burguera vd., 2001
FAAS	-	-	-	2,96 mg/L	10-2000 mg/L	Sarıca ve Ertaş, 2001

Tablo 1.10 (devam): Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.

Yöntem/Teknik	Kullanılan reaktif/Ortam ve Elektrot	Girişim Ekisi	Girişim Giderme Yolu	LOD	Derişim Aralığı	Referans
ET-AAS	%1 HNO ₃ (v/v), %50 H ₂ O ₂ (v/v)	Cl ⁻ , organik madde kalıntıları	Cl ⁻ ve organik madde kalıntıları için ortama NH ₄ OH veya NH ₄ NO ₃ eklenmesi	Sükroz için 2 mg/kg, bal için 0,03 mg/kg, bebek maması için 0,04 mg/kg ve inek sütü için 0.08 mg/kg	-	García vd., 2009
SE-ET-AAS ve ME-ET-AAS	Sitrik asit	Matriks girişimleri, bor karbür ve oksitler	Matriks girişimleri için Ge iç standardı, karbür ve oksitler için Ni-sitrik asit ve Ca kullanımı	SE-ET-AAS ile 370 µg/kg ME-ET-AAS ile 5,5 mg/kg	-	Pasias vd., 2014
MP-AES	-	Demirin spektral girişimi, spektral olmayan girişimler	Demir için sinyal düzeltilmesi, spektral olmayan girişimler için standart katma yöntemi	0,08 mg/L	0,28-10 mg/L	Özbek ve Akman, 2015
ICP-OES ve ICP-MS	-	Spektral olmayan girişimler	Seyreltme, matriks eşleme ve standart katma	ICP-OES ile 0,4 mg/L, ICP-MS ile 3 µg/L	-	Probst vd., 1997

Tablo 1.10 (devam): Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.

Yöntem/Teknik	Kullanılan reaktif/Ortam ve Elektrot	Girişim Etkisi	Girişim Giderme Yolu	LOD	Derişim Aralığı	Referans
ETV-ICP-MS	Sentetik deniz suyu-Mannitol	V, Cr, As, Ba, Ta, uçucu B bileşikleri, U, Si, La, Mo ve Nb	Pd düzenleyici kullanılarak ve ZrO ₂ , TaO ₂ ve W ile tüpün kaplanması	0,68 µg/L	-	Pozebon vd., 1998
ID-ICP-MS ve NTI-ID-MS	-	ID-ICP-MS'de ¹² C ⁺ spektral girişimi	UV ile CO ₂ 'ye dönüştürme veya enstrümental kütle çözünürlük parametresi kullanımı	ID-ICP-MS için 0,2 µg/L, NTI-ID-MS için 0,3 µg/L	-	Demuth ve Heumann, 1999
ICP-MS	-	Hafıza etkisi, dalgalanma ve cihaz sapması	Hafıza etkisi için mannitol-amonyak karışımı, dalgalanma ve sapma için Be iç standardı	15 ng/L	-	Sun vd., 2000
ICP-MS	-	Hafıza etkisi	Amonyak gazı	3 ve 4 µg/L	-	Al-Ammar vd., 2000
ID-ICP-MS	pH 8, Amberlite IRA-74, CyDTA	-	-	16 µg/kg	-	Fujimoto vd., 2002
ICP-OES	-	Na, K, Mg, Fe, Ca, HCl, HNO ₃	Cu ve In iç standart kullanımı	249,773 nm için 6,7 µg/L, 249,678 nm için 8,7 µg/L ve 208,959 nm için 20,6 µg/L	-	Krejčová vd., 2003
ID-LA-ICP-MS	-	-	-	2,8x10 ¹⁵ atom/cm ³	-	Yang vd., 2010

Tablo 1.10 (devam): Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.

Yöntem/Teknik	Kullanılan reaktif/Ortam ve Elektrot	Girişim Etkisi	Girişim Giderme Yolu	LOD	Derişim Aralığı	Referans
ID-TIMS	HNO ₃ , kloroform, %5'lik 2-etilhekzan-1,3-diol, Na ₂ CO ₃ , mannitol	-	-	-	-	Rao vd., 2010
Florimetrik Yöntem	Alizarin red s	Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , NO ₃ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , tartarik asit ve F ⁻ 'ün orta derecede ve Ba ²⁺ 'nin ciddi derecede girişimleri	-	0,34 mg/L	0,34-40 mg/L	Chimpalee vd., 1993
Florimetrik Yöntem	Alizarin red s	Cu ²⁺ , Fe ²⁺ ve Fe ³⁺ , yüksek derişimde EDTA	Cu ²⁺ , Fe ²⁺ ve Fe ³⁺ için EDTA	0,037 mg/L	0,3-0,7 mg/L	Blanco vd., 1993
XRF	Mannitol	İnterement etkisi	-	-	-	Ramos vd., 2000
Florimetrik Yöntem	1,8-dihidroksi-3,6-naftalindisülfonik asit	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cr ³⁺ , V ⁵⁺ , Mo ⁶⁺ , W ⁶⁺ ve Al ³⁺ (>10 kat)	EDTA	0,1 µg/L	0-20 µg/L	Yamane vd., 2001
Florimetrik Yöntem	Kromotropik Asit	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺	EDTA	3 µg/L	8-350 µg/L	Economou vd., 2004
Florimetrik Yöntem	Azometin-H, sodyum dodesil sülfat(SDS), polietilen glkol dodesil eter (Brij-35), Triton X-100 ve setiltrimetil amonyum bromür (CTAB)	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ ve Fe ³⁺	EDTA	7 µg/L	0,05-10 µg/L	Merdivan., 2009

Tablo 1.10 (devam): Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.

Yöntem/Teknik	Kullanılan reaktif/Ortam ve Elektrot	Girişim Etkisi	Girişim Giderme Yolu	LOD	Derişim Aralığı	Referans
Florimetrik Yöntem	Kromotropik asit	Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, W ve Zr girişimcileri incelenmiş ve girişimci etkisi gözlemlenmemiştir	-	2 µg/L	5-100 µg/L	Verma vd., 2014
Kondüktometrik Yöntem	Mannitol	Na ⁺ , Li ⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , F ⁻ ve Cl ⁻	Bütün anyonlar kuvvetli anyon değiştirici reçine yardımıyla Cl ⁻ iyonlarına dönüştürülmüş, ikinci basamakta ise bu anyonlar ve diğer girişimci kanyonlar gümüş kartuştan geçirilerek uzaklaştırılmışlardır.	0,1 mg/L	1-20 mg/L	Kumar vd., 1999
Kondüktometrik Yöntem	Mannitol	NaCl, KCl, LiCl, NaNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , NaF	Eklene reaktifin hacmini azaltma ile %4 ile %5 arasında iyileşme sağlanmaktadır.	20 µg/L	-	Ananthanar ayanan vd., 2012
Potansiyometrik Yöntem	HF	Nitrat ve iyodür	Amberlite XE-243 reçine kolonu	-	1-10 mg/L	Carlson ve Paul, 1968
DPP	Mannitol-sülfid, DME	Alkol	KCl ile kaynatma	0,1 mg/mL	-	Lewis, 1956
DPP	1,4-Benzokinon, DME	AsO ₄ ³⁻ ve CrO ₄ ²⁻	-	-	-	Boyd, 1965

Tablo 1.10 (devam): Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.

Yöntem/Teknik	Kullanılan reaktif/Ortam ve Elektrot	Girişim Etkisi	Girişim Giderme Yolu	LOD	Derişim Aralığı	Referans
AdCSV	%0,005 Berillon(III), pH 4,0 KHP, DME	K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ ve PO ₄ ³⁻ , Ag ⁺ , Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Si ⁴⁺ , Bi ³⁺ , Al ³⁺ , V ⁵⁺ , Cu ²⁺ , Cr ⁶⁺ , Te ⁴⁺ ve In ³⁺	EDTA	1 µg/L	5-500 µg/L	Lu vd., 1994
DPP	0,5 M KNO ₃ , Cu ²⁺ , DME	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ ve Zn ²⁺	-	124 µg/L	-	Ünal ve Somer, 2009
DPCSV	7x10 ⁻⁵ M Berillon(III), 0,05 M CH ₃ COOH, 0,025 M NH ₄ Ac, HMDE	-	-	-	0-20 µg/L	Thunus, 1996
DPCSV	Mannitol, NaCl, ZnO, PIGE	-	-	%0,023 ve %0,42	-	Carbó vd., 2004
DPAdCSV	0,06 M NO ₃ ⁻ -0,04 M SO ₄ ²⁻ , 1x10 ⁻⁵ M Berillon(III), pH 4,5, 24 saat kompleksleşme süresi, HMDE	1 mg/L Al ³⁺ , As ³⁺ , Bi ³⁺ , Ca ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Sb ³⁺ , Si ⁴⁺ , Zn ²⁺ , Zr ⁴⁺ , Cl ⁻ ve PO ₄ ³⁻ , 0,5 mg/L Cu ²⁺ ve 0,1 mg/L V ⁵⁺	-	0,2 µg/L t _b = 60 s	1-25 µg/L	Tanaka vd., 2006

Tablo 1.10 (devam): Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.

Yöntem/Teknik	Kullanılan reaktif/Ortam ve Elektrot	Girişim Etkisi	Girişim Giderme Yolu	LOD	Derişim Aralığı	Referans
SWV	1×10^{-3} M Azometin-H, 1 M AcH-NH ₄ Ac, pH 4,4, HMDE	-	-	45 μ g/L	0-10 mg/L	İşbir, 2006
DPCSV	H ₂ SO ₄ ortamı, 0,8 mg/L As ⁵⁺ , 0,1 M mannitol, 22,5 mg/L Cu ²⁺ ve 60 μ g/L Se ⁴⁺ , HMDE	Olası organik bileşikler	UV bozundurma	2,7 mg/L t ₀ = 90 s	9-100 mg/L	Şahin ve Nakiboğlu, 2006a
DPASV	pH 7 NH ₄ Ac ⁻ -fosfat karışımı, 1×10^{-6} M alizarin red s, HMDE	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ ve Pb ²⁺ ve Sb ³⁺	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Zn ²⁺ ve Pb ²⁺ , den kaynaklanan girişimler EDTA ilavesiyle elimine edilmektedir, Sb ³⁺ giderilememiştir,	15 μ g/L (biriktirme olmaksızın)	0-500 μ g/L	Şahin ve Nakiboğlu, 2006b
DPV	pH 7 fosfat tamponu, 5×10^{-3} M tiron, GCE	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ ve Zn ²⁺ , den kaynaklanan girişimler ihmal edilebilir düzeydedir	-	110 μ g/L	0,27-3,00 mg/L ve 0,37-5,00 mg/L	Fujimori vd., 2010
DPAdSV	pH 7,5 NH ₄ Ac ⁻ -amonyak karışımı, 1×10^{-5} M alizarin red s, CoPcMCPE	As ³⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ ve Zn ²⁺	EDTA ile Sb ³⁺ iyonu hariç diğer girişimler giderilmektedir,	t ₀ = 0 s için 64 μ g/L, t ₀ = 30 s için 9,9 μ g/L	0,213-1,00 mg/L ve 32,9-70,0 μ g/L	Tünay vd., 2011

Tablo 1.10 (devam): Mevcut bor tayin yöntemlerinde genel durum.

DPASV	pH 7,5 fosfat, alizarin red s, PGE	Cu ²⁺ ve Zn ²⁺ iyonları normal, Pb ²⁺ iyonları ise önemli derecede girişim yapmaktadır, Bi ³⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ ve Sb ³⁺	EDTA	16 µg/L	0-160 µg/L	Çetinkaya vd., 2014
DPV	pH 7,5 fosfat, tiron, PGE		-	84 µg/L	0,28-12 mg/L	Liv ve Nakiboğlu, 2016

Volumetrik yöntemle bor tayininde belirtme alt sınırı çalışılmamıştır ancak titrimetrik bir yöntem olduğundan belirtme alt sınırının iyi olmadığı açıktır. Yöntemin analitik aralığı ve girişimci etkilerine ilişkin çalışma yapılmamıştır.

Kromatografik bor tayin yöntemlerinin belirtme alt sınırları normal düzeydedir. Ancak yöntemlerde pek çok girişimlerin mevcut olması ve bunları gidermek için zaman alıcı işlemlerin yapılması yöntemlerin dezavantajları arasındadır.

Nükleer bor tayin yöntemlerinin belirtme alt sınırları iyi düzeydedir. Ancak çeşitli elementlerin nükleer reaksiyonları ile bazı gama ışınları sisteme girişim yapmaktadır ve bunlar için girişim giderme yolları çalışılmamıştır. Ayrıca büyük miktarda örnek veya sıvı hacimleri için aktivasyondan sonra radyoaktif sızıntı tehlikesi olması, yatırım ve sürdürülebilir maliyetlerinin yüksek olması sebebiyle kullanımları akademik çalışmalarla sınırlı kalmıştır.

UV-GB spektroskopisi ile bor tayininde pek çok yöntem mevcuttur. Bunlardan karmin yönteminde derişik asit kullanılması, belirtme alt sınırının iyi olmaması ve kompleksin geç sürede oluşması; kurkumin yönteminde derişik asit kullanılması ve oluşan kompleksin çok kararlı olmaması; diandrimit yönteminde kompleksin geç sürede oluşması, kromat, periyodat ve perklorat girişimcilerinin giderme yollarının çalışılmaması, belirtme alt sınırı ve doğrusal çalışma aralığının belirtilmemesi; baryum kloranilat yönteminde sülfat ve florür girişimcilerinin giderme yollarının çalışılmaması ve yöntemin belirtme alt sınırının belirtilmemesi; kromotropik asit yönteminde reaktifin 18 saat sonra bozulması, girişim giderme yollarının çalışılmaması ve belirtme alt sınırının belirtilmemesi; viktorya mavisi yönteminde kompleksin geç sürede oluşması, kullanılan reaktifin 24 saat sonra bozulması, girişim giderme yollarının çalışılmaması ve yöntemin belirtme alt sınırının belirtilmemesi; Azometin-H yöntemlerinin ilkinde girişimci çalışılmaması ve doğrusal çalışma aralığının belirtilmemesi, ikincisinde pek çok girişimci olması ve bunlardan metal olanları gidermek amacıyla kullanılan reaktiflerin ayrıca girişim yapmaları; HMOA yönteminde kompleksin geç oluşması, girişimci çalışılmaması ve reaktifin 12 saat kararlı kalması; DHAH yönteminde kompleksin geç oluşması ve reaktifin 24 saat kararlı kalması; MAH yönteminde yönteminde kompleksin geç

oluşması ve reaktifin 6 saat kararlı kalması; THBA yönteminde yönteminde kompleksin geç oluşması ve reaktifin 24 saat kararlı kalması; metil oranj yönteminde girişim giderme yollarının çalışılmaması; bromkresol yönteminde girişimci etkilerinin incelenmemesi; folin yöntemlerinin ilkinde belirtme alt sınırının iyi olmaması ve girişimci etkilerinin incelenmemesi, ikincisinde girişim giderme yollarının çalışılmaması ve son olarak astra filoksin yönteminde zaman alıcı ekstraksiyon işleminin uygulanması ve girişim giderme yollarının çalışılmaması bu yöntemlerin dezavantajları arasında sayılabilir.

AAS ve AES teknikleri ile yapılan bor tayin yöntemlerinde FAAS ve FAES yöntemlerinin duyarlıklarının iyi olmaması, örnek uygulamalarında ayırma ve önderiştirme gerektirmesi ve ciddi hafıza etkisi başlıca sorunlardandır. ETAAS ile bor tayininde ise kesinliğin iyi olmaması ve tayin öncesi ek işlemler gerektirmesi bu yöntemin dezavantajları arasındadır.

ICP-OES ve MS teknikleri ile bor tayinlerinde ise kısa analiz süresi, düşük belirtme alt sınırı (yüksek duyarlık) ve geniş doğrusal çalışma aralığı gibi özelliklere sahip olmaları bakımından önemlidir. Ancak bu yöntemlerin pahalı ve hantal cihazlar gerektirmesi ve sürdürülebilir kullanım maliyetlerinin yüksek olması dezavantajları arasındadır.

Floresans spektroskopisi ile bor tayininde ise belirtme alt sınırı ve doğrusal çalışma aralığı iyi düzeydedir. Cihazın iki tane monokromatör gerektirmesi ve sadece floresans özelliği gösteren bileşiklerle uygulanması nedeniyle kullanımı sınırlıdır.

Kondüktometrik yöntemle bor tayininde ise literatürde iki yöntem mevcuttur. Bunlardan ilkinde belirtme alt sınırının iyi olmaması, yöntemin hidroklorik asit ve özel kaplar gerektirmesi dezavantajlar arasındadır. İkincisinde ise belirtme alt sınırı iyi olmakla birlikte yöntemin doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiş ve çeşitli inorganik tuzların yöntemle girişim yaptığı belirtilmiştir.

Potansiyometrik yöntemle bor tayininde yöntemin duyar olmaması, yüksek sıcaklık ve hidroklorik asit gerektirmesi, girişimcileri gidermek amacıyla ticari bir reçineye ihtiyaç duyulması dezavantajlar arasındadır.

Polarografik ve voltammetrik yöntemlerle bor tayini UV-GB, ICP-OES ve ICP-MS teknikleri gibi yaygın olarak kullanılan bor tayin yöntemlerindedir. Polarografik bor tayin yöntemlerinden ilki Lewis (1956) tarafından öne sürülmüştür. Damlayan cıva elektrodunun (DME) ve diferansiyel puls polarografisinin (DPP) kullanıldığı yöntemin belirtme alt sınırı çok kötüdür ve doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir. Boyd (1965), damlayan cıva elektrodunun (DME) ve diferansiyel puls polarografisinin (DPP) kullanıldığı yöntemde belirtme alt sınırı, doğrusal çalışma aralığı ve girişimcileri giderme yolları belirtilmemiştir. Lu vd. (1994), damlayan cıva elektrodunun (DME) ve adsorptif katodik sıyırma voltammetrisinin (AdCSV) kullanıldığı yöntemde duyar ve doğrusal çalışma aralığı geniş bir bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Ancak sistemde kullanılan berillon(III)'ün borik asitle kompleksleşmesi amacıyla 3 dk süreyle ısıtılması bir dezavantajdır. Ünal ve Somer (2009), diferansiyel puls polarografisi (DPP) ve damlayan cıva elektrodu (DME) ile bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntemin belirtme alt sınırı iyi düzeyde olmakla birlikte doğrusal çalışma aralığı ve girişim giderme yolu belirtilmemiştir.

Polarografik yöntemlerde cıva esaslı elektrotların kullanılması çevre ve insan sağlığı açısından problem oluşturduğu düşüncesi alternatif elektrot materyallerine ilgiyi arttırmıştır. Bu düşünce her ne kadar tartışma götürür olsa da bor tayini için daha seçici, yeterince duyar ve doğru sonuçlar veren alternatif elektrotların araştırılması yararlı olacaktır. Bu amaçla değişik modifiye elektrotlara yönelilmiştir.

Mevcut voltammetrik bor tayin yöntemleri genel olarak çalışma elektrodu olarak cıva kökenli elektrotlar ve katı elektrotların kullanıldığı yöntemler olarak ikiye ayrılmaktadır. Cıva kökenli elektrotlardan en yaygın olarak kullanılan HMDE'nin kullanıldığı yöntemlere örnek olarak Thunus (1996), adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi (AdCSV) ile bor tayin yöntemi geliştirmiştir. Yöntemde girişimci etkileri incelenmemiş ve belirtme alt sınırı belirtilmemiştir. Ayrıca sistemde kullanılan berillon(III)'ün borik asitle kompleksleşmesi amacıyla 15 dk süreyle ısıtılması bir dezavantajdır. Tanaka vd. (2006), diferansiyel puls adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi (DPAdCSV) ile bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntemin belirtme alt sınırı çok iyi düzeyde olmasına rağmen girişimci giderme yolları çalışılmamıştır ve bor-berillon(III) kompleksinin oluşması için 24 saate gereksinim duyulması da diğer bir dezavantajdır. İşbir (2006), kare dalga voltammetrisi (SWV) ile bor tayin yöntemi geliştirmiştir. Yöntemin belirtme alt sınırı iyidir ancak girişimci

etkileri incelenmemiştir. Şahin ve Nakiboğlu (2006a), diferansiyel puls katodik sıyırma voltammetrisi (DPCSV) ile bor tayin yöntemi önermişlerdir. Yöntemin belirtme alt sınırı sorun çözer nitelikte değildir. Şahin ve Nakiboğlu (2006b), diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi (DPASV) ile bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntemin belirtme alt sınırı iyi düzeyde ve doğrusal çalışma aralığı geniştir. Ancak olası girişimcilerden Sb^{3+} giderilememiştir.

Yukarıda bahsedilen HMDE'nin kullanıldığı voltammetrik yöntemlerin ortak bir dezavantajı çevre ve insan sağlığı açısından toksik etki gösteren cıvanın kullanılmasıdır. Bu nedenle katı çalışma elektrotları ile bor tayin yöntemleri geliştirilmiştir. Bu amaçla Carbo vd. (2004), parafin emdirilmiş grafit elektrot (PIGE) ile diferansiyel puls katodik sıyırma voltammetrisine (DPCSV) dayalı bor tayin yöntemi önermişlerdir. Yöntemin belirtme alt sınırı iyi değildir ve doğrusal çalışma aralığı belirtilmemiştir. Ayrıca girişimci etkileri incelenmemiştir. Fujimori vd. (2010), camımsı karbon elektrot (GCE) ve diferansiyel puls voltammetrisi (DPV) ile bor tayin yöntemi önermişlerdir. Yöntemin belirtme alt sınırı $110 \mu\text{g/L}$ 'dir. Doğrusal çalışma aralığı dardır. Girişimci etkilerinin ihmal edilebilir düzeyde olması örnek uygulamalarının sentetik ortama benzer çözeltilerde yapılmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca GCE'nin yüzey parlatması ve ultrasonikasyon işlemi gibi zaman alıcı işlemlere gereksinimi olması diğer dezavantajlardandır. Tünay vd. (2011), kobalt fitalosiyanın modifiye karbon pasta elektrodu (CoPcMCPE) ve diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltammetrisine (DPAdSV) dayalı bor tayin yöntemi önermişlerdir. Yöntemin belirtme alt sınırları iyi düzeyde, doğrusal çalışma aralıkları ise dardır. Girişimcilerden Sb^{3+} 'nin giderilememesi, CoPcMCPE'nin yüzey parlatma gibi zaman alıcı işlemlere ihtiyaç duyması ve hafıza etkisi önemli dezavantajlardandır. Çetinkaya vd. (2014), alizarin red s ligandı ile kalem grafit elektrodunun (PGE) kullanıldığı ve diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisine (DPASV) dayalı bor tayin yöntemi önermişlerdir. Yöntemin belirtme alt sınırı iyi ve doğrusal çalışma aralığı geniştir. Ancak bu yöntemde elde edilen voltammogramlardan yöntem duyarlılığının bu kadar iyi düzeyde olmasının mümkün olmadığı saptanmıştır. Girişimci giderme yolu sadece Pb^{2+} için çalışılmış, diğer girişimcilerin giderme yolları incelenmemiştir. Liv ve Nakiboğlu (2016), su ve çelik örneklerinde PGE ve DP tekniğine dayalı bor tayin yöntemi önermişlerdir. Yöntemin

belirtme alt sınırı iyi düzeyde olup doğrusal çalışma aralığı da geniştir. Girişimcilerin giderme yolları incelenmemiştir.

Tüm bu yöntemler dikkate alındığında çevre ve insan sağlığı açısından tehlikeli olmayan, hızlı, basit, geniş doğrusal çalışma aralığına sahip, duyar ve ara işlemler gerektirmeyen bir bor tayin yöntemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla bu tez kapsamında çeşitli kimyasal modifiye elektrotlar kullanılarak borun gerçek örneklerde voltammetrik tayini için yeni yöntemler geliştirilmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Metal nanoparçacık/MWCNT/GC Elektrotları ve ARS Ligandı ile Voltammetrik Bor Tayini

Bu çalışmada voltammetrik bor tayini için iki yeni modifiye elektrot hazırlanarak karakterizasyonları yapılmış, yöntemler optimize edilmiş ve değişik örneklerde uygulamaları yapılmıştır.

2.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Altın çözeltisi Merck ampül standardı (1000 mg Au, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 12,7% HCl, Titrisol Gold Standard) yardımıyla 10000 mg/L olacak şekilde hazırlandı. Cu^{2+} çözeltisi Merck $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Emsure stoğundan, ARS çözeltisi Sigma Aldrich sertifikalı ARS monohidrat stoğundan, bor çözeltileri (10, 100 ve 1000 mg/L) Merck H_3BO_3 Emsure stoğundan, KCl çözeltisi Merck KCl Emsure stoğundan ve Fe^{3+} çözeltisi Merck $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Emsure stoğundan uygun tartım miktarları ve ultra saf su ile seyreltilerek hazırlandı. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında orto-fosforik asit (Merck Emsure, %85), asetik asit (J. T. Baker Glacial, %99-100) ve amonyak (J. T. Baker, %25) stok çözeltileri ve tampon çözeltilerin pH ayarlamaları için hidroklorik asit (Merck Suprapur, %30) stok çözeltisi ve sodyum hidroksit (Merck Emsure) stok katısı uygun oranlarda ultra saf su ile seyreltilerek kullanıldı. Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) modifikasyonu için Sigma Aldrich MWCNT (>%99,0, çapxuzunluk: 6-13 nm x 2,5-20 μm) stok tozu kullanıldı. Bunların koşullandırılmasında hidroklorik asit (Merck Suprapur, %30) ve sülfürik asit (Merck ACS, ISO, Reag. Ph Eur, %95-97) stok çözeltileri, süspansiyonunu hazırlamak amacıyla ise N,N-dimetil formamit (Sigma Aldrich, susuz, %99,8) stok çözeltisi kullanıldı. Ultrasonikasyon işleminde 1:1 etanol:ultra saf su karışımı hazırlamak amacıyla etanol (Sigma Aldrich, Chromasolv, %99,8) stok çözeltisi kullanıldı. Girişimci çalışmaları için Merck firmasının 1000 mg/L'lik atomik spektroskopik standart çözeltileri kullanıldı. Çözelti hazırlama ve seyreltme aşamalarında kullanılan

ultra saf su (18,2 M Ω) ELGA PureLab Flex 2 sisteminden elde edildi. Bütün çözeltiler yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişelerde muhafaza edildi.

Voltammetrik ölçümler FRA32M impedans modüllü Metrohm Autolab PGSTAT 128N cihazı ve buna bağlı BASi C3 hücre standında gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak altın veya bakır nanoparçacık modifiye camımsı karbon elektrodu (GCE, 3,0 mm çaplı BASi MF-2012), referans elektrot olarak Ag/AgCl/3M NaCl elektrodu (esnek konektörlü BASi MF-2052 RE-5B) ve yardımcı elektrot olarak sarmal platin tel elektrodu (altın kaplama konektörlü BASi MW-1033 (23 cm)) kullanıldı. GCE'yi parlatmak amacıyla 0,05 μ m boyutlarında Al₂O₃ süspansiyonu (BASi CF-1050) kullanıldı.

Spektroskopik ölçümler için Thermo Finnigan marka Element 2 model yüksek çözünürlüklü indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (HR-ICP-MS) kullanıldı.

pH ölçümleri, sıcaklık problu kombine cam elektroda (MT-InLab Expert Pro) sahip Mettler Toledo Seven Easy model pH metre ile gerçekleştirildi ve sabit sıcaklıkta ölçüm yapmak amacıyla bu sistemle birlikte sirkülatörlü ve sıcaklık kontrollü su banyosu (Thermo Haake DC 10 K20) da kullanıldı. Ölçüm öncesi sistem Merck pH 4, 7 ve 10 (20°C, NIST ve PTB'ye izlenebilir) tamponları ile kalibre edildi. Ayrıca MWCNT süspansiyonu pH'sini kontrol etmek amacıyla Macherey-Nagel pH-Fix 0-14 kiti kullanıldı.

Camımsı karbon elektrodu (GCE) ve sarmal platin tel elektrodu temizlemek amacıyla 3 L hacminde ISOLAB marka ultrasonik banyo kullanıldı.

MWCNT süspansiyonunun hazırlama aşamasında ısıtma işlemi için Heidolph MR Hei-Standard cihazı, santrifüj işlemi için Sigma 3K30 cihazı ve 12159 H model rotörü kullanıldı. Süspansiyonun çözücüsünü uzaklaştırmak amacıyla General Electric 250 W kızılötesi lamba takılı Colours T22 model masa lambası kullanıldı.

Tartım işlemlerinde Mettler Toledo XP-205 model analitik terazi kullanıldı.

MWCNT/GCE, AuNP/MWCNT/GCE ve CuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının karakterizasyonu amacıyla Aztec EDX modüllü Jeol marka JSM 6335-F model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı. Bunlardan

AuNP/MWCNT/GCE ve CuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının karakterizasyonu amacıyla ise Jeol 2100 model yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu ve Thermo Fisher K-Alpha model X-ışınları fotoelektron spektroskopisi kullanıldı.

Örneklerin alınması, çözeltilerin aktarılması ve ilgili reaktiflerin eklenmesi 10-100 µL, 100-1000 µL ve 0,5-5.0 mL'lik Transferpette marka Electronic model otomatik mikro pipetler ve Brand marka tek kullanımlık uyumlu uçları ile yapıldı.

Kullanılan tüm cam malzemeler öncelikle çeşme suyu ile sonra ultra saf su ile yıkanarak durulanıp oda sıcaklığında kurutuldu.

İçme suyu ve çeşme suyu örnekleri Kocaeli'nin Gebze ilçesinden, kaplıca suyu Balıkesir'in Gönen ilçesinden, göz damlası piyasadaki bir eczaneden temin edildi. Kaynak suyu SRM'si (UME CRM 1201: Kaynak Suyunda Elementler) ve Fındık SRM'si (UME CRM 1202) TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü'nden temin edildi.

2.1.2 Modifiye Elektrotların Hazırlanması

39,2 mg çok duvarlı karbon nanotüp kapaklı cam bir deney tüpü içerisinde tartıldı. Üzerine 1,2 mL stok H₂SO₄ ve 0,4 mL stok HNO₃ çözeltilerinden (3:1) eklendi ve süspansiyon bir ısıtıcı üzerine alınarak içerisinde çok küçük baloncuklar çıkacak şekilde 80°C'da 2 saat süre ile kaynatıldı. Bu işlemin ardından süspansiyon soğumaya bırakıldı ve sonrasında 5000 devir/dakika ile 3 dakika santrifüjlendi. Süspansiyon dekante edilerek her defasında ultra saf su ile pH değeri nötral oluncaya kadar yıkanarak santrifüjleme işlemi tekrar edildi. pH değeri nötral olduğunda son bir dekantasyon işlemi sonrası katı kısmın üzerine 5 mL dimetilformamit (DMF) eklendi. Ardından süspansiyon 30 dakika süre ile ultrasonik ses dalgalarına maruz bırakıldı.

Camımsı karbon elektrot (GCE) bir keçe üzerinde 0,05 µm alümina, etanol ve ultra saf su yardımıyla "0" çizecek şekilde 5 dakika parlatıldı ve ultra saf su ile iyice yıkandı. Parlatılmış elektrot önce 1:1 etanol : ultra saf su, sonra da ultra saf su içerisinde 5'er dakika ultrasonik ses dalgalarına maruz bırakıldı.

Elektrot, yüzeyinde su, toz vs. olmamasına dikkat edilerek 0,5 mol/L $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu ve 0,1 mol/L KCl içerisinde +1,2 V'da 120 s süre bekletilip sabit bir zemin elde edinceye kadar döngüsel voltammogramlar alınarak aktive edildi. Daha önceden hazırlanmış MWCNT süspansiyonundan bu elektrot yüzeyine bir mikropipet yardımıyla 10 μL damlatıldı ve kızılötesi lamba altında çözücüsü uçuruldu. Elde edilen elektrodun notasyonu MWCNT/GCE şeklindedir.

Hazırlanan MWCNT/GCE üzerine Au nanoparçacık modifikasyonu, 0,05 mM HAuCl_4 ve 0,25 M H_2SO_4 içeren çözeltide +0,3 V ile +1,25 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi. Elde edilen elektrodun notasyonu AuNP/MWCNT/GCE şeklindedir.

Hazırlanan MWCNT/GCE üzerine Cu nanoparçacık modifikasyonu, 0,05 mM CuSO_4 ve 0,15 M H_2SO_4 içeren çözeltide -0,7 V ile +0,7 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi. Elde edilen elektrodun notasyonu CuNP/MWCNT/GCE şeklindedir.

2.1.3 AuNP Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar

MWCNT/GCE üzerine AuNP modifikasyonu amacıyla HAuCl_4 derişimi, H_2SO_4 derişimi, kaplama tarama hızı ve kaplama döngü sayısı parametreleri optimize edildi.

2.1.3.1 Kaplama için HAuCl_4 Derişiminin Etkisi

MWCNT/GCE üzerine AuNP modifikasyonu, 0,25 M H_2SO_4 ve farklı derişimlerde HAuCl_4 içeren çözeltilerde +0,30 V ile +1,25 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}$:

-0,9 V, $t_{\text{biriktirme}}$: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.1.3.2 Kaplama için H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

MWCNT/GCE üzerine AuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L HAuCl₄ ve farklı derişimlerde H₂SO₄ içeren çözeltilerde +0,30 V ile +1,25 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L NH₄⁺/NH₃ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}$: -0,9 V, $t_{\text{biriktirme}}$: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.1.3.3 Kaplama için Tarama Hızının Etkisi

MWCNT/GCE üzerine AuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L HAuCl₄ ve 0,25 M H₂SO₄ içeren çözeltide +0,30 V ile +1,25 V arasında farklı tarama hızlarında 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L NH₄⁺/NH₃ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}$: -0,9 V, $t_{\text{biriktirme}}$: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.1.3.4 Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi

MWCNT/GCE üzerine AuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L HAuCl₄ ve 0,25 M H₂SO₄ içeren çözeltide +0,30 V ile +1,25 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile farklı döngü sayılarında döngüsel voltammogramlar alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}$: -0,9 V, $t_{\text{biriktirme}}$: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.1.4 CuNP Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar

MWCNT/GCE üzerine CuNP modifikasyonu amacıyla CuSO_4 derişimi, H_2SO_4 derişimi, kaplama tarama hızı ve kaplama döngü sayısı parametreleri optimize edildi.

2.1.4.1 Kaplama için CuSO_4 Derişiminin Etkisi

MWCNT/GCE üzerine CuNP modifikasyonu, 0,15 M H_2SO_4 ve farklı derişimlerde CuSO_4 içeren çözeltilerde -0,7 V ile +0,7 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}$: -0,9 V, $t_{\text{biriktirme}}$: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.1.4.2 Kaplama için H_2SO_4 Derişiminin Etkisi

MWCNT/GCE üzerine CuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L CuSO_4 ve farklı derişimlerde H_2SO_4 içeren çözeltilerde -0,7 V ile +0,7 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi

yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.1.4.3 Kaplama için Tarama Hızının Etkisi

MWCNT/GCE üzerine CuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L CuSO_4 ve 0,15 M H_2SO_4 içeren çözeltide -0,7 V ile +0,7 V arasında farklı tarama hızlarında 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.1.4.4 Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi

MWCNT/GCE üzerine CuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L CuSO_4 ve 0,15 M H_2SO_4 içeren çözeltide -0,7 V ile +0,7 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile farklı döngü sayılarında döngüsel voltammogramlar alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.1.5 Modifiye Elektrotların İncelenmesi ve Karakterizasyonu

Kimyasal modifiye elektrotların incelenmesi ve karakterizasyonu Döngüsel Voltammetri (CV), Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), Taramalı

Elektron Mikroskobu-Enerji Dispersif X-Işınları Spektroskopisi (SEM-EDX), Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskobu (HRTEM) ve X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

2.1.5.1 CV ile Modifiye Elektrotların İncelenmesi

5 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltide GCE, MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının her biri için 50 mV/s tarama hızı ile döngüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlarda her bir elektrot için $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çiftine ait yükseltgenme ve indirgenme pik akımları değerlendirilerek elektrot modifikasyonları yorumlandı.

2.1.5.2 EIS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

5 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltide yalnız GCE, MWCNT modifiye GCE (MWCNT/GCE), CuNP modifiye MWCNT/GCE (CuNP/MWCNT/GCE) ve AuNP modifiye MWCNT/GCE (AuNP/MWCNT/GCE) elektrotlarının her biri için 50 mV/s tarama hızı ile döngüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlarda her bir elektrot için $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çiftine ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri toplanarak ikiye bölündü ve çıkan değer EIS ölçümü amacıyla yazılımda "Set Potential" kısmına girildi. Son olarak frekans aralığı da (50000-0,25 Hz) girilerek EIS spektrumları alındı.

Eşdeğer devre olarak $R_s(R_{ct}C_{dl})$ devresi kullanıldı. Bu devre yardımıyla R_s (çözelti direnci), R_{ct} (elektron transfer direnci) ve C_{dl} (elektriksel çift tabaka kapasitans değeri) değerleri belirlendi ve buna göre elektrot modifikasyonları yorumlandı.

2.1.5.3 SEM-EDX ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

GCE elektrodunun üzerine MWCNT, CuNP ve AuNP modifikasyonlarını kanıtlamak amacıyla CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının SEM görüntüleri alındı. Ayrıca modifiye elektrotlardaki C, O, Cu ve Au miktarlarını belirlemek amacıyla EDX spektrumları alındı. Elde edilen görüntü ve spektrumlara göre elektrot modifikasyonları yorumlandı.

2.1.5.4 HRTEM ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

MWCNT/GCE elektrodunun üzerine CuNP ve AuNP modifikasyonlarını kanıtlamak amacıyla CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının HRTEM görüntüleri alındı. Elde edilen görüntülere göre elektrot modifikasyonları yorumlandı.

2.1.5.5 XPS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

GCE elektrodunun üzerine MWCNT, CuNP ve AuNP modifikasyonlarını kanıtlamak amacıyla CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının XPS spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlara göre elektrot modifikasyonları yorumlandı.

2.1.6 Bor-ARS Kompleksinin Voltammetrik Davranışları ve Karakteristikleri

Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak amacıyla AuNP/MWCNT/GCE ve CuNP/MWCNT/GCE'de tek başına 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ve 0,1 mol/L KCl destek elektroliti, tek başına 10 mg/L bor, tek başına 0,07 mmol/L ARS ve 0,07 mmol/L ARS + 10 mg/L bor içeren çözeltilerin -1 V ile 0 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramları alındı. Elde edilen voltammogramlardan elektrot tepkimesi türü belirlendi ve her iki modifiye elektrottan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı.

Ayrıca AuNP/MWCNT/GCE ile 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 10 mg/L bor içeren çözeltide -1 V ile 0 V arasında önce anodik olmak üzere farklı tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alındı. -0,58 V'da çıkan B-ARS kompleksinin yükseltgenme pikine ait pik yüksekliklerinin ve tarama hızlarının logaritmik değerleri dikkate alınarak $\log(I)-\log(v)$ grafiği çizildi. Laviron eşitliğine dayanan bu grafiğin eğim değerinden de elektrot tepkimesi türü belirlendi.

2.1.7 pH Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine pH etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, farklı pH'lerde 0,5 mol/L tampon, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.1.8 Tampon Değişiminin Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine tampon değişiminin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu içerisinde artan tampon değişimlerinde 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.1.9 ARS Değişiminin Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine ARS değişiminin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, artan ARS değişimlerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 60 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.1.10 KCl Derişiminin Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine KCl derişiminin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, farklı KCl derişimlerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.1.11 Adım Genliğinin Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine adım genliğinin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, artan adım genliklerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.1.12 Puls Periyodunun Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls periyodunun etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, artan puls periyotlarında 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.1.13 Puls Genliğinin Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls genliğinin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, artan puls genliklerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.1.14 Puls Süresinin Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls süresinin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, artan puls sürelerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.1.15 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine biriktirme potansiyelinin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, farklı biriktirme potansiyellerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.1.16 Biriktirme Süresinin Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine biriktirme süresinin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, farklı biriktirme sürelerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.1.17 Yöntemin Validasyonu

Optimum deneysel ve cihaz parametrelerinde öncelikle ARS için ardından artan derişimlerde bor ilavelerinde CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotları için DPSV voltammogramları alındı ve kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. Her iki kalibrasyon grafiğinde noktaların sapmalarından kaynaklanan standart hata ($s_{y/x}$) değeri kullanılarak belirtme alt sınırı ($\text{LOD} = 3s_{y/x}/m$) ve tayin

sınırı (LOQ = 10 $s_{y/x}/m$) değerleri ve regresyon analizi yapılarak eğim ve kesim noktalarının standart sapma değerleri bulundu. Yöntemin tekrarlanabilirliğini test etmek amacıyla her iki modifiye elektrot ile farklı derişimlerde yüzde bağıl standart sapma (%BSS) değerleri hesaplandı.

Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla kaynak suyunda elementler (UME CRM 1201) sertifikalı referans malzemesi kullanıldı.

Ayrıca 1 mg/L bor içeren çözeltide Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , As^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} , Se^{4+} ve Sb^{3+} iyonlarının girişimci etkileri incelendi. Optimum şartlarda AuNP/MWCNT/GCE ile pik yüksekliğindeki $\pm\%5$ 'lik değişim esas alınarak incelendi. Ciddi girişim yapan iyonlar için EDTA varlığında deneyler tekrar edildi.

2.1.18 Örnek Uygulamaları

Yöntem her iki modifiye elektrodu kullanarak içme suyu, çeşme suyu, kaplıca suyu, göz losyonu, fındık, yer fıstığı, badem, kuru üzüm, kuru erik ve hurma örneklerine uygulandı ve örneklerdeki bor miktarı lineer kalibrasyon yöntemi kullanılarak tayin edildi.

Yöntemin doğruluğunun kontrolü her iki modifiye elektrot ile gerçek matrisli kaynak suyunda elementler sertifikalı referans malzemesi (UME CRM 1201) ve fındıkta elementler sertifikalı referans malzemesi (UME CRM 1202) ile gerçekleştirildi.

2.1.18.1 CuNP ve AuNP/MWCNT/GCE ile İçme/Çeşme/Kaplıca Suyu, Göz Losyonu ve UME CRM 1201'de Bor Tayini

İçme ve çeşme suyu örnekleri, iki kat seyreltilmiş örnek, 0,5 mol/L NH_4^+/NH_3 tamponu ve 0,1 mol/L KCl içerecek şekilde ve bunlara ilave 1 mg/L bor içerecek şekilde ikişer örnek halinde hazırlandı. Öncelikle bor içermeyen örnekler üzerine 0,07 mM ARS eklenerek, ardından bor içeren örnekler üzerine 0,07 mM ARS eklenerek optimum şartlarda ($E_{biriktirme}$: -0,9 V, $t_{biriktirme}$: 40 s, tarama hızı: 3,6

mV/s, puls genliği: 70 mV) DPSV voltammogramları alındı. Lineer kalibrasyon yöntemi ile örnekteki bor miktarı belirlendi ve bu değerdan geri kazanım miktarı yüzde olarak hesaplandı. Bu analiz işlemleri 3 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçlar, ICP-MS yönteminden elde edilen sonuçlarla F ve t-testi kullanılarak karşılaştırıldı.

Kaplıca suyunun analizi 10 kat seyreltilmiş örnek ile yapıldı. Bor tayini için öncelikle optimum şartlarda (0,5 mol/L $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mM ARS, $E_{\text{biriktirme}}: -0,9$ V, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) artan bor derişimlerinde DPSV voltammogramları alınarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Daha sonra aynı şartlarda (bor ilavesiz) kaplıca suyu içeren örnek için DPSV voltammogramı alındı ve lineer kalibrasyon yöntemi ile örnekteki bor miktarı belirlendi. Bu analiz işlemleri 3 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçlar, ICP-MS yönteminden elde edilen sonuçlarla F ve t-testi kullanılarak karşılaştırıldı.

Göz losyonunun analizi ~4325 kat seyreltilmiş örnek kullanılarak yapıldı. Bor tayini için öncelikle optimum şartlarda (0,5 mol/L $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mM ARS, $E_{\text{biriktirme}}: -0,9$ V, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) artan bor derişimlerinde DPSV voltammogramları alınarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Daha sonra aynı şartlarda (bor ilavesiz) göz losyonu içeren örnek için DPSV voltammogramı alındı. Lineer kalibrasyon yöntemi ile örnekteki bor miktarı belirlendi ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Bu analiz işlemleri 3 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçlar, ICP-MS yönteminden elde edilen sonuçlarla F ve t-testi kullanılarak karşılaştırıldı.

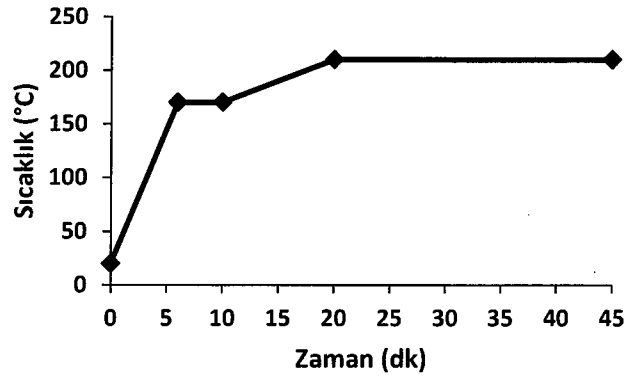
Bütün ICP-MS analizlerinde 500 $\mu\text{g/L}$ derişiminde indiyum iç standart olarak kullanıldı. Bor miktarı ^{10}B ve ^{11}B izotoplarının toplam miktarı olarak hesaplandı. Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında NIST SRM 1307 bor standart çözeltisi kullanıldı. Bor tayini ilgili cihazın bor için kullandığı standart yöntem ile gerçekleştirildi. Ayrıca UME CRM 1201 okumalarından elde edilen geri kazanım değerleri örnek uygulamalarından elde edilen sonuçların düzeltilmesinde kullanıldı.

UME CRM 1201 numaralı sertifikalı referans malzemesinin analizi 2 kat seyreltilmiş örnek ile yapıldı. Bor tayini için öncelikle optimum şartlarda (0,5 mol/L $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mM ARS, $E_{\text{biriktirme}}: -0,9$ V, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) artan bor derişimlerinde DPSV voltammogramları alınarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Daha sonra aynı şartlarda

(bor ilavesiz) UME CRM 1201 içeren örnek için DPSV voltammogramı alındı. Lineer kalibrasyon yöntemi ile örnekteki bor miktarı belirlendi ve geri kazanım değerleri hesaplandı. Bu analiz işlemi 7 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçların doğruluğu t-testi yapılarak kontrol edildi.

2.1.18.2 CuNP ve AuNP/MWCNT/GCE ile Kuruyemişlerde Bor Tayini

Fındık, yer fıstığı, badem, kuru üzüm, kuru erik ve hurma örneklerinden yaklaşık 1'er gram 2'şer paralel şekilde mikrodalga bozundurma sistemi hücreleri içerisinde tartıldı. Örnekler üzerine stok HNO₃ çözeltisinden 10'ar mL eklendi ve bütün hücrelerin kapakları kapatılarak 2 saat kadar beklendi. Örneklerin bozundurulmasında mikrodalga sistemi kullanıldı. Sistem 1000 W güç ile 6 dakikada 170°C'a çıkacak ve bu sıcaklıkta 4 dakika kalacak, ardından 10 dakikada 210°C'a çıkacak ve burada 25 dakika kalacak şekilde ayarlandı. İlgili bozundurma programı Şekil 2.1'deki gibidir. Aynı örneklerin bozundurulmuş çözeltileri birleştirildi ve katı NaOH ile pH'leri ~7,5 civarına getirildi.



Şekil 2.1: Kuruyemiş bozundurma programı.

Her bir numunenin analizi 2 kat seyreltilmiş örnek ile yapıldı. Bor tayini için öncelikle optimum şartlarda (0,5 mol/L NH₄⁺/NH₃ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mM ARS, E_{biriktirme}: -0,9 V, t_{biriktirme}: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) artan bor derişimlerinde DPSV voltammogramları alınarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Daha sonra aynı şartlarda (bor ilavesiz) örnek için DPSV voltammogramı alındı. Lineer kalibrasyon yöntemi ile örnekteki bor miktarı belirlendi. Bu miktarlar seyrelme faktörleri ile çarpılarak yığın numunelerin

içerdikleri bor miktarları belirlendi. Bu analiz işlemi 3 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçlar, ICP-MS yönteminden elde edilen sonuçlarla F ve t-testi kullanılarak karşılaştırıldı.

Bütün ICP-MS analizlerinde 500 µg/L derişiminde indiyum iç standart olarak kullanıldı. Bor miktarı ¹⁰B ve ¹¹B izotoplarının toplam miktarı olarak hesaplandı. Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında NIST SRM 1307 bor standart çözeltisi kullanıldı. Bor tayini ilgili cihazın bor için kullandığı standart yöntem ile gerçekleştirildi. Ayrıca UME CRM 1202 okumalarından elde edilen geri kazanım değerleri örnek uygulamalarından elde edilen sonuçların düzeltilmesinde kullanıldı.

2.2 P-XO/ox-PGE ile Voltammetrik Bor Tayini

2.2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Ksilenol oranj (XO) çözeltisi katı ksilenol oranj stoğundan (Carlo Erba, RPE For Analysis) $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L olacak şekilde, tiron çözeltisi katı tiron hidrat stoğundan (Fluka, For Complexometry) 0,1 mol/L olacak şekilde, bor çözeltileri katı borik asit stoğundan (Merck H₃BO₃ Emsure) 10, 100 ve 1000 mg/L olacak şekilde, potasyum klorür çözeltisi katı potasyum klorür stoğundan (Merck KCl Emsure) ve Fe³⁺ çözeltisi katı potasyum hekzasiyanoferrat(III) stoğundan (Merck K₃[Fe(CN)₆] Emsure) uygun tartım miktarları ve ultra saf su ile seyreltilerek hazırlandı. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında orto-fosforik asit (Merck Emsure, %85) ve amonyak (J. T. Baker, %25) stok çözeltileri ve tampon çözeltilerin pH ayarlamaları için hidroklorik asit (Merck Suprapur, %30) stok çözeltisi ve sodyum hidroksit (Merck Emsure) stok katısı uygun oranlarda ultra saf su ile seyreltilerek kullanıldı. Girişimci çalışmaları için Merck firmasının 1000 mg/L'lik atomik spektroskopik standart çözeltileri kullanıldı. Çözelti hazırlama ve seyreltme aşamalarında kullanılan ultra saf su (18,2 MΩ) ELGA PureLab Flex 2 sisteminden elde edildi. Bütün çözeltiler yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) şişelerde muhafaza edildi.

Voltammetrik ölçümler FRA32M impedans modüllü Metrohm Autolab PGSTAT 128N cihazı ve buna bağlı BASi C3 hücre standında gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak askılık kısmı ile uç kısmı 0,5 mm bakır tel ile bağlanmış uçlu kalem gövdesine takılı, çözelti içerisine ~1 cm dalacak şekilde Tombow marka 0,5 mm H türü uç kullanıldı. Referans elektrot olarak Ag/AgCl/3M NaCl elektrodu (esnek konektörlü BASi MF-2052 RE-5B) ve yardımcı elektrot olarak platin tel elektrodu (altın kaplama konektörlü BASi MW-1032 (7,5 cm)) kullanıldı.

Spektroskopik ölçümler için Thermo Finnigan marka Element 2 model yüksek çözünürlüklü indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (HR-ICP-MS) kullanıldı.

pH ölçümleri, sıcaklık problu kombine pH elektroduna (MT-InLab Expert Pro) sahip Mettler Toledo Seven Easy model pH metre ile gerçekleştirildi ve sabit sıcaklıkta ölçüm yapmak amacıyla bu sistemle birlikte sirkülatörlü ve sıcaklık kontrollü su banyosu (Thermo Haake DC 10 K20) da kullanıldı. Ölçüm öncesi sistem Merck pH 4, 7 ve 10 (20°C, NIST ve PTB'ye izlenebilir) tamponları ile kalibre edildi.

Tartım işlemlerinde Mettler Toledo XP-205 model analitik terazi kullanıldı.

PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının karakterizasyonu için Aztec EDX modüllü Jeol marka JSM 6335-F model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

Kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi amacıyla Agilent ¹¹B-NMR cihazı kullanıldı.

Örneklerin alınması, çözeltilerin aktarılması ve ilgili reaktiflerin eklenmesi 10-100 µL, 100-1000 µL ve 0,5-5,0 mL'lik Transferpette marka Electronic model otomatik mikro pipetler ve Brand marka tek kullanımlık uyumlu uçları ile yapıldı.

Kullanılan tüm cam malzemeler öncelikle çeşme suyu ile sonra ultra saf su ile yıkanarak durulanıp oda sıcaklığında kurutuldu.

İçme suyu ve çeşme suyu örnekleri Kocaeli'nin Gebze ilçesinden, göz damlası ise İstanbul'daki bir eczaneden temin edildi. Kaynak suyu SRM'si (UME CRM 1201: Kaynak Suyunda Elementler) ve Fındık SRM'si (UME CRM 1202) TÜBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü'nden temin edildi.

2.2.2 P-XO/ox-PGE Elektrodunun Hazırlanması

Uçlu kalem gövdesine 0,5 mm H türü uç çözelti içerisinde ~1 cm dalacak şekilde takıldı (PGE) ve karışan 0,1 mol/L pH 7 fosfat tamponu içerisinde alındı. Elektrodun aktivasyonu için PGE ile Ag/AgCl arasına 180 s süre ile +2 V uygulanarak 0 V ile +1,2 V arasında zemin sabitleninceye kadar döngüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen elektrodun notasyonu ox-PGE şeklindedir. Elektrotlar yıkanarak 1×10^{-4} mol/L ksilenol oranj (XO) içeren 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisine daldırıldı. Bu çözelti içerisinde -0,4 V ile +2,0 V arasında 150 mV/s tarama hızı ile 7 tane döngüsel voltammogram alınarak ox-PGE yüzeyi poliksilenol oranj kaplandı. Elde edilen yeni elektrodun notasyonu P-XO/ox-PGE şeklindedir.

2.2.3 P-XO/ox-PGE Elektrot Kararlılığı ve Sıcaklık Denemeleri

Modifiye elektrodun kararlılığı havada ve destek elektrolitte saklanıp ardından ölçüm yapılarak ve pik yükseklikleri değerlendirilerek incelendi.

Ayrıca pik yüksekliklerine sıcaklık etkisi 18-30°C aralığında incelendi.

2.2.4 P-XO Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu amacıyla XO derişimi, kaplama pH'si, fosfat çözeltisi derişimi, kaplama tarama hızı ve kaplama döngü sayısı parametreleri optimize edildi.

2.2.4.1 Kaplama için XO Derişiminin Etkisi

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu, 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi ve farklı derişimlerde XO içeren çözeltilerde -0,4 V ile +2,0 V arasında 150 mV/s tarama hızı ile 7 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide B-tiron kompleksi

yükseltgenme pikini incelemek amacıyla 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.2.4.2 Kaplama için pH Etkisi

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu, 1×10^{-4} mol/L XO ve 0,1 mol/L derişimlerde farklı pH değerlerine sahip fosfat çözeltilerinde -0,4 V ile +2,0 V arasında 150 mV/s tarama hızı ile 7 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide B-tiron kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.2.4.3 Kaplama için Fosfat Derişiminin Etkisi

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu, 1×10^{-4} mol/L XO ve farklı derişimlerde pH 10 fosfat çözeltilerinde -0,4 V ile +2,0 V arasında 150 mV/s tarama hızı ile 7 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide B-tiron kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.2.4.4 Kaplama için Tarama Hızının Etkisi

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu, 1×10^{-4} mol/L XO ve 0,1 mol/L pH 10 fosfat içeren çözeltide -0,4 V ile +2,0 V arasında farklı tarama hızlarında 7 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide B-tiron kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.2.4.5 Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu, 1×10^{-4} mol/L XO ve 0,1 mol/L pH 10 fosfat içeren çözeltide -0,4 V ile +2,0 V arasında 150 mV/s tarama hızı ile farklı döngü sayılarında döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide B-tiron kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alındı.

2.2.5 P-XO/ox-PGE'nin İncelenmesi ve Karakterizasyonu

Döngüsel Voltametri (CV) ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ile PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının incelenmesi ve karakterizasyonları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dispersif X-Işınları Spektroskopisi (EDX) ile ox-PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının karakterizasyonları gerçekleştirildi.

2.2.5.1 CV ile Modifiye Elektrotların İncelenmesi

5 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KCl içeren çözeltide PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının her biri için 50 mV/s tarama hızı ile döngüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlarda her bir elektrot için $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çiftine ait yükseltgenme ve indirgenme pik akımları değerlendirilerek elektrot modifikasyonları yorumlandı.

Etkin elektrot yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla 1 mM $[K_3Fe(CN)_6]$ / $[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,5 M KCl içeren çözeltide ox-PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının artan tarama hızlarında döngüsel voltammogramları alındı. Elde edilen voltammogramlarda $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çiftine ait yükseltgenme ve indirgenme pik yükseklikleri değerlendirildi ve ilgili değerler 2.1 denkleminde yerine konularak elektrot alanları (A) bulundu.

$$i_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C A v^{1/2} \quad (2.1)$$

Ek olarak P-XO/ox-PGE elektrodunda ksilenol oranı için yüzey aşırısının belirlenmesi amacıyla da yukarıda belirtilen döngüsel voltammogramlar kullanıldı ve ilgili değerler 2.2 denkleminde yerine konularak yüzey aşırısı (Γ) hesaplandı.

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma \quad (2.2)$$

2.2.5.2 EIS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

5 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KCl içeren çözeltide PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının her biri için 50 mV/s tarama hızı ile döngüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlarda her bir elektrot için $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çiftine ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri toplanarak ikiye bölündü ve çıkan değer EIS ölçümü amacıyla yazılımda “Set Potential” kısmına girildi. Son olarak frekans aralığı da (50000-0,5 Hz) girilerek EIS spektrumları alındı.

Eşdeğer devre olarak $R_s(R_{ct}C_{dl})$ devresi kullanıldı. Bu devre yardımıyla R_s (çözelti direnci), R_{ct} (elektron transfer direnci) ve C_{dl} (elektriksel çift tabaka kapasitans değeri) değerleri belirlendi ve buna göre elektrot modifikasyonları yorumlandı.

2.2.5.3 SEM-EDX ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

ox-PGE ve bu elektrot üzerine P-XO modifikasyonunu kanıtlamak amacıyla ox-PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının SEM görüntüleri alındı. Ayrıca modifiye

elektrotlardaki C, O ve N miktarlarını belirlemek amacıyla EDX spektrumları alındı. Elde edilen görüntü ve spektrumlara göre elektrot modifikasyonları yorumlandı.

2.2.6 Bor-Tiron Kompleksinin Voltammetrik Davranışları ve Karakteristikleri

Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak amacıyla P-XO/ox-PGE'de tek başına 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu ve 0,3 mol/L KCl destek elektroliti, tek başına 10 mg/L bor, tek başına 0,004 mol/L tiron ve 0,004 mol/L tiron + 10 mg/L bor içeren çözeltilerin 0 V ile +1,4 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramları alındı. Elde edilen voltammogramlardan elektrot tepkimesi türü belirlendi.

Ayrıca P-XO/ox-PGE ile 0,055 pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 10 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,4 V arasında önce anodik olmak üzere farklı tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alındı. +0,91 V'da çıkan B-tiron kompleksinin yükseltgenme pikine ait pik yüksekliklerinin ve tarama hızlarının logaritmik değerleri dikkate alınarak $\log(I)-\log(v)$ grafiği çizildi. Laviron eşitliğine dayanan bu grafiğin eğim değerinden de elektrot tepkimesi türü belirlendi.

Bor-tiron kompleks stokiometrisinin belirlenmesi amacıyla 0,055 M pH 8 fosfat tamponu ve 0,3 mol/L KCl içerisinde 15 mg/mL tiron, 20 mg/mL borik asit ve 15 mg/mL tiron + 20 mg/mL borik asit çözeltilerinin ^{11}B -NMR spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlardan kompleks stokiometrisi belirlendi.

2.2.7 Bor-Tiron Kompleksi için Termodinamik ve Elektrokimyasal Hesaplamalar

Gibbs serbest enerjisi (ΔG), yüzey aşırısı (Γ), difüzyon katsayısı (D), elektron transfer katsayısı (α) ve heterojen elektron transfer hız sabiti (k^0) gibi termodinamik ve elektrokimyasal parametreler hesaplandı.

Gibbs serbest enerjisi (ΔG)'nin hesaplanması amacıyla denklem 2.3 kullanıldı.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.3)$$

Bor-tiron kompleksi için difüzyon katsayısı (D) Randles-Sevcik eşitliği yardımıyla hesaplandı (2.1). Bu amaçla 0,15-0,55 V/s tarama hızlarında 0,055 pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 10 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,4 V arasında önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramlar alındı ve ilgili değerler 2.1 denkleminde yerine konularak difüzyon katsayısı (D) bulundu.

$$i_p = 2.686 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C A v^{1/2} \quad (2.1)$$

Bor-tiron kompleksi için yüzey aşırısı (Γ) 2.2 denklemi yardımıyla hesaplandı. Bu amaçla 0,15-0,55 V/s tarama hızlarında 0,055 pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 10 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,4 V arasında önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramlar alındı ve ilgili değerler 2.2 denkleminde yerine konularak yüzey aşırısı (Γ) hesaplandı.

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma \quad (2.2)$$

Elektron transfer katsayısı (α) denklem 2.4 yardımıyla ilgili değerler yerine konularak hesaplandı.

$$\alpha = \frac{47.7}{E_p - E_{p/2}} mV \quad (2.4)$$

Heterojen elektron transfer hız sabiti (k^0) Gileadi yöntemine göre (Denklem 2.5) hesaplandı. Bu amaçla 0,025-0,950 V/s tarama hızlarında 0,055 pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 10 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,4 V arasında önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramlar alındı ve ilgili değerler 2.5 denkleminde yerine konularak heterojen elektron transfer hız sabiti (k^0) hesaplandı.

$$\log k^0 = -0.48\alpha + 0.52 + 0.5 \log \left[\frac{nF\alpha v_c D}{2.303RT} \right] \quad (2.5)$$

2.2.8 pH Etkisi

B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine pH etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı pH'lerde 0,055 mol/L tampon, 0,3 mol/L KCl, 0,004

mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.2.9 Tampon Derişiminin Etkisi

B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine tampon derişiminin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı derişimlerde pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.2.10 Tiron Derişiminin Etkisi

B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine tiron derişiminin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı derişimlerde tiron, 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.2.11 KCl Derişiminin Etkisi

B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine KCl derişiminin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı derişimlerde KCl, 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.2.12 Adım Genliğinin Etkisi

B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine adım genliğinin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı adım genliklerinde 0,055 mol/L pH 8 fosfat

tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.2.13 Puls Periyodunun Etkisi

B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls periyodunun etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı puls genliklerinde 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.2.14 Puls Genliğinin Etkisi

B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls genliğinin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı puls genliklerinde 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.2.15 Puls Süresinin Etkisi

B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls süresinin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı puls sürelerinde 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

2.2.16 Yöntemin Validasyonu

Optimum deneysel ve cihaz parametrelerinde öncelikle tiron için ardından artan derişimlerde bor ilavelerinde DP voltammogramları alındı ve kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Kör sinyallerinden yararlanılarak belirtme alt sınırı ($y_{LOD} = y_b + 3s_b$, $y = ax + b$, $LOD = (y_b + 3s_b - b)/a$) ve tayin sınırı ($y_{LOQ} = y_b + 10s_b$, $y = ax + b$, $LOQ = (y_b + 10s_b - b)/a$) değerleri ve regresyon analizi yapılarak eğim ve kesim noktalarının standart sapma değerleri bulundu. Yöntemin tekrarlanabilirliğini test etmek amacıyla her iki modifiye elektrot ile farklı derişimlerde yüzde bağıl standart sapma (%BSS) değerleri hesaplandı.

Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla kaynak suyunda elementler (UME CRM 1201) sertifikalı referans malzemesi kullanıldı.

Ayrıca 200 µg/L bor içeren çözeltide Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , As^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} , Se^{4+} ve Sb^{3+} iyonlarının girişimci etkileri incelendi. Optimum şartlarda pik yüksekliğindeki $\pm\%5$ 'lik değişim esas alınarak incelendi.

2.2.17 Örnek Uygulamaları

Yöntem içme suyu, çeşme suyu, göz losyonu, fındık, fıstık, badem, kuru üzüm, kuru erik ve hurma örneklerine uygulandı ve örneklerdeki bor miktarı standart katma yöntemi kullanılarak tayin edildi.

Yöntemin doğruluğunun kontrolü gerçek matriksli kaynak suyunda elementler sertifikalı referans malzemesi (UME CRM 1201) ve fındıkta elementler sertifikalı referans malzemesi (UME CRM 1202) ile gerçekleştirildi.

2.2.17.1 P-XO/ox-PGE ile İçme/Çeşme Suyu, Göz Losyonu ve UME CRM 1201'de Bor Tayini

400 µg/L bor içeren içme ve çeşme suyu örnekleri için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl ve 0,004 mol/L tiron içeren çözeltide artan bor

derişimlerinde standart katma grafikleri oluşturuldu. Örnekteki bor miktarı akım eksenine "0" verilerek hesaplandı. Bu analiz işlemi 3 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçlar geri kazanım değerleri hesaplanarak değerlendirildi.

Göz losyonunun analizi için ~5406 kat seyreltilmiş örnek kullanıldı. Öncelikle optimum şartlarda (0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron, tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) göz losyonu içeren çözeltinin DP voltammogramı alındı ve ardından çözelti üzerine artan miktarlarda bor eklenerek standart katma grafiği oluşturuldu. Örnekteki bor miktarı akım eksenine "0" verilerek hesaplandı. Bu analiz işlemi 3 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçlar göz damlasının prospektüsündeki toplam bor miktarı ile geri kazanım değerleri hesaplanarak karşılaştırıldı.

UME CRM 1201 numaralı sertifikalı referans malzemesinin analizi 2 kat seyreltilmiş örnek ile yapıldı. Öncelikle optimum şartlarda (0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron, tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) referans malzeme içeren çözeltinin DP voltammogramı alındı ve ardından çözelti üzerine artan miktarlarda bor eklenerek standart katma grafiği oluşturuldu. Örnekteki bor miktarı akım eksenine "0" verilerek hesaplandı. Bu analiz işlemi 8 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçların doğruluğu t-testi yapılarak kontrol edildi. Ayrıca geri kazanım değerleri de hesaplandı.

2.2.17.2 P-XO/ox-PGE ile Kuruyemişlerde Bor Tayini

Fındık, yer fıstığı, badem, kuru üzüm, kuru erik ve hurma örneklerinden yaklaşık 1'er gram 2'şer paralel şekilde mikrodalga bozundurma sistemi hücreleri içerisinde tartıldı. Örnekler üzerine stok HNO₃ çözeltisinden 10'ar mL eklendi ve bütün hücrelerin kapakları kapatılarak 2 saat kadar beklendi. Örneklerin bozundurulmasında mikrodalga sistemi kullanıldı. Sistem 1000 W güç ile 6 dakikada 170°C'a çıkacak ve bu sıcaklıkta 4 dakika kalacak, ardından 10 dakikada 210°C'a çıkacak ve burada 25 dakika kalacak şekilde ayarlandı. İlgili bozundurma programı bir önceki yöntem ile aynıdır (Şekil 2.1). Aynı örneklerin bozundurulmuş çözeltileri birleştirildi ve katı NaOH ile pH'leri ~7,5 civarına getirildi.

Her bir numunenin analizi 2 kat seyreltilmiş örnek ile yapıldı. Bor tayini için öncelikle optimum şartlarda (0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron, tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) örnek içeren çözeltinin DP voltammogramı alındı ve ardından çözelti üzerine artan miktarlarda bor eklenerek standart katma grafiği oluşturuldu. Örnekteki bor miktarı akım eksenine "0" verilerek hesaplandı. Bu miktarlar seyrelme faktörleri ile çarpılarak yığın numunelerin içerdikleri bor miktarları belirlendi. Bu analiz işlemi 3 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçlar, ICP-MS yönteminden elde edilen sonuçlarla F ve t-testi kullanılarak karşılaştırıldı.

Bütün ICP-MS analizlerinde 500 µg/L derişiminde indiyum iç standart olarak kullanıldı. Bor miktarı ¹⁰B ve ¹¹B izotoplarının toplam miktarı olarak hesaplandı. Kalibrasyon grafiklerinin oluşturulmasında NIST SRM 1307 bor standart çözeltisi kullanıldı. Bor tayini ilgili cihazın bor için kullandığı standart yöntem ile gerçekleştirildi. Ayrıca UME CRM 1202 okumalarından elde edilen geri kazanım değerleri örnek uygulamalarından elde edilen sonuçların düzeltilmesinde kullanıldı.

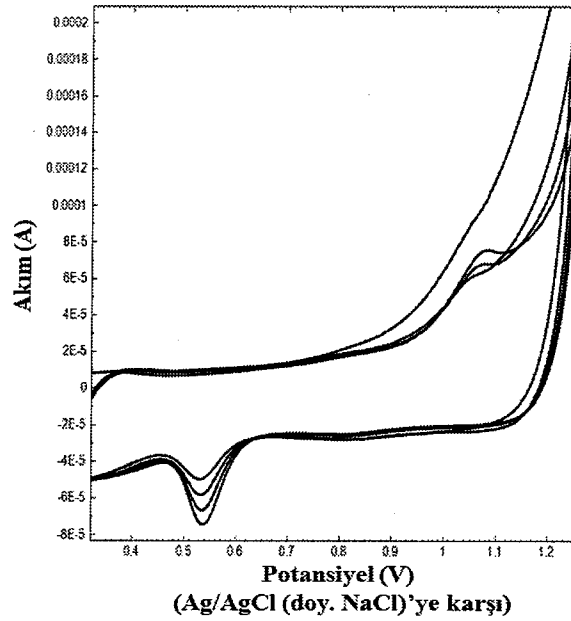
3. BULGULAR

3.1 Metal nanoparçacık/MWCNT/GCE Elektrotları ve ARS ile Voltammetrik Bor Tayini

3.1.1 Modifiye Elektrotların Hazırlanması

2.1.2'deki gibi hazırlanan MWCNT/GCE üzerine altın ve bakır nanoparçacık modifikasyonları döngüsel voltammetri (CV) kullanılarak gerçekleştirildi.

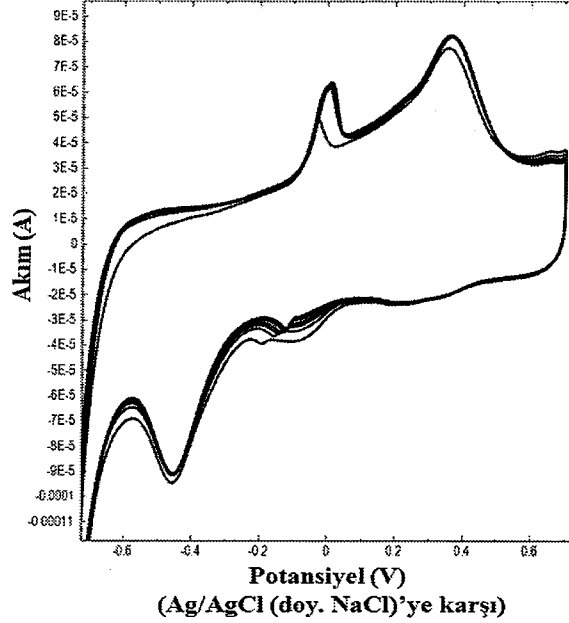
Hazırlanan MWCNT/GCE üzerine Au nanoparçacık modifikasyonu, 0,5 mM HAuCl₄ ve 0,25 M H₂SO₄ içeren çözeltide +0,3 V ile +1,25 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi. Elde edilen elektrodun notasyonu AuNP/MWCNT/GCE olup, döngüsel voltammogramlar Şekil 3.1'deki gibidir.



Şekil 3.1: MWCNT/GCE üzerine altın nanoparçacık modifikasyonu.

Hazırlanan MWCNT/GCE üzerine Cu nanoparçacık modifikasyonu, 0,5 mM CuSO₄ ve 0,15 M H₂SO₄ içeren çözeltide -0,7 V ile +0,7 V arasında 50 mV/s tarama

hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi. Elde edilen elektrodun notasyonu CuNP/MWCNT/GCE olup, döngüsel voltammogramlar Şekil 3.2'deki gibidir.



Şekil 3.2: MWCNT/GCE üzerine bakır nanoparçacık modifikasyonu.

3.1.2 AuNP Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar

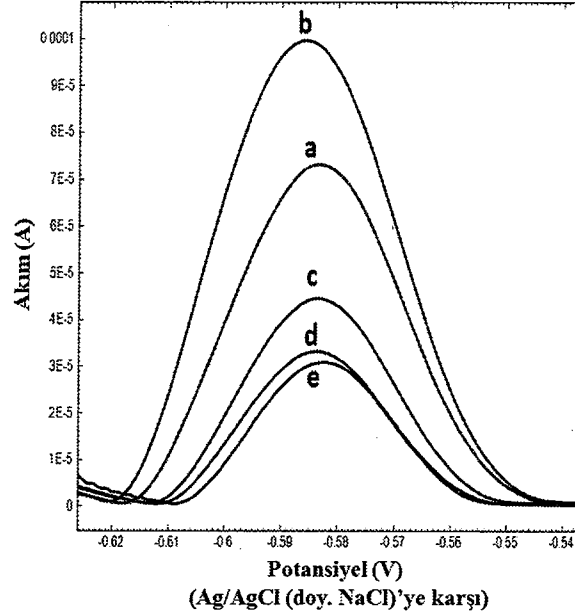
MWCNT/GCE üzerine AuNP modifikasyonu amacıyla HAuCl_4 derişimi, H_2SO_4 derişimi, kaplama tarama hızı ve kaplama döngü sayısı parametreleri optimize edildi.

3.1.2.1 Kaplama için HAuCl_4 Derişiminin Etkisi

MWCNT/GCE üzerine AuNP modifikasyonu, 0,25 M H_2SO_4 ve farklı derişimlerde HAuCl_4 içeren çözeltilerde +0,30 V ile +1,25 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}$:

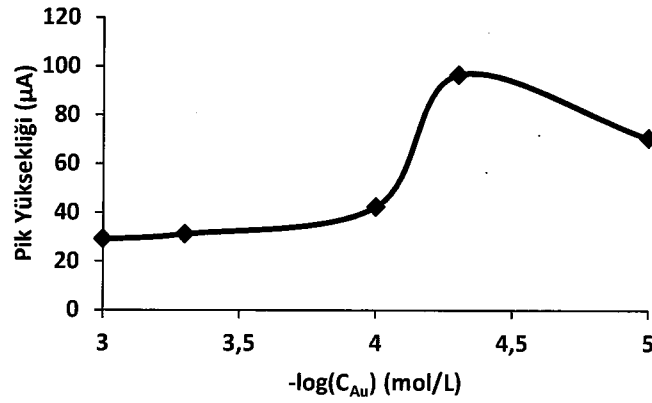
-0,9 V, $t_{\text{biriktirme}}$: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.3’de, HAuCl_4 derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.1’de ve $-\log(\text{HAuCl}_4 \text{ derişimi})$ -pik yüksekliği grafiği Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.3: Farklı HAuCl_4 derişimlerinde kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 10^{-5} HAuCl_4 , b: 5×10^{-5} HAuCl_4 , c: 10^{-4} HAuCl_4 , d: 5×10^{-4} HAuCl_4 , e: 10^{-3} HAuCl_4) (AuNP kaplama: 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}$: -900 mV, $t_{\text{biriktirme}}$ süresi: 40 s).

Tablo 3.1: HAuCl_4 derişimi ile pik yüksekliği değerimi.

HAuCl_4 derişimi (mol/L)	$-\log(\text{HAuCl}_4 \text{ derişimi})$	Pik yüksekliği (μA)
1×10^{-5}	5,0	70,495
5×10^{-5}	4,3	96,549
1×10^{-4}	4,0	42,340
5×10^{-4}	3,3	31,162
1×10^{-3}	3,0	29,081

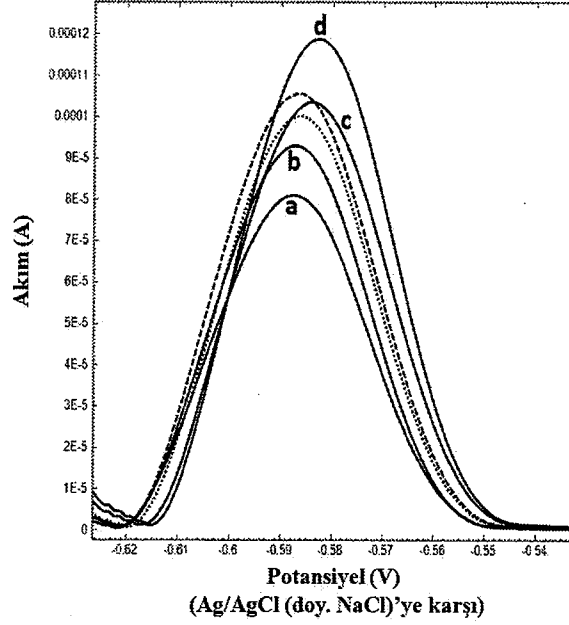


Şekil 3.4: AuNP kaplama için H₂SO₄ derişiminin etkisi.

3.1.2.2 Kaplama için H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

MWCNT/GCE üzerine AuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L H₂SO₄ ve farklı derişimlerde H₂SO₄ içeren çözeltilerde +0,30 V ile +1,25 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

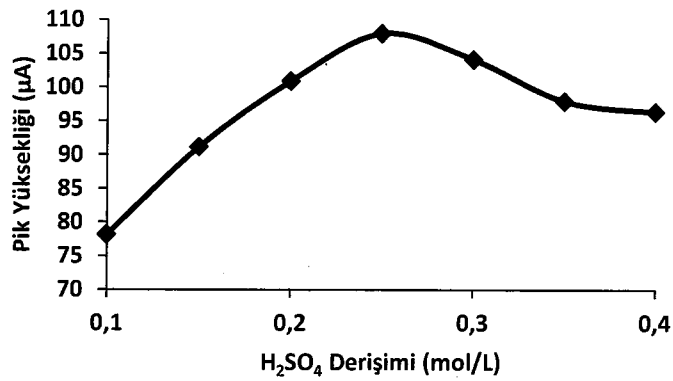
Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L NH₄⁺/NH₃ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{biriktirme}$: -0,9 V, $t_{biriktirme}$: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.5'de, H₂SO₄ derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.2'de ve H₂SO₄ derişimi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.5: Farklı H_2SO_4 derişimlerinde kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0,10 M H_2SO_4 , b: 0,15 M H_2SO_4 , c: 0,20 M H_2SO_4 , d: 0,25 M H_2SO_4 , ---: 0,30 M H_2SO_4 ,: 0,35 M H_2SO_4) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M $HAuCl_4$, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH_4^+/NH_3 , 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{biriktirme}$: -900 mV, $t_{biriktirme}$ süresi: 40 s).

Tablo 3.2: H_2SO_4 derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

H_2SO_4 derişimi (mol/L)	Pik yüksekliği (μA)
0,10	78,168
0,15	91,140
0,20	100,900
0,25	107,194
0,30	104,100
0,35	97,915
0,40	96,348

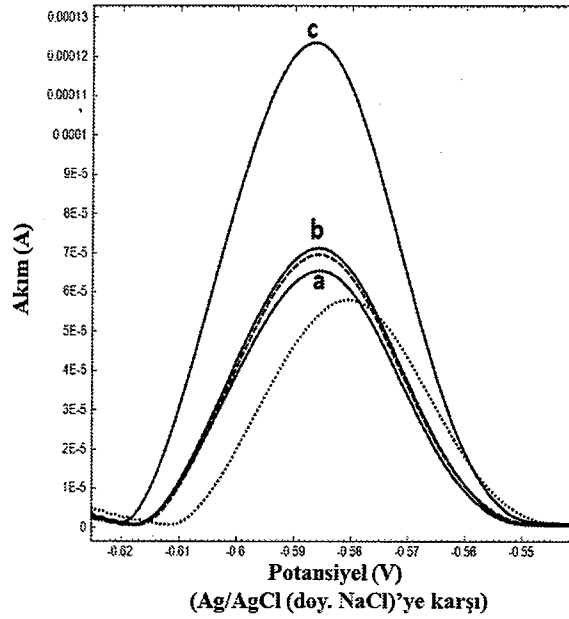


Şekil 3.6: AuNP kaplama için H_2SO_4 derişiminin etkisi.

3.1.2.3 Kaplama için Tarama Hızının Etkisi

MWCNT/GCE üzerine AuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L HAuCl₄ ve 0,25 M H₂SO₄ içeren çözeltide +0,30 V ile +1,25 V arasında farklı tarama hızlarında 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

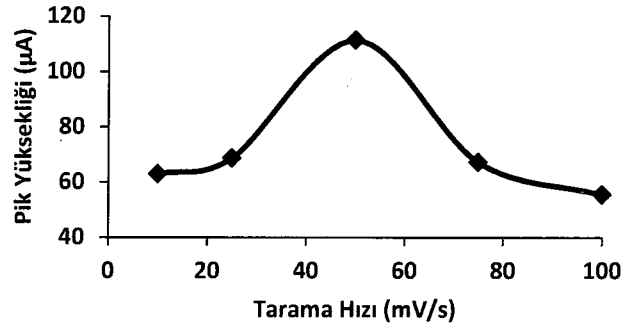
Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L NH₄⁺/NH₃ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV (E_{biriktirme}: -0,9 V, t_{biriktirme}: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.7’de, tarama hızı-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.3’de ve tarama hızı-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.8’de verilmiştir.



Şekil 3.7: Farklı tarama hızlarında kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 10 mV/s, b: 25 mV/s, c: 50 mV/s, ---: 75 mV/s, ...: 100 mV/s) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl₄, 0,25 M H₂SO₄, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).

Tablo 3.3: Tarama hızı ile pik yüksekliği değişimi.

Tarama hızı (mV/s)	Pik yüksekliği (μA)
10	62,951
25	68,703
50	111,25
75	67,211
100	55,457

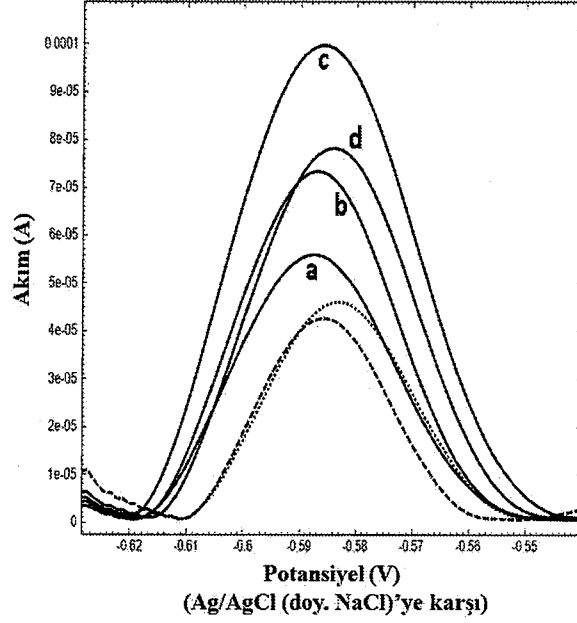


Şekil 3.8: AuNP kaplama için tarama hızının etkisi.

3.1.2.4 Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi

MWCNT/GCE üzerine AuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L HAuCl_4 ve 0,25 M H_2SO_4 içeren çözeltide +0,30 V ile +1,25 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile farklı döngü sayılarında döngüsel voltammogramlar alınarak gerçekleştirildi.

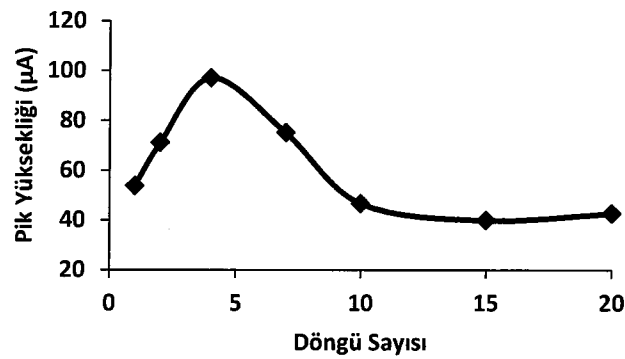
Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}$: -0,9 V, $t_{\text{biriktirme}}$: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.9'da, döngü sayısı-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.4'de ve döngü sayısı-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.9: Farklı döngü sayılarında kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 1 döngü, b: 2 döngü, c: 4 döngü, d: 7 döngü, ---: 15 döngü, ...: 20 döngü) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M H_{AuCl}₄, 0,25 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).

Tablo 3.4: Döngü sayısı ile pik yüksekliği değişimi.

Döngü sayısı (n)	Pik yüksekliği (µA)
1	53,723
2	71,019
4	97,079
7	74,993
10	46,636
15	39,877
20	42,635



Şekil 3.10: AuNP kaplama için döngü sayısının etkisi.

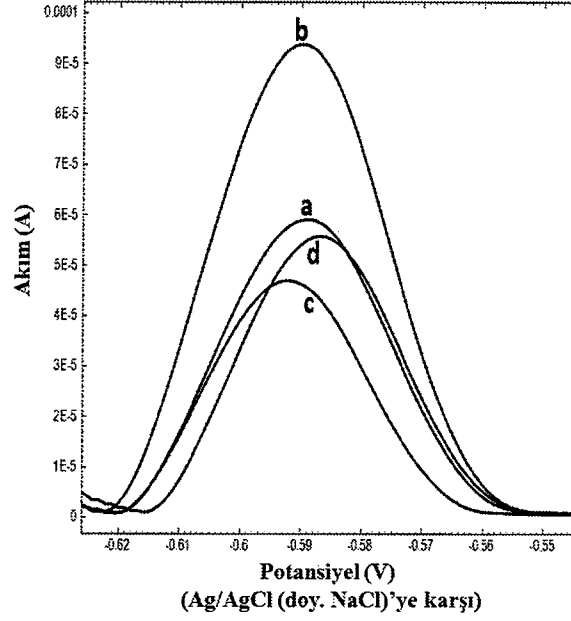
3.1.3 CuNP Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar

MWCNT/GCE üzerine CuNP modifikasyonu amacıyla CuSO₄ derişimi, H₂SO₄ derişimi, kaplama tarama hızı ve kaplama döngü sayısı parametreleri optimize edildi.

3.1.3.1 Kaplama için CuSO₄ Derişiminin Etkisi

MWCNT/GCE üzerine CuNP modifikasyonu, 0,15 M H₂SO₄ ve farklı derişimlerde CuSO₄ içeren çözeltilerde -0,7 V ile +0,7 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

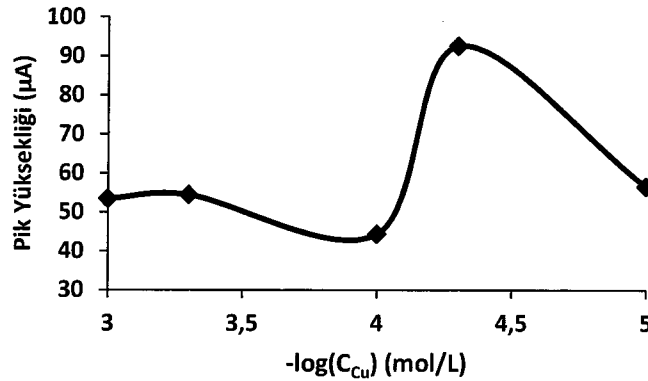
Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L NH₄⁺/NH₃ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV (E_{biriktirme}: -0,9 V, t_{biriktirme}: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.11'de, CuSO₄ derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.5'de ve -log(CuSO₄ derişimi)-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.11: Farklı CuSO_4 derişimlerinde kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 10^{-5} mol/L CuSO_4 , b: 5×10^{-5} mol/L CuSO_4 , c: 10^{-4} mol/L CuSO_4 , d: 10^{-3} mol/L CuSO_4) (CuNP kaplama: 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genişliği, $E_{\text{biriktirme}}$: -900 mV, $t_{\text{biriktirme}}$ süresi: 40 s).

Tablo 3.5: CuSO_4 derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

CuSO_4 derişimi (mol/L)	$-\log(\text{CuSO}_4 \text{ derişimi})$	Pik yüksekliği (μA)
1×10^{-5}	5,0	56,458
5×10^{-5}	4,3	92,571
1×10^{-4}	4,0	44,305
5×10^{-4}	3,3	54,406
1×10^{-3}	3,0	53,372

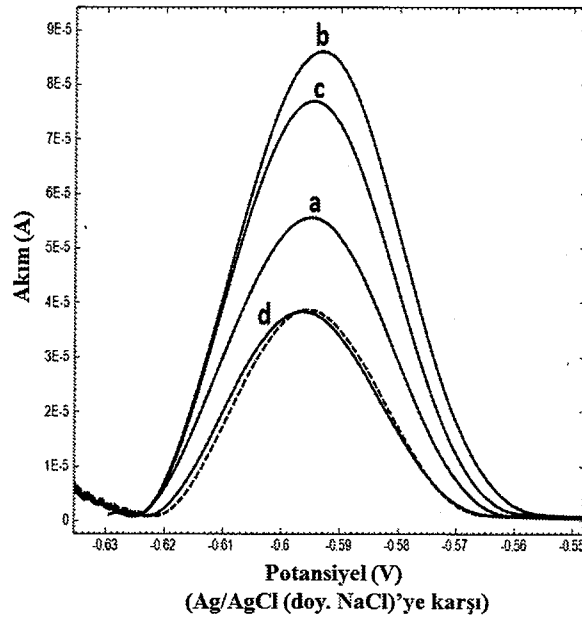


Şekil 3.12: CuNP kaplama için CuSO_4 derişiminin etkisi.

3.1.3.2 Kaplama için H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

MWCNT/GCE üzerine CuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L CuSO₄ ve farklı derişimlerde H₂SO₄ içeren çözeltilerde -0,7 V ile +0,7 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

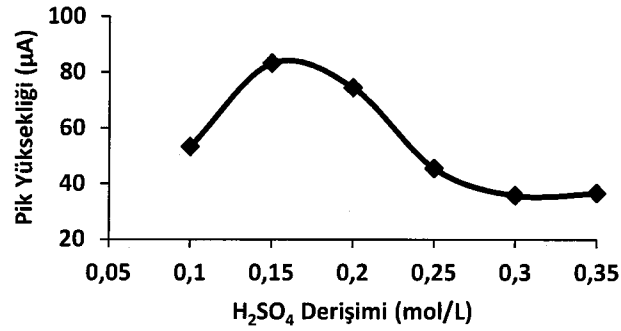
Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L NH₄⁺/NH₃ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV (E_{biriktirme}: -0,9 V, t_{biriktirme}: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.13'de, H₂SO₄ derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.6'da ve H₂SO₄ derişimi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.14'de verilmiştir.



Şekil 3.13: Farklı H₂SO₄ derişimlerinde kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0,10 M H₂SO₄, b: 0,15 M H₂SO₄, c: 0,20 M H₂SO₄, d: 0,30 M H₂SO₄, ---: 0,35 M H₂SO₄) (CuNP kaplama: 5x10⁻⁵ M CuSO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).

Tablo 3.6: H₂SO₄ derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

H ₂ SO ₄ derişimi (mol/L)	Pik yüksekliği (µA)
0,10	53,196
0,15	83,158
0,20	74,407
0,25	45,441
0,30	35,698
0,35	36,628

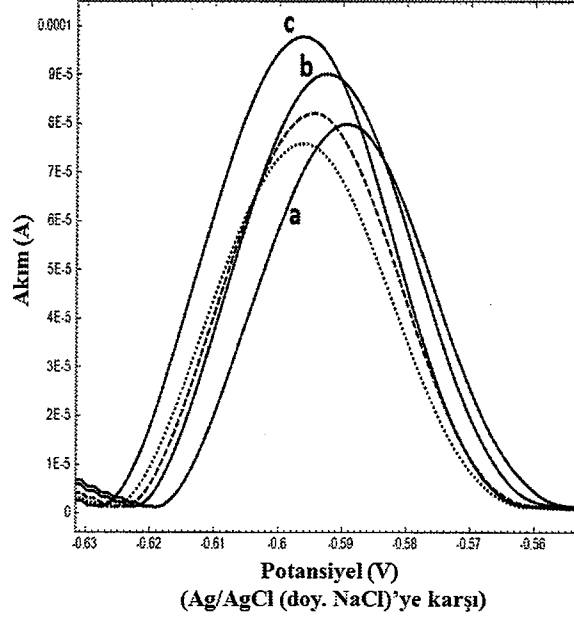


Şekil 3.14: CuNP kaplama için H₂SO₄ derişiminin etkisi.

3.1.3.3 Kaplama için Tarama Hızının Etkisi

MWCNT/GCE üzerine CuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L CuSO₄ ve 0,15 M H₂SO₄ içeren çözeltide -0,7 V ile +0,7 V arasında farklı tarama hızlarında 4 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

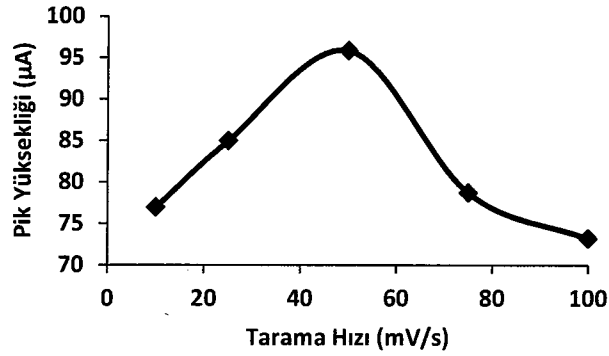
Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L NH₄⁺/NH₃ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV (E_{biriktirme}: -0,9 V, t_{biriktirme}: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.15'de, tarama hızı-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.7'de ve tarama hızı-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.15: Farklı tarama hızlarında kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 10 mV/s, b: 25 mV/s, c: 50 mV/s, ---: 75 mV/s,: 100 mV/s) (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M CuSO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}$: -900 mV, $t_{\text{biriktirme}}$ süresi: 40 s).

Tablo 3.7: Tarama hızı ile pik yüksekliği değişimi.

Tarama hızı (mV/s)	Pik yüksekliği (μA)
10	76,927
25	84,947
50	95,83
75	78,682
100	73,194

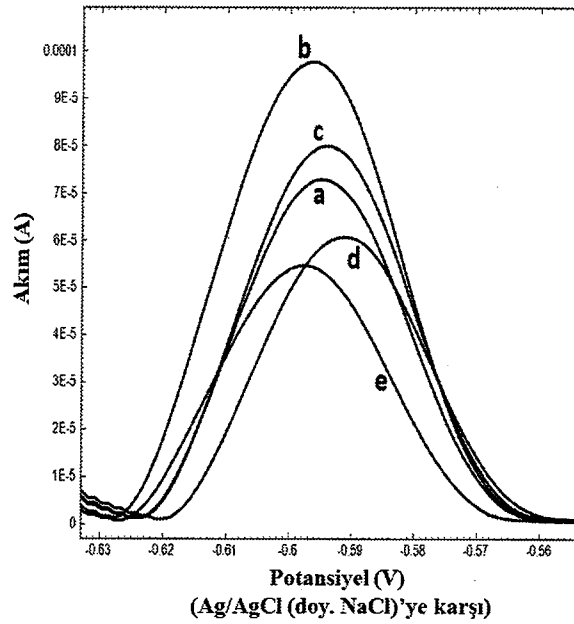


Şekil 3.16: CuNP kaplama için tarama hızının etkisi.

3.1.3.4 Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi

MWCNT/GCE üzerine CuNP modifikasyonu, 0,05 mmol/L CuSO₄ ve 0,15 M H₂SO₄ içeren çözeltide -0,7 V ile +0,7 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile farklı döngü sayılarında döngüsel voltammogramlar alınarak gerçekleştirildi.

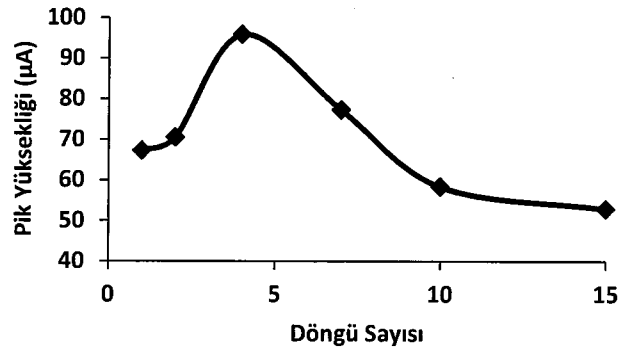
Elde edilen her bir elektrot için 0,5 mol/L NH₄⁺/NH₃ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide B-ARS kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV (E_{biriktirme}: -0,9 V, t_{biriktirme}: 40 s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.17'de, döngü sayısı-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.8'de ve döngü sayısı-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3.17: Farklı döngü sayılarında kaplama sonucu 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 2 döngü, b: 4 döngü, c: 7 döngü, d: 10 döngü, e: 15 döngü) (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M CuSO₄, 0,15 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).

Tablo 3.8: Döngü sayısı ile pik yüksekliği değişimi.

Döngü sayısı (n)	Pik yüksekliği (μA)
1	67,212
2	70,541
4	95,830
7	77,290
10	58,363
15	52,880



Şekil 3.18: CuNP kaplama için döngü sayısının etkisi.

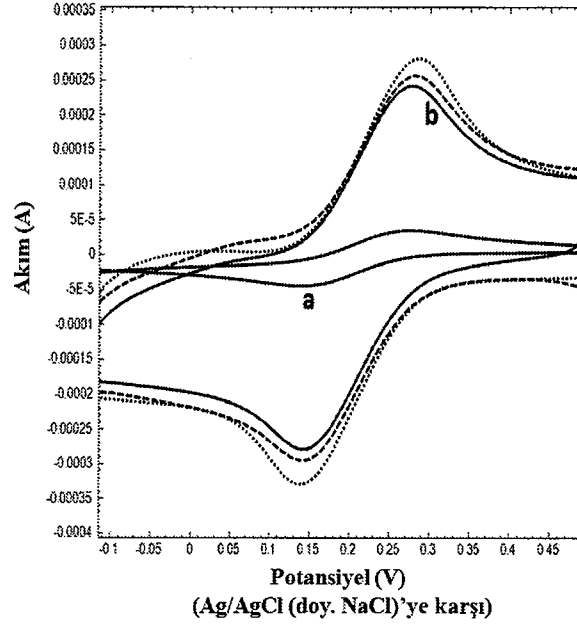
3.1.4 Modifiye Elektrotların İncelenmesi ve Karakterizasyonu

Kimyasal modifiye elektrotların incelenmesi ve karakterizasyonu Döngüsel Voltammetri (CV), Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS), Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dispersif X-Işımları Spektroskopisi (SEM-EDX), Yüksek Çözünürlüklü Geçirimli Elektron Mikroskopu (HRTEM) ve X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) teknikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

3.1.4.1 CV ile Modifiye Elektrotların İncelenmesi

5 mM $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]/[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltide GCE, MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının her

biri için 50 mV/s tarama hızı ile dögüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.19'daki gibidir.



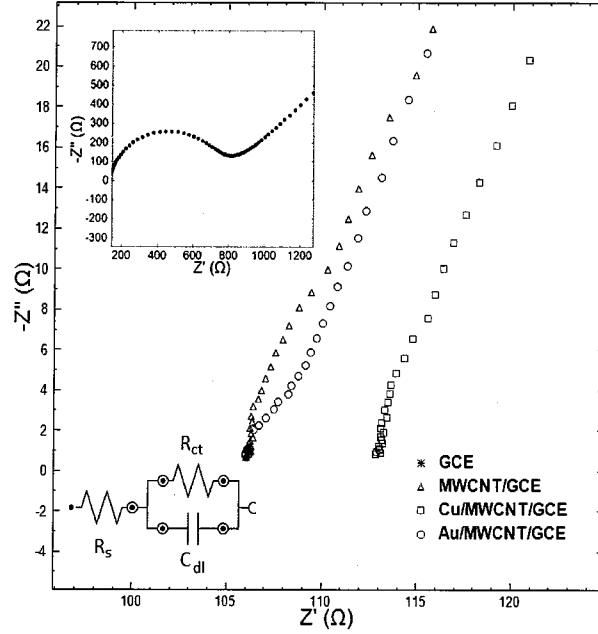
Şekil 3.19: GCE, MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının 5 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltideki dögüsel voltammogramları (a: GCE, b: MWCNT/GCE, ---: CuNP/MWCNT/GCE,: AuNP/MWCNT/GCE) ($E_{başlangıç}$: -0,1 V, E_{son} : +0,5 V, 50 mV/s tarama hızı).

3.1.4.2 EIS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

5 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltide yalnız GCE, MWCNT modifiye GCE (MWCNT/GCE), CuNP modifiye MWCNT/GCE (CuNP/MWCNT/GCE) ve AuNP modifiye MWCNT/GCE (AuNP/MWCNT/GCE) elektrotlarının her biri için 50 mV/s tarama hızı ile dögüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlarda her bir elektrot için $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ çiftine ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri toplanarak ikiye bölündü ve çıkan değer EIS ölçümü amacıyla yazılımda "Set Potential" kısmına girildi. Son olarak frekans aralığı da (50000-0,25 Hz) girilerek EIS spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.20'deki gibidir.

Eşdeğer devre olarak $R_s(R_{ct}C_{dl})$ devresi kullanıldı. Bu devre yardımıyla R_s (çözelti direnci), R_{ct} (elektron transfer direnci) ve C_{dl} (elektriksel çift tabaka

kapasitans değeri) değerleri belirlendi. Her bir elektrot için elde edilen EIS verileri Tablo 3.9'daki gibidir.



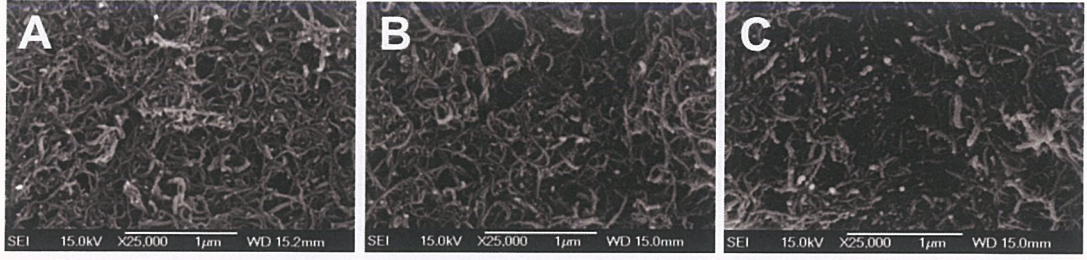
Şekil 3.20: Yalın GCE, MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE için elde edilen EIS spektrumları (5 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$, 0,1 M KNO_3 , frekans aralığı: 50000-0,25 Hz).

Tablo 3.9: Yalın GCE, MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE için elde edilen R_{ct} ve C_{dl} değerleri.

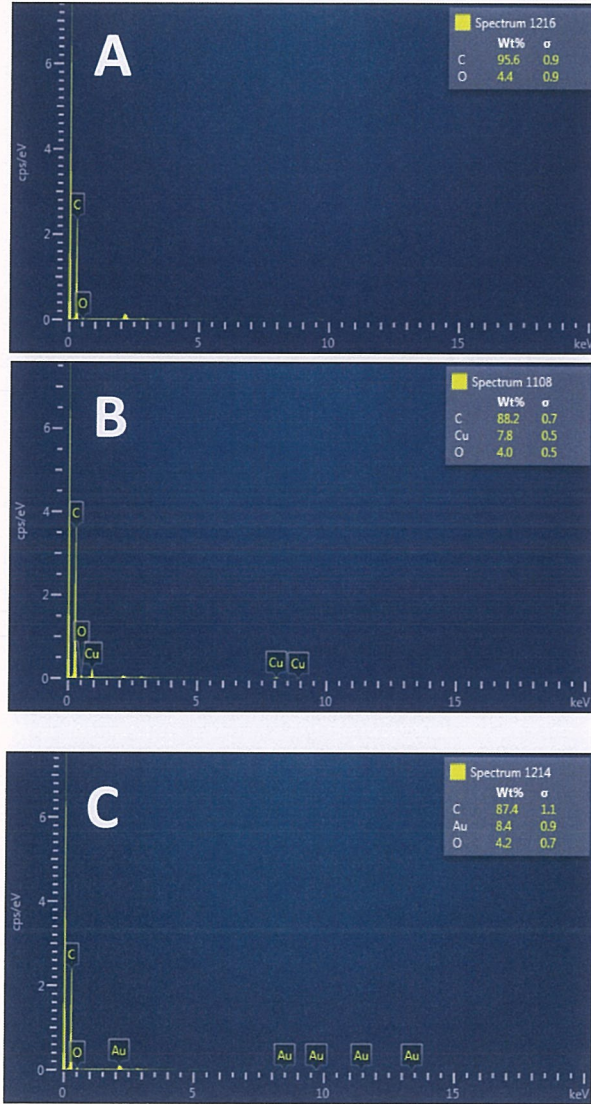
Elektrotlar	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (μF)
GCE	669	0,621
MWCNT/GCE	29,03	2750
CuNP/MWCNT/GCE	13,64	3846
AuNP/MWCNT/GCE	8,52	5140

3.1.4.3 SEM-EDX ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

GCE elektrodunun üzerine MWCNT, CuNP ve AuNP modifikasyonlarını kanıtlamak amacıyla CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının SEM görüntüleri alındı. Ayrıca modifiye elektrotlardaki C, O, Cu ve Au miktarları da EDX spektrumları alınarak belirlendi. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.21'de, EDX spektrumları ise Şekil 3.22'deki gibidir.



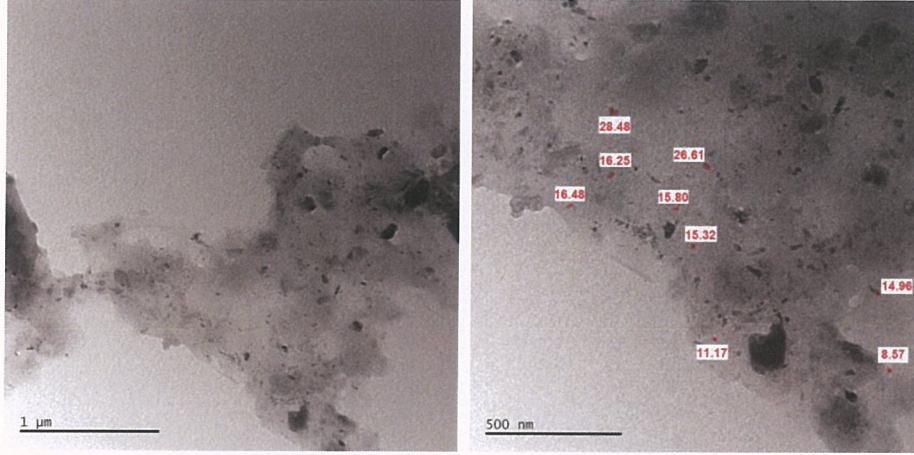
Şekil 3.21: MWCNT/GCE (A), CuNP/MWCNT/GCE (B) ve AuNP/MWCNT/GCE (C) elektrotlarının SEM görüntüleri.



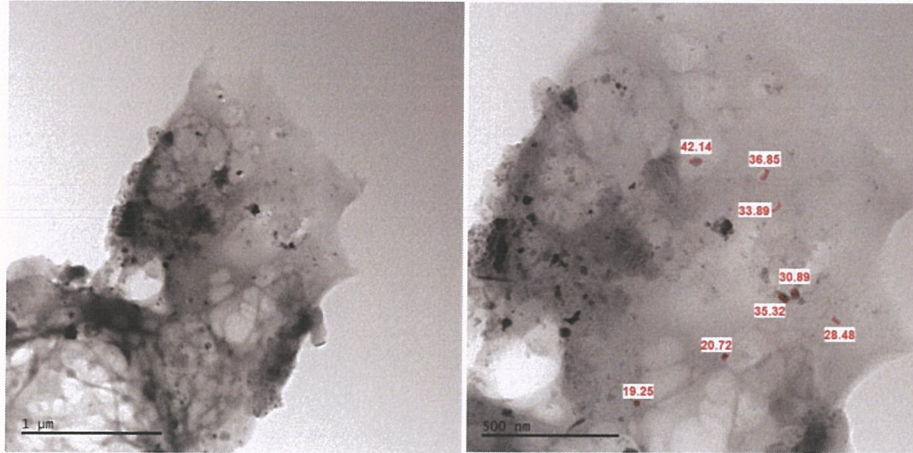
Şekil 3.22: MWCNT/GCE (A), CuNP/MWCNT/GCE (B) ve AuNP/MWCNT/GCE (C) elektrotlarının EDX spektrumları.

3.1.4.4 HRTEM ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

MWCNT/GCE elektrodunun üzerine CuNP ve AuNP modifikasyonlarını kanıtlamak amacıyla CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının HRTEM görüntüleri alındı. Elde edilen görüntüler Şekil 3.23 ve Şekil 3.24'deki gibidir.



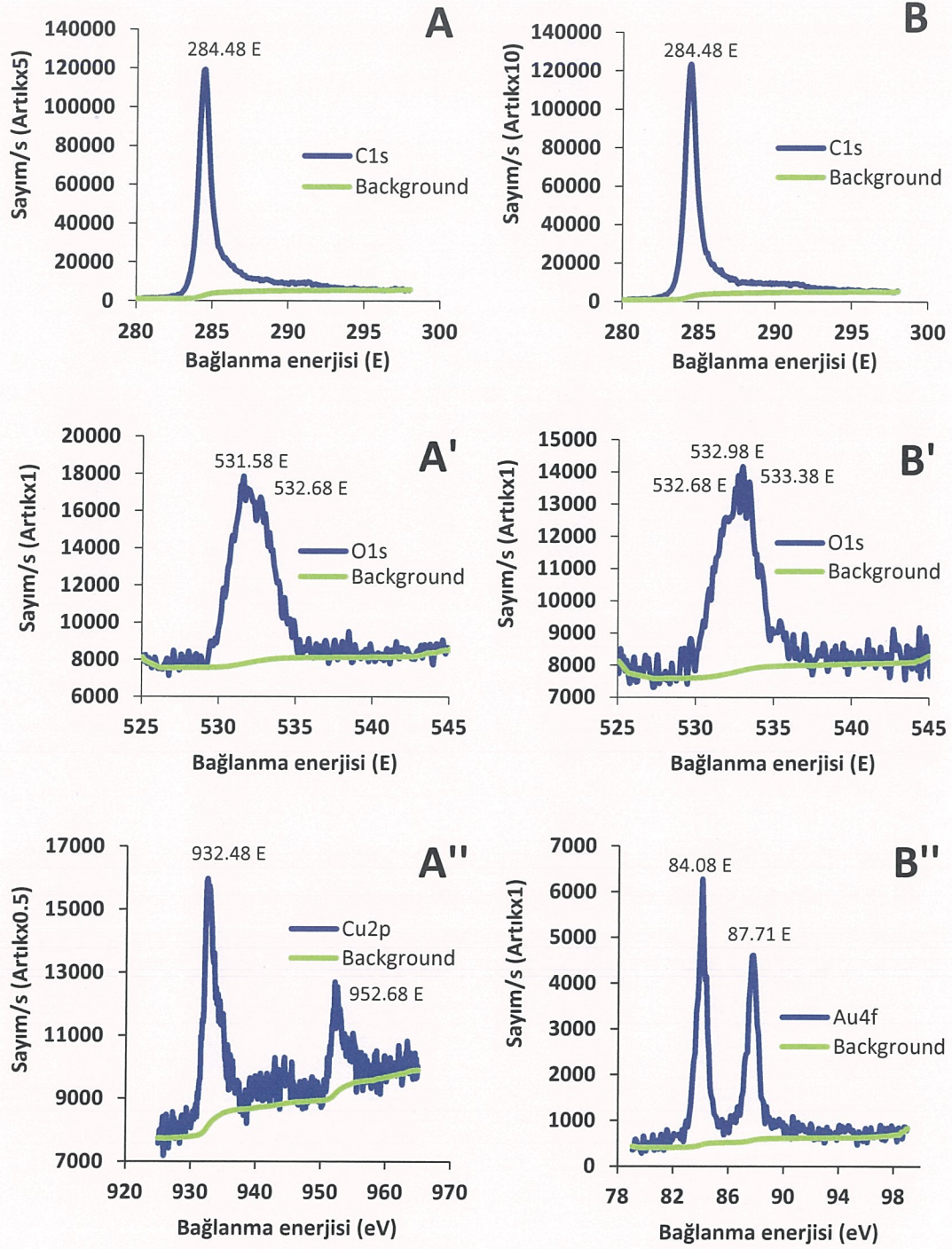
Şekil 3.23: CuNP/MWCNT/GCE elektrodunun HRTEM görüntüleri.



Şekil 3.24: AuNP/MWCNT/GCE elektrodunun HRTEM görüntüleri.

3.1.4.5 XPS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

MWCNT/GCE elektrodunun üzerine CuNP ve AuNP modifikasyonlarını kanıtlamak amacıyla CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının XPS spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.25'deki gibidir.

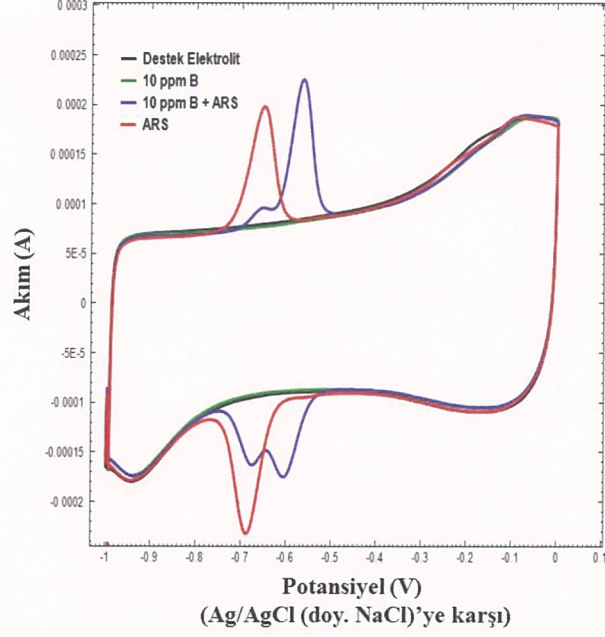


Şekil 3.25: CuNP/MWCNT/GCE (A, A' ve A'') ve AuNP/MWCNT/GCE (B, B' ve B'') elektrotlarının XPS spektrumları.

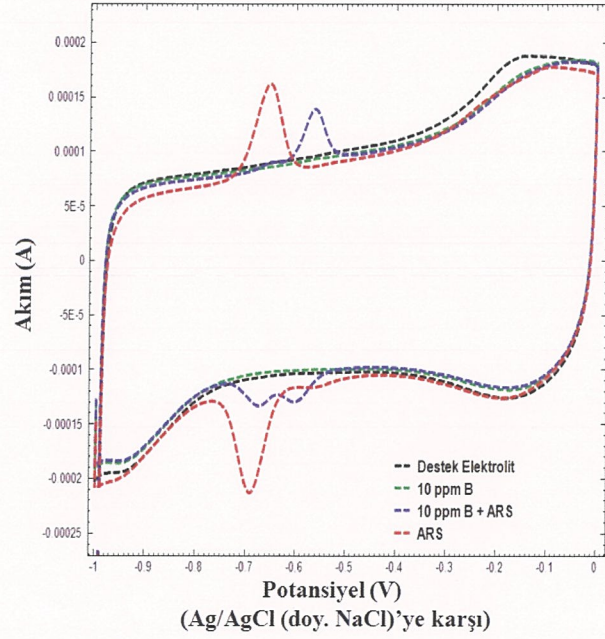
3.1.5 Bor-ARS Kompleksinin Voltammetrik Davranışları ve Karakteristikleri

Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak amacıyla AuNP/MWCNT/GCE ve CuNP/MWCNT/GCE’de tek başına 0,5 mol/L $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ destek elektroliti, tek başına 10 mg/L bor, tek başına 0,07 mmol/L ARS ve 0,07 mmol/L ARS + 10 mg/L bor içeren çözeltilerin -1 V ile 0 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramları alındı. Elde edilen voltammogramlardan elektrot tepkimesi türü belirlendi ve her iki modifiye elektrottan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı. Her iki modifiye elektrot için elde edilen voltammogramlar Şekil 3.26, 3.27 ve 3.28’deki gibidir.

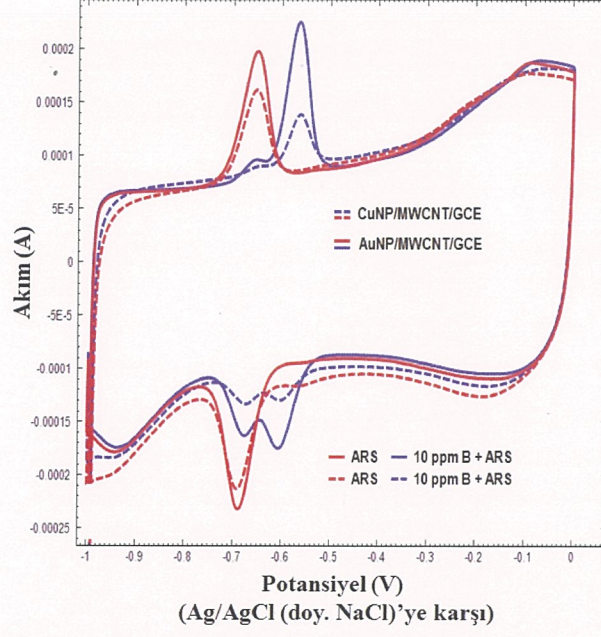
Ayrıca AuNP/MWCNT/GCE ile 0,5 mol/L $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 10 mg/L bor içeren çözeltide -1 V ile 0 V arasında önce anodik olmak üzere farklı tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alındı. -0,58 V’da çıkan B-ARS kompleksinin yükseltgenme pikine ait pik yüksekliklerinin ve tarama hızlarının logaritmik değerleri dikkate alınarak $\log(I)-\log(v)$ grafiği çizildi. Laviron eşitliğine dayanan bu grafiğin eğim değerinden de elektrot tepkimesi türü belirlendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.29’da, $\log(I)-\log(v)$ değerleri Tablo 3.10’da ve $\log(I)-\log(v)$ grafiği Şekil 3.30’daki gibidir.



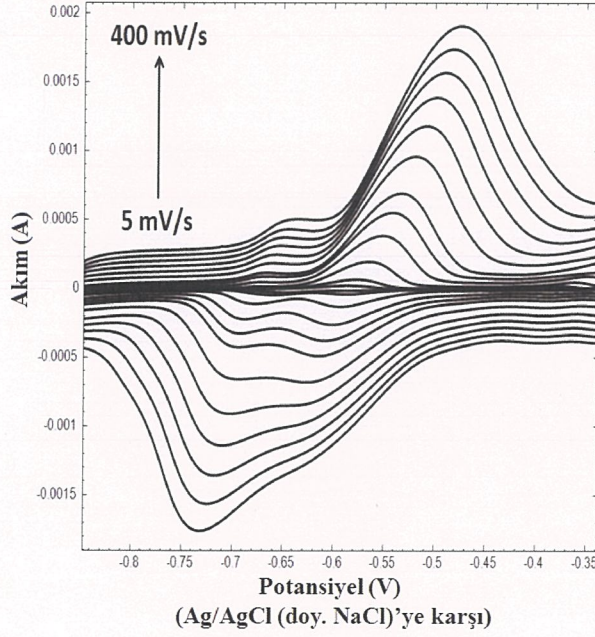
Şekil 3.26: Destek elektrolit, bor, ARS ve ARS+bor için AuNP/MWCNT/GCE’de elde edilen döngüsel voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; CV ölçümü: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 10 mg/L bor, 50 mV/s tarama hızı).



Şekil 3.27: Destek elektrolit, bor, ARS ve ARS+bor için CuNP/MWCNT/GCE’de elde edilen döngüsel voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M CuSO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; CV ölçümü: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 10 mg/L bor, 50 mV/s tarama hızı).



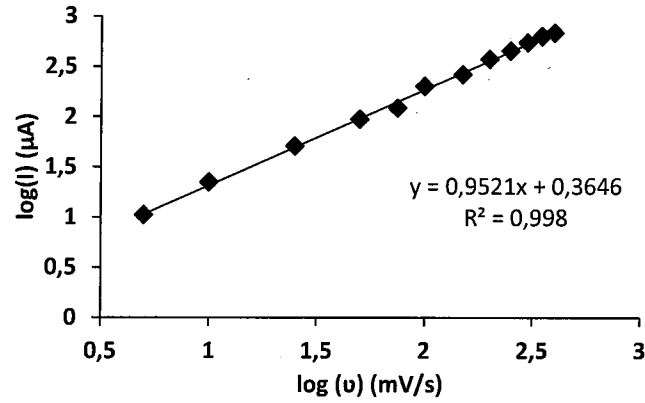
Şekil 3.28: ARS ve ARS+bor için CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE’de elde edilen döngüsel voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M CuSO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; CV ölçümü: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 10 mg/L bor, 50 mV/s tarama hızı).



Şekil 3.29: B-ARS kompleksinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; CV ölçümü: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 10 mg/L bor, 50 mV/s tarama hızı).

Tablo 3.10: Tarama hızı ile pik akımlarının değişimi.

log(I) (μA)	log(v) (mV/s)
1,020	0,699
1,346	1,000
1,705	1,398
1,974	1,699
2,082	1,875
2,299	2,000
2,418	2,176
2,572	2,301
2,653	2,398
2,737	2,477
2,799	2,544
2,831	2,602

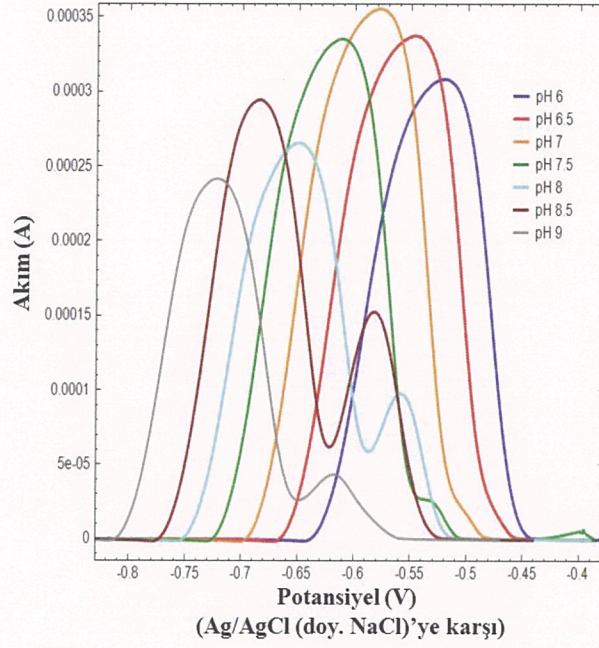


Şekil 3.30: B-ARS piki için log(I)-log(v) ilişkisi.

3.1.6 pH Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine pH etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, farklı pH'lerde 0,5 mol/L tampon, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9$ V, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.31'de, pH, pik yüksekliği ve pik potansiyeli değerleri Tablo 3.11'de, pH-pik

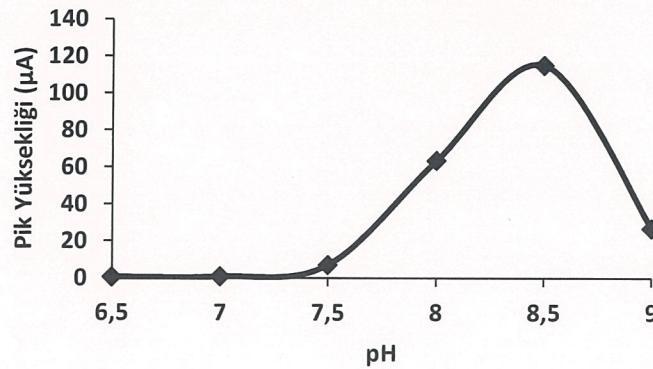
yüksekliği grafiği Şekil 3.32’de ve pH-pik potansiyeli grafiği Şekil 3.33’de verilmiştir.



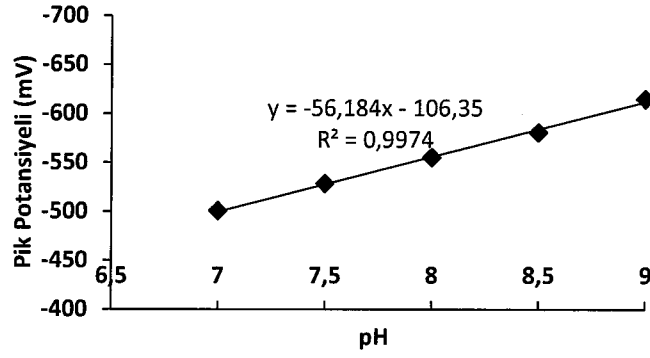
Şekil 3.31: Farklı pH’lerde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M tampon, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}$: -900 mV, $t_{\text{biriktirme}}$ süresi: 40 s).

Tablo 3.11: pH ile pik yüksekliği değişimi.

pH	Pik yüksekliği (μA)	Pik potansiyeli (mV)
7	0,7519	-500,49
7,5	7,0611	-528,26
8	63,544	-554,96
8,5	115,18	-580,6
9	26,917	-614,78



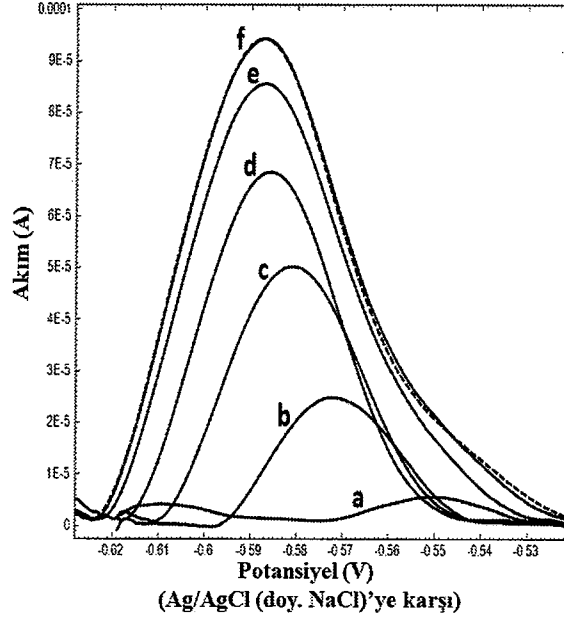
Şekil 3.32: Bor tayini için pH etkisi.



Şekil 3.33: pH ile pik potansiyeli değişimi.

3.1.7 Tampon Derişiminin Etkisi

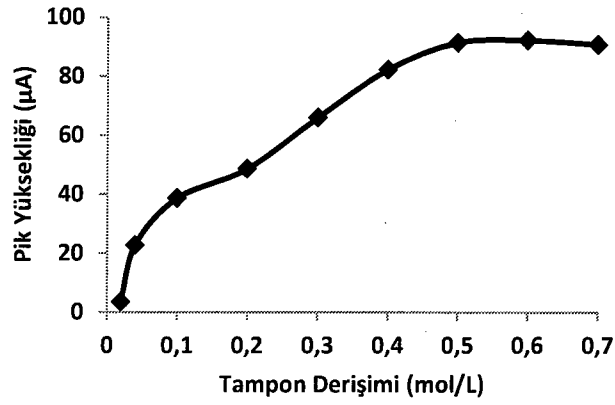
B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine tampon derişiminin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu içerisinde artan tampon derişimlerinde 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9$ V, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.34'de, tampon derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.12'de ve tampon derişimi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.35'de verilmiştir.



Şekil 3.34: Farklı tampon derişimlerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0,02 mol/L tampon, b: 0,04 mol/L tampon, c: 0,10 mol/L tampon, d: 0,20 mol/L tampon, e: 0,40 mol/L tampon, f: 0,60 mol/L tampon, ---: 0,70 mol/L tampon) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M H₂SO₄, 0,25 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genişliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).

Tablo 3.12: Tampon derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

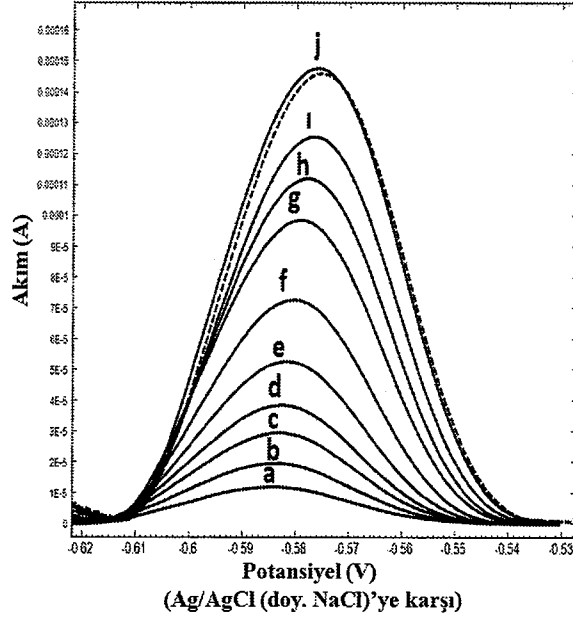
Tampon derişimi (mol/L)	Pik yüksekliği (µA)
0,02	3,411
0,04	22,692
0,10	38,656
0,20	48,587
0,30	65,940
0,40	82,274
0,50	91,426
0,60	92,205
0,70	90,777



Şekil 3.35: Bor tayini için tampon derişiminin etkisi.

3.1.8 ARS Derişiminin Etkisi

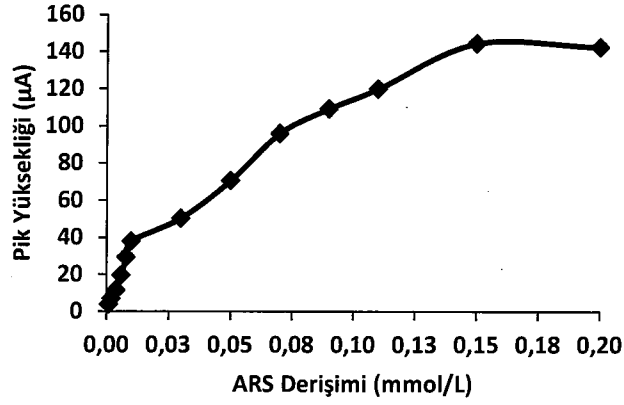
B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine ARS derişiminin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, artan ARS derişimlerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltilerde -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.36'da, ARS derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.13'de ve ARS derişimi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.37'de verilmiştir.



Şekil 3.36: Farklı ARS derişimlerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0,004 mM ARS, b: 0,006 mM ARS, c: 0,008 mM ARS, d: 0,010 mM ARS, e: 0,030 mM, f: 0,050 mM ARS, g: 0,070 mM ARS, h: 0,090 mM ARS, i: 0,110 mM ARS, j: 0,150 mM ARS, ---: 0,200 mM ARS) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl₄, 0,25 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).

Tablo 3.13: ARS derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

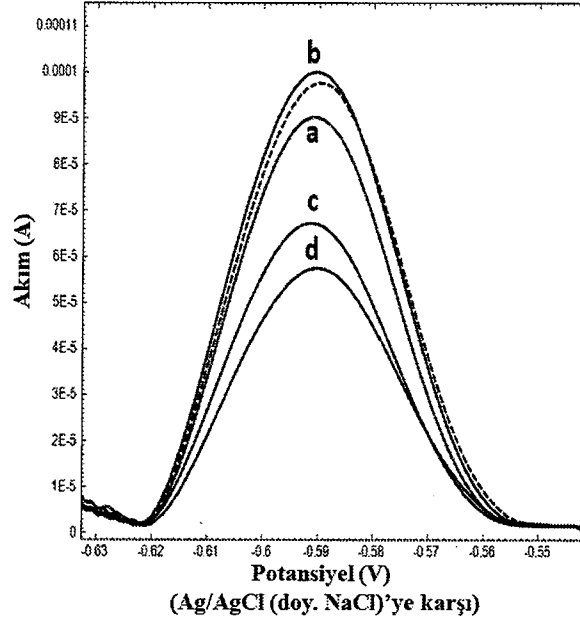
ARS derişimi (mmol/L)	Pik yüksekliği (µA)
0,001	3,741
0,002	6,910
0,004	11,497
0,006	19,552
0,008	29,365
0,01	37,910
0,03	50,205
0,05	70,482
0,07	95,901
0,09	109,190
0,11	119,880
0,15	144,480
0,20	142,480



Şekil 3.37: Bor tayini için ARS derişiminin etkisi.

3.1.9 KCl Derişiminin Etkisi

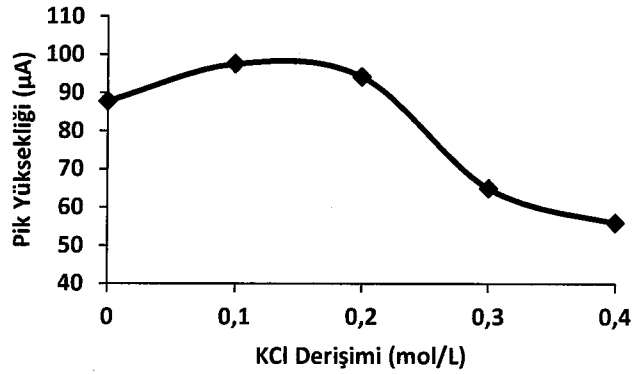
B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine KCl derişiminin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, farklı KCl derişimlerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.38’de, KCl derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.14’de ve KCl derişimi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.39’da verilmiştir.



Şekil 3.38: Farklı KCl derişimlerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0 mol/L KCl, b: 0,1 mol/L KCl, ---: 0,2 mol/L KCl, c: 0,3 mol/L KCl, d: 0,4 mol/L KCl) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl₄, 0,25 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme}: 40 s).

Tablo 3.14: KCl derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

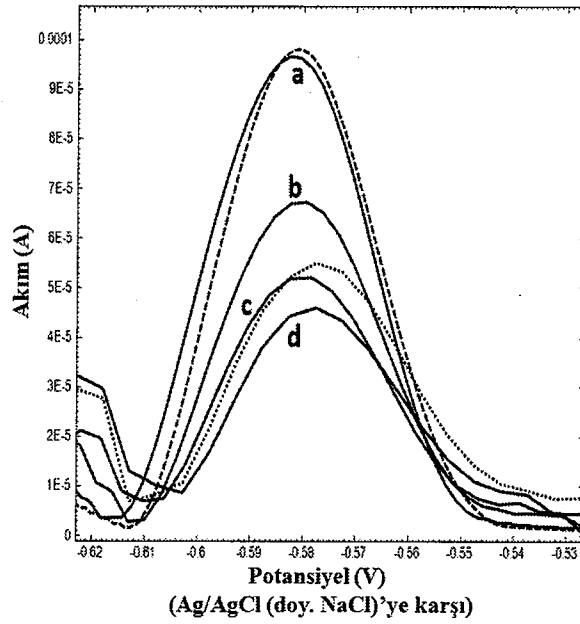
KCl derişimi (mol/L)	Pik yüksekliği (µA)
0	87,760
0,1	97,551
0,2	94,158
0,3	64,896
0,4	55,920



Şekil 3.39: Bor tayini için KCl derişiminin etkisi.

3.1.10 Adım Genliğinin Etkisi

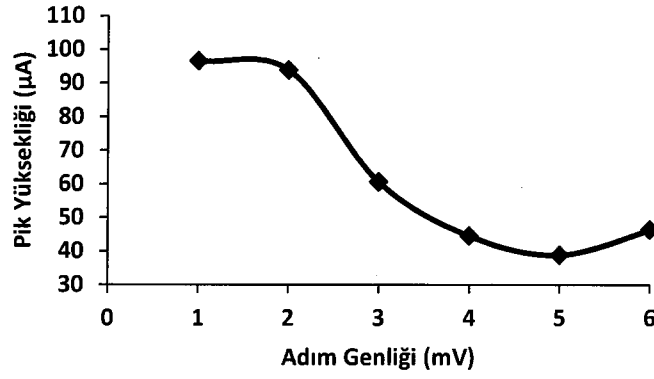
B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine adım genliğinin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, artan adım genliklerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9$ V, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.40'da, adım genliği-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.15'de ve adım genliği-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.41'de verilmiştir.



Şekil 3.40: Farklı adım genliklerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (---: 1 mV, a: 2 mV, b: 3 mV, c: 4 mV, d: 5 mV, ...: 6 mV) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV, $t_{\text{biriktirme}}$ süresi: 40 s).

Tablo 3.15: Adım genliği ile pik yüksekliği değişimi.

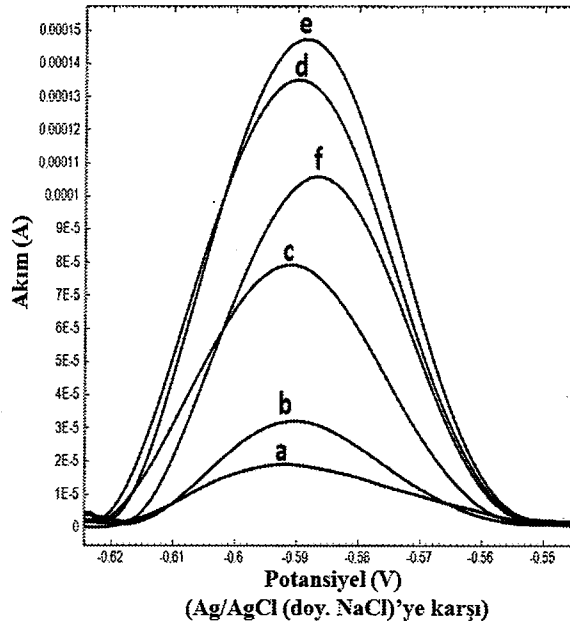
Adım genliği (mV)	Pik yüksekliği (μA)
1	96,532
2	93,899
3	60,564
4	44,523
5	38,839
6	46,378



Şekil 3.41: Bor tayini için adım genliğinin etkisi.

3.1.11 Puls Periyodunun Etkisi

B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls periyodunun etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, artan puls periyotlarında 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9$ V, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi.

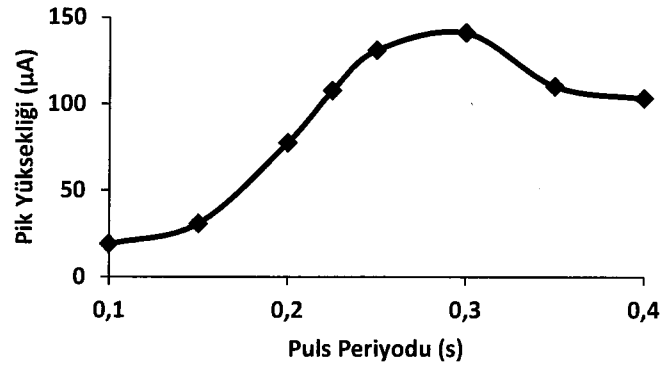


Şekil 3.42: Farklı puls periyotlarında 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0,10 s, b: 0,15 s, c: 0,20 s, d: 0,25 s, e: 0,30 s, f: 0,40 s) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s).

Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.42’de puls periyodu-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.16’da ve puls periyodu-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.43’de verilmiştir.

Tablo 3.16: Puls periyodu ile pik yüksekliği değişimi.

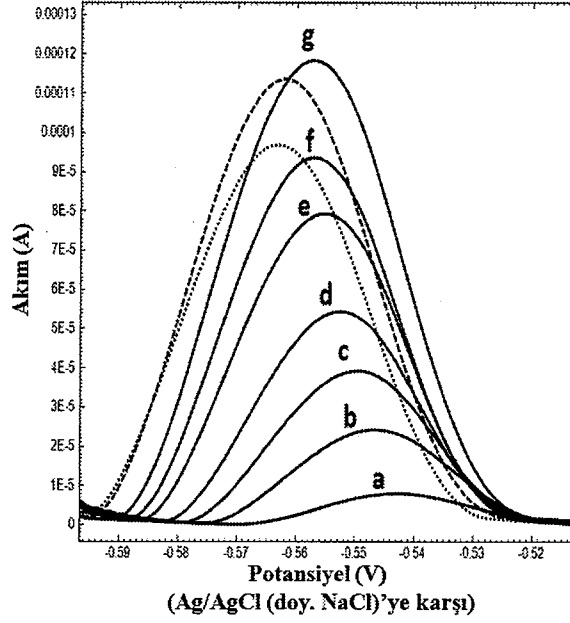
Puls periyodu (s)	Pik yüksekliği (μA)
0,10	18,906
0,15	30,787
0,20	77,504
0,25	131,010
0,30	141,010
0,35	110,100
0,40	103,060



Şekil 3.43: Bor tayini için puls periyodunun etkisi.

3.1.12 Puls Genliğinin Etkisi

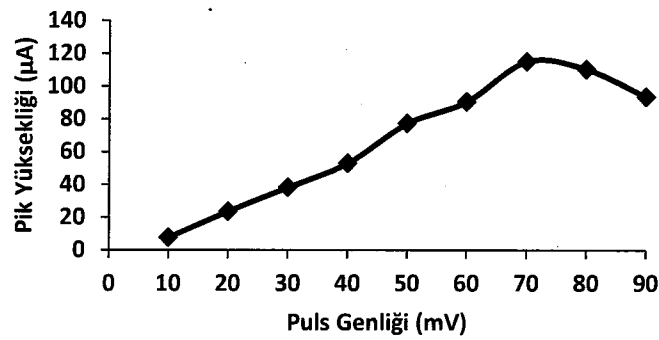
B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls genliğinin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, artan puls genliklerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözültide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.44’de puls genliği-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.17’de ve puls genliği-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.45’de verilmiştir.



Şekil 3.44: Farklı puls genliklerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 10 mV, b: 20 mV, c: 30 mV, d: 40 mV, e: 50 mV, f: 60 mV, g: 70 mV, ---: 80 mV, ...: 90 mV) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M H₂SO₄, 0,25 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).

Tablo 3.17: Puls genliği ile pik yüksekliği değişimi.

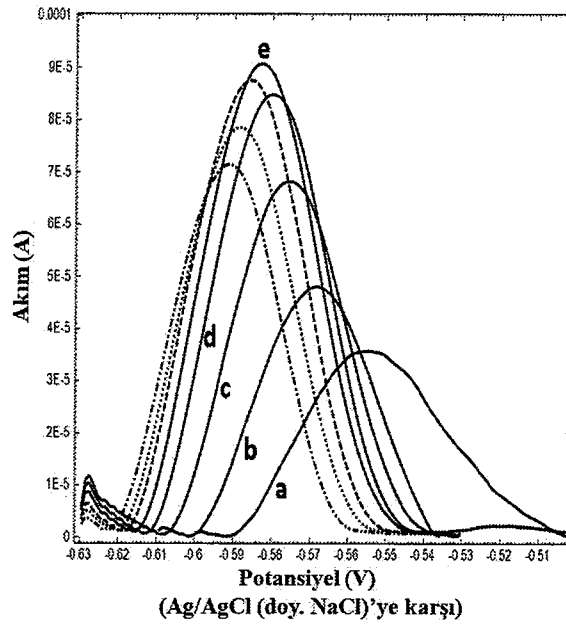
Puls genliği (mV)	Pik yüksekliği (µA)
10	7,597
20	23,530
30	38,176
40	52,877
50	77,180
60	90,475
70	115,070
80	110,340
90	93,526



Şekil 3.45: Bor tayini için puls genliğinin etkisi.

3.1.13 Puls Süresinin Etkisi

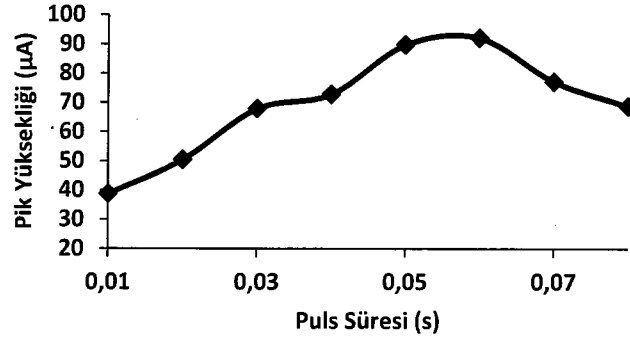
B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls süresinin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, artan puls sürelerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9$ V, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.46’da puls süresi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.18’de ve puls süresi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.47’de verilmiştir.



Şekil 3.46: Farklı puls sürelerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0,01 s, b: 0,02 s, c: 0,03 s, d: 0,04 s, e: 0,05 s, ---: 0,06 s, ...: 0,07 s, ...: 0,08 s) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s).

Tablo 3.18: Puls süresi ile pik yüksekliği değişimi.

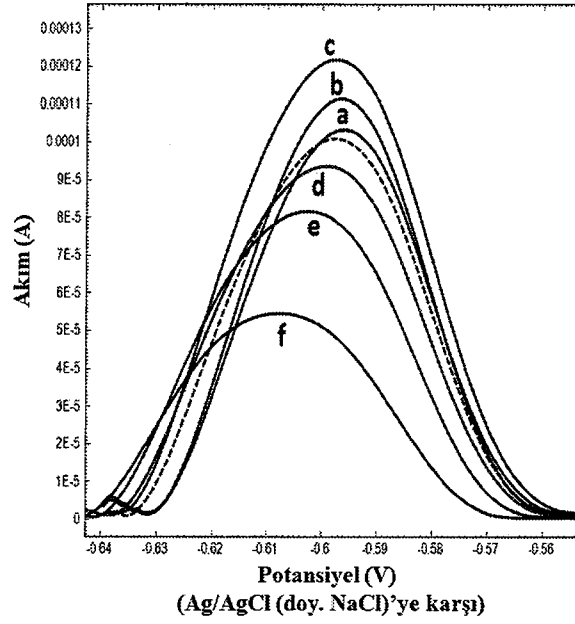
Puls süresi (s)	Pik yüksekliği (μA)
0,01	38,722
0,02	50,373
0,03	67,836
0,04	72,707
0,05	89,648
0,06	92,048
0,07	77,128
0,08	68,71



Şekil 3.47: Bor tayini için puls süresinin etkisi.

3.1.14 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

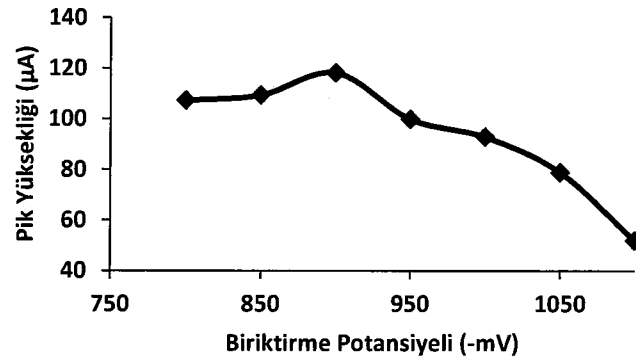
B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine biriktirme potansiyelinin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, farklı biriktirme potansiyellerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltide -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9 \text{ V}$, $t_{\text{biriktirme}}: 40 \text{ s}$, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genişliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.48'de biriktirme potansiyeli-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.19'da ve biriktirme potansiyeli-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.49'da verilmiştir.



Şekil 3.48: Farklı biriktirme potansiyellerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: -800 mV, b: -850 mV, c: -900 mV, ---: -950 mV, d: -1000 mV, e: -1050 mV, f: -1100 mV) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $t_{\text{biriktirme}}$ süresi: 40 s).

Tablo 3.19: Biriktirme potansiyeli ile pik yüksekliği değişimi.

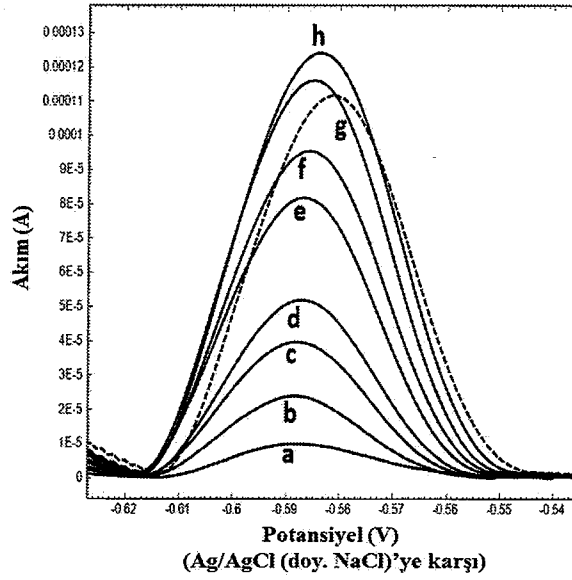
Biriktirme potansiyeli (-mV)	Pik yüksekliği (μA)
800	107,250
850	109,290
900	118,150
950	99,818
1000	92,801
1050	78,832
1100	51,849



Şekil 3.49: Bor tayini için biriktirme potansiyelinin etkisi.

3.1.15 Biriktirme Süresinin Etkisi

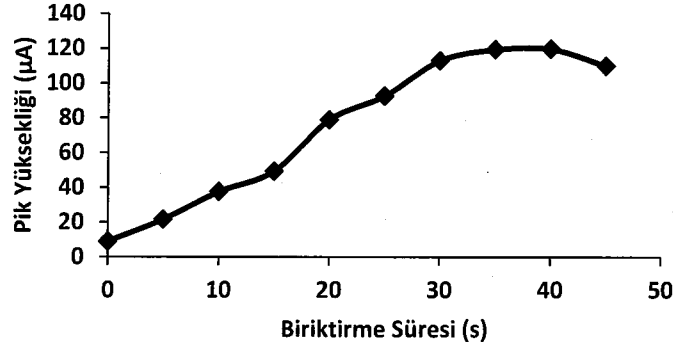
B-ARS kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine biriktirme süresinin etkisi, AuNP/MWCNT/GCE kullanılarak, farklı biriktirme sürelerinde 0,5 mol/L pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tamponu, 0,1 mol/L KCl, 0,07 mmol/L ARS ve 0,5 mg/L bor içeren çözeltilerde -0,9 V ile -0,4 V arasında DPSV ($E_{\text{biriktirme}}: -0,9$ V, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s, tarama hızı: 3,6 mV/s, puls genişliği: 70 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.50’de biriktirme süresi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.20’de ve biriktirme süresi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.51’de verilmiştir.



Şekil 3.50: Farklı biriktirme sürelerinde 0,5 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0 s, b: 5 s, c: 10 s, d: 15 s, e: 20 s, f: 25 s, g: 30 s, h: 40 s, ---: 45 s) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mg/L bor, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genişliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV).

Tablo 3.20: Biriktirme süresi ile pik yüksekliği değişimi.

Biriktirme süresi (s)	Pik yüksekliği (μA)
0	8,863
5	21,523
10	37,456
15	49,285
20	78,951
25	92,522
30	112,960
35	119,300
40	119,700
45	109,900



Şekil 3.51: Bor tayini için biriktirme süresinin etkisi.

3.1.16 Yöntemin Validasyonu

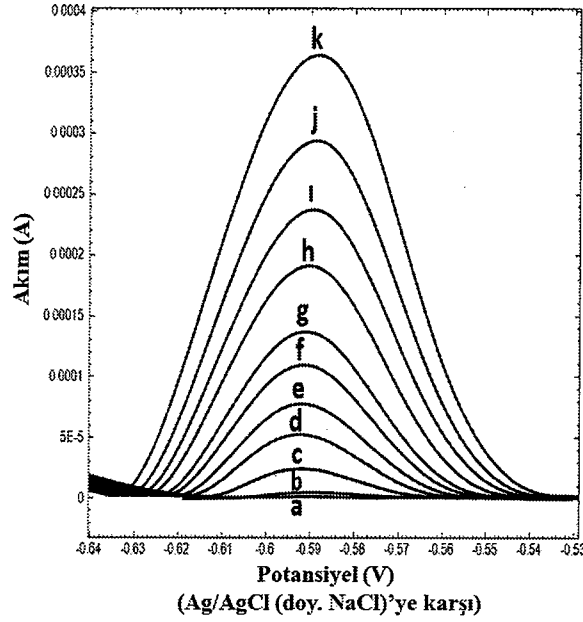
Optimum deneysel ve cihaz parametrelerinde öncelikle ARS için ardından artan derişimlerde bor ilavelerinde her iki modifiye elektrot için DPSV voltammogramları alındı ve kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. Modifiye elektrotlar için alınan kalibrasyon voltammogramları Şekil 3.52 ve Şekil 3.53’de, bor derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.21 ve Tablo 3.22’de, kalibrasyon grafikleri ise Şekil 3.54 ve Şekil 3.55’deki gibidir. Her iki grafikte eğrilerin standart hatası ($s_{y/x}$) kullanılarak belirtme alt sınırı ($LOD = 3s_{y/x}/m$) ve tayin sınırı ($LOQ = 10 s_{y/x}/m$) değerleri ve regresyon analizi yapılarak eğim ve kesim noktalarının standart sapma değerleri bulundu. Yöntemin tekrarlanabilirliğini test etmek amacıyla her iki modifiye elektrot ile farklı derişimlerde yüzde bağıl standart sapma (%BSS) değerleri hesaplandı. Bu iki elektrot ile voltammetrik bor tayinine ilişkin bazı validasyon parametreleri ve sayısal değerleri Tablo 3.23 ve Tablo 3.24’deki gibidir.

Belirtme alt sınırı değerlerini deneysel olarak kanıtlamak amacıyla da voltammogramlar alındı. Bu amaçla AuNP/MWCNT/GCE ve CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar Şekil 3.56 ve Şekil 3.57’deki gibidir.

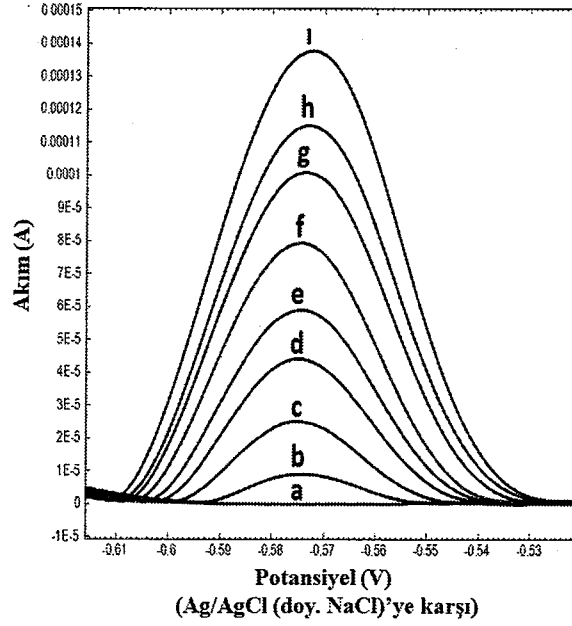
Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla kaynak suyunda elementler (UME CRM 1201) ve fındıkta elementler (UME CRM 1202) sertifikalı referans malzemeleri kullanıldı. Bu malzeme hazırlanan iki modifiye elektrot ile analizlenerek içeriğindeki bor miktarı belirlendi ve t testi ile yöntemin doğruluğu

yorumlandı. Bu işleme ait voltammogramlar ve değerlendirmeler “3.1.17 Örnek Uygulamaları” bölümünde yer almaktadır.

Ayrıca 1 mg/L bor içeren çözeltide farklı girişimci iyonların etkisi, optimum şartlarda AuNP/MWCNT/GCE ile pik yüksekliğindeki $\pm\%5$ 'lik değişim esas alınarak incelendi. Girişimciler ve tolere edilebilen miktarları Tablo 3.25'deki gibidir. Ayrıca ciddi girişim yapan iyonlar için 0,01 mol/L EDTA varlığında deneyler tekrar edildi. Bu girişimcilere ilişkin veriler Tablo 3.26'deki gibidir.



Şekil 3.52: AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen kalibrasyon voltammogramları (a: ARS, b: 100 $\mu\text{g/L}$ bor, c: 200 $\mu\text{g/L}$ bor, d: 300 $\mu\text{g/L}$ bor, e: 400 $\mu\text{g/L}$ bor, f: 500 $\mu\text{g/L}$ bor, g: 600 $\mu\text{g/L}$ bor, h: 800 $\mu\text{g/L}$ bor, i: 1000 $\mu\text{g/L}$ bor, j: 1250 $\mu\text{g/L}$ bor, k: 1500 $\mu\text{g/L}$ bor) (AuNP kaplama: 5×10^{-3} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s).



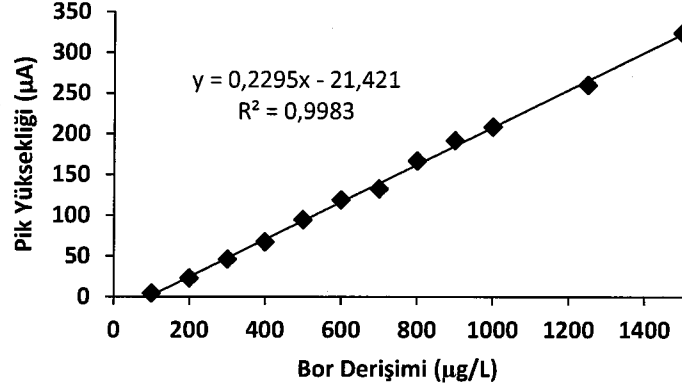
Şekil 3.53: CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen kalibrasyon voltammogramları (a: ARS, b: 100 µg/L bor, c: 200 µg/L bor, d: 300 µg/L bor, e: 400 µg/L bor, f: 500 µg/L bor, g: 700 µg/L bor, h: 800 µg/L bor, i: 1000 µg/L bor) (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M CuSO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}$: -900 mV, $t_{\text{biriktirme}}$: 40 s).

Tablo 3.21: Bor derişimi ile pik yüksekliği değişimi (AuNP/MWCNT/GCE).

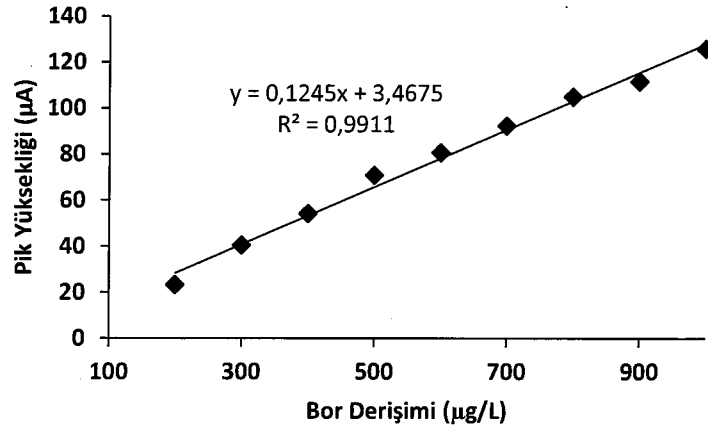
Bor derişimi (µg/L)	Pik yüksekliği (µA)
75	1,435
100	4,382
200	22,773
300	45,762
400	67,095
500	94,504
600	118,490
700	132,340
800	166,880
900	191,700
1000	208,280
1250	260,050
1500	323,720

Tablo 3.22: Bor derişimi ile pik yüksekliği değişimi (CuNP/MWCNT/GCE).

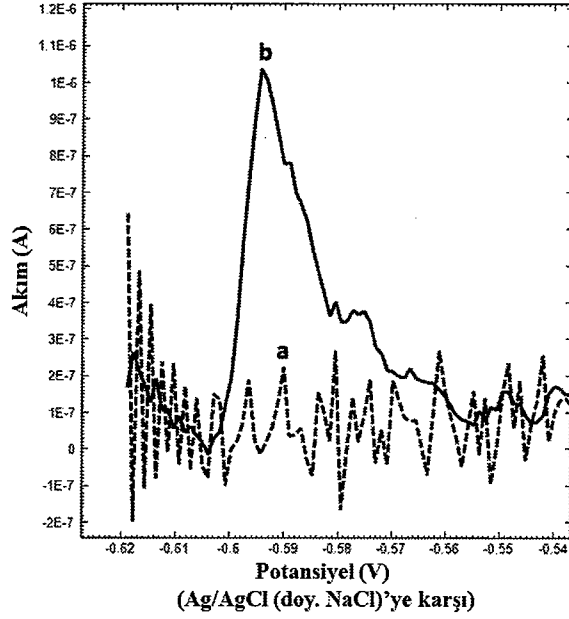
Bor derişimi (mg/L)	Pik yüksekliği (µA)
100	9,012
200	23,211
300	40,449
400	54,066
500	70,667
600	80,544
700	92,164
800	104,880
900	111,530
1000	125,820



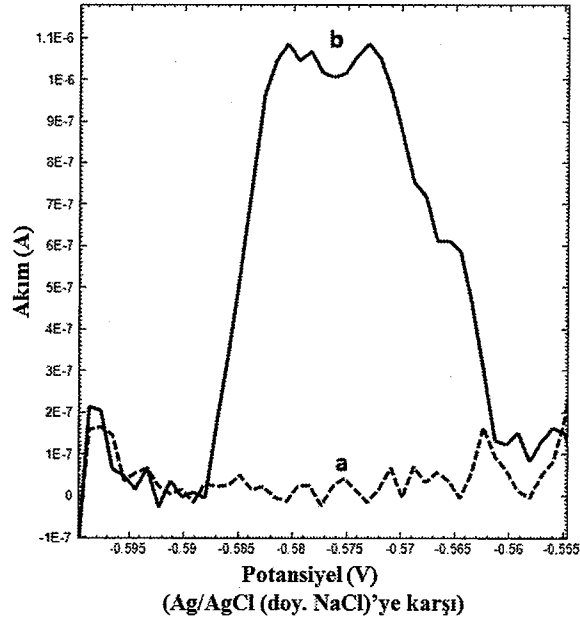
Şekil 3.54: AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.55: CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.56: AuNP/MWCNT/GCE ile belirtme alt sınırı seviyesinde elde edilen voltammogramlar (a: ARS, b: 55 µg/L bor) (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M H₂SO₄, 0,25 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).



Şekil 3.57: CuNP/MWCNT/GCE ile belirtme alt sınırı seviyesinde elde edilen voltammogramlar (a: ARS, b: 75 µg/L bor) (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M CuSO₄, 0,15 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).

Tablo 3.23: AuNP/MWCNT/GCE ile bor tayini için bazı validasyon parametreleri.

Elektrot	Parametre	Değer
AuNP/MWCNT/GCE	Eğim ($\mu\text{A.L}/\mu\text{g}$)	0,229
	Kesim (μA)	-21,421
	Eğimin standart sapması ($\mu\text{A.L}/\mu\text{g}$)	0,007
	Kesimin standart sapması (μA)	5,259
	Standart hata (μA)	4,167
	Tayin katsayısı (R^2)	0,9983
	LOD ($\mu\text{g/L}$)	55
	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	182
	Doğrusal Aralık ($\mu\text{g/L}$)	182-1500
	%BSS (N=3, μ : 400 $\mu\text{g/L}$)	2,14
	%BSS (N=3, μ : 700 $\mu\text{g/L}$)	2,38
	%BSS (N=3, μ : 1000 $\mu\text{g/L}$)	2,57
	%BSS (N=3, μ : 1500 $\mu\text{g/L}$)	2,99

Tablo 3.24: CuNP/MWCNT/GCE ile bor tayini için bazı validasyon parametreleri.

Elektrot	Parametre	Değer
CuNP/MWCNT/GCE	Eğim ($\mu\text{A.L}/\mu\text{g}$)	0,124
	Kesim (μA)	3,467
	Eğimin standart sapması ($\mu\text{A.L}/\mu\text{g}$)	0,009
	Kesimin standart sapması (μA)	5,165
	Standart hata (μA)	3,458
	Tayin katsayısı (R^2)	0,9911
	LOD ($\mu\text{g/L}$)	83
	LOQ ($\mu\text{g/L}$)	278
	Doğrusal Aralık ($\mu\text{g/L}$)	278-1000
	%BSS (N=3, μ : 400 $\mu\text{g/L}$)	6,43
	%BSS (N=3, μ : 700 $\mu\text{g/L}$)	2,14
	%BSS (N=3, μ : 1000 $\mu\text{g/L}$)	5,56

Tablo 3.25: Girişimci iyonların etkileri.

Girişimciler	Tolere edilebilen oran (Girişimci/Analit)
Na ⁺	208
Cl ⁻	45
Mg ²⁺ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	25
Ca ²⁺	20
As ³⁺	15
Cd ²⁺ , K ⁺	10
Pb ²⁺	3
Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ³⁺	2
Mo ⁶⁺ , Ni ²⁺ , Se ⁴⁺ , Sb ³⁺	-

Tablo 3.26: EDTA varlığında ciddi girişimci iyonların etkileri.

Girişimciler	Tolere edilebilen oran (Girişimci/Analit)
Ni ²⁺	2
Se ⁴⁺	4
Sb ³⁺	-
Mo ⁶⁺	-

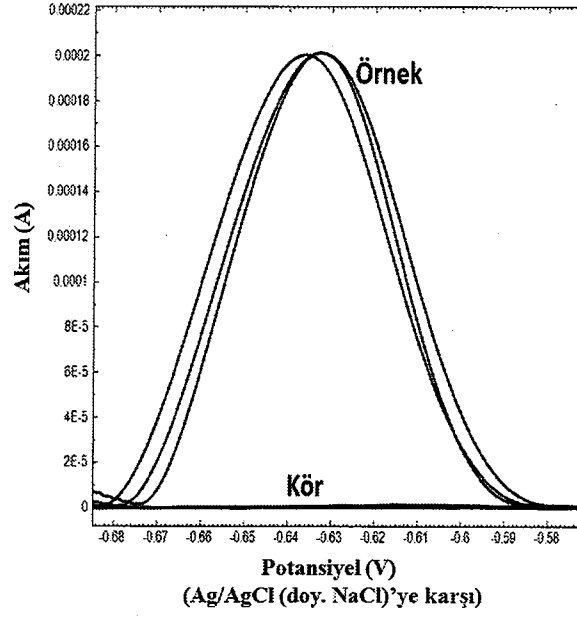
3.1.17 Örnek Uygulamaları

Yöntem içme suyu, çeşme suyu, kaplıca suyu, göz losyonu, fındık, fıstık, badem, kuru üzüm, kuru erik ve hurma örneklerine uygulandı ve örneklerdeki bor miktarı lineer kalibrasyon yöntemi kullanılarak tayin edildi.

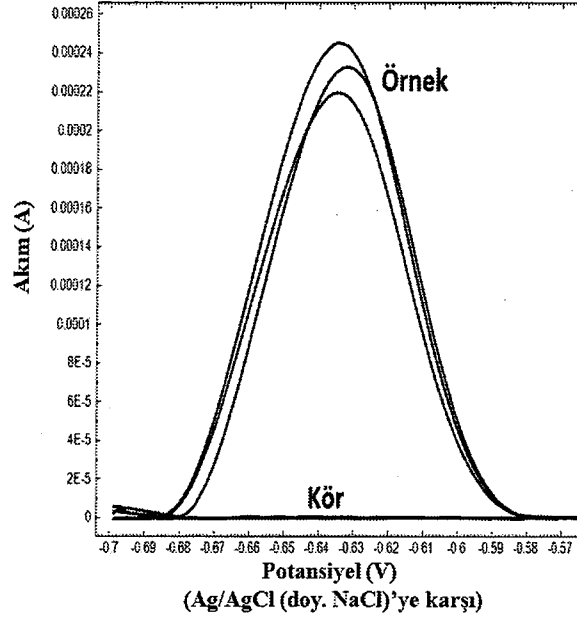
Yöntemin doğruluğunun kontrolü gerçek matriksli kaynak suyunda elementler sertifikalı referans malzemesi (UME CRM 1201) ve fındıkta elementler sertifikalı referans malzemesi (UME CRM 1202) ile gerçekleştirildi.

3.1.17.1 CuNP ve AuNP/MWCNT/GCE ile İçme/Çeşme/Kaplıca Suyu, Göz Losyonu ve UME CRM 1201'de Bor Tayini

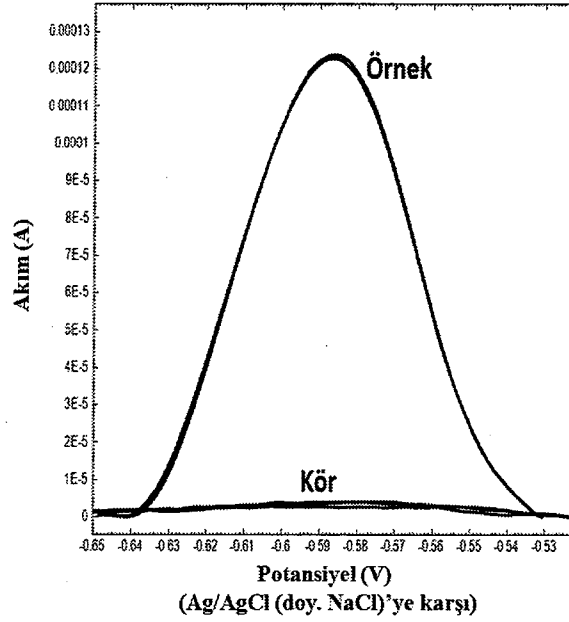
İçme ve çeşme suyu örneklerinin her biri için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar Şekil 3.58 ve Şekil 3.59'da, CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar Şekil 3.60 ve Şekil 3.61'deki gibidir.



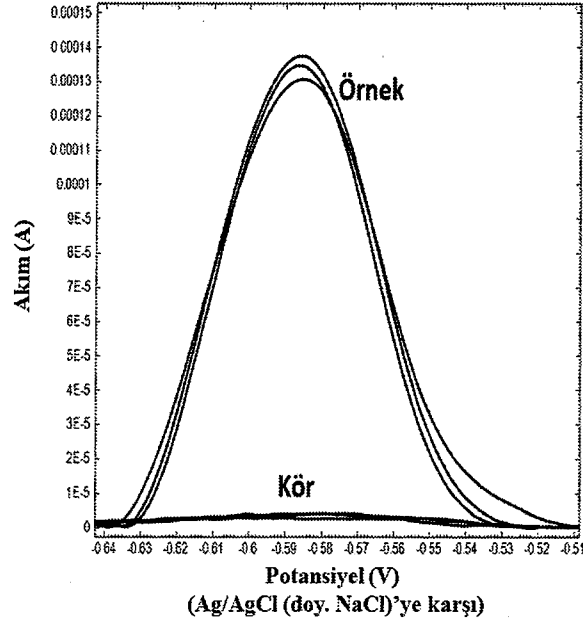
Şekil 3.58: İçme suyunda bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl₄, 0,25 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL içme suyu, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).



Şekil 3.59: Çeşme suyunda bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL çeşme suyu, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s).

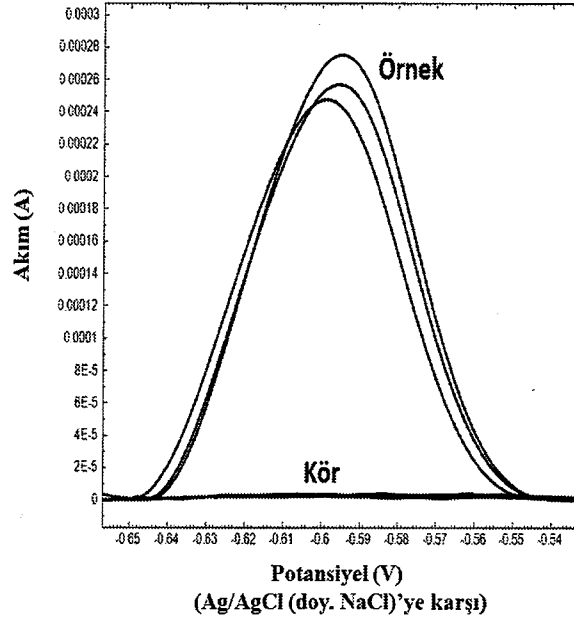


Şekil 3.60: İçme suyunda bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M CuSO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL içme suyu, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s).

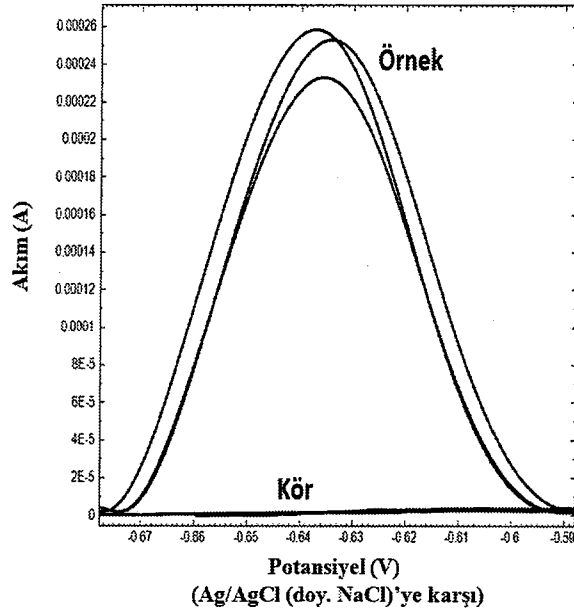


Şekil 3.61: Çeşme suyunda bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M CuSO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL çeşme suyu, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV, $t_{\text{biriktirme}} \text{ süresi}: 40$ s).

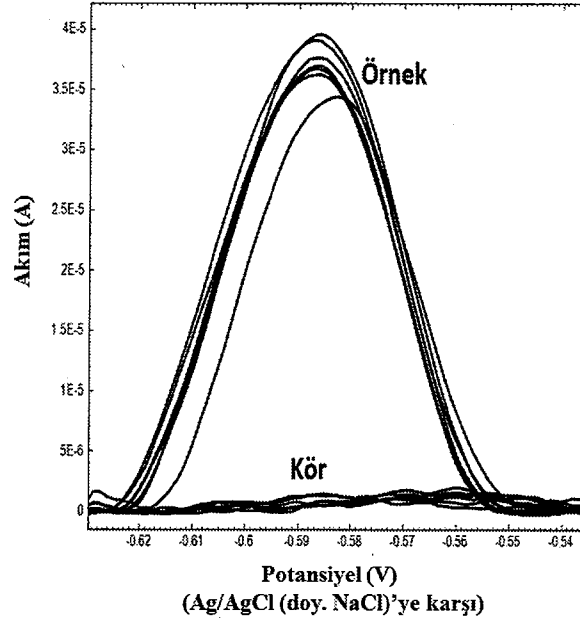
Kaplıca suyu ve göz losyonunda bor tayini için alınan üçer tane voltammogram, kaynak suyunda elementler (UME CRM 1201) SRM'sinde ise bor tayini amacıyla alınan yedi tane voltammogram AuNP/MWCNT/GCE elektrodu için Şekil 3.62, Şekil 3.63 ve Şekil 3.64'de, CuNP/MWCNT/GCE elektrodu için ise Şekil 3.65, Şekil 3.66 ve Şekil 3.67'deki gibidir.



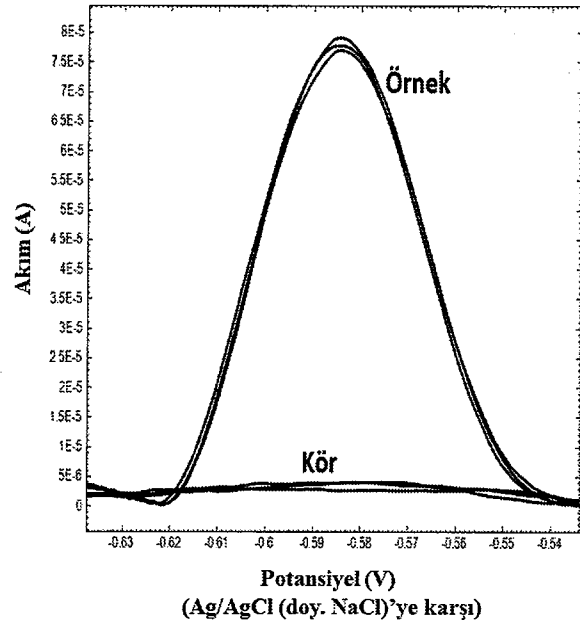
Şekil 3.62: Kaplıca suyunda bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M H₂AuCl₄, 0,25 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 1 mL kaplıca suyu, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).



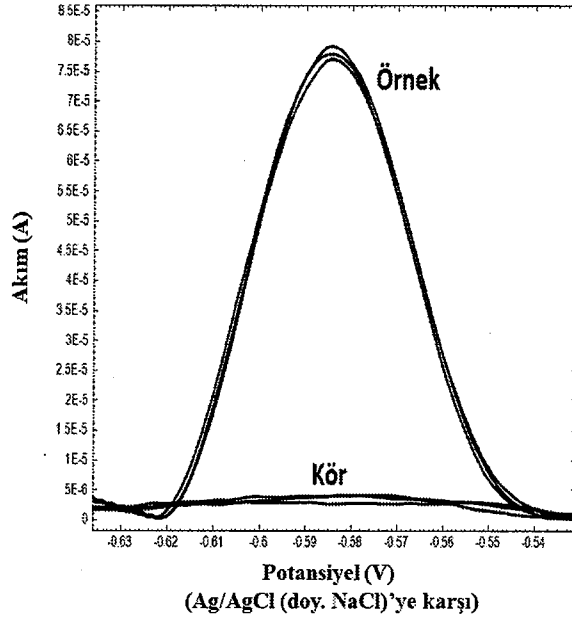
Şekil 3.63: Göz losyonunda bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M H₂AuCl₄, 0,25 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mL göz losyonu (ara stok), 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).



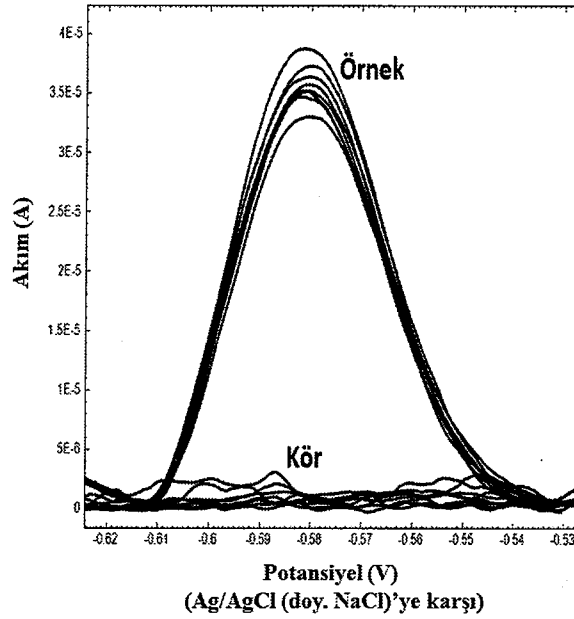
Şekil 3.64: UME CRM 1201’de bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, katı NaOH, 5 mL UME CRM 1201, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}$: -900 mV, $t_{\text{biriktirme}}$ süresi: 40 s).



Şekil 3.65: Kaplıca suyuunda bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M CuSO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 1 mL kaplıca suyu, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}$: -900 mV, $t_{\text{biriktirme}}$ süresi: 40 s).



Şekil 3.66: Göz losyonunda bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M CuSO₄, 0,15 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 0,5 mL göz losyonu (ara stok), 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).



Şekil 3.67: UME CRM 1201'de bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M H₂SO₄, 0,15 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, katı NaOH, 5 mL UME CRM 1201, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme} süresi: 40 s).

Örnek uygulamaları ve istatistiksel değerlendirmelere ilişkin veriler Tablo 3.27-3.32'deki gibidir.

Tablo 3.27: Su örnekleri ve göz losyonundaki borun voltammetrik ve spektroskopik tayini ve geri kazanım sonuçları.

Örnek	Voltammetri AuNP/MWCNT/GCE			Voltammetri CuNP/MWCNT/GCE			ICP-MS		
	Eklene bor veya bor içeriği (mg/L)	Bulunan bor ^a (mg/L)	%GK	Eklene bor veya bor içeriği (mg/L)	Bulunan bor ^a (mg/L)	%GK	Eklene bor veya bor içeriği (mg/L)	Bulunan bor ^a (mg/L)	%GK
Çeşme suyu	1,00	0,97 ± 0,01	97,2	1,00	1,01 ± 0,02	100,8	1,00	0,98 ± 0,01	97,8
İçme suyu	1,00	1,01 ± 0,02	101,2	1,00	1,03 ± 0,01	103,5	1,00	1,06 ± 0,08	105,9
Kaplıca suyu	-	5,88 ± 0,12	-	-	5,92 ± 0,02	-	-	5,84 ± 0,06	-
Göz losyonu	-	2173,23 ± 0,01	100,5	-	2162,25 ± 0,02	100,0	-	2242,42 ± 0,02	103,7

^a3 paralel ölçümün ortalaması

Tablo 3.28: CuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için t testi sonuçları.

Örnek	t değerleri	
	t _{deneysel}	t _{kritik}
Çeşme suyu	1,87	2,78
İçme suyu	2,17	4,30
Kaplıca suyu	0,68	2,78
Göz losyonu	2,21	2,78

Tablo 3.29: AuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için t testi sonuçları.

Örnek	t değerleri	
	t _{deneysel}	t _{kritik}
Çeşme suyu	0,58	2,78
İçme suyu	1,06	4,30
Kaplıca suyu	0,49	2,78
Göz losyonu	2,30	2,78

Tablo 3.30: CuNP/MWCNT/GCE, AuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için ANOVA testi sonuçları.

Çeşme suyu	Varyans kaynağı	SS	df	MS	P değeri	0,091
	Gruplar arası	0,0023	2	0,0012	F _{kritik}	5,143
Gruplar içi	0,0019	6	0,0003	F _{deneyysel}	3,664	
İçme suyu	Varyans kaynağı	SS	df	MS	P değeri	0,478
	Gruplar arası	0,0034	2	0,0017	F _{kritik}	5,143
	Gruplar içi	0,0122	6	0,0020	F _{deneyysel}	0,837
Kaplıca suyu	Varyans kaynağı	SS	df	MS	P değeri	0,770
	Gruplar arası	0,0108	2	0,0054	F _{kritik}	5,143
	Gruplar içi	0,1189	6	0,0198	F _{deneyysel}	0,273
Göz losyonu	Varyans kaynağı	SS	df	MS	P değeri	0,101
	Gruplar arası	0,0024	2	0,0012	F _{kritik}	5,143
	Gruplar içi	0,0021	6	0,0003	F _{deneyysel}	3,441

Tablo 3.31: UME CRM 1201’de her iki modifiye elektrot ile elde edilen bor tayin sonuçları.

	Sertifika değeri	CuNP/MWCNT/GCE	AuNP/MWCNT/GCE
	B (mg/L) ($\bar{x} \pm U$)	B (mg/L) ($\bar{x} \pm s$) ^a	B (mg/L) ($\bar{x} \pm s$) ^a
	0,481 ± 0,023	0,491 ± 0,035	0,480 ± 0,024
%Gerçeklik (±s)	-	102,08 ± 7,28	99,8 ± 4,89
%Bias	-	2,08	0,21
%BSS	-	7,13	5,00

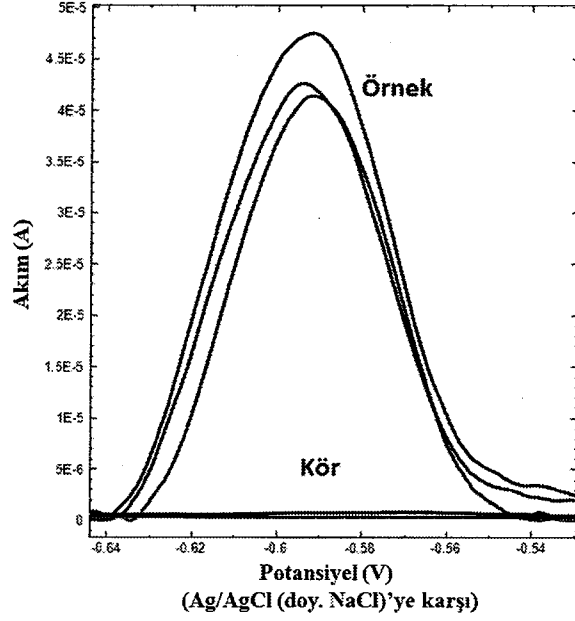
^a7 paralel ölçümün ortalaması

Tablo 3.32: UME CRM 1201’de her iki modifiye elektrot ile bor tayinine ilişkin t testi sonuçları.

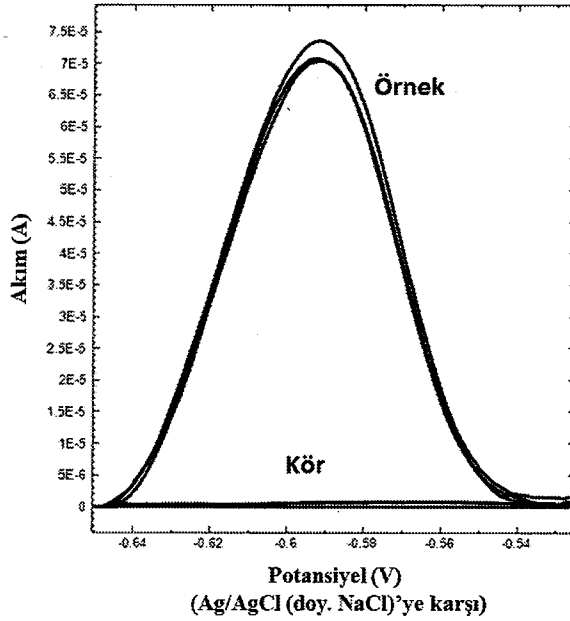
Elektrotlar	t değerleri	
	t _{deneyysel}	t _{kritik}
CuNP/MWCNT/GCE	1,62	2,45
AuNP/MWCNT/GCE	0,09	2,45

3.1.17.2 CuNP ve AuNP/MWCNT/GCE ile Kuruyemişlerde Bor Tayini

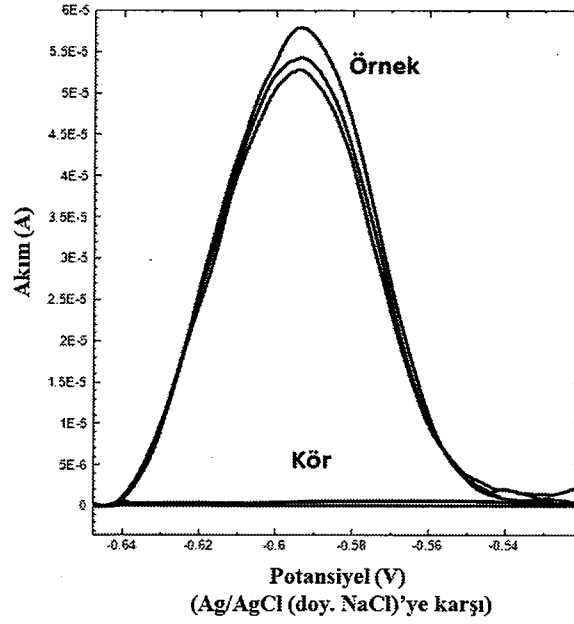
Fındık, yer fıstığı, badem, kuru üzüm, kuru erik, hurma ve UME CRM 1202 örnekleri için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar Şekil 3.68, 3.69, 3.70, 3.71, 3.72, 3.73 ve 3.74’de, CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar Şekil 3.75, 3.76, 3.77, 3.78, 3.79, 3.80 ve 3.81’de verilmiştir. Örnek uygulamaları ve istatistiksel değerlendirmelere ilişkin veriler Tablo 3.33-3.38’deki gibidir.



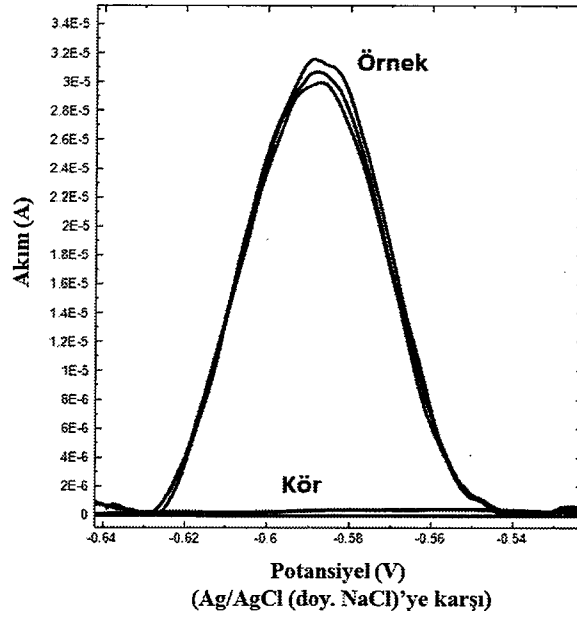
Şekil 3.68: Fındıkta bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV, $t_{\text{biriktirme}} \text{ süresi}: 40$ s).



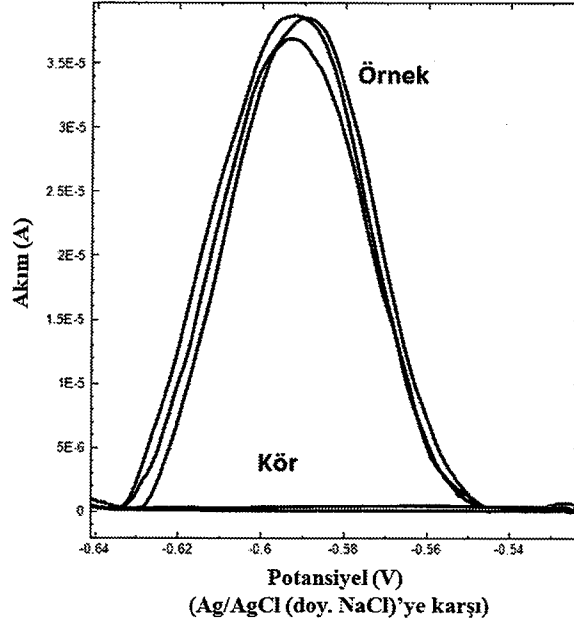
Şekil 3.69: Yer fıstığında bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV, $t_{\text{biriktirme}} \text{ süresi}: 40$ s).



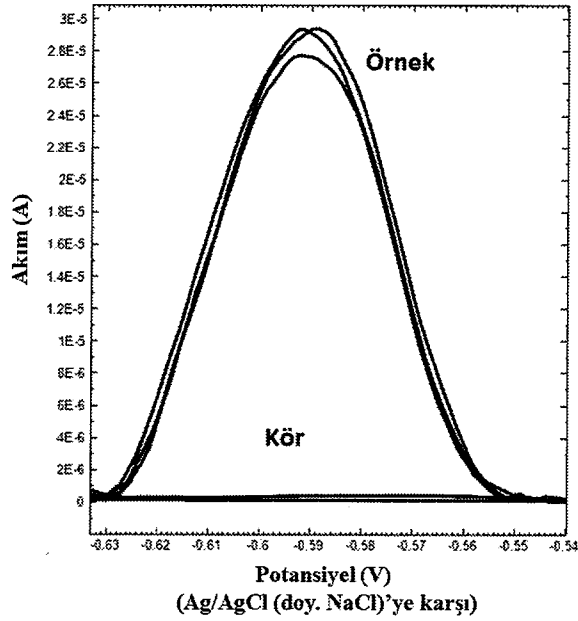
Şekil 3.70: Bademde bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}$: -900 mV, $t_{\text{biriktirme}}$ süresi: 40 s).



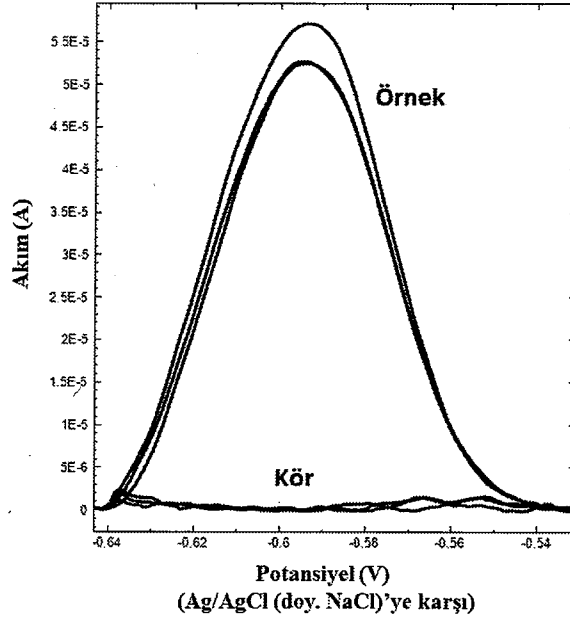
Şekil 3.71: Kuru üzümde bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}$: -900 mV, $t_{\text{biriktirme}}$ süresi: 40 s).



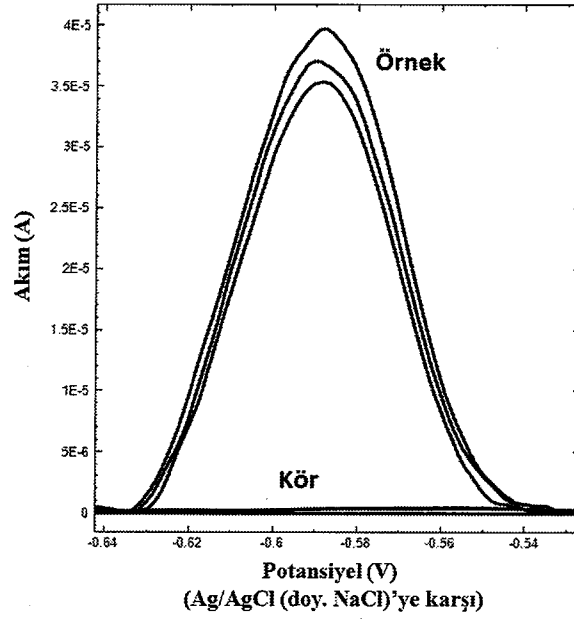
Şekil 3.72: Kuru erikte bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M H₂AuCl₄, 0,25 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme süresi}: 40 s).



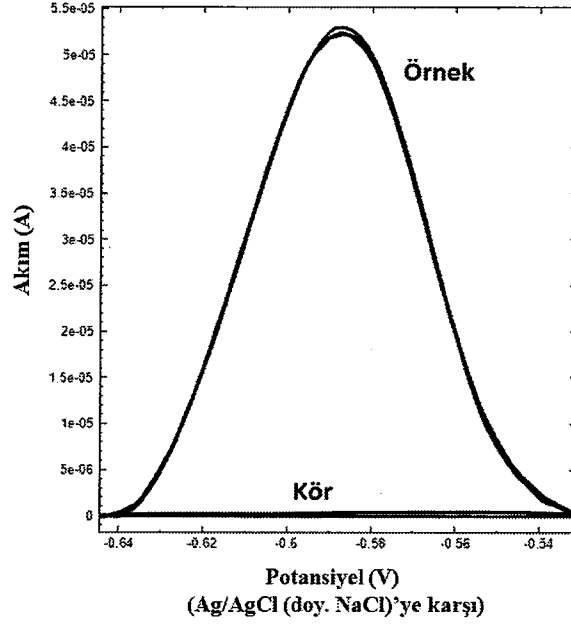
Şekil 3.73: Hurmada bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M H₂AuCl₄, 0,25 M H₂SO₄, 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH₄⁺/NH₃, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, E_{biriktirme}: -900 mV, t_{biriktirme süresi}: 40 s).



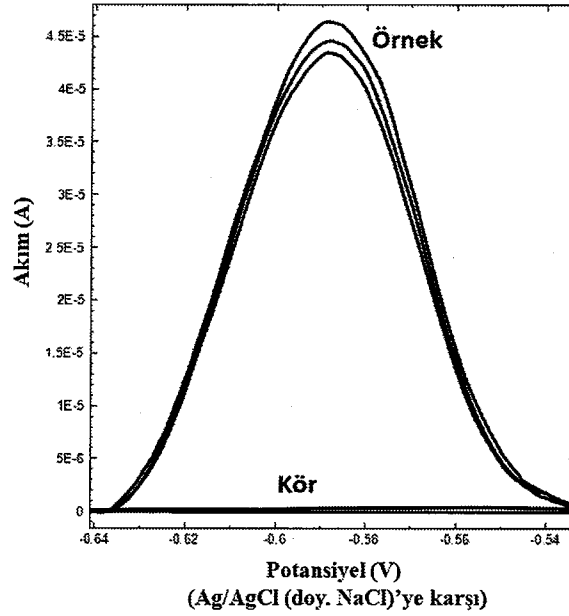
Şekil 3.74: UME CRM 1202'de bor tayini için AuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (AuNP kaplama: 5×10^{-5} M HAuCl_4 , 0,25 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, katı NaOH, 5 mL UME CRM 1201, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s).



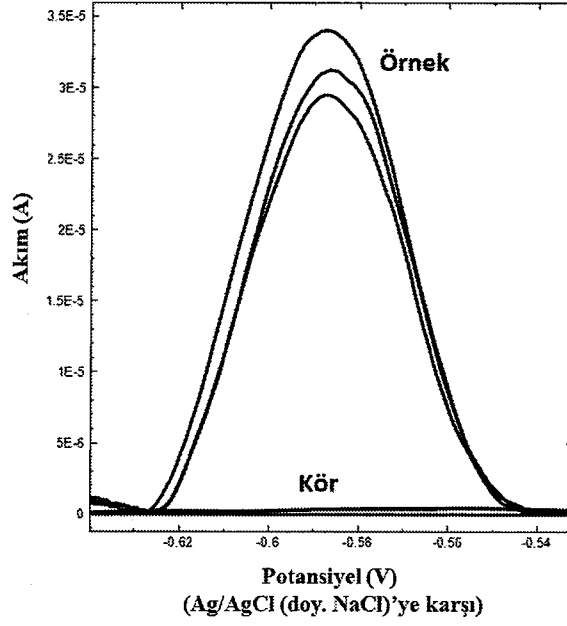
Şekil 3.75: Fındıkta bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M H_2SO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{\text{biriktirme}}: -900$ mV, $t_{\text{biriktirme}}: 40$ s).



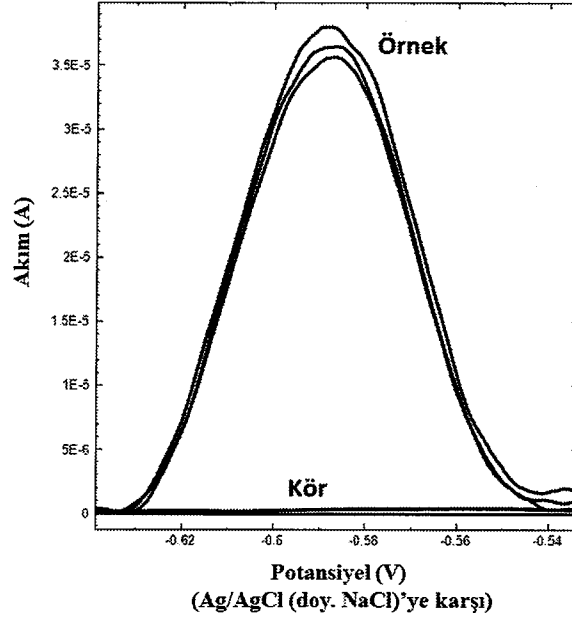
Şekil 3.76: Yer fıstığında bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M H_2SO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH_4^+/NH_3 , 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, Ebiriktirme: -900 mV, tbiriktirme süresi: 40 s).



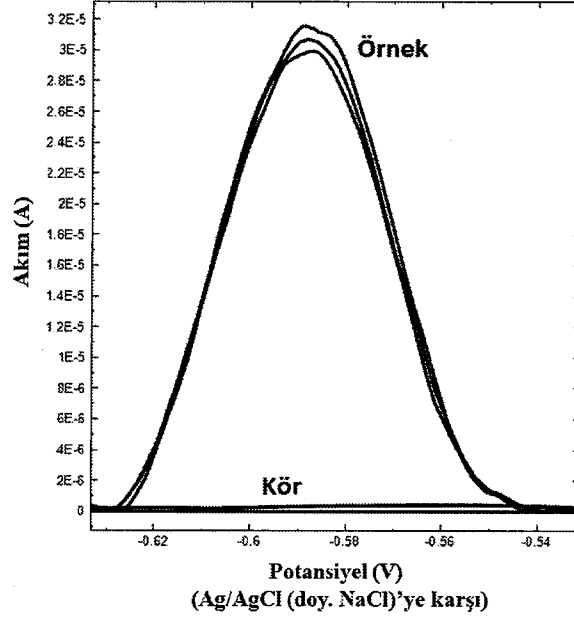
Şekil 3.77: Bademde bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M H_2SO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH_4^+/NH_3 , 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{biriktirme}$: -900 mV, $t_{biriktirme}$ süresi: 40 s).



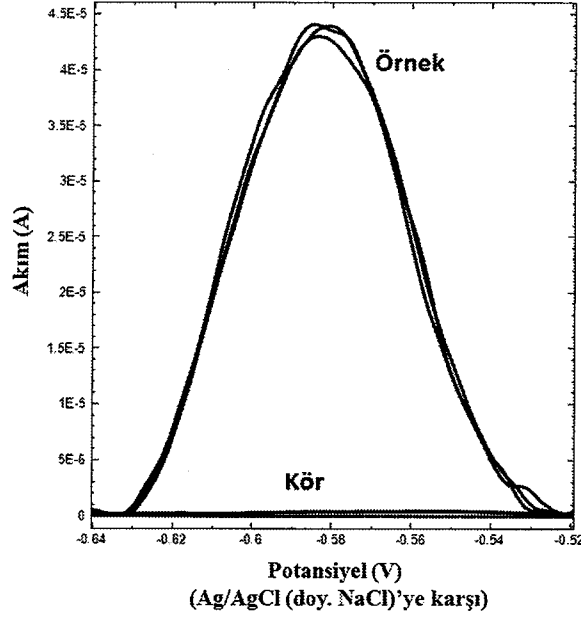
Şekil 3.78: Kuru üzümde bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M H_2SO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH_4^+/NH_3 , 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{biriktirme}$: -900 mV, $t_{biriktirme}$ süresi: 40 s).



Şekil 3.79: Kuru erikte bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M H_2SO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH_4^+/NH_3 , 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{biriktirme}$: -900 mV, $t_{biriktirme}$ süresi: 40 s).



Şekil 3.80: Hürmada bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M H_2SO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH_4^+/NH_3 , 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, 5 mL örnek, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{biriktirme}$: -900 mV, $t_{biriktirme}$ süresi: 40 s).



Şekil 3.81: UME CRM 1202'de bor tayini için CuNP/MWCNT/GCE ile elde edilen voltammogramlar (CuNP kaplama: 5×10^{-5} M H_2SO_4 , 0,15 M H_2SO_4 , 50 mV/s tarama hızı, 4 döngü; B tayini: 0,5 M pH 8,5 NH_4^+/NH_3 , 0,07 mM ARS, 0,1 M KCl, katı NaOH, 5 mL UME CRM 1202, 3,6 mV/s tarama hızı, 70 mV puls genliği, $E_{biriktirme}$: -900 mV, $t_{biriktirme}$ süresi: 40 s).

Tablo 3.33: Kuruyemişlerdeki borun voltammetrik ve spektroskopik tayini.

Örnek	Voltammetri	Voltammetri	ICP-MS
	AuNP/MWCNT/GCE	CuNP/MWCNT/GCE	
	Bulunan bor (mg/kg)	Bulunan bor (mg/kg)	Bulunan bor (mg/kg)
Fındık	17,271 ± 0,749	17,206 ± 1,230	17,333 ± 1,001
Yer fıstığı	25,358 ± 0,553	26,146 ± 0,591	25,964 ± 0,383
Badem	20,707 ± 0,644	20,809 ± 0,708	21,256 ± 0,159
Kuru üzüm	13,631 ± 0,240	14,440 ± 1,086	13,839 ± 1,169
Kuru erik	16,633 ± 0,247	17,311 ± 0,696	16,920 ± 0,261
Hurma	13,445 ± 0,357	13,004 ± 0,387	12,880 ± 0,373

³ paralel ölçümün ortalaması

Tablo 3.34: CuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için t testi sonuçları.

Örnek	t değerleri	
	t _{deneysel}	t _{kritik}
Fındık	0,09	2,78
Yer fıstığı	0,33	2,78
Badem	1,00	2,78
Kuru üzüm	0,40	2,78
Kuru erik	0,78	2,78
Hurma	0,13	2,78

Tablo 3.35: AuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için t testi sonuçları.

Örnek	t değerleri	
	t _{deneysel}	t _{kritik}
Fındık	0,26	2,78
Yer fıstığı	1,11	2,78
Badem	1,93	2,78
Kuru üzüm	0,72	4,30
Kuru erik	1,45	2,78
Hurma	0,84	4,30

Tablo 3.36: CuNP/MWCNT/GCE, AuNP/MWCNT/GCE ve ICP-MS yöntemleri için ANOVA testi sonuçları.

Fındık	Varyans kaynağı	SS	df	MS	P değeri	0,963
	Gruplar arası	37,2	2	18,6	F_{kritik}	5,143
Gruplar içi	2938,9	6	489,8	$F_{deneyysel}$	0,038	
Yer fıstığı	Varyans kaynağı	SS	df	MS	P değeri	0,356
	Gruplar arası	250,6	2	125,3	F_{kritik}	5,143
Gruplar içi	609,7	6	101,6	$F_{deneyysel}$	1,233	
Badem	Varyans kaynağı	SS	df	MS	P değeri	0,778
	Gruplar arası	61,2	2	30,6	F_{kritik}	5,143
Gruplar içi	700,8	6	116,8	$F_{deneyysel}$	0,262	
Kuru üzüm	Varyans kaynağı	SS	df	MS	P değeri	0,735
	Gruplar arası	347,3	2	173,6	F_{kritik}	5,143
Gruplar içi	3217,5	6	536,2	$F_{deneyysel}$	0,324	
Kuru erik	Varyans kaynağı	SS	df	MS	P değeri	0,173
	Gruplar arası	305,9	2	152,9	F_{kritik}	5,143
Gruplar içi	384,2	6	64,0	$F_{deneyysel}$	2,388	
Hurma	Varyans kaynağı	SS	df	MS	P değeri	0,607
	Gruplar arası	126,4	2	63,2	F_{kritik}	5,143
Gruplar içi	699,2	6	116,5	$F_{deneyysel}$	0,542	

Tablo 3.37: UME CRM 1202'de her iki modifiye elektrot ile elde edilen bor tayin sonuçları.

	Sertifika değeri	CuNP/MWCNT/GCE	AuNP/MWCNT/GCE
	B (mg/kg) ($\bar{x} \pm U$)	B (mg/kg) ($\bar{x} \pm s$) ^a	B (mg/kg) ($\bar{x} \pm s$) ^a
	16,80 ± 2,20	16,76 ± 0,11	16,46 ± 0,26
%Gerçeklik (±s)	-	99,8 ± 0,66	98,0 ± 1,54
%Bias	-	0,24	2,02
%BSS	-	0,66	1,58

^a3 paralel ölçümün ortalaması

Tablo 3.38: UME CRM 1202'de her iki modifiye elektrot ile bor tayinine ilişkin t testi sonuçları.

Elektrotlar	t değerleri	
	$t_{deneyysel}$	t_{kritik}
CuNP/MWCNT/GCE	0,03	4,30
AuNP/MWCNT/GCE	0,24	4,30

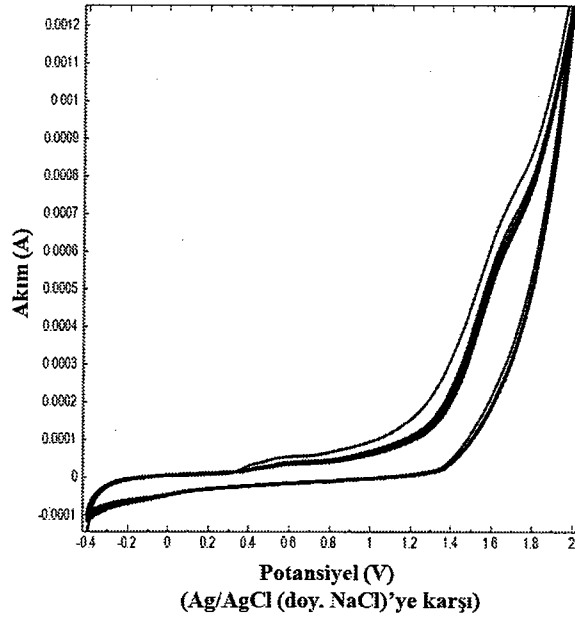
3.2 P-XO/ox-PGE Elektrodu ve Tiron ile Voltammetrik Bor Tayini

P-XO/ox-PGE elektrodu ve tiron ile voltammetrik bor tayinine ilişkin bütün optimizasyon değerlendirmelerinde, tiron'a (kör) ait pik yüksekliği B-tiron kompleksinin yükseltgenmesinden kaynaklanan pik yüksekliğinden çıkarılarak elde edilen ham analit sinyali kullanılmıştır.

3.2.1 P-XO/ox-PGE Elektrodunun Hazırlanması

2.2.2'de belirtildiği gibi hazırlanan ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu döngüsel voltammetri (CV) kullanılarak gerçekleştirildi.

Hazırlanan ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu, 1×10^{-4} mol/L ksilenol oranj (XO) ve 0,1 mol/L pH 10 fosfat içeren çözeltide -0,4 V ile +2,0 V arasında 150 mV/s tarama hızı ile 7 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi. Elde edilen elektrodun notasyonu P-XO/ox-PGE olup, döngüsel voltammogramlar Şekil 3.82'deki gibidir.



Şekil 3.82: ox/PGE üzerine P-XO modifikasyonu.

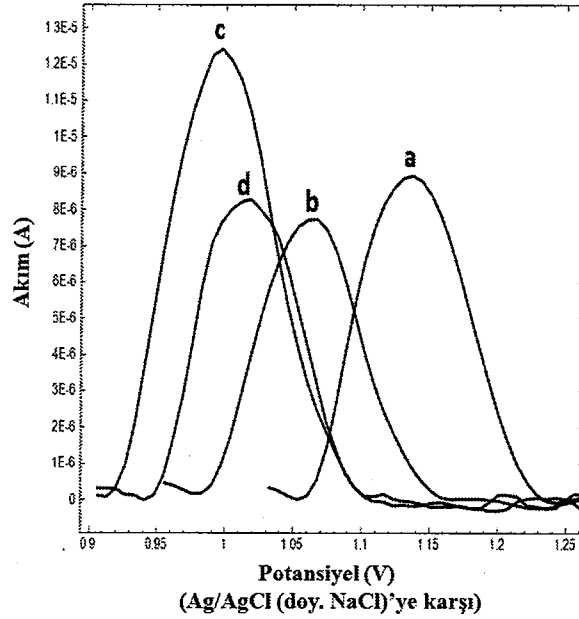
3.2.2 P-XO Modifikasyonu için Yapılan Optimizasyonlar

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu amacıyla XO derişimi, kaplama pH'si, fosfat çözeltisi derişimi, kaplama tarama hızı ve kaplama döngü sayısı parametreleri optimize edildi.

3.2.2.1 Kaplama için XO Derişiminin Etkisi

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu, 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi ve farklı derişimlerde XO içeren çözeltilerde -0,4 V ile +2,0 V arasında 150 mV/s tarama hızı ile 7 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

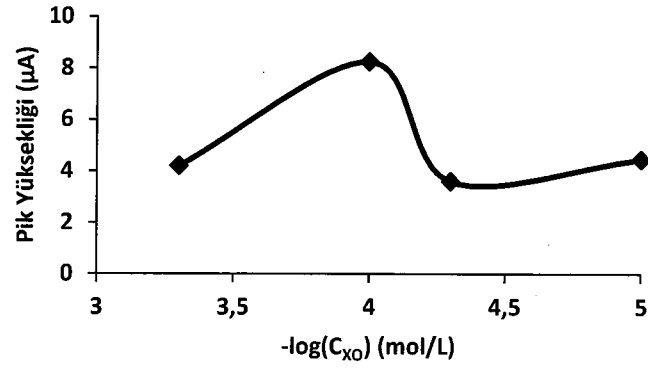
Elde edilen her bir elektrot için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltilerde B-tiron kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.83'de, kaplama için XO derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.39'da ve XO derişimi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.84'de verilmiştir.



Şekil 3.83: Farklı XO derişimlerinde P-XO kaplama sonucu 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 10^{-5} mol/L, b: 5×10^{-5} mol/L, c: 10^{-4} mol/L, d: 5×10^{-4} mol/L) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.39: P-XO kaplama için XO derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

Kaplama için XO derişimi (mol/L)	$-\log(C_{XO})$	Pik yüksekliği (μA)
1×10^{-5}	5,0	4,4551
5×10^{-5}	4,3	3,5963
1×10^{-4}	4,0	8,2397
5×10^{-4}	3,3	4,1980

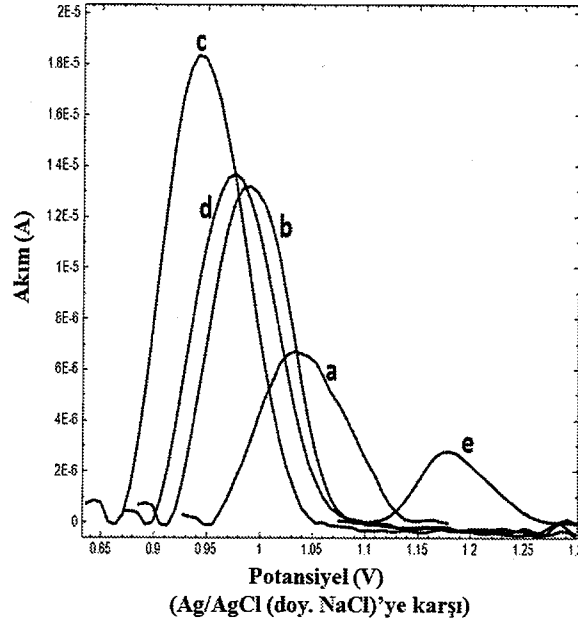


Şekil 3.84: P-XO kaplama için XO derişiminin etkisi.

3.2.2.2 Kaplama için pH Etkisi

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu, 1×10^{-4} mol/L XO ve 0,1 mol/L derişimlerde farklı pH değerlerine sahip fosfat çözeltilerinde -0,4 V ile +2,0 V arasında 150 mV/s tarama hızı ile 7 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

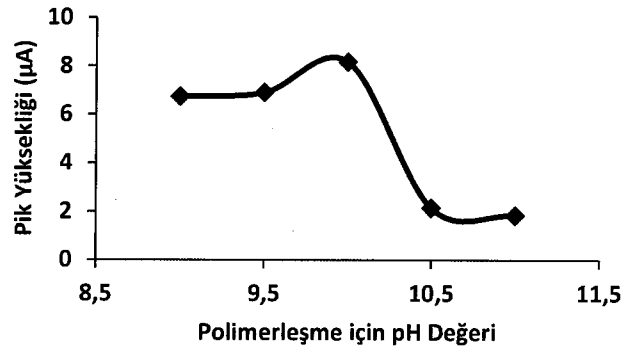
Elde edilen her bir elektrot için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide B-tiron kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.85'de, kaplama için pH-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.40'da ve kaplama için pH-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.86'da verilmiştir.



Şekil 3.85: Farklı pH değerlerinde P-XO kaplama sonucu 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: pH 9, b: pH 9,5, c: pH 10, d: pH 10,5, e: pH 11) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 9-11 fosfat çözeltileri, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.40: P-XO kaplama için pH ile pik yüksekliği değişimi.

Kaplama için pH	Pik yüksekliği (μA)
9	6,7413
9,5	6,9010
10	8,1660
10,5	2,1377
11	1,8339

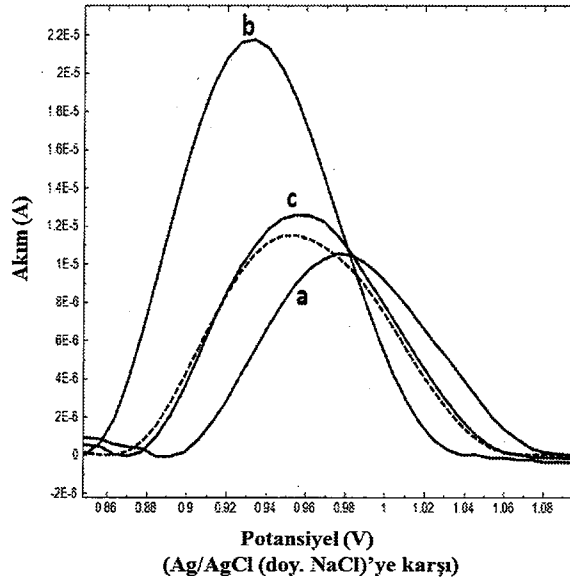


Şekil 3.86: P-XO kaplama için pH etkisi.

3.2.2.3 Kaplama için Fosfat Derişiminin Etkisi

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu, 1×10^{-4} mol/L XO ve farklı derişimlerde pH 10 fosfat çözeltilerinde -0,4 V ile +2,0 V arasında 150 mV/s tarama hızı ile 7 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

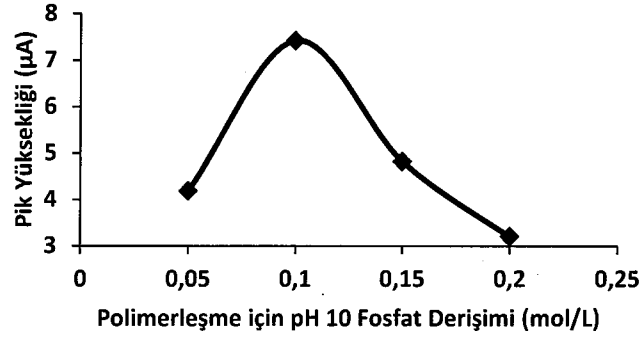
Elde edilen her bir elektrot için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide B-tiron kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.87’de, kaplama için fosfat derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.41’de ve kaplama için fosfat derişimi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.88’de verilmiştir.



Şekil 3.87: Farklı fosfat tamponu derişimlerinde P-XO kaplama sonucu 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0,05 mol/L, b: 0,10 mol/L, c: 0,15 mol/L, ---: 0,20 mol/L) (P-XO kaplama: Farklı derişimlerde pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.41: P-XO kaplama için pH 10 fosfat derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

Kaplama için fosfat tamponu derişimi (mol/L)	Pik yüksekliği (μ A)
0,05	4,1803
0,10	7,4160
0,15	4,8159
0,20	3,2007

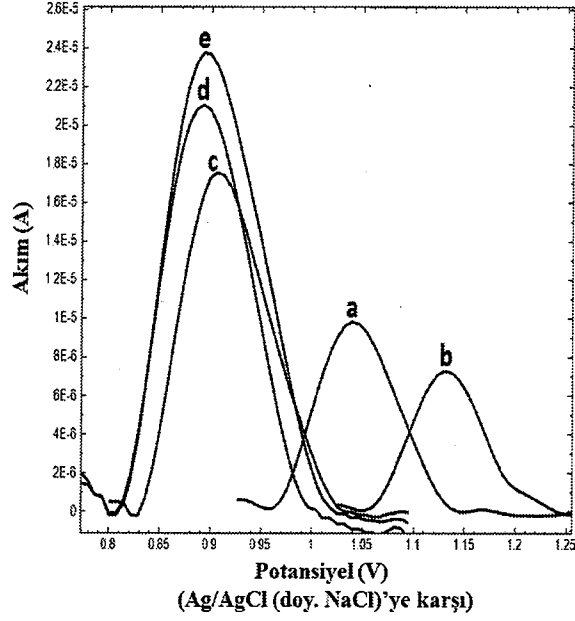


Şekil 3.88: P-XO kaplama için pH 10 fosfat çözeltisi derişiminin etkisi.

3.2.2.4 Kaplama için Tarama Hızının Etkisi

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu, 1×10^{-4} mol/L XO ve 0,1 mol/L pH 10 fosfat içeren çözeltide -0,4 V ile +2,0 V arasında farklı tarama hızlarında 7 tane döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

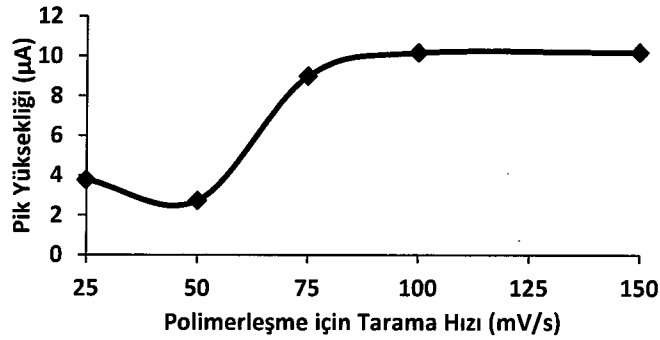
Elde edilen her bir elektrot için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide B-tiron kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.89'da, kaplama için tarama hızı-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.42'de ve kaplama için tarama hızı-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.90'da verilmiştir.



Şekil 3.89: Farklı tarama hızlarında P-XO kaplama sonucu 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 25 mV/s, b: 50 mV/s, c: 75 mV/s, d: 100 mV/s, e: 150 mV/s) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.42: P-XO kaplama için tarama hızı ile pik yüksekliği değişimi.

Kaplama için tarama hızı (mV/s)	Pik yüksekliği (μ A)
25	3,7744
50	2,7278
75	8,9824
100	10,1620
150	10,1840

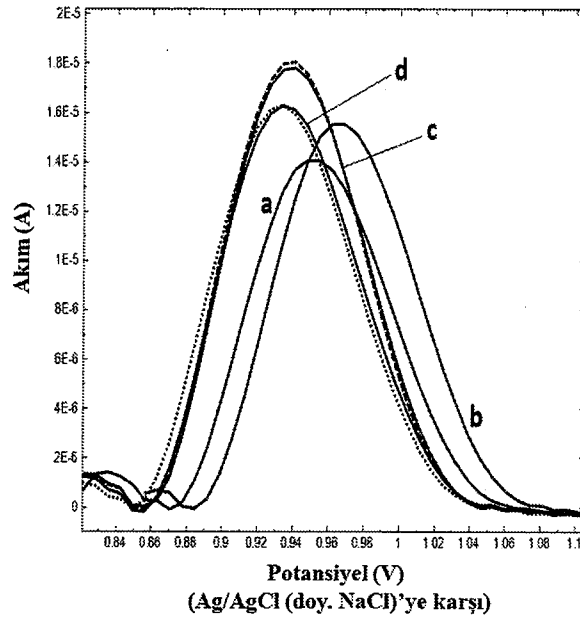


Şekil 3.90: P-XO kaplama için tarama hızının etkisi.

3.2.2.5 Kaplama için Döngü Sayısının Etkisi

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu, 1×10^{-4} mol/L XO ve 0,1 mol/L pH 10 fosfat içeren çözeltide -0,4 V ile +2,0 V arasında 150 mV/s tarama hızı ile farklı döngü sayılarında döngüsel voltammogram alınarak gerçekleştirildi.

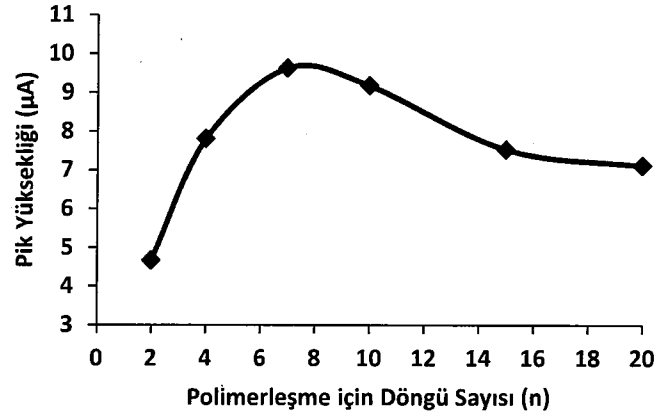
Elde edilen her bir elektrot için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide B-tiron kompleksi yükseltgenme pikini incelemek amacıyla 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.91'de, kaplama için döngü sayısı-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.43'de ve kaplama için döngü sayısı-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.92'de verilmiştir.



Şekil 3.91: Farklı döngü sayılarında P-XO kaplama sonucu 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 2 döngü, b: 4 döngü, ---: 7 döngü, c: 10 döngü, d: 15 döngü, ...: 20 döngü) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.43: P-XO kaplama için döngü sayısı ile pik yüksekliği değişimi.

Kaplama için döngü sayısı (n)	Pik yüksekliği (μA)
2	4,6698
4	7,8086
7	9,6312
10	9,1734
15	7,5276
20	7,1112



Şekil 3.92: P-XO kaplama için döngü sayısının etkisi.

3.2.3 P-XO/ox-PGE Elektrot Kararlılığı ve Sıcaklık Denemeleri

Modifiye elektrodun kararlılığı havada ve destek elektrolitte saklanıp ardından ölçüm yapılarak ve pik yükseklikleri değerlendirilerek incelendi. Destek elektrolitte saklandığında 5 saat sonra alınan ölçümde akım değerinin %21 oranında azaldığı, havada saklandığında ise 24 saat sonra alınan ölçümde akım değerinin %17 oranında azaldığı gözlemlendi.

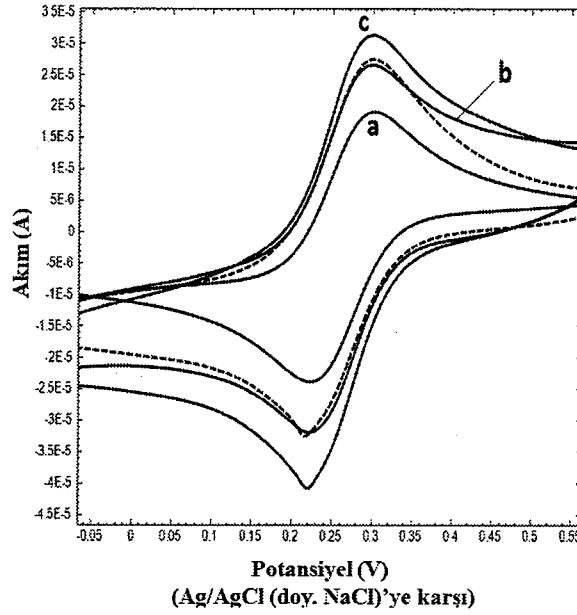
Ayrıca pik yüksekliklerine sıcaklık etkisi 18-30°C aralığında incelendi. Pik yüksekliğinin 18,0-22,5°C aralığında %2,3/°C oranında, 22,5-30,0°C aralığında ise %0,2/°C oranında arttığı gözlemlendi.

3.2.4 P-XO/ox-PGE'nin İncelenmesi ve Karakterizasyonu

Döngüsel Voltammetri (CV) ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) ile PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının incelenmesi ve karakterizasyonları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dispersif X-Işınları Spektroskopisi (EDX) ile ox-PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının karakterizasyonları gerçekleştirildi.

3.2.4.1 CV ile Modifiye Elektrotların İncelenmesi

5 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KCl içeren çözeltide PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının her biri için 50 mV/s tarama hızı ile döngüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.93'deki gibidir.



Şekil 3.93: PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının 5 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KCl içeren çözeltideki döngüsel voltammogramları (a: PGE, b: ox-PGE, ---: P-XO/PGE, c: P-XO/ox-PGE) ($E_{başlangıç}$: -0,2 V, E_{son} : +0,6 V, 50 mV/s tarama hızı).

Etkin elektrot yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla 1 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,5 M KCl içeren çözeltide ox-PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının 0,01-0,10 V/s tarama hızlarında döngüsel voltammogramları alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.94 ve Şekil 3.95'de, tarama hızı-pik yüksekliği

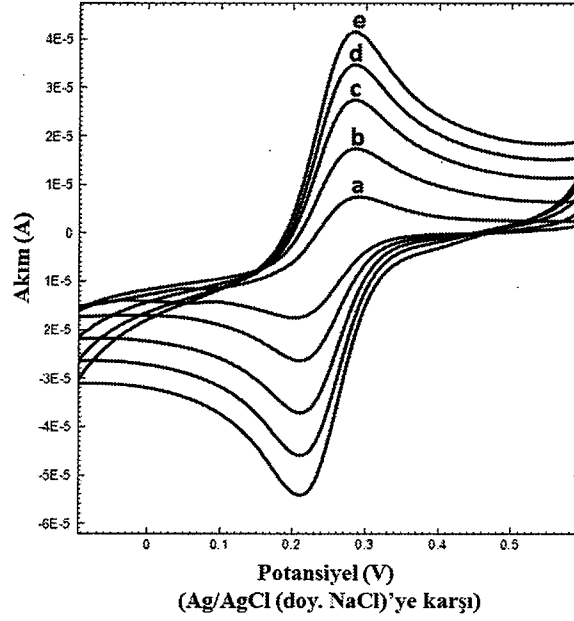
değerleri Tablo 3.44'deki gibidir. Elektrot yüzey alanları Randles-Sevcik eşitliği (3.1) yardımıyla hesaplandı.

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C A v^{1/2} \quad (3.1)$$

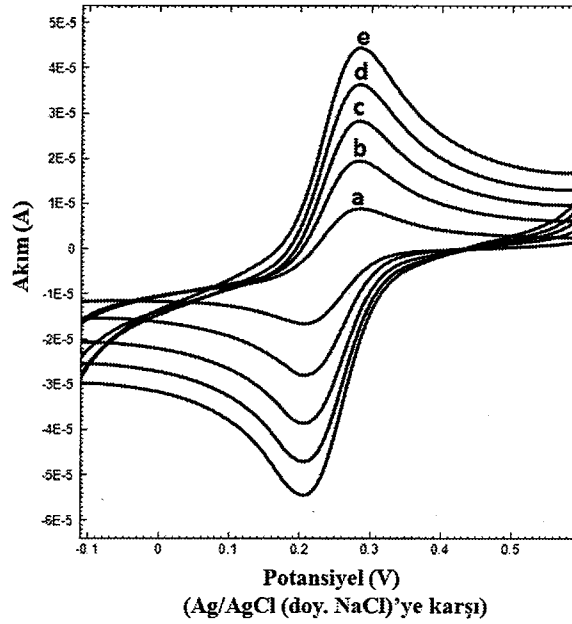
3.1 denkleminde i_p pik yüksekliğini (A), n elektrot tepkimesindeki elektron sayısını (1), D difüzyon katsayısını ($7,60 \times 10^{-6}$ cm²/s), C derişimi (1×10^{-6} mol/cm³), A etkin elektrot yüzey alanını (cm²) ve v tarama hızını (V/s) göstermektedir. Bu değerler ox-PGE ve P-XO/ox-PGE için 3.1 denkleminde her bir tarama hızı için yerine konulduğunda ortalama hesaplanan etkin elektrot yüzey alanları sırasıyla $0,169 \pm 0,007$ cm² ve $0,184 \pm 0,004$ cm² olarak bulundu.

Ksilenol oranj için yüzey aşırısının belirlenmesi amacıyla 1 mM [K₃Fe(CN)₆] / [K₄Fe(CN)₆] ve 0,5 M KCl içeren çözeltide 0,01-0,10 V/s tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alındı (Şekil 3.95). Yüzey aşırısı 3.2 denklemi yardımıyla hesaplandı. Bu denkleminde i_p pik yüksekliğini (A), n elektrot tepkimesindeki elektron sayısını (2), F Faraday sabitini (96485 Coulomb/mol), R gaz sabitini (8,314 J/mol.K), T sıcaklığı (298,15 K), v tarama hızını (0,01-0,10 V/s), A etkin elektrot yüzey alanını (0,184 cm²) ve Γ yüzey aşırısını (mol/cm²) göstermektedir. Bu değerler 3.2 denkleminde her bir tarama hızı için yerine konulduğunda poli-ksilenol oranj için hesaplanan ortalama yüzey aşırısı $3,506 \times 10^{-9}$ mol/cm² olarak bulundu.

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} v A \Gamma \quad (3.2)$$



Şekil 3.94: Ox-PGE'de 1 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,5 M KCl içeren çözeltide farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltammogramlar ($E_{başlangıç}$: -0,2 V, E_{son} : +0,6 V, a: 10 mV/s, b: 25 mV/s, c: 50 mV/s, d: 75 mV/s, e: 100 mV/s).



Şekil 3.95: P-XO/ox-PGE'de 1 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$ ve 0,5 M KCl içeren çözeltide farklı tarama hızlarında elde edilen döngüsel voltammogramlar ($E_{başlangıç}$: -0,2 V, E_{son} : +0,6 V, a: 10 mV/s, b: 25 mV/s, c: 50 mV/s, d: 75 mV/s, e: 100 mV/s).

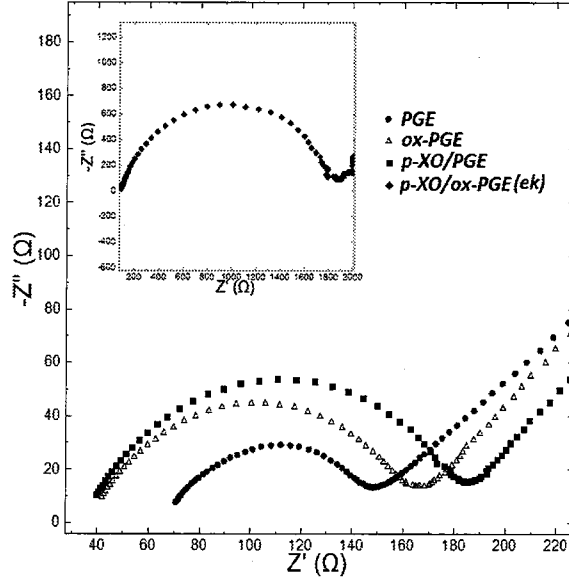
Tablo 3.44: Ox-PGE ve P-XO/ox-PGE’de farklı tarama hızlarında elde edilen pik yüksekliği değerleri.

	Ox-PGE	P-XO/ox-PGE
Tarama hızı (mV/s)	Pik yüksekliği (μA)	Pik yüksekliği (μA)
10	11,71	13,30
25	19,76	22,23
50	28,37	30,38
75	35,25	37,37
100	40,84	43,11

3.2.4.2 EIS ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

5 mM $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]/[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve 0,1 M KCl içeren çözeltide PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının her biri için 50 mV/s tarama hızı ile döngüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlarda her bir elektrot için $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çiftine ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri toplanarak ikiye bölündü ve çıkan değer EIS ölçümü amacıyla yazılımda “Set Potential” kısmına girildi. Son olarak frekans aralığı da (50000-0,5 Hz) girilerek EIS spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.96’daki gibidir.

Eşdeğer devre olarak $R_s(R_{ct}C_{dl})$ devresi kullanıldı. Bu devre yardımıyla R_s (çözelti direnci), R_{ct} (elektron transfer direnci) ve C_{dl} (elektrostatik çift tabaka kapasitans değeri) değerleri belirlendi. Her bir elektrot için elde edilen EIS verileri Tablo 3.45’deki gibidir.



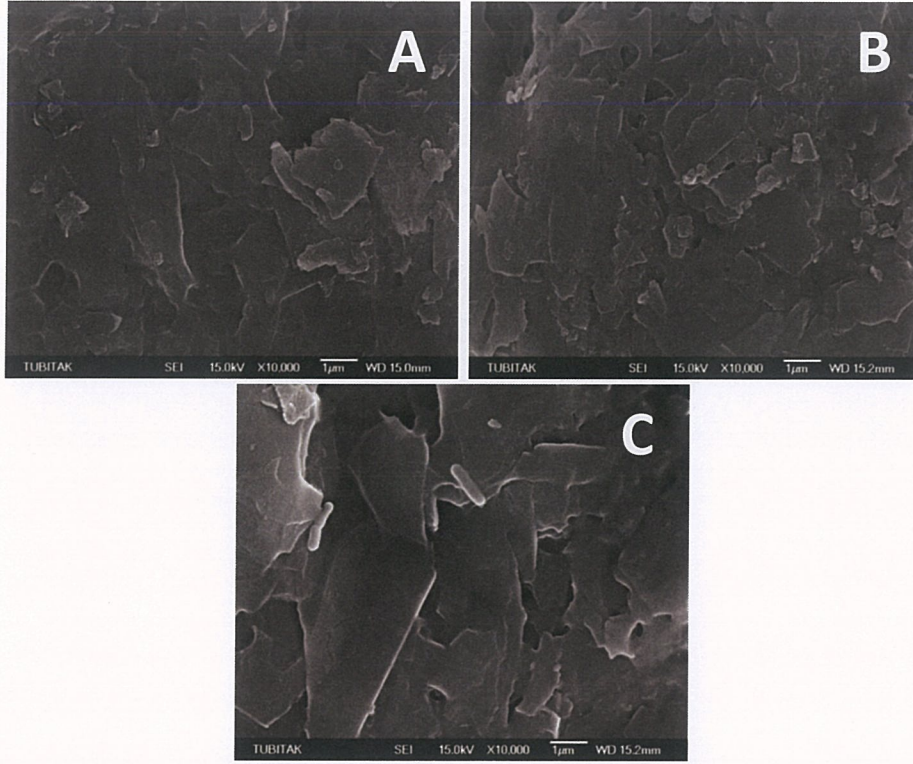
Şekil 3.96: PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE için elde edilen EIS spektrumları (5 mM $[K_3Fe(CN)_6]/[K_4Fe(CN)_6]$, 0,1 M KCl, frekans aralığı: 50000-0,5 Hz).

Tablo 3.45: PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE için elde edilen R_{ct} ve C_{dl} değerleri.

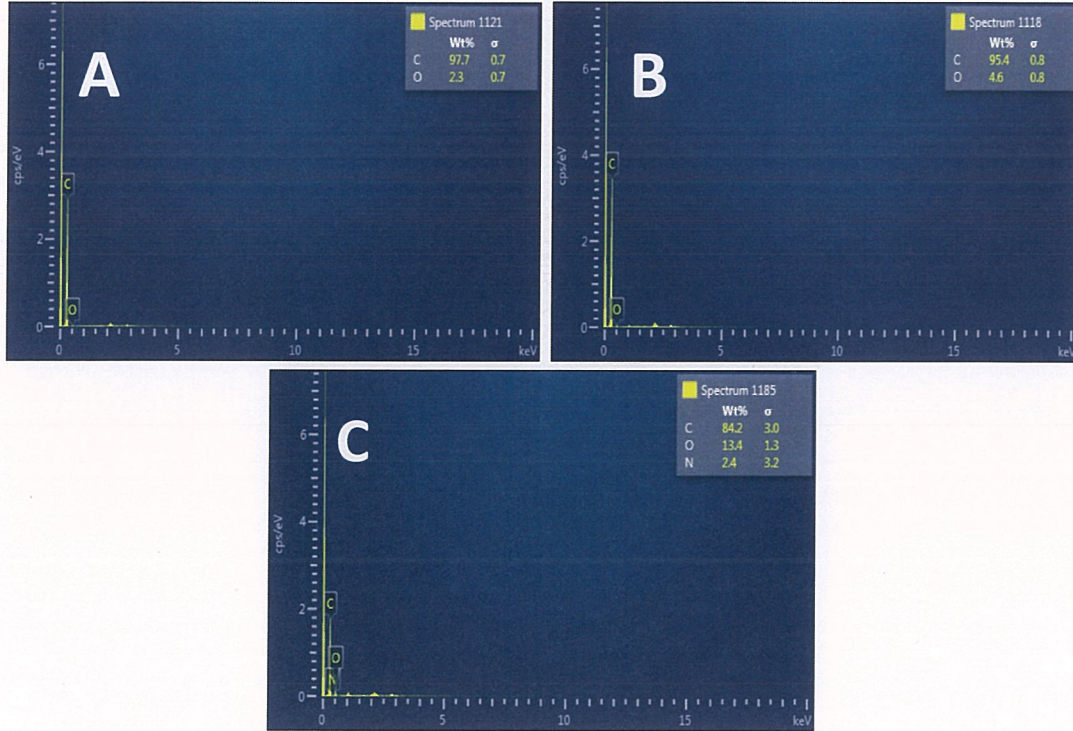
Elektrotlar	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (nF)
PGE	85,4	1230
ox-PGE	123	725
P-XO/PGE	145	691
P-XO/ox-PGE	1610	433

3.2.4.3 SEM-EDX ile Modifiye Elektrotların Karakterizasyonu

ox-PGE ve bu elektrot üzerine P-XO modifikasyonunu kanıtlamak amacıyla ox-PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının SEM görüntüleri ve EDX spektrumları alındı. Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 3.97’de, EDX spektrumları ise Şekil 3.98’deki gibidir.



Şekil 3.97: PGE (A), ox-PGE (B) ve P-XO/ox-PGE (C) elektrotları için elde edilen SEM görüntüleri.

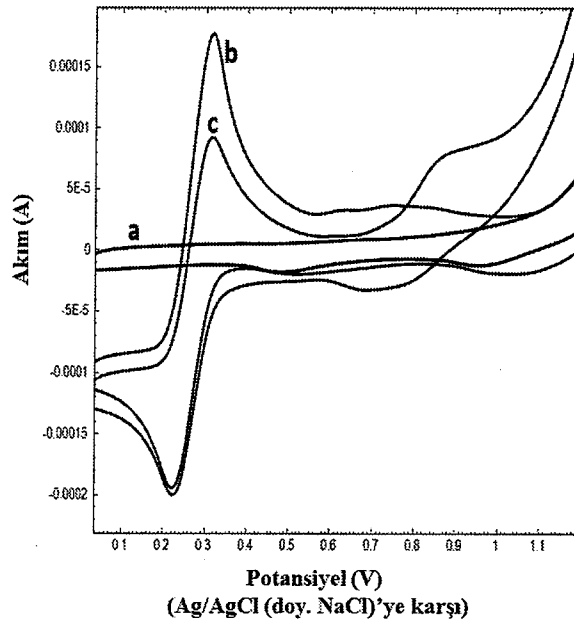


Şekil 3.98: PGE (A), ox-PGE (B) ve P-XO/ox-PGE (C) elektrotları için elde edilen EDX spektrumları.

3.2.5 Bor-Tiron Kompleksinin Voltammetrik Davranışları ve Karakteristikleri

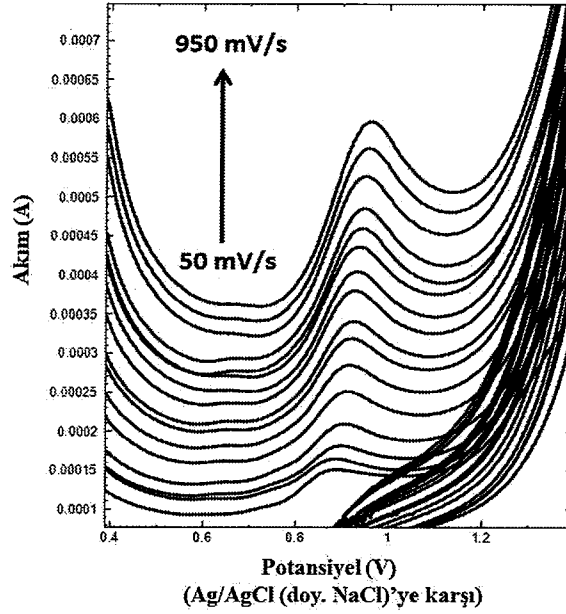
Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak amacıyla P-XO/ox-PGE'de tek başına 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu ve 0,3 mol/L KCl destek elektroliti, tek başına 10 mg/L bor, tek başına 0,004 mol/L tiron ve 0,004 mol/L tiron + 10 mg/L bor içeren çözeltilerin 0 V ile +1,4 V arasında 50 mV/s tarama hızı ile önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramları alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.99'daki gibidir.

Ayrıca P-XO/ox-PGE ile 0,055 pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 10 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,4 V arasında önce anodik olmak üzere farklı tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alındı. +0,91 V'da çıkan B-tiron kompleksinin yükseltgenme pikine ait pik yüksekliklerinin ve tarama hızlarının logaritmik değerleri dikkate alınarak $\log(I)-\log(v)$ grafiği çizildi. Laviron eşitliğine dayanan bu grafiğin eğim değerinden de elektrot tepkimesi türü belirlendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.100'de, $\log(I)-\log(v)$ değerleri Tablo 3.46'da ve $\log(I)-\log(v)$ grafiği Şekil 3.101'deki gibidir.



Şekil 3.99: Destek elektrolit, bor, tiron ve tiron+bor için P-XO/ox-PGE'de elde edilen döngüsel voltammogramlar (a: destek elektrolit veya destek elektrolit + 20 mg/L bor, b: tiron, c: tiron + 20 mg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; CV ölçümü: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 10 mg/L bor, 50 mV/s tarama hızı).

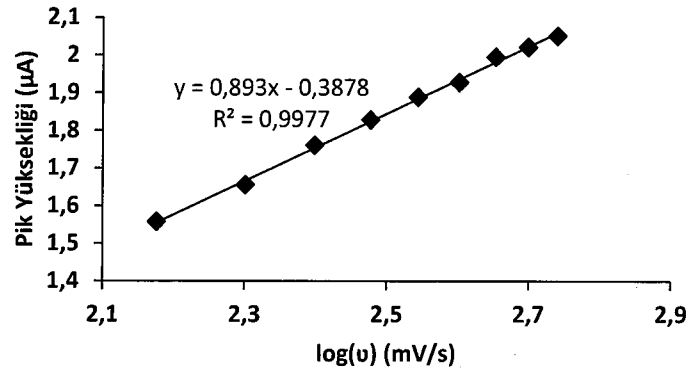
Bor-tiron kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi amacıyla pH 8 fosfat tamponu içerisinde 20 mg/mL borik asit ve 15 mg/mL tiron + 20 mg/mL borik asit çözeltilerinin ^{11}B -NMR spektrumları alındı. Tek başına borik asit için elde edilen spektrum referans alınarak 15 mg/mL tiron + 20 mg/mL borik asit çözeltilisine ait ^{11}B -NMR spektrumu Şekil 3.102'deki gibidir.



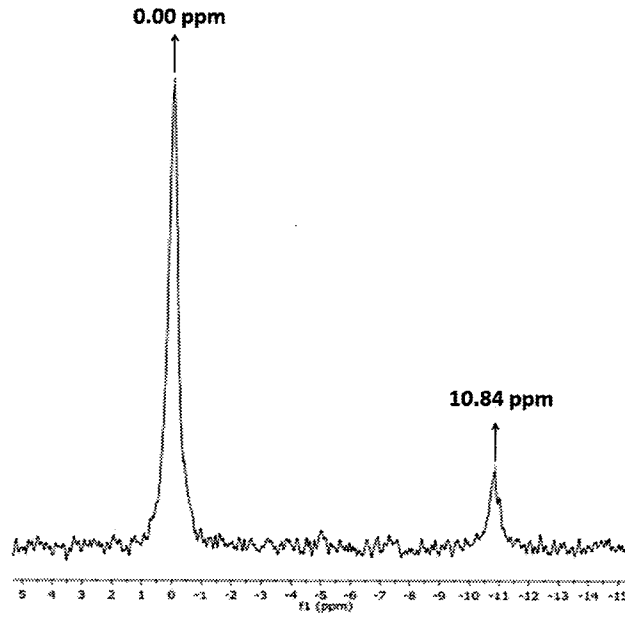
Şekil 3.100: B-tiron kompleksinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; CV ölçümü: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 10 mg/L bor).

Tablo 3.46: Tarama hızı ile pik akımlarının değişimi.

log(I) (μA)	log(v) (mV/s)
1,020	0,699
1,346	1,000
1,705	1,398
1,974	1,699
2,082	1,875
2,299	2,000
2,418	2,176
2,572	2,301
2,653	2,398
2,737	2,477
2,799	2,544
2,831	2,602



Şekil 3.101: B-tiron piki için pik akımı-tarama hızı ilişkisi.



Şekil 3.102: Borik asit ve tiron'un ¹¹B-NMR spektrumu (15 mg/mL tiron, 20 mg/mL borik asit).

3.2.6 Bor-Tiron Kompleksi için Termodinamik ve Elektrokimyasal Hesaplamalar

Gibbs serbest enerjisi (ΔG), yüzey aşırısı (Γ), difüzyon katsayısı (D), elektron transfer katsayısı (α) ve heterojen elektron transfer hız sabiti (k^0) gibi termodinamik ve elektrokimyasal parametreler hesaplandı.

Gibbs serbest enerjisi (ΔG) denklem 3.3 yardımıyla hesaplandı. Bor-tiron kompleksi için oluşum sabiti $10^{-3.43}$, dür (Shao vd., 2001). R gaz sabiti (8,314

J/mol.K) ve T sıcaklığı (298,15 K) denklemde yerine konulduğunda ΔG değeri -0,921 J/mol olarak hesaplandı.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3.3)$$

Bor-tiron kompleksi için difüzyon katsayısı (D) 3.1 denklemi yardımıyla hesaplandı. Bu amaçla 0,15-0,55 V/s tarama hızlarında 0,055 pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 10 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,4 V arasında önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.103'de, tarama hızı ve pik yüksekliği değerleri Tablo 3.47'deki gibidir. Bu denemede elektrot tepkimesindeki elektron sayısı 2, derişim 0,004 mol/cm³ ve etkin elektrot yüzey alanı 0,184 cm², 3.1 denkleminde her bir tarama hızı için yerine konulduğunda ortalama difüzyon katsayısı (D) 4,750x10⁻⁴ cm²/s olarak bulundu.

Bor-tiron kompleksi için yüzey aşırısı (Γ) 3.2 denklemi yardımıyla hesaplandı. Bu amaçla 0,15-0,55 V/s tarama hızlarında 0,055 pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 10 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,4 V arasında önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramlar alındı. Bor-tiron kompleksi için yüzey aşırısını (Γ) hesaplamak amacıyla da aynı voltammogramlar (Şekil 3.103) ve aynı veriler (Tablo 3.47) kullanıldı. Bu denemede elektrot tepkimesindeki elektron sayısı 2, Faraday sabiti 96485 Coulomb/mol, gaz sabiti 8,314 J/mol.K, sıcaklık 298,15 K ve etkin elektrot yüzey alanı 0,184 cm², 4.2 denkleminde denkleminde her bir tarama hızı için yerine konulduğunda ortalama yüzey aşırısı (Γ) 1,350x10⁻⁹ mol/cm² olarak bulundu.

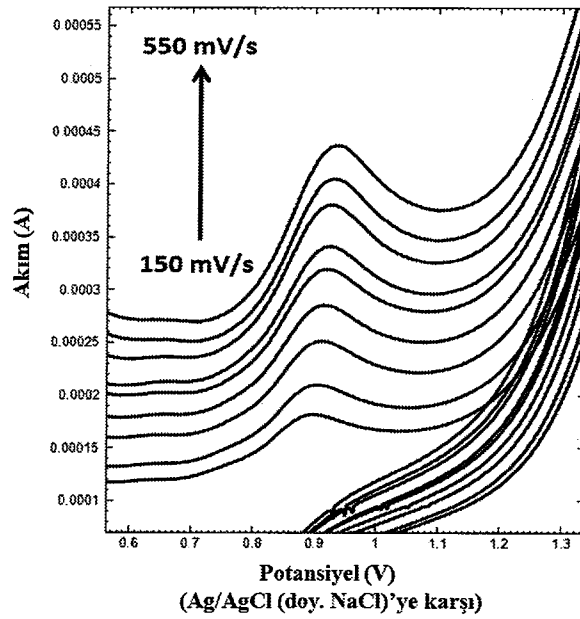
Elektron transfer katsayısı (α) denklem 3.4 yardımıyla hesaplandı. Denklemde E_p pik potansiyelini, $E_{p/2}$ ise yarı pik potansiyelini göstermektedir. Buna göre elde edilen voltammogramlardan (Şekil 3.100) E_p yerine 915,53 mV, $E_{p/2}$ yerine 847,17 mV konulduğunda elektron transfer katsayısı (α) 0,698 olarak bulundu.

$$\alpha = \frac{47.7}{E_p - E_{p/2}} mV \quad (3.4)$$

Heterojen elektron transfer hız sabiti (k^0) Gileadi yöntemine göre (Denklem 3.5) hesaplandı. Bu amaçla 0,025-0,950 V/s tarama hızlarında 0,055 pH 8 fosfat

tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 10 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,4 V arasında önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.104'de, tarama hızı ve pik potansiyeli değerleri Tablo 3.48'de ve pik potansiyeli-log(v) grafiği Şekil 3.105'deki gibidir. Denklemde α elektron transfer katsayısını (0,698), n elektrot tepkimesindeki elektron sayısını (2), F Faraday sabitini (96485 Coulomb/mol), v_c kritik tarama hızını (0,065 V/s: $E_p - \log v$ grafiğinde iki farklı doğrunun kesişim noktasından hesaplanır), D difüzyon katsayısını ($4,750 \times 10^{-4}$ cm²/s), R gaz sabitini (8,314 J/mol.K) ve T sıcaklığı (298,15 K) ifade etmektedir. İlgili değerler yerine konulduğunda heterojen elektron transfer hız sabiti (k^0) 0,042 olarak bulundu.

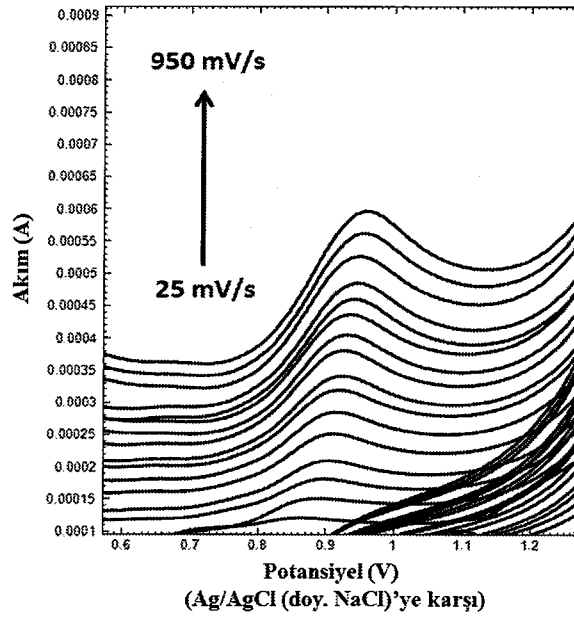
$$\log k^0 = -0.48\alpha + 0.52 + 0.5 \log \left[\frac{nF\alpha v_c D}{2.303RT} \right] \quad (3.5)$$



Şekil 3.103: B-tiron kompleksinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; CV ölçümü: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 10 mg/L bor).

Tablo 3.47: Bor-tiron kompleksi için farklı tarama hızlarında elde edilen pik yükseklikleri.

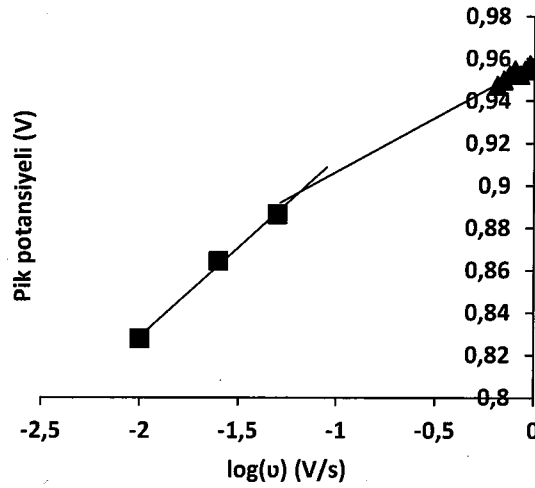
Tarama hızı (mV/s)	\sqrt{v} Tarama hızı ($\sqrt{\text{mV/s}}$)	Akım (μA)
150	12,25	36,07
200	14,14	45,23
250	15,81	57,67
300	17,32	67,33
350	18,71	77,24
400	20,00	84,60
450	21,21	98,81
500	22,36	104,96
550	23,45	112,48



Şekil 3.104: B-tiron kompleksinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; CV ölçümü: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 10 mg/L bor).

Tablo 3.48: Bor-tiron kompleksi için farklı tarama hızlarında elde edilen pik yükseklikleri.

Tarama hızı (mV/s)	log(v) (mV/s)	Pik potansiyeli (mV)
25	1,40	864,26
50	1,70	886,23
150	2,18	886,23
200	2,30	893,55
250	2,40	898,44
300	2,48	903,32
350	2,54	908,20
400	2,60	915,53
450	2,65	917,97
500	2,70	920,41
550	2,74	922,85
650	2,81	947,27
700	2,84	949,71
750	2,87	952,15
800	2,90	954,59
850	2,93	952,15
900	2,95	954,59
950	2,98	957,03

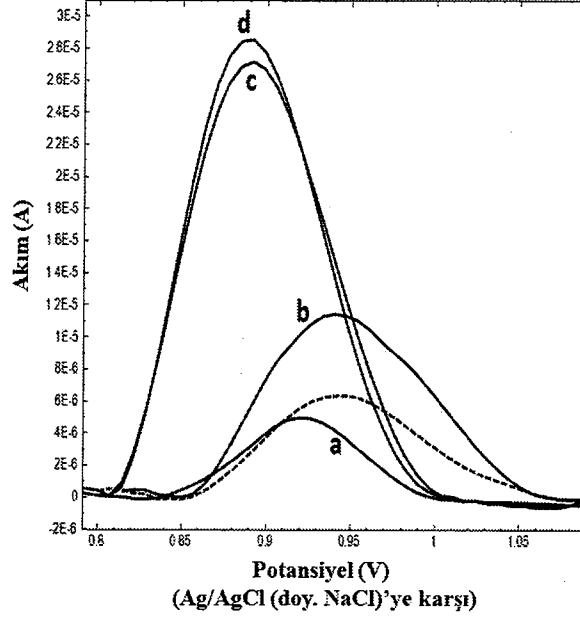


Şekil 3.105: Pik potansiyeli-log(v) grafiği.

3.2.7 pH Etkisi

B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine pH etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı pH'lerde 0,055 mol/L tampon, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı:

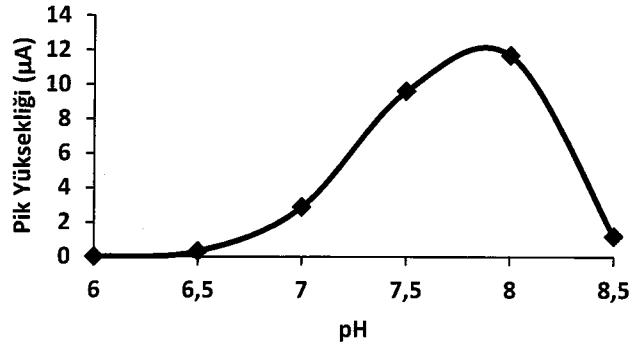
20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.106'da, pH-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.49'da ve pH-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.107'de verilmiştir.



Şekil 3.106: Farklı pH'lerde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: pH 6,5, b: pH 7, c: pH 7,5, d: pH 8, ---: pH 8,5) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L tampon, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.49: pH ile pik yüksekliği değişimi.

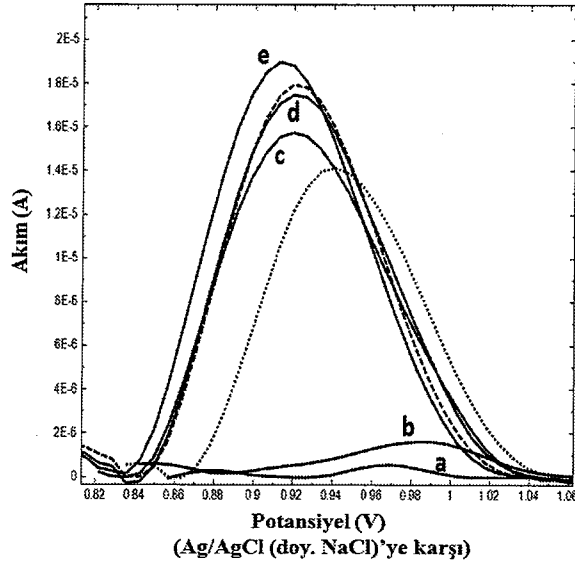
pH	Pik yüksekliği (μ A)
6	0
6,5	0,3209
7	2,8830
7,5	9,6090
8	11,7070
8,5	1,2016



Şekil 3.107: Bor tayini için pH etkisi.

3.2.8 Tampon Derişiminin Etkisi

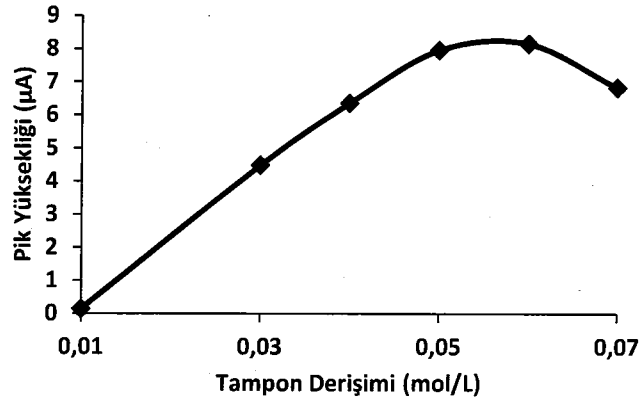
B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine tampon derişiminin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı derişimlerde pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.108'de, tampon derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.50'de ve tampon derişimi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.109'da verilmiştir.



Şekil 3.108: Farklı tampon derişimlerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0,01 mol/L, b: 0,02 mol/L, c: 0,03 mol/L, d: 0,04 mol/L, e: 0,05 mol/L, ---: 0,06 mol/L,: 0,07 mol/L) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.50: Tampon derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

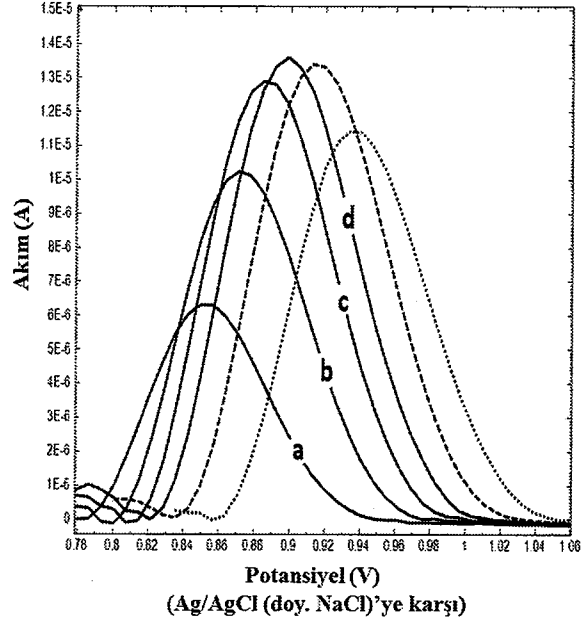
Tampon derişimi (mol/L)	Pik yüksekliği (μ A)
0,01	0,1424
0,03	4,4760
0,04	6,3570
0,05	7,9600
0,06	8,1542
0,07	6,8289



Şekil 3.109: Bor tayini için tampon derişiminin etkisi.

3.2.9 Tiron Derişiminin Etkisi

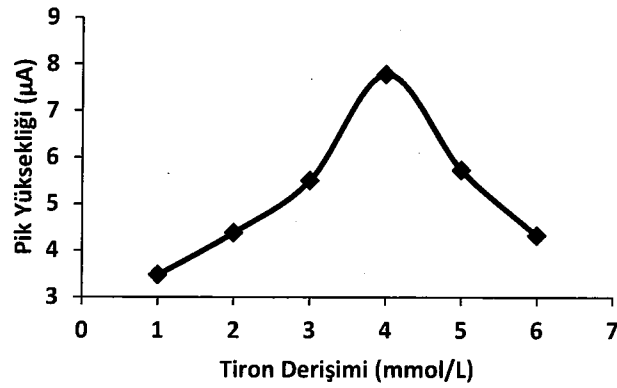
B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine tiron derişiminin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı derişimlerde tiron, 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.110'da, tiron derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.51'de ve tiron derişimi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.111'de verilmiştir.



Şekil 3.110: Farklı tiron derişimlerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 1 mmol/L, b: 2 mmol/L, c: 3 mmol/L, d: 4 mmol/L, ---: 5 mmol/L, ...: 6 mmol/L) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.51: Tiron derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

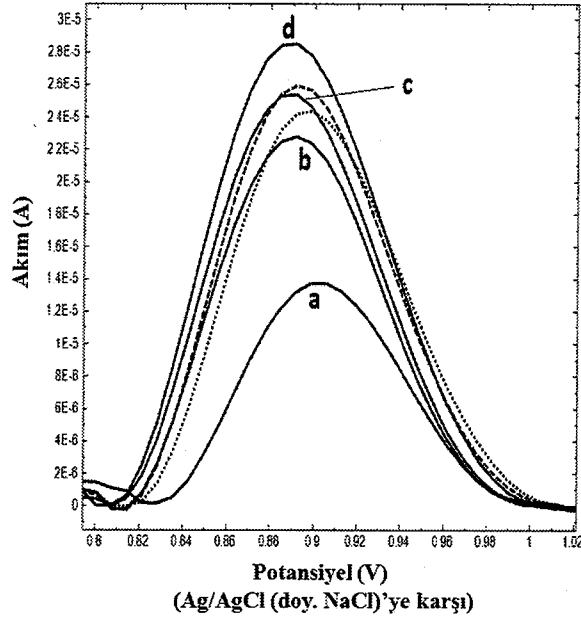
Tiron derişimi (mmol/L)	Pik yüksekliği (μ A)
1	3,4715
2	4,3799
3	5,4966
4	7,7791
5	5,7239
6	4,3227



Şekil 3.111: Bor tayini için tiron derişiminin etkisi.

3.2.10 KCl Derişiminin Etkisi

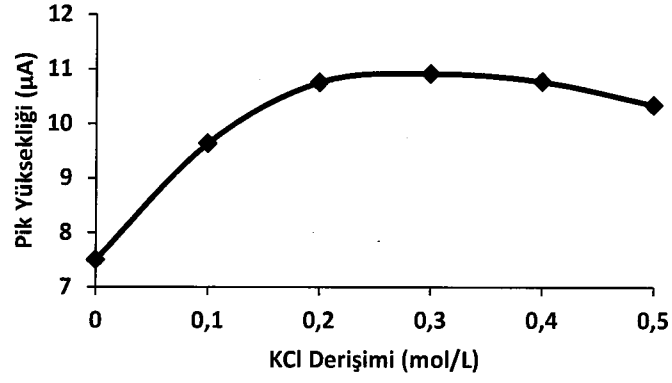
B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine KCl derişiminin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı derişimlerde KCl, 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.112’de, KCl derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.52’de ve KCl derişimi-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.113’de verilmiştir.



Şekil 3.112: Farklı KCl derişimlerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0 mol/L, b: 0,1 mol/L, c: 0,2 mol/L, d: 0,3 mol/L, ---: 0,4 mol/L, ...: 0,5 mol/L) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 2 mg/L bor, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.52: KCl derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

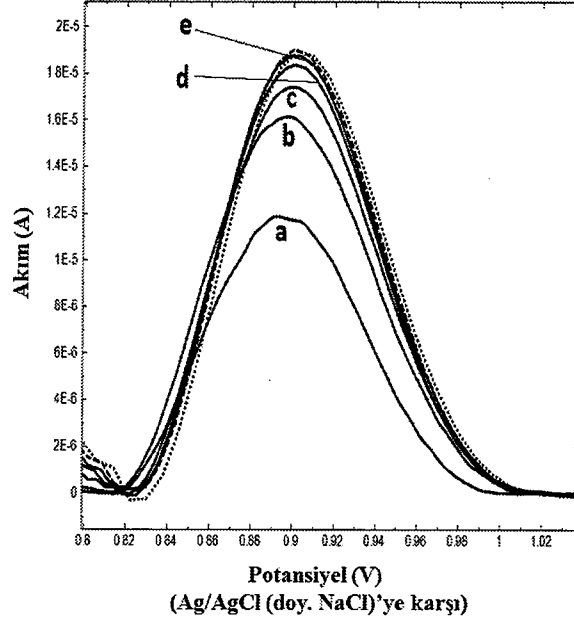
KCl derişimi (mol/L)	Pik yüksekliği (μ A)
0	7,499
0,1	9,636
0,2	10,756
0,3	10,916
0,4	10,772
0,5	10,342



Şekil 3.113: Bor tayini için KCl derişiminin etkisi.

3.2.11 Adım Genliğinin Etkisi

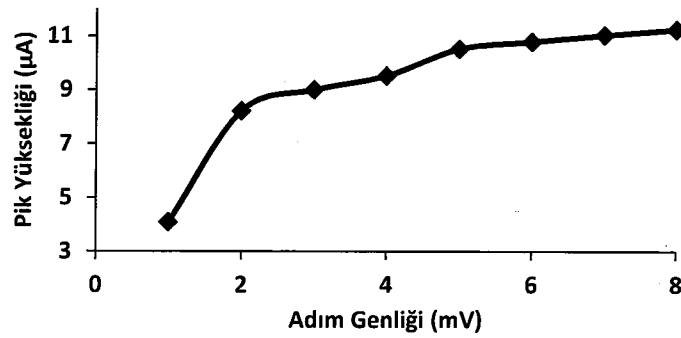
B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine adım genliğinin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı adım genliklerinde 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.114'de, adım genliği-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.53'de ve adım genliği-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.115'de verilmiştir.



Şekil 3.114: Farklı adım genliklerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 1 mV, b: 2 mV, c: 4 mV, d: 5 mV, e: 6 mV, ---: 7 mV,: 8 mV) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.53: Adım genliği ile pik yüksekliği değişimi.

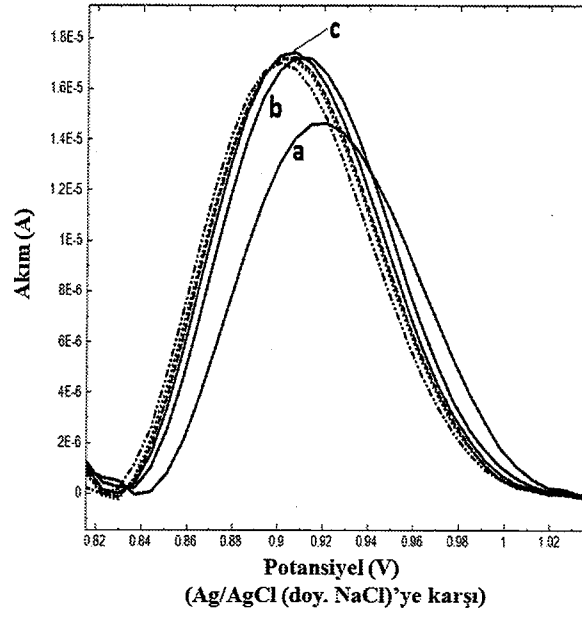
Adım genliği (mV)	Pik yüksekliği (μ A)
1	4,077
2	8,217
3	8,997
4	9,515
5	10,513
6	10,777
7	11,023
8	11,233



Şekil 3.115: Bor tayini için adım genliğinin etkisi.

3.2.12 Puls Periyodunun Etkisi

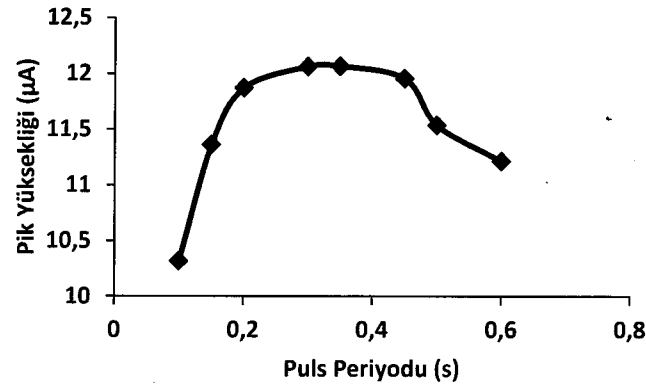
B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls periyodunun etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı puls genliklerinde 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.116'da, puls periyodu-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.54'de ve puls periyodu-pik yüksekliği grafiği Şekil 117'de verilmiştir.



Şekil 3.116: Farklı puls periyotlarında 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0,1 s, b: 0,2 s, c: 0,3 s, ---: 0,4 s, ...: 0,5 s, ...: 0,6 s) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.54: Puls periyodu ile pik yüksekliği değişimi.

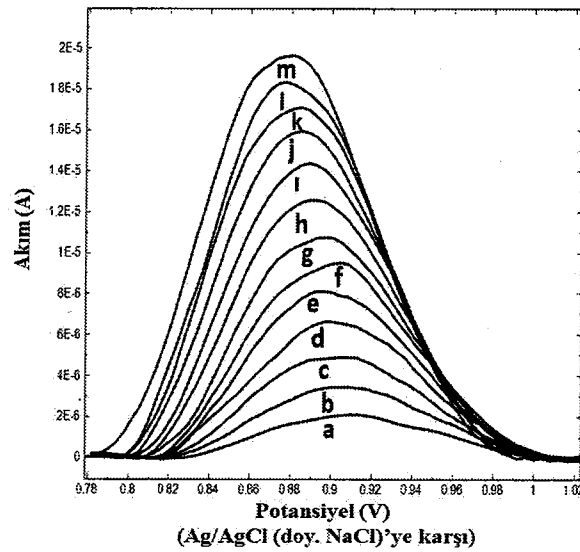
Puls periyodu (s)	Pik yüksekliği (μ A)
0,10	10,3179
0,15	11,3602
0,20	11,8688
0,30	12,0623
0,35	12,0648
0,45	11,9540
0,50	11,5363
0,60	11,2147



Şekil 3.117: Bor tayini için puls periyodunun etkisi.

3.2.13 Puls Genliğinin Etkisi

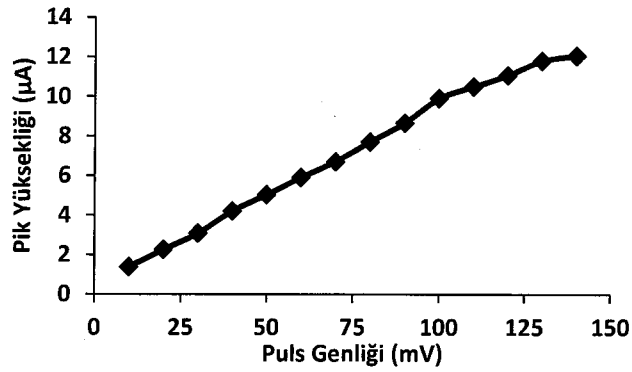
B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls genliğinin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı puls genliklerinde 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren çözeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.118'de, puls genliği-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.55'de ve puls genliği-pik yüksekliği grafiği Şekil 3.119'da verilmiştir.



Şekil 3.118: Farklı puls genliklerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 20 mV, b: 30 mV, c: 40 mV, d: 50 mV, e: 60 mV, f: 70 mV, g: 80 mV, h: 90 mV, i: 100 mV, j: 110 mV, k: 120 mV, l: 130 mV, m: 140 mV) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 20 mV/s tarama hızı).

Tablo 3.55: Puls genliği ile pik yüksekliği değişimi.

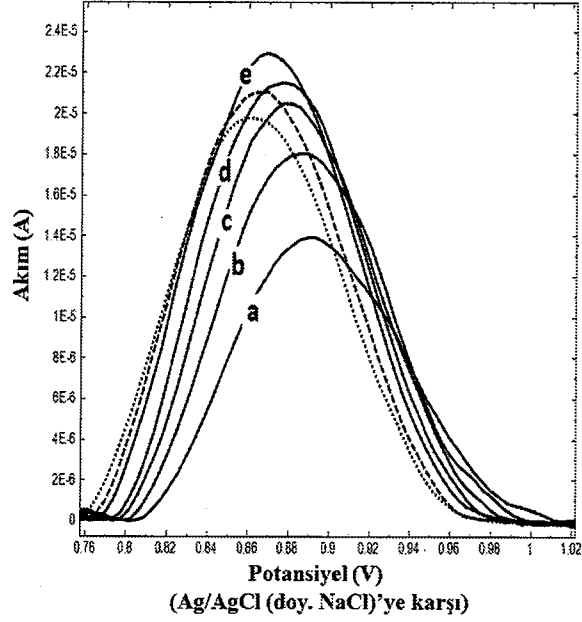
Puls genliği (mV)	Pik yüksekliği (μ A)
10	1,3810
20	2,2524
30	3,0694
40	4,1967
50	5,0185
60	5,9039
70	6,6981
80	7,7074
90	8,6587
100	9,9042
110	10,4914
120	11,0718
130	11,8003
140	12,0594



şekil 3.119: Bor tayini için puls genliğinin etkisi.

3.2.14 Puls Süresinin Etkisi

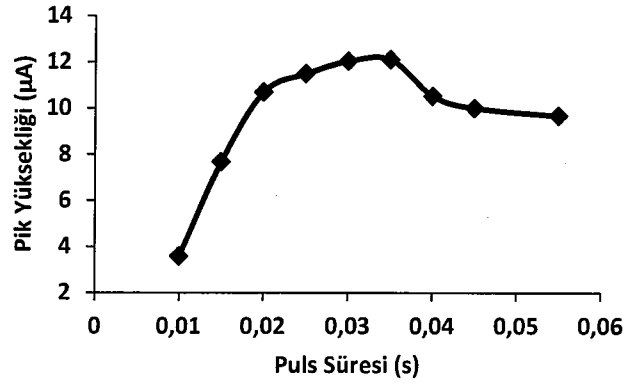
B-tiron kompleksinin yükseltgenme pik şekli ve şiddetine puls süresinin etkisi, P-XO/ox-PGE kullanılarak, farklı puls sürelerinde 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron ve 2 mg/L bor içeren zeltide 0 V ile +1,3 V arasında DP (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) modunda voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar şekil 3.120'de puls süresi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.56'da ve puls süresi-pik yüksekliği grafiği şekil 3.121'de verilmiştir.



Şekil 3.120: Farklı puls sürelerinde 2 mg/L B için elde edilen voltammogramlar (a: 0,010 s, b: 0,015 s, c: 0,020 s, d: 0,025 s, e: 0,030 s, ---: 0,040 s, ...: 0,050 s) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 2 mg/L bor, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.56: Puls süresi ile pik yüksekliği değişimi.

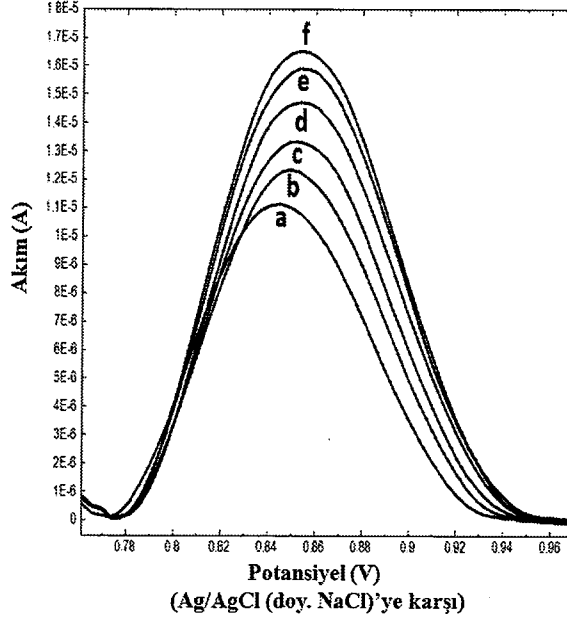
Puls süresi (s)	Pik yüksekliği (μ A)
0,010	3,574
0,015	7,665
0,020	10,692
0,025	11,488
0,030	12,027
0,035	12,094
0,040	10,516
0,045	9,994
0,055	9,663



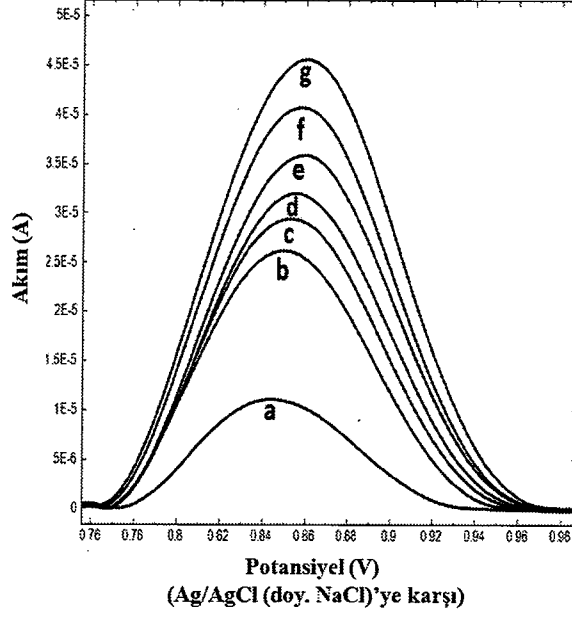
Şekil 3.121: Bor tayini için puls süresinin etkisi.

3.2.15 Yöntemin Validasyonu

Optimum deneysel ve cihaz parametrelerinde öncelikle tiron için ardından artan derişimlerde bor ilavelerinde DP voltammogramları alındı ve kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Elde edilen kalibrasyon voltammogramları Şekil 3.122 ve Şekil 3.123'de, bor derişimi-pik yüksekliği değerleri Tablo 3.57'de ve kalibrasyon grafikleri Şekil 3.124 ve Şekil 3.125'deki gibidir. Yöntemin LOD ve LOQ değerleri kör sinyallerinin ortalama ve standart sapmalarından yararlanılarak hesaplandı ve regresyon analizi yapılarak eğim ve kesim noktalarının standart sapma değerleri bulundu. Yöntemin tekrarlanabilirliğini test etmek amacıyla farklı derişimlerde yüzde bağıl standart sapma (%BSS) değerleri hesaplandı. Bu yöntem ile voltammetrik bor tayinine ilişkin bazı validasyon parametreleri ve sayısal değerleri Tablo 3.58 ve Tablo 3.59'daki gibidir.



Şekil 3.122: Tiron ile düşük derişimde bor tayini için elde edilen kalibrasyon voltammogramları (a: tiron, b: 75 µg/L bor, c: 200 µg/L bor, d: 500 µg/L bor, e: 800 µg/L bor, f: 900 µg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).



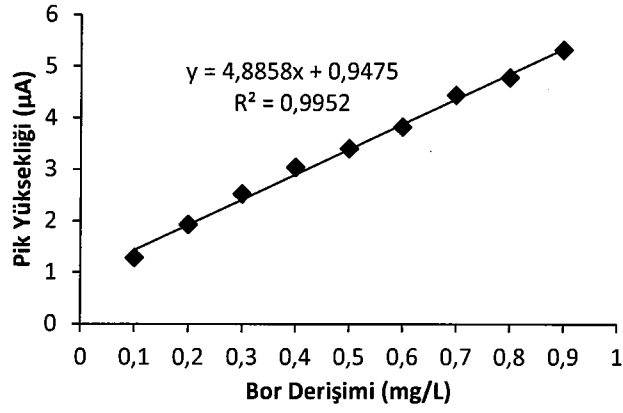
Şekil 3.123: Tiron ile yüksek derişimde bor tayini için elde edilen kalibrasyon voltammogramları (a: tiron, b: 2 mg/L bor, c: 3 mg/L bor, d: 4 mg/L bor, e: 5 mg/L bor, f: 7 mg/L bor, g: 9 mg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Belirtme alt sınırı değerlerini deneysel olarak kanıtlamak amacıyla da voltammogramlar alındı. Bu amaçla P-XO/ox-PGE ile elde edilen voltammogramlar Şekil 3.126'daki gibidir.

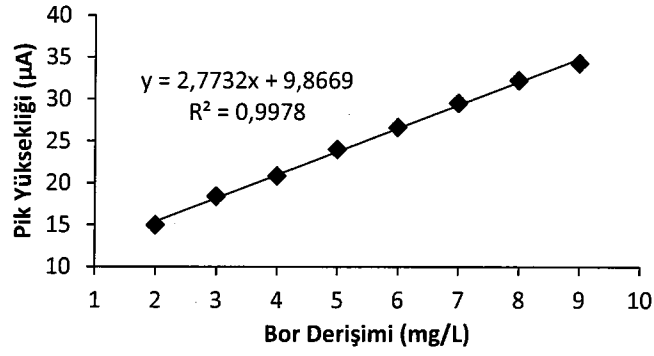
Yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla kaynak suyunda elementler (UME CRM 1201) sertifikalı referans malzemesi kullanıldı. Bu referans malzeme içerisindeki bor miktarı standart katma yöntemi ile belirlendi ve t testi ile yöntemin doğruluğu yorumlandı. Bu işleme ait voltammogramlar ve değerlendirmeler "3.2.16 Örnek Uygulamaları" bölümünde yer almaktadır.

Tablo 3.57: Bor derişimi ile pik yüksekliği değişimi.

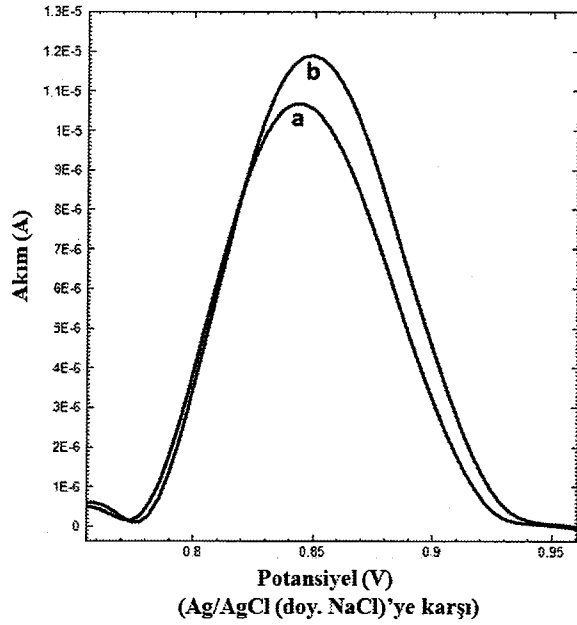
Bor derişimi ($\mu\text{g/L}$)	Pik yüksekliği (μA)
100	1,281
200	1,927
300	2,522
400	3,036
500	3,396
600	3,692
700	4,437
800	4,780
900	5,317
1000	5,613
2000	15,012
3000	18,404
4000	20,832
5000	23,998
6000	26,632
7000	29,529
8000	32,255
9000	34,293



Şekil 3.124: Düşük derişimde bor tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.125: Yüksek derişimde bor tayini için elde edilen kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.126: P-XO/ox-PGE ile belirtme alt sınırı seviyesinde elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: 25 µg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.58: Düşük derişimde bor tayini için elde edilen bazı validasyon parametreleri.

Parametre	Değer
Eğim ($\mu\text{A.L/mg}$)	4,886
Kesim (μA)	0,947
Eğimin standart sapması ($\mu\text{A.L/mg}$)	0,303
Kesimin standart sapması (μA)	0,171
Standart hata (μA)	0,099
Tayin katsayısı (R^2)	0,995
LOD ($\mu\text{g/L}$)	28
LOQ ($\mu\text{g/L}$)	83
Doğrusal aralık ($\mu\text{g/L}$)	83-900
%BSS (N=3, $\mu=200 \mu\text{g/L}$)	4,89
%BSS (N=3, $\mu=400 \mu\text{g/L}$)	2,43
%BSS (N=3, $\mu=600 \mu\text{g/L}$)	4,41

Tablo 3.59: Yüksek derişimde bor tayini için elde edilen bazı validasyon parametreleri.

Parametre	Değer
Eğim ($\mu\text{A.L/mg}$)	2,773
Kesim (μA)	9,867
Eğimin standart sapması ($\mu\text{A.L/mg}$)	0,129
Kesimin standart sapması (μA)	0,767
Standart hata (μA)	0,341
Tayin katsayısı (R^2)	0,998
Doğrusal aralık (mg/L)	2,0-9,0
%BSS (N=3, $\mu=2 \text{ mg/L}$)	3,88
%BSS (N=3, $\mu=4 \text{ mg/L}$)	1,43
%BSS (N=3, $\mu=6 \text{ mg/L}$)	3,97

Ayrıca 200 $\mu\text{g/L}$ bor içeren çözeltide farklı girişimci iyonların etkisi, optimum şartlarda pik yüksekliğindeki $\pm\%5$ 'lik değişim esas alınarak incelendi. Girişimciler ve tolere edilebilen miktarları Tablo 3.60'daki gibidir.

Tablo 3.60: Girişimci iyonların etkileri.

Girişimciler	Tolere edilebilen oran (Girişimci/Analit)
SO ₄ ²⁻	60
Cl ⁻	44
K ⁺	40
NO ₃ ⁻	30
Na ⁺	28
Cr ³⁺	20
Mg ²⁺	15
As ³⁺	14
Ni ²⁺	12
Se ⁴⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	10
Sb ³⁺	8
Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺	7
Mo ⁶⁺	6
Ca ²⁺	5
Mn ²⁺	4

3.2.16 Örnek Uygulamaları

Yöntem içme suyu, çeşme suyu, göz losyonu, fındık, fıstık, badem, kuru üzüm, kuru erik ve hurma örneklerine uygulandı ve örneklerdeki bor miktarı standart katma yöntemi kullanılarak tayin edildi.

Yöntemin doğruluğunun kontrolü gerçek matrisli kaynak suyunda elementler sertifikalı referans malzemesi (UME CRM 1201) ve fındıkta elementler sertifikalı referans malzemesi (UME CRM 1202) ile gerçekleştirildi.

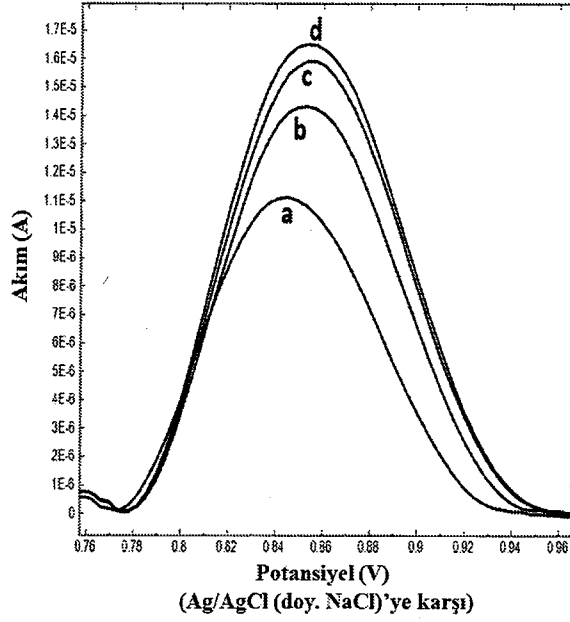
3.2.16.1 P-XO/ox-PGE ile İçme/Çeşme Suyu, Göz Losyonu ve UME CRM 1201'de Bor Tayini

400 µg/L bor içeren içme ve çeşme suyu örnekleri için 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl ve 0,004 mol/L tiron içeren çözeltide artan bor derişimlerinde standart katma grafikleri oluşturuldu. Örnekteki bor miktarı akım eksenine "0" verilerek hesaplandı. Bu analiz işlemi 3 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçlar geri kazanım değerleri hesaplanarak değerlendirildi.

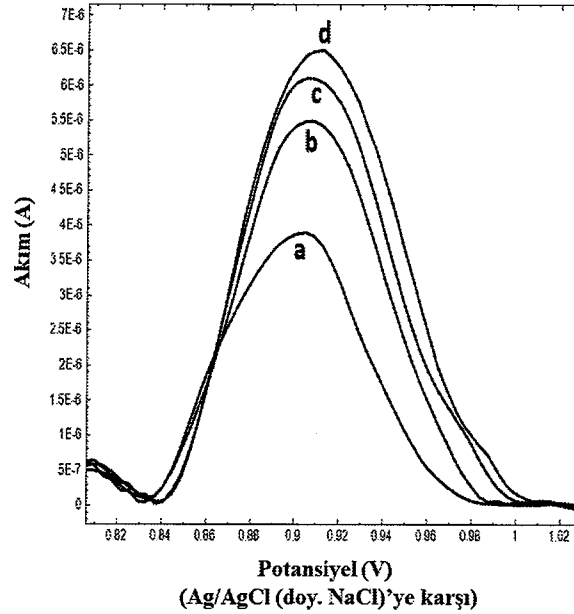
Göz losyonunun analizi için ~5406 kat seyreltilmiş örnek kullanıldı. Öncelikle optimum şartlarda (0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron, tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) göz losyonu içeren çözeltinin DP voltammogramı alındı ve ardından çözelti üzerine artan miktarlarda bor eklenerek standart katma grafiği oluşturuldu. Örnekteki bor miktarı akım eksenine "0" verilerek hesaplandı. Bu analiz işlemi 3 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçlar göz damlasının prospektüsündeki toplam bor miktarı ile geri kazanım değerleri hesaplanarak karşılaştırıldı.

UME CRM 1201 numaralı sertifikalı referans malzemesinin analizi 2 kat seyreltilmiş örnek ile yapıldı. Öncelikle optimum şartlarda (0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,3 mol/L KCl, 0,004 mol/L tiron, tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 130 mV) referans malzeme içeren çözeltinin DP voltammogramı alındı ve ardından çözelti üzerine artan miktarlarda bor eklenerek standart katma grafiği oluşturuldu. Örnekteki bor miktarı akım eksenine "0" verilerek hesaplandı. Bu analiz işlemi 8 kere tekrar edildi. Elde edilen sonuçların doğruluğu t-testi yapılarak kontrol edildi. Ayrıca geri kazanım değerleri de hesaplandı.

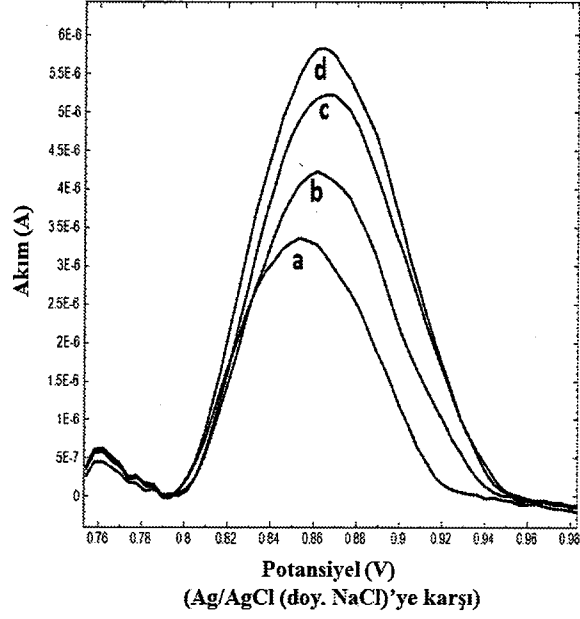
İçme suyu, çeşme suyu, göz losyonu ve kaynak suyunda elementler (UME CRM 1201) SRM'sinde bor tayini amacıyla standart katma yöntemlerine ait alınan voltammogramlar sırasıyla Şekil 3.127, Şekil 3.128, Şekil 3.129 ve Şekil 3.130'daki gibidir.



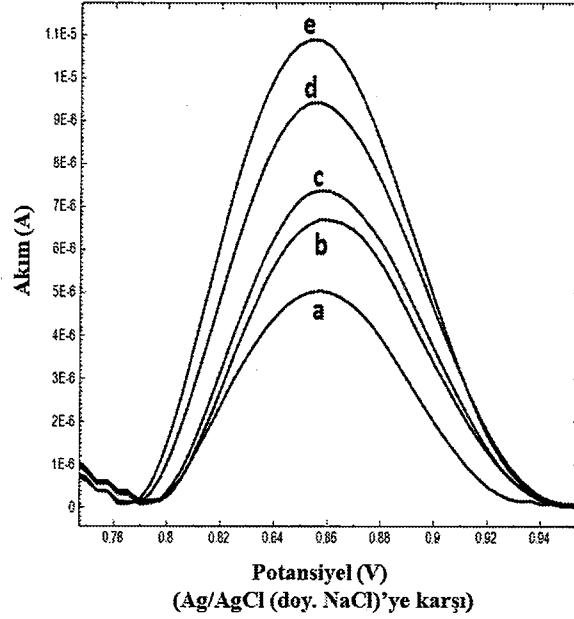
Şekil 3.127: İçme suyuunda bor tayini için elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: örnek, c: +200 $\mu\text{g/L}$ bor, d: +300 $\mu\text{g/L}$ bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 5 mL içme suyu, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).



Şekil 3.128: Çeşme suyuunda bor tayini için elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: örnek, c: +100 $\mu\text{g/L}$ bor, d: +300 $\mu\text{g/L}$ bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 5 mL çeşme suyu, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).



Şekil 3.129: Göz losyonunda bor tayini için elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: örnek, c: +200 µg/L bor, d: +300 µg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 0,4 mL göz losyonu (ara stok), 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).



Şekil 3.130: UME CRM 1201'de bor tayini için elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: örnek, c: +100 µg/L bor, d: +300 µg/L bor, e: 500 µg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 5 mL çeşme suyu, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Örnek uygulamaları ve istatistiksel değerlendirmelere ilişkin veriler Tablo 3.61 ve Tablo 3.62'deki gibidir.

Tablo 3.61: İçme suyu, çeşme suyu ve göz losyonunda borun voltammetrik tayini için elde edilen sonuçlar.

Örnek	Eklene bor veya bor içeriği (µg/L)	Bulunan bor (µg/L)	s (µg/L)	%Gerikazanım	%BSS
İçme suyu	400	402,14	12,33	100,53	3,07
Çeşme suyu	400	394,87	5,88	98,72	1,49
Göz losyonu	2162,42x10 ³	2165,53x10 ³	4,59	100,14	1,14

^a3 paralel ölçümün ortalaması

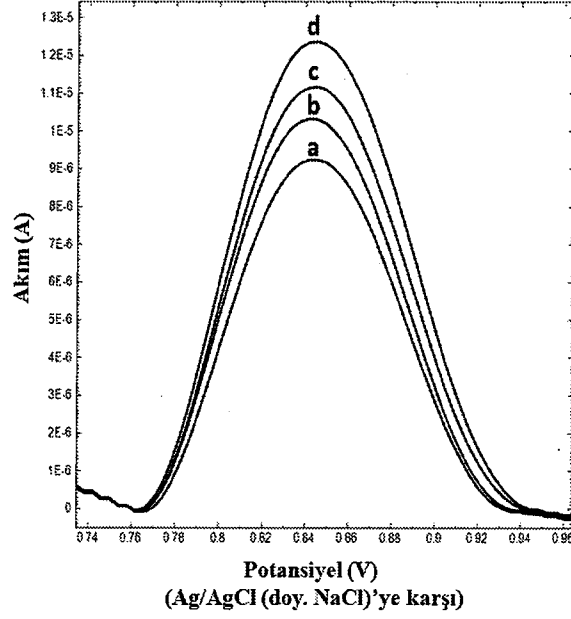
Tablo 3.62: UME CRM 1201'de bor tayini için elde edilen sonuçlar.

Sertifika değeri	Bulunan bor	%Gerçeklik	%Bias	%BSS	t değerleri	
B (µg/L) (x̄±U)	B(µg/L) (x̄±s) ^a	(%Gerçeklik±s) ^a	0,24	0,92	t _{kritik}	t _{deneysel}
480,66 ± 23,00	479,51 ± 4,41	99,76 ± 0,98			2,36	0,74

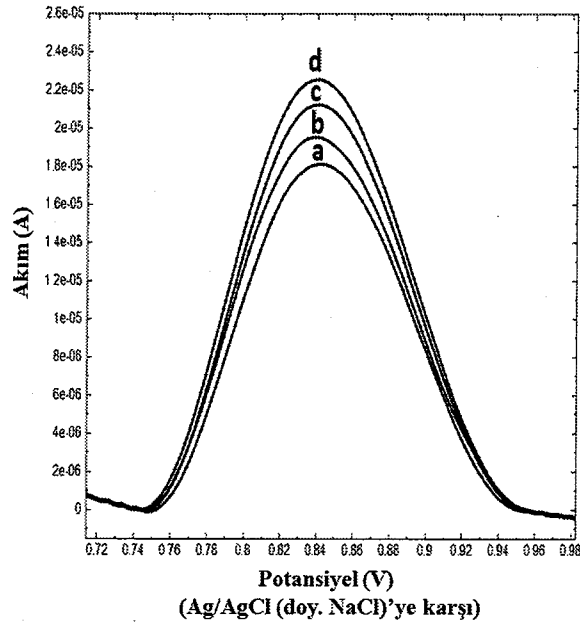
^a8 paralel ölçümün ortalaması

3.2.16.2 P-XO/ox-PGE ile Kuruyemişlerde Bor Tayini

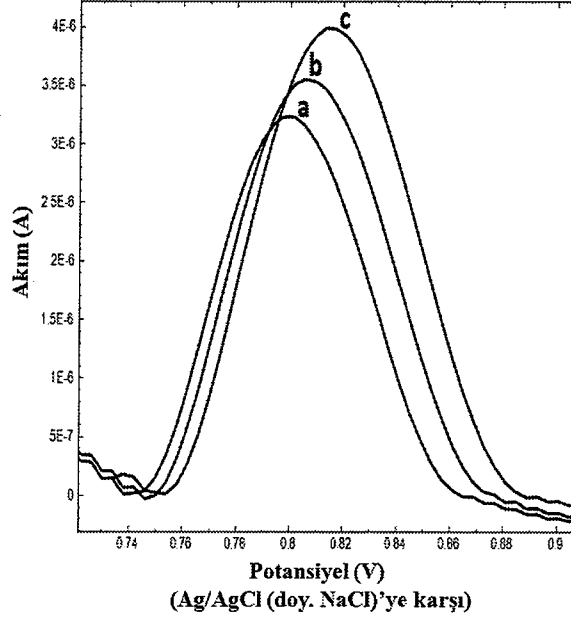
Fındık, yer fıstığı, badem, kuru üzüm, kuru erik, hurma ve UME CRM 1202 örnekleri için P-XO/ox-PGE ile elde edilen voltammogramlar Şekil 3.131, 3.132, 3.133, 3.134, 3.135, 3.136 ve 3.137'de verilmiştir. Örnek uygulamaları ve istatistiksel değerlendirmelere ilişkin veriler Tablo 3.63-3.66'daki gibidir.



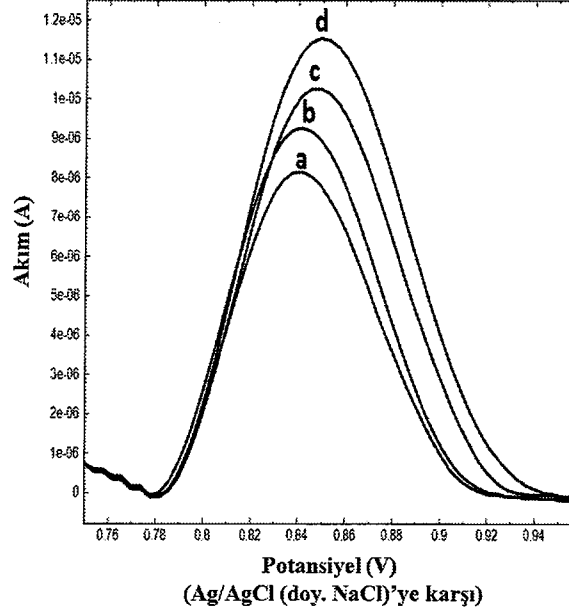
Şekil 3.131: Fındıkta bor tayini için elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: +50 µg/L bor, c: +100 µg/L bor, d: +150 µg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 5 mL örnek, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).



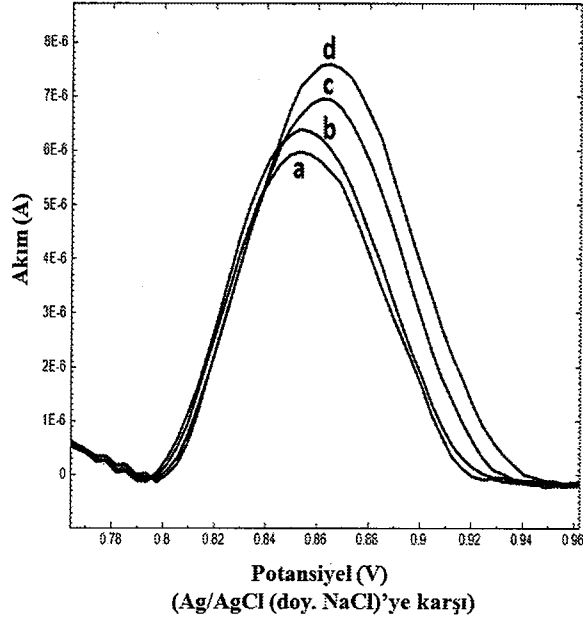
Şekil 3.132: Yer fıstığında bor tayini için elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: +50 µg/L bor, c: +100 µg/L bor, d: +150 µg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 5 mL örnek, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).



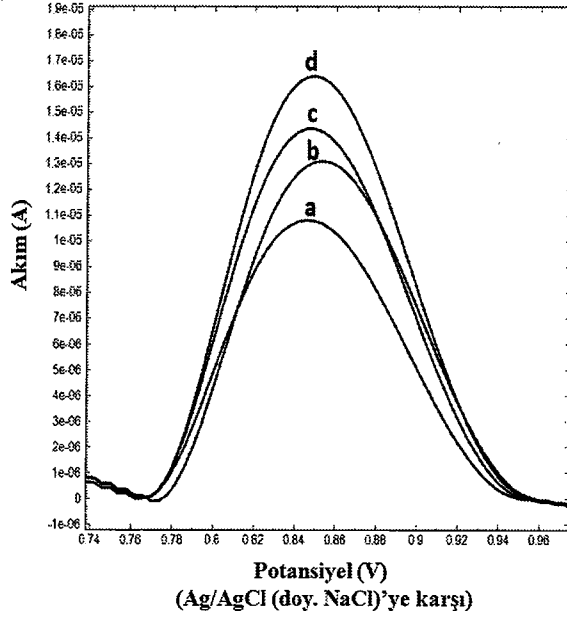
Şekil 3.133: Bademde bor tayini için elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: +50 µg/L bor, c: +100 µg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 5 mL örnek, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).



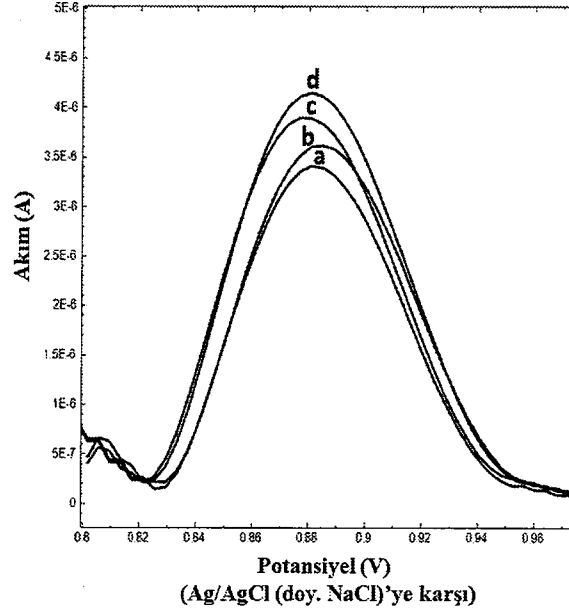
Şekil 3.134: Kuru üzümde bor tayini için elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: +50 µg/L bor, c: +100 µg/L bor, d: +150 µg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 5 mL örnek, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).



Şekil 3.135: Kuru erikte bor tayini için elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: +50 µg/L bor, c: +100 µg/L bor, d: +150 µg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 5 mL örnek, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).



Şekil 3.136: Hurmada bor tayini için elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: +50 µg/L bor, c: +100 µg/L bor, d: +150 µg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, 5 mL örnek, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).



Şekil 3.137: UME CRM 1202'de bor tayini için elde edilen voltammogramlar (a: tiron, b: +50 µg/L bor, c: +100 µg/L bor, d: +150 µg/L bor) (P-XO kaplama: 0,1 mol/L pH 10 fosfat çözeltisi, 1×10^{-4} mol/L XO, 150 mV/s tarama hızı, 7 döngü; B tayini: 0,055 mol/L pH 8 fosfat tamponu, 0,004 mol/L tiron, 0,3 mol/L KCl, katı NaOH, 5 mL örnek, 20 mV/s tarama hızı, 130 mV puls genliği).

Tablo 3.63: Kuruyemişlerdeki borun voltammetrik ve spektroskopik tayini.

Örnek	Voltammetri	ICP-MS
	P-XO/ox-PGE	
	Bulunan bor (mg/kg) ^a	Bulunan bor (mg/kg) ^a
Fındık	17,971 ± 0,787	17,333 ± 1,001
Yer fıstığı	25,283 ± 0,993	25,964 ± 0,383
Badem	21,459 ± 0,316	21,256 ± 0,159
Kuru üzüm	14,479 ± 0,365	13,839 ± 1,169
Kuru erik	17,078 ± 0,426	16,920 ± 0,261
Hurma	13,561 ± 0,329	12,880 ± 0,373

^a3 paralel ölçümün ortalaması

Tablo 3.64: P-XO/ox-PGE ve ICP-MS yöntemleri için t testi sonuçları.

Örnek	t değerleri	
	t _{deneysel}	t _{kritik}
Fındık	0,87	2,78
Yer fıstığı	1,11	2,78
Badem	1,00	2,78
Kuru üzüm	0,90	2,78
Kuru erik	0,55	2,78
Hurma	2,37	2,78

Tablo 3.65: UME CRM 1202'de P-XO/ox-PGE ile elde edilen bor tayin sonuçları.

Sertifika değeri	P-XO/ox-PGE	%Gerçeklik	%Bias	%BSS	t değerleri	
B (mg/kg) ($\bar{x} \pm U$)	B (mg/kg) ($\bar{x} \pm s$) ^a	(%Gerçeklik $\pm s$) ^a	0,89	5,84	t _{kritik}	t _{deneysel}
16,80 ± 2,20	16,95 ± 0,99	99,76 ± 0,98			2,78	0,05

^a3 paralel ölçümün ortalaması

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Metal nanoparçacık/MWCNT/GCE Elektrotları ve ARS ile Voltammetrik Bor Tayini

İlk kısımda Au veya Cu nanoparçacık ve aktive edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp modifiye camımsı karbon elektrotların üretimi ve CV, EIS, SEM-EDX, HRTEM ve XPS ile inceleme ve karakterizasyonları yapıldı. Bu üretilen elektrotlarla bor-ARS kompleksinin döngüsel voltammetrik davranışları ve elektrot tepkimesi türü belirlendi. Voltammetrik bor tayini amacıyla Au veya Cu nanoparçacık modifikasyonu için HAuCl_4 derişimi (Au modifikasyonu için), CuSO_4 derişimi (Cu modifikasyonu için), H_2SO_4 derişimi, tarama hızı ve döngü sayısı, bor tayini için ise pH, fosfat tamponu derişimi, ARS derişimi, iyonik şiddet, adım genliği, puls periyodu, puls genliği, puls süresi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi optimize edildi. Geliştirilen yöntem ve üretilen her iki modifiye elektrot ile içme suyu, çeşme suyu, kaplıca suyu, göz losyonu ve kuruyemiş örneklerinde bor tayini gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar ICP-MS ile yapılan analiz sonuçları ile karşılaştırıldı.

MWCNT/GCE üzerine Au modifikasyonu için ilk olarak HAuCl_4 derişiminin etkisi incelendi. Bu amaç ile 10^{-5} - 10^{-3} mol/L derişimleri arasında HAuCl_4 içeren çözeltilerde elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-ARS kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve 5×10^{-5} mol/L HAuCl_4 ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. Au modifikasyonu için optimum HAuCl_4 derişimi 5×10^{-5} mol/L olarak belirlendi. İkinci olarak H_2SO_4 derişiminin etkisi incelendi. Bu amaç ile 0,1-0,4 mol/L derişimleri arasında H_2SO_4 içeren çözeltilerde elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-ARS kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve 0,25 mol/L H_2SO_4 ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. Au modifikasyonu için optimum H_2SO_4 derişimi 0,25 mol/L olarak belirlendi. Üçüncü modifikasyon parametresi olan tarama hızının etkisi incelendi. Bu amaç ile 10-100 mV/s tarama hızları arasında elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda

B-ARS kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve 50 mV/s tarama hızı ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. Au modifikasyonu için optimum tarama hızı 50 mV/s olarak belirlendi. Son olarak ise döngü sayısının etkisi incelendi. Bu amaç ile 1-20 döngü sayıları arasında elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-ARS kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve 4 döngü ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. Au modifikasyonu için optimum döngü sayısı 4 olarak belirlendi.

MWCNT/GCE üzerine Cu modifikasyonu için ilk olarak CuSO₄ derişiminin etkisi incelendi. Bu amaç ile 10⁻⁵-10⁻³ mol/L derişimleri arasında CuSO₄ içeren çözeltilerde elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-ARS kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve 5x10⁻⁵ mol/L CuSO₄ ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. Cu modifikasyonu için optimum CuSO₄ derişimi 5x10⁻⁵ mol/L olarak belirlendi. İkinci olarak H₂SO₄ derişiminin etkisi incelendi. Bu amaç ile 0,10-0,35 mol/L derişimleri arasında H₂SO₄ içeren çözeltilerde elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-ARS kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve 0,15 mol/L H₂SO₄ ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. Cu modifikasyonu için optimum H₂SO₄ derişimi 0,15 mol/L olarak belirlendi. Üçüncü modifikasyon parametresi olan tarama hızının etkisi incelendi. Bu amaç ile 10-100 mV/s tarama hızları arasında elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-ARS kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve 50 mV/s tarama hızı ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. Cu modifikasyonu için optimum tarama hızı 50 mV/s olarak belirlendi. Son olarak ise döngü sayısının etkisi incelendi. Bu amaç ile 1-15 döngü sayıları arasında elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-ARS kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve 4 döngü ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. Cu modifikasyonu için optimum döngü sayısı 4 olarak belirlendi.

GCE, MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının CV davranışlarının incelenmesi için her bir elektrotla 5 mM [K₃Fe(CN)₆]/[K₄Fe(CN)₆] ve 0,1 M KNO₃ içeren çözeltilerde 50 mV/s tarama hızı ile döngüsel voltammogramlar alındı. Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ çiftlerine ait yükseltgenme (+0,28 V) ve indirgenme (+0,14V) piklerinde pik potansiyellerinin neredeyse aynı kaldığı görüldü. Buna karşın en düşük pik akımları GCE'de elde

edildi. GCE üzerine MWCNT modifiye edildiğinde anodik pik akımında ~209 μA 'lık bir artış, katodik pik akımında ise ~233 μA 'lık bir artış görüldü. Bu elektrot (MWCNT/GCE) üzerine CuNP modifiye edildiğinde GCE'ye göre anodik pik akımında ~223 μA 'lık bir artış, katodik pik akımında ise ~249 μA 'lık bir artış, AuNP modifiye edildiğinde ise GCE'ye göre anodik pik akımında ~248 μA 'lık bir artış, katodik pik akımında ise ~284 μA 'lık bir artış görüldü. CV ölçümlerinden en iyi sonuçların alındığı CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotları ARS ligandı ile voltammetrik bor tayininde kullanıldı.

GCE, MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının EIS ile karakterizasyonları için her bir elektrotla 5 mM $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]/[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve 0,1 M KNO_3 içeren çözeltilerde 50000 Hz ile 0,25 Hz aralığında EIS spektrumları alındı. Spektrumlar $R_s(R_{ct}C_{dl})$ devresine göre değerlendirildi ve bu devre yardımıyla R_s (çözelti direnci), R_{ct} (elektron transfer direnci) ve C_{dl} (elektriksel çift tabaka kapasitans değeri) değerleri belirlendi. Devrede bulunan R_{ct} değerlerinin azalması ve C_{dl} değerlerinin artması, elektriksel çift tabaka içerisinde elektrot ile çözelti arasındaki elektron transfer prosesinin iyileştiğini göstermektedir. Buna göre yalnız GCE'de en yüksek direnç ve en düşük kapasitans değeri elde edilmiş, AuNP/MWCNT/GCE elektrodunda ise en düşük direnç ve en yüksek kapasitans değeri elde edildi. CuNP/MWCNT/GCE elektrodunda da AuNP modifiye elektroda yakın değerler elde edildi. EIS ölçümlerinden en iyi sonuçların alındığı CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotları ARS ligandı ile voltammetrik bor tayininde kullanıldı.

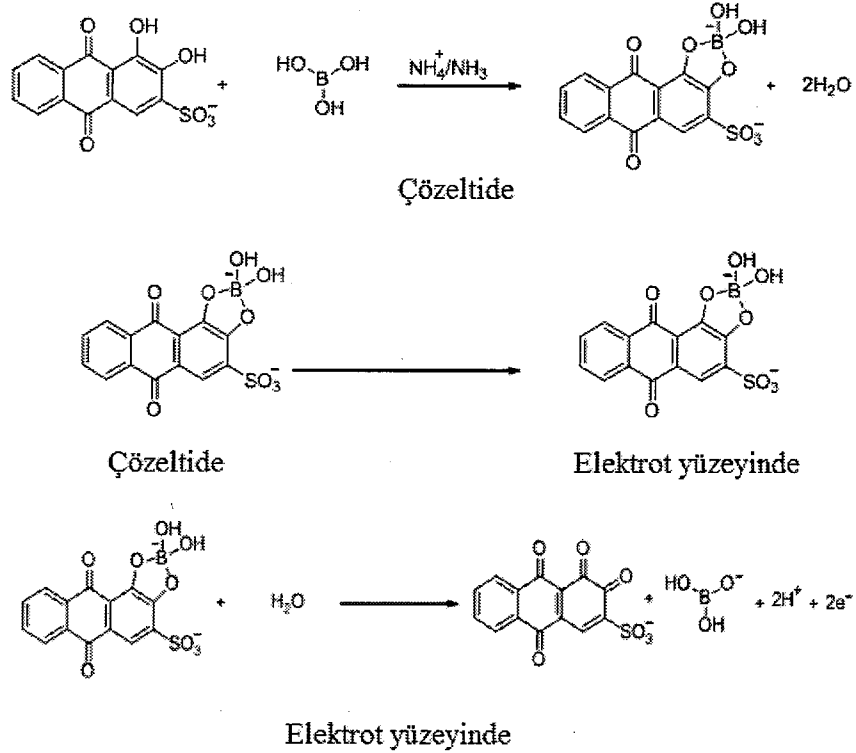
MWCNT/GCE, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının SEM görüntüleri alındı. Elde edilen SEM görüntülerinde CuNP ve AuNP modifikasyonları net olarak görülemedi. Bunun nedeninin oldukça düşük derişimlerde HAuCl_4 ve CuSO_4 kullanılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle ek olarak EDX spektrumları da alındı. MWCNT/GCE yüzeyinin ağırlıkça %95,6 C ve %4,4 O; CuNP/MWCNT/GCE yüzeyinin ağırlıkça %88,2 C, %4,0 O ve %7,8 Cu ve AuNP/MWCNT/GCE yüzeyinin ağırlıkça %87,4 C, %4,2 O ve %8,4 Au içerdikleri belirlendi. EDX analizlerinden elektrot yüzeylerinin Cu ve Au nanoparçacıklarla modifiye edildiği kanıtlandı.

CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotlarının HRTEM görüntüleri alındı. Ölçümlerde bulutumsu ve ipliğimsi yapıların karbon nanotüplere ait olduğu, bunların üzerlerindeki gri-siyah nokta şeklindeki yapıların ise metal nanoparçacıklara ait olduğu belirlendi. Şekil 3.23 ve 3.24’de her iki modifiye elektrot için bu nanoparçacıkların boyutlarının 50 nm’den daha küçük olduğu görülmektedir.

MWCNT/GCE elektrotlarının üzerine CuNP ve AuNP modifikasyonlarını kanıtlamak amacıyla XPS spektrumları alındı. Elde edilen sonuçlar NIST’in XPS için oluşturduğu veritabanı üzerinden değerlendirildi (Naumkin, Kraut-Vass, Gaarenstroom ve Powell, 2012). Her iki elektrot için elde edilen C 1s spektrumlarında piklerin 284,48 eV’da maksimum yaptıkları gözlemlendi, veritabanında bu değer elementel karbonu (C-C bağı) gösterdiği belirlendi. CuNP/MWCNT/GCE için alınan O 1s spektrumlarından 531,58 ve 532,68 eV değerlerinde, AuNP/MWCNT/GCE için ise 532,98, 533,38 ve 532,68 eV değerlerinde maksimum pikler elde edildiği gözlemlendi. Veritabanı incelendiğinde bu yapıların karbon elementlerine bağlı oksijenden kaynaklandığı belirlendi. CuNP/MWCNT/GCE için alınan Cu 2p spektrumlarından 932,48 ve 952,68 eV değerlerinde maksimum pikler elde edildiği gözlemlendi. Veritabanı incelendiğinde bu piklerden ilkinin elementel bakıra, ikinci pikin ise bakır(I)oksit ve bakır(II)oksit karışımına ait olduğu belirlendi. AuNP/MWCNT/GCE için alınan Au 4f spektrumlarından 84,08 ve 87,78 eV değerlerinde maksimum enerjiye ulaşıldığı ve veritabanı incelendiğinde bu piklerin elementel altından kaynaklandığı görüldü. XPS spektrumlarından elde edilen veriler EDX spektrumlarından elde edilen verilerle örtüşmekte ve MWCNT/GCE üzerine CuNP veya AuNP modifikasyonlarını kanıtlamaktadır.

Bor-ARS kompleksinin elektrot yüzeyinde yükseltgenmesinden kaynaklanan pik, CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotları kullanılarak incelendi. Her iki elektrotta da serbest ARS’nin yükseltgenmesi -0,65 V’da, bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesi ise -0,58 V’da gözlemlendi. Pik yüksekliklerine bakıldığında ise AuNP/MWCNT/GCE elektrodunda elde edilen sonuçların CuNP/MWCNT/GCE elektroduna göre daha iyi olduğu belirlendi. Son olarak bor-ARS kompleksinin elektrot yüzeyinde verdiği tepkimenin türünü belirlemek amacıyla döngüsel voltammogramlar alındı. Laviron eşitliğinin ($I_{pa} = (n^2 F^2 \Gamma_0 / 4RT)v$) her iki tarafının logaritması alınarak $\log(I) - \log(v)$ grafiği çizildi. Elde edilen eğrinin

eğiminin 1'e oldukça yakın olmasından (0,9521) bor-ARS kompleksinin elektrot yüzeyinde 5-400 mV/s tarama hızları arasında adsorpsiyon kontrollü olarak elektrot tepkimesine girdiği belirlendi. Olası reaksiyon mekanizması Şekil 4.1'deki gibidir.



Şekil 4.1: Bor ve ARS türleri için olası reaksiyon mekanizması.

Bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin pH etkisi öncelikle pH 4 (asetat), 7 (fosfat) ve 9 (amonyum/amonyak) için incelendi. pH 4 asetat tamponunda bor-ARS kompleksine ait herhangi bir pik gözlenmez iken, pH 7 fosfat tamponunda oldukça düşük (0,7519 μA) bir bor-ARS yükseltgenme piki, pH 9 amonyum/amonyak tamponunda ise diğer iki tampona göre daha yüksek bir pik (26,917 μA) elde edildi. Bu amaçla pH 6,5 ile 9 arasında (pH 6-8: fosfat tamponu, pH 8,5 ve 9: amonyum/amonyak tamponu) bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesi incelendi. pH 6,5 ile 7,5 arasında pik yüksekliğinin çok hafif bir şekilde arttığı, pH 7,5 ile 8,5 arasında ise ciddi bir şekilde arttığı ve pH 8,5'de maksimum değerine ulaştığı gözlemlendi. pH 8,5'den sonra pik yüksekliğinin azaldığı görüldü ve optimum pH değeri 8,5 olarak belirlendi. pH ile pik potansiyeli arasındaki ilişki incelendiğinde ise pH'nin artmasıyla pik potansiyelinin daha katodik bölgelere kaydığı gözlemlendi. Çizilen pH-pik potansiyeli grafiğinde eğimin ± 59 mV'a yakın olması (-56,184 mV) sistemin elektrot tepkimesine eşit sayıda elektron ve proton vererek girdiğini

göstermektedir ve bu durum önerilen reaksiyon mekanizması ile de örtüşmektedir (Şekil 4.1).

Bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin tampon derişimi etkisini incelemek amacıyla farklı derişimlerde (0,02-0,70 mol/L) pH 8,5 amonyum/amonyak tamponu kullanıldı. Pik yüksekliğinin 0,5 mol/L tampon derişimine kadar ciddi derecede arttığı, bu derişimden sonra ise yaklaşık olarak sabit kaldığı gözlemlendi ve voltammetrik bor tayinine ilişkin optimum tampon derişimi 0,5 mol/L olarak seçildi.

Bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin ARS derişimi etkisi 0,001-0,200 mmol/L derişimleri arasında incelendi. Pik yüksekliğinin 0,001-0,010 mmol/L ARS derişimleri arasında yüksek bir eğim ile arttığı, 0,010-0,150 mmol/L ARS derişimleri arasında daha düşük bir eğim ile arttığı ve 0,150 mmol/L'den sonra ise sabitlendiği gözlemlendi. ARS'nin yüksek derişimleri yüksek zemin piklerine ve asimetric bor-ARS pikine neden olduğundan dolayı optimum ARS derişimi 0,07 mmol/L olarak seçildi.

Bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin iyonik şiddetin etkisi 0,0-0,4 mol/L KCl derişimleri arasında incelendi. Bor-ARS pik yüksekliğinin 0,2 mol/L'ye kadar çok değişmediği ancak bu derişimden sonra pik yüksekliğinde büyük bir düşüşün olduğu gözlemlendi. Bu nedenle en iyi pik yüksekliğinin elde edildiği optimum KCl derişimi 0,1 mol/L olarak seçildi.

Bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin adım genliğinin etkisi 1-6 mV aralığında incelendi. Adım genliğinin artması (tarama hızının artması) ile pik yüksekliğinin düştüğü gözlemlendi ve 1 mV optimum adım genliği olarak belirlendi.

Bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin puls periyodunun etkisi 0,10-0,40 s aralığında incelendi. Pik yüksekliğinin 0,25 s'ye kadar arttığı ve 0,30 s'ye kadar sabit kaldığı ve bundan sonra düştüğü gözlemlendi. Buna göre optimum puls periyodu 0,30 s olarak seçildi.

Bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin puls genliğinin etkisi 10-100 mV aralığında incelendi. Pik yüksekliğinin 70 mV'a kadar ciddi bir şekilde arttığı, bundan sonra ise yavaş bir şekilde düştüğü görüldü ve optimum puls genliği 70 mV olarak seçildi.

Bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin puls süresinin etkisi 0,01-0,08 s aralığında incelendi. Pik yüksekliğinin 0,05 s'ye kadar arttığı ve 0,06 s'ye kadar sabit kaldığı ve bundan sonra azaldığı gözlemlendi. Buna göre optimum puls süresi 0,055 s olarak seçildi.

Bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin biriktirme potansiyelinin etkisi -800 mV ile -1100 mV arasında incelendi. Pik yüksekliğinin -900 mV'a kadar neredeyse sabit kaldığı ancak bundan sonra düştüğü gözlemlendi. Buna göre optimum biriktirme potansiyeli -900 mV olarak seçildi.

Bor-ARS kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin biriktirme süresinin etkisi 0-45 s arasında incelendi. Pik yüksekliğinin 35 s'ye kadar arttığı ve bundan sonra sabit kaldığı gözlemlendi. Buna göre optimum biriktirme süresi 40 s olarak belirlendi.

MWCNT/GCE üzerine CuNP ve AuNP kaplama için ve voltammetrik bor tayini için optimize edilen parametreler ve değerleri Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'deki gibidir.

Tablo 4.1: CuNP modifikasyonu için optimize edilen parametreler.

Parametre	Değeri
CuSO ₄ derişimi (mol/L)	5x10 ⁻⁵
H ₂ SO ₄ derişimi (mol/L)	0,15
Tarama hızı (mV/s)	50
Döngü sayısı (n)	4

Tablo 4.2: AuNP modifikasyonu için optimize edilen parametreler.

Parametre	Değeri
HAuCl ₄ derişimi (mol/L)	5x10 ⁻⁵
H ₂ SO ₄ derişimi (mol/L)	0,25
Tarama hızı (mV/s)	50
Döngü sayısı (n)	4

Tablo 4.3: Voltammetrik bor tayini için optimize edilen parametreler

Parametre	Değeri
pH	8,5
Tampon türü	Amonyum/amonyak
Tampon derişimi (mol/L)	0,5
ARS derişimi (mmol/L)	0,07
İyonik şiddet	0,1
Adım genliğı (mV)	1
Puls periyodu (s)	0,275
Puls genliğı (mV)	70
Puls süresi (s)	0,055
Biriktirme potansiyeli (mV)	-900
Biriktirme süresi (s)	40

Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'deki optimum şartlar kullanılarak CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE elektrotları ile 2 tane voltammetrik bor tayin yöntemi geliştirildi. CuNP/MWCNT/GCE ile bor tayininde yöntemin 278-1000 µg/L bor derişimleri arasında doğrusal olduğu ve doğru denkleminin $I_{\text{pik yük.}} = 0,124 (\pm 0,009)C_{\text{Bor}} + 3,467 (\pm 5,135)$ ($R^2=0,9911$) şeklinde olduğu belirlendi. Yöntemin belirtme alt sınırı ve tayin sınırı, tahmini standart hatadan ($s_{y/x}$) yararlanılarak 83 µg/L ve 278 µg/L olarak hesaplandı ve belirtme alt sınırı değeri deneysel olarak ispatlandı (Şekil 3.57). Yöntemin kesinliğı 400 µg/L, 700 µg/L ve 1000 µg/L olmak üzere 3 farklı derişim bölgesinde 3 paralel ölçüm yapılarak incelendi ve %BSS değerleri sırasıyla 6,43, 2,14 ve 5,56 olarak bulundu. AuNP/MWCNT/GCE ile bor tayininde yöntemin 182-1500 µg/L bor derişimleri arasında doğrusal olduğu ve doğru denkleminin $I_{\text{pik yük.}} = 0,229 (\pm 0,007)C_{\text{Bor}} - 21,421 (\pm 5,259)$ ($R^2=0,9983$) şeklinde olduğu belirlendi. Yöntemin belirtme alt sınırı ve tayin sınırı, tahmini standart hatadan ($s_{y/x}$) yararlanılarak 55 µg/L ve 182 µg/L olarak hesaplandı ve belirtme alt sınırı değeri deneysel olarak ispatlandı (Şekil 3.56). Yöntemin kesinliğı 400 µg/L, 700 µg/L, 1000 µg/L ve 1500 µg/L olmak üzere 4 farklı derişim bölgesinde 3 paralel ölçüm yapılarak incelendi ve %BSS değerleri sırasıyla 2,14, 2,38, 2,57 ve 2,99 olarak bulundu.

Her iki modifiye elektrot kullanılarak yöntem çeşme suyu, içme suyu, kaplıca suyu ve göz losyonu örneklerine uygulandı ve %97,2-103,5 aralığında geri kazanım değerleri elde edildi. Elde edilen sonuçlar ICP-MS yöntemiyle elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldı ve %95 olasılıkla yöntemler arasında anlamlı bir fark olmadığı

tespit edildi. Yöntem fındık, fıstık, badem, kuru üzüm, kuru erik ve hurma örneklerine uygulandı. Elde edilen sonuçlar ICP-MS yöntemiyle elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldı ve %95 olasılıkla yöntemler arasında anlamlı bir fark olmadığı tespit edildi.

Seçicilik çalışmaları için Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , As^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} , Se^{4+} ve Sb^{3+} iyonlarının girişimci etkileri incelendi (C_{bor} : 1 mg/L). Bu iyonlardan Mo^{6+} , Ni^{2+} , Se^{4+} ve Sb^{3+} iyonlarının ciddi girişim yaptıkları, analiz ortamına 0,01 mol/L EDTA ilave edilerek Ni^{2+} ve Se^{4+} iyonlarının girişimci etkileri elimine edildi.

Ek olarak yöntemin doğruluğu her iki modifiye elektrot kullanılarak UME CRM 1201 (Kaynak Suyunda Elementler) ve UME CRM 1202 (Fındıkta Elementler) sertifikalı referans malzemesi ile kontrol edildi. Elde edilen sonuçlar ile sertifika değeri arasında %95 olasılıkla anlamlı bir fark olmadığı ve yöntemin doğru çalıştığı belirlendi.

4.2 P-XO/ox-PGE Elektrodu ve Tiron ile Voltammetrik Bor Tayini

İkinci kısımda poli-ksilenol oranj modifiye okside edilmiş kalem grafit elektrodunun üretimi ve CV, EIS ve SEM-EDX ile karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu elektrot ile bor-tiron kompleksinin döngüsel voltammetrik davranışları ve elektrot tepkimesi türü belirlendi. Voltammetrik bor tayini amacıyla poli-ksilenol oranj modifikasyonu için ksilenol oranj derişimi, kaplama pH'si, fosfat çözeltisi derişimi, kaplama tarama hızı ve kaplama döngü sayısı, bor tayini için ise pH, tampon derişimi, tiron derişimi, iyonik şiddet, adım genliği, puls periyodu, puls genliği ve puls süresi optimize edildi. Geliştirilen yöntem ve üretilen modifiye elektrot ile içme suyu, çeşme suyu, göz losyonu ve kuruyemiş örneklerinde bor tayini gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar ICP-MS ile yapılan analiz sonuçları ile karşılaştırıldı.

ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonu için ilk olarak ksilenol oranj derişiminin etkisi incelendi. Bu amaç ile 10^{-5} - 5×10^{-4} mol/L derişimleri arasında ksilenol oranj içeren çözeltilerde elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-tiron kompleksinin pik yüksekliği (serbest tiron'un sinyali B-tiron sinyalinden çıkarılarak) incelendi ve 10^{-4} mol/L ksilenol oranj ile

modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. P-XO modifikasyonu için optimum ksilenol oranı derişimi 10^{-4} mol/L olarak belirlendi. İkinci olarak kaplama pH'sinin etkisi incelendi. Bu amaç ile pH 9-11 (fosfat) aralığında farklı pH'lerde elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-tiron kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve pH 10 fosfat çözeltisi ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. P-XO modifikasyonu için optimum pH değeri 10 olarak belirlendi. Üçüncü modifikasyon parametresi olan fosfat derişiminin etkisi incelendi. 0,05-0,20 mol/L derişimleri arasında elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-tiron kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve 0,1 mol/L fosfat ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. P-XO modifikasyonu için optimum fosfat derişimi 0,1 mol/L olarak belirlendi. Dördüncü modifikasyon parametresi olarak tarama hızının etkisi incelendi. Bu amaç ile 25-150 mV/s tarama hızları arasında elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-tiron kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve 150 mV/s ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. P-XO modifikasyonu için optimum tarama hızı 150 mV/s olarak belirlendi. Son olarak döngü sayısının etkisi incelendi. Bu amaç ile 2-20 döngü sayıları arasında elektrot modifikasyonu yapıldı ve bor tayini için optimum şartlarda B-tiron kompleksinin pik yüksekliği incelendi ve 7 döngü ile modifikasyonda en iyi sonucun elde edildiği gözlemlendi. P-XO modifikasyonu için optimum döngü sayısı 7 olarak belirlendi.

P-XO/ox-PGE elektrodunun kararlılığı destek elektrolitte ve havada saklanarak kontrol edildi. Elde edilen verilerden elektrodun kullanılmadığı durumlarda açık havada saklanmasına ve günlük olarak hazırlanmasına karar verildi. P-XO/ox-PGE elektrodunun sıcaklık değişimlerine karşı verdiği yanıtlar incelendi ve çalışılan ortamda sıcaklığın etkisinin akım üzerine oldukça küçük değişimlere ($2,3\%/^{\circ}\text{C}$ veya $0,2\%/^{\circ}\text{C}$) neden olduğu belirlendi.

PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının CV davranışlarının incelenmesi için her bir elektrotla 5 mM $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]/[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve 0,1 M KCl içeren çözeltilerde 50 mV/s tarama hızı ile döngüsel voltammogramlar alındı. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ çiftlerine ait yükseltgenme (+0,29 V) ve indirgenme (+0,22 V) piklerinde pik potansiyellerinin neredeyse aynı kaldığı görüldü. Buna karşın en düşük pik akımları PGE'de elde edildi. PGE elektrodu okside edildiğinde (ox-PGE) anodik pik akımında $\sim 7,47 \mu\text{A}$ 'lık bir artış, katodik pik akımında ise $\sim 7,99$

μA 'lık bir artış görüldü. PGE üzerine P-XO modifiye edildiğinde (P-XO/PGE) PGE'ye göre anodik pik akımında $\sim 8,35 \mu\text{A}$ 'lık bir artış, katodik pik akımında ise $\sim 8,58 \mu\text{A}$ 'lık bir artış görüldü. ox-PGE üzerine P-XO modifiye edildiğinde (P-XO/ox-PGE) ise PGE'ye göre anodik pik akımında $\sim 12,23 \mu\text{A}$ 'lık bir artış, katodik pik akımında ise $\sim 16,92 \mu\text{A}$ 'lık bir artış görüldü. CV ölçümlerinden en iyi sonucun alındığı P-XO/ox-PGE elektrodu tiron ligandı ile voltammetrik bor tayininde kullanıldı.

Ox-PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının etkin elektrot yüzey alanları sırasıyla $0,169 \pm 0,007 \text{ cm}^2$ ve $0,184 \pm 0,004 \text{ cm}^2$ olarak bulundu. Elde edilen değerlerden ox-PGE yüzeyinin poli-ksilenol oranj ile kaplanması durumunda etkin elektrot yüzey alanının arttığı görüldü ve bu nedenle bor tayininde P-XO/ox-PGE elektrodu kullanıldı. Ksilenol oranj için yüzey aşırısı $3,506 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ olarak bulundu.

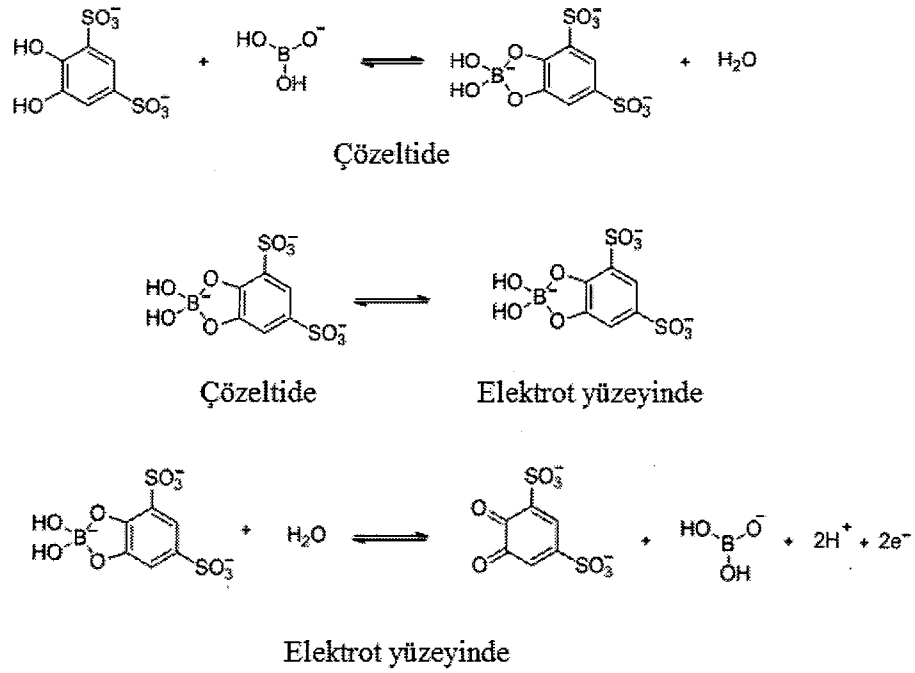
PGE, ox-PGE, P-XO/PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının EIS ile karakterizasyonları için her bir elektrotla $5 \text{ mM } [\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]/[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ve $0,1 \text{ M KCl}$ içeren çözeltilerde 50000 Hz ile $0,25 \text{ Hz}$ aralığında EIS spektrumları alındı. Spektrumlar $R_s(R_{ct}C_{dl})$ devresine göre değerlendirildi ve bu devre yardımıyla R_s (çözelti direnci), R_{ct} (elektron transfer direnci) ve C_{dl} (elektriksel çift tabaka kapasitans değeri) değerleri belirlendi. Devrede bulunan R_{ct} değerlerinin azalması ve C_{dl} değerlerinin artması, elektriksel çift tabaka içerisinde elektrot ile çözelti arasındaki elektron transfer prosesinin iyileştiğini göstermektedir. Buna göre yalnız PGE'de en düşük direnç ve en yüksek kapasitans değeri elde edilmiş, P-XO/ox-PGE elektrodunda ise en yüksek direnç ve en düşük kapasitans değeri elde edildi. Bu sonuçlar elektron transfer prosesinin iyileşmesinin her zaman daha iyi sonuçlar vereceği kanısını çürütmektedir. Bu duruma P-XO/ox-PGE ile CV ölçümlerinde en iyi pik akımlarının elde edildiği kanıt olarak verilebilir.

PGE, ox-PGE ve P-XO/ox-PGE elektrotlarının SEM görüntüleri alındı. Elde edilen SEM görüntülerinde ox-PGE'nin yüzeyinde PGE'ye göre daha çok mikro yapıların olduğu, bu elektrot üzerine P-XO modifikasyonu ile yapıların PGE yüzeyinden daha makro boyutlara ulaştığı gözlemlendi. EDX analizlerinde ise PGE yüzeyinde ağırlıkça %97,7 C ve %2,3 O, ox-PGE yüzeyinde ağırlıkça %95,4 C ve %4,6 O ve P-XO/ox-PGE yüzeyinde ise ağırlıkça %84,7 C, %10,6 O ve %4,8 N

bulunduğu belirlendi. Yalın PGE yüzeyi aşırı yükseltgemeye maruz bırakıldığında beklenen bir sonuç olarak yüzeydeki oksijen miktarı artmaktadır. P-XO/ox-PGE yüzeyinde ox-PGE yüzeyine göre O oranının artması ve N elementinin ortaya çıkmasının ksilenol oranı molekülünde çok miktarda bulunan O ve N elementlerinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Bu durum ox-PGE üzerine P-XO modifikasyonunun başarılı bir şekilde yapıldığını göstermektedir.

Destek elektrolit, bor, tiron ve B-tiron kompleksinin döngüsel voltammetrik davranışları incelendi. Tek başına destek elektrolit ve tek başına bor varken aynı döngüsel voltammogramların elde edildiği ve herhangi bir pikin olmadığı gözlemlendi. Tek başına tiron varken +0,31 V'da yükseltgenme ve +0,22 V'da ise serbest tiron'un indirgenmesine ait pikler gözlemlendi. Çözeltiye bor eklendiğinde ise serbest tiron'un +0,31 V'daki yükseltgenme pik şiddetinin düştüğü ve +0,91 V'da B-tiron kompleksinin yükseltgenmesine ait yeni bir pikin ortaya çıktığı göröldü. B-tiron kompleksinin elektrot yüzeyinde verdiği tepkimenin türünü belirlemek amacıyla döngüsel voltammogramlar alındı. Laviron eşitliğinin ($I_{pa} = (n^2 F^2 \Gamma_0 / 4RT)v$) her iki tarafının logaritması alınarak $\log(I) - \log(v)$ grafiği çizildi. Elde edilen eğrinin eğiminin 1'e yakın olmasından (0,893) bor-tiron kompleksinin elektrot yüzeyinde 150-550 mV/s tarama hızları arasında adsorpsiyon kontrollü olarak elektrot tepkimesine girdiği belirlendi.

Borik asit referans alınarak 15 mg/mL tiron ve 20 mg/mL borik asit içeren çözeltinin ^{11}B -NMR spektrumu alındı. Literatürde bor ve tiron arasındaki kompleksleşmenin pH'ye bağlı olarak 1:1 veya 1:2 (bor:tiron) oranında olduğu, pH arttıkça 1:2 kompleksinin oranının azaldığı, pH 8'den sonra ise 1:2 kompleksinin oluşmadığı belirtilmiştir (Shao, Matsuoka, Miyazaki ve Yoshimura, 2001). Buna göre alınan ^{11}B -NMR spektrumunda -10,84 ppm'de çıkan pikin literatürdeki 1:1 kompleksine ait kayma değeriyle birebir örtüştüğü ve kompleksleşme reaksiyonunun 1:1 oranı üzerinden yürüdüğü tespit edilmiştir. Olası reaksiyon mekanizması Şekil 4.2'deki gibidir.



Şekil 4.2: Bor ve tiron türleri için olası reaksiyon mekanizması.

Bor-tiron kompleksi için Gibbs serbest enerjisi (ΔG), yüzey aşırısı (Γ), difüzyon katsayısı (D), elektron transfer katsayısı (α) ve heterojen elektron transfer hız sabiti (k^0) gibi termodinamik ve elektrokimyasal parametreler hesaplandı. Gibbs serbest enerjisi (ΔG) $-0,921$ J/mol olarak hesaplandı. ΔG değerinin negatif çıkması bor-tiron kompleksi oluşumunun istemli yani kendiliğinden gerçekleşen bir tepkime olduğunu göstermektedir. Difüzyon katsayısı (D) $4,750 \times 10^{-4}$ cm²/s ve yüzey aşırısı (Γ) $1,350 \times 10^{-9}$ mol/cm² olarak bulundu. Elektron transfer katsayısı (α) $0,698$ olarak hesaplandı. Bu değer pek çok elektrokimyasal sistemde $0,3$ ile $0,7$ aralığında değişmektedir. Heterojen elektron transfer hız sabiti (k^0) ise $0,042$ olarak bulundu. Bu değer $0,020$ değerinden büyük olduğundan sistem tersinir bir elektrot tepkimesini işaret etmektedir. Ancak katodik taramada herhangi bir pik görülmemesinin nedeni kompleksdeki tiron ve borik asitin birbirinden ayrılmasıdır.

Bor-tiron kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin pH etkisi 6 ile $8,5$ arasında (pH $6-8$: fosfat tamponu, pH $8,5$ amonyum/amonyak tamponu) incelendi. pH 6 'da B-tiron kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin pik gözlenemedi. pH $6,5$ ve 7 'de küçük miktarlarda artış olurken, pH $7,5$ ve 8 'de ciddi artışlar gözlenmiş ve pH 8 'de maksimum pik yüksekliği elde edilmiştir. pH 8 'den sonra pik yüksekliğinin azaldığı görüldü ve optimum pH değeri 8 olarak belirlendi.

Bor-tiron kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin tampon derişimi etkisini incelemek amacıyla farklı derişimlerde (0,01-0,07 mol/L) pH 8 fosfat tamponu kullanıldı. Pik yüksekliğinin 0,05 mol/L tampon derişimine kadar arttığı, 0,05 ile 0,06 mol/L arasında yaklaşık olarak sabit kaldığı ve bu derişimden sonra ise düştüğü gözlemlendi ve voltammetrik bor tayinine ilişkin optimum tampon derişimi 0,055 mol/L olarak seçildi.

Bor-tiron kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin tiron derişimi etkisi 1-6 mmol/L derişimleri arasında incelendi. Pik yüksekliğinin 4 mmol/L tiron derişiminde maksimum değere ulaştığı ve bu derişimden sonra düştüğü gözlemlendi. Tiron ile voltammetrik bor tayinine ilişkin optimum tiron derişimi 4 mmol/L olarak seçildi.

Bor-tiron kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin iyonik şiddetin etkisi 0,0-0,5 mol/L KCl derişimleri arasında incelendi. Bor-tiron pik yüksekliğinin 0,2 mol/L'ye kadar arttığı ve bu derişimden sonra da yaklaşık olarak sabit kaldığı gözlemlendi. Tiron ile voltammetrik bor tayinine ilişkin optimum KCl derişimi 0,3 mol/L olarak seçildi.

Bor-tiron kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin adım genliğinin etkisi 1-8 mV aralığında incelendi. Pik yüksekliğinin 6 mV adım genliğine kadar arttığı ve bundan sonra 6-8 mV arasında sabit kaldığı gözlemlendi. Tiron ile voltammetrik bor tayinine ilişkin optimum adım genliği 6 mV olarak seçildi.

Bor-tiron kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin puls periyodunun etkisi 0,10-0,60 s aralığında incelendi. Pik yüksekliğinin 0,2 s'ye kadar arttığı ve 0,40 s'ye kadar sabit kaldığı ve bundan sonra düştüğü gözlemlendi. Buna göre optimum puls periyodu 0,30 s olarak seçildi.

Bor-tiron kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin puls genliğinin etkisi 10-140 mV aralığında incelendi. Pik yüksekliğinin 130 mV'a kadar yüksek oranlarda arttığı 140 mV'da neredeyse sabitlendiği gözlemlendi ve optimum puls genliği 130 mV olarak seçildi.

Bor-tiron kompleksinin yükseltgenmesine ilişkin puls süresinin etkisi 0,010-0,055 s aralığında incelendi. Pik yüksekliğinin 0,020 s'ye kadar yüksek oranda arttığı, bundan sonra 0,035 s'ye kadar yavaş bir şekilde arttığı ve ardından düştüğü gözlemlendi. Buna göre optimum puls süresi 0,03 s olarak seçildi.

P-XO/ox-PGE ve tiron ile voltammetrik bor tayini için optimize edilen parametreler ve değerleri Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'deki gibidir.

Tablo 4.4: P-XO modifikasyonu için optimize edilen parametreler.

Parametre	Değeri
XO derişimi (mol/L)	10^{-4}
pH	10
Destek elektrolit derişimi (mol/L)	0,1
Tarama hızı (mV/s)	150
Döngü sayısı (n)	7

Tablo 4.5: Voltammetrik bor tayini için optimize edilen parametreler.

Parametre	Değeri
pH	8
Tampon türü	Fosfat
Tampon derişimi (mol/L)	0,055
Tiron derişimi (mmol/L)	4
İyonik şiddet	0,3
Adım genliğı (mV)	6
Puls periyodu (s)	0,3
Puls genliğı (mV)	130
Puls süresi (s)	0,03

Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'deki optimum şartlar kullanılarak P-XO/ox-PGE ve tiron ile voltammetrik bor tayin yöntemi geliştirildi. Yöntemin 83-900 $\mu\text{g/L}$ ve 2,0-9,0 mg/L bor derişimleri arasında doğrusal olduğu, doğru denklemlerinin sırasıyla $I_{\text{pik yük.}} = 4,886 (\pm 0,303)C_{\text{Bor}} + 0,947 (\pm 0,171)$ ($R^2=0,995$) ve $I_{\text{pik yük.}} = 2,773 (\pm 0,129)C_{\text{Bor}} + 9,867 (\pm 0,767)$ ($R^2=0,998$) şeklinde olduğu belirlendi. Yöntemin belirtme alt sınırı ve tayin sınırı, S/N oranından yararlanılarak 28 $\mu\text{g/L}$ ve 83 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplandı. Yöntemin kesinliğı 200 $\mu\text{g/L}$, 400 $\mu\text{g/L}$, 600 $\mu\text{g/L}$, 2 mg/L , 4 mg/L ve 6 mg/L olmak üzere 6 farklı derişim bölgesinde 3 paralel ölçüm yapılarak incelendi ve %BSS değerleri sırasıyla 4,89, 2,43, 4,41, 3,88, 1,43 ve 3,97 olarak bulundu.

Yöntem çeşme suyu, içme suyu ve göz losyonu örneklerine uygulandı ve %98,7-100,5 aralığında geri kazanım değerleri elde edildi. Yöntem fındık, fıstık, badem, kuru üzüm, kuru erik ve hurma örneklerine uygulandı. Elde edilen sonuçlar

ICP-MS yöntemiyle elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldı ve %95 olasılıkla yöntemler arasında anlamlı bir fark olmadığı tespit edildi.

Seçicilik çalışmaları için Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , As^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , Ni^{2+} , Se^{4+} ve Sb^{3+} iyonlarının girişimci etkileri incelendi (C_{bor} : 200 $\mu\text{g/L}$). Bu iyonların hiçbirinin ciddi bir girişim etkisinin olmadığı ve 1:4 (bor:girişimci iyon) oranına kadar da hiçbirinin girişim yapmadığı belirlendi. Bu avantaj şu ana kadar yapılan voltammetrik bor tayinlerinde sadece bu çalışmada sağlanmıştır.

Ek olarak yöntemin doğruluğu UME CRM 1201 (Kaynak Suyunda Elementler) ve UME CRM 1202 (Fındıkta Elementler) sertifikalı referans malzemesi ile kontrol edildi. Elde edilen sonuçlar ile sertifika değeri arasında %95 olasılıkla anlamlı bir fark olmadığı ve yöntemin doğru çalıştığı belirlendi.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında CuNP/MWCNT/GCE ve AuNP/MWCNT/GCE olmak üzere iki adet camımsı karbon elektrot yüzeyine ve P-XO/ox-PGE olmak üzere bir adet kalem grafit modifiye elektrot hazırlanmış, karakterize edilmiş ve bor tayin yöntemi geliştirmek üzere çözelti ve cihaz parametreleri optimize edilmiştir. Geliştirilen yöntemler içme suyu, çeşme suyu, kaplıca suyu, göz losyonu, fındık, yer fıstığı, badem, kuru üzüm, kuru erik ve hurma örneklerine başarı ile uygulanmıştır. Su örneklerinde gerikazanım çalışmaları, diğer örneklerde ICP-MS yöntemi ile karşılaştırma ve UME CRM 1201 (Kaynak Suyunda Elementler) ve UME CRM 1202 (Fındıkta Elementler) sertifikalı referans malzemeleri ile validasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan istatistik testleri ile elde edilen sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu gösterilmiştir. Geliştirilen tüm yöntemlerin uygulanan örnek matrislerinde voltammetrik bor tayini için kullanılabileceği görülmüştür.

5. KAYNAKLAR

Ajayan, P. M., Schadler, L. S. and Braun, P. V. (2003). *Nanocomposite Science and Technology*. Mörlenbach: Wiley, 2.

Al-Ammar, A. S., Gupta, R. K. and Barnes, R. M. (2000). Elimination of Boron Memory Effect in Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry by Ammonia Gas Injection into the Spray Chamber During Analysis. *Spectrochim. Acta B*, 55, 629-635.

Al-Dahoudi, N. (2003). Wet Chemical Deposition of Transparent Conducting Coatings Made of Redispersible Crystalline ITO Nanoparticles on Glass and Polymeric Substrates. Ph.D. Thesis, *University of Saarlandes*, Saarbrücken.

Alfassi, Z. B. and Probst, T. U. (1999). On the Calibration Curve for Determination of Boron in Tissue by Quantitative Neutron Capture Radiography. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 428, 502-507.

Altherm. (2015). Glass [online]. (1 Ocak 2015), <http://www.altherm.co.nz/general/glass/brand/17/page-1>

Amphoteris. (2013). Adding Colour to Your Science [online]. (31 July 2014), <http://amphoteris.com/2013/12/20/adding-colour-to-your-science>

Ananthanarayanan, R., Sahoo, P. and Murali, N. (2012). Digital Conductometry for Determination of Boron in Light Water and Heavy Water at Trace Levels. *Indian J. Chem. Techn.*, 19, 278-288.

Baechler, S., Kudejova, P., Jolie, J., Schenker, J. L. and Stritt, N. (2002). Prompt Gamma-Ray Activation Analysis for Determination of Boron in Aqueous Solution. *Nucl. Instrum. Meth. A*, 488, 410-418.

Baker, A. S. (1964). Modifications in the Curcumin Procedure for the Determination of Boron in Soil Extracts. *Agr. Food Chem.*, 12, 367-370.

Bakshi, S. R., Lahiri, D. and Argawal, A. (2010). Carbon Nanotube Reinforced Metal Matrix Composites - A Review. *Int. Mater. Rev.*, 55, 41-64.

Bancroft, J. D. and Stevens, A. (1996). *Pigments and Minerals*. London: Churchill Livingstone, 50.

Barreto, I. S., Andrade, S. I. E., Lima, M. B., Silva, E. C., Araújo, M. C. U. and Almeida, L. F. (2012). A Monosegmented Flow-Batch System for Slow Reaction Kinetics: Spectrophotometric Determination of Boron in Plants. *Talanta*, 94, 111-115.

Benlikaya, R. (2009). Bazı Polimetakrilat Türevi/Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim dalı, Balıkesir.

Berger, S. A. and McKay, J. B. (1974). The Photometric Titration of Fe(III) with EDTA Using Tiron Indicator. *Microchim. Acta*, 62, 665-670.

Beşergil, B. (2013). X-Işını Spektroskopisi [online]. (10 Kasım 2013), http://www.bayar.edu.tr/besergil/15_BOLUM_12.pdf

Bhaduri, S. and Bhaduri, S. B. (1998). Recent Developments in Ceramic Nanocomposites. *Emerging Technologies*, 50, 44-51.

Birkholz, M., Albers, U. and Jung, T. (2004). Nanocomposite Layers of Ceramic Oxides and Metals Prepared by Reactive Gas-Flow Sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 179, 279-285.

Blanco, C. C., Campaña, A. G., Barrero, F. A. and Ceba, M. R. (1993). Simultaneous Spectrofluorimetric Determination of Traces of Molybdenum and Boron in Plant Leaves. *Anal. Chim. Acta*, 283, 213-223.

Boren. (2015a). Bor Elementi [online]. (13 Eylül 2015), <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi>

Boren. (2015b). Bor Mineralleri [online]. (13 Eylül 2015), <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-mineralleri>

Boren. (2015c). Bor Rezervleri [online]. (3 Ocak 2015), <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-rezervleri>

Boren. (2015d). Bor Ürünleri [online]. (21 Ocak 2015), <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-urunleri>

Boren. (2015e). Bor Üretimi [online]. (19 Şubat 2015), <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-uretimi>

Boren. (2015f). Bor Kullanım Alanları [online]. (13 Temmuz 2015), <http://www.boren.gov.tr/tr/bor/kullanim-alanlari>

Boyd, C. (1965). Indirect Polarographic Determination of Boron. *Anal. Chem.*, 37, 1587-1588.

Brewster, D. A. (1951). Colorimetric Determination of Boron in Aluminum with 1,1-Dianthrimide. *Anal. Chem.*, 23, 1809-1811.

BRG. (2016). Nanotechnology: A Brief Overview [online]. (05 January 2016), <http://barrett-group.mcgill.ca/tutorials/nanotechnology/nano02.htm>

Britannica. (2009). Secondary ion mass spectrometry [online]. (27 November 2015), <http://global.britannica.com/science/secondary-ion-mass-spectrometry>

Burguera, M., Burguera, J. L., Rondón, C. and Carrero, P. (2001). Determination of Boron in Blood, Urine and Bone by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry using Zirconium and Citric Acid as Modifiers. *Spectrochim. Acta B*, 56, 1845- 1857.

Carbó, A. D., Ramos, S. S., Marco, D. J. Y., Moreno, M. M., Adelantado, J. V. G. and Reig, F. B. (2004). Electrochemical Determination of Boron in Minerals and Ceramic Materials. *Anal. Chim. Acta*, 501, 103-111.

Carlson, R. M. and Paul, J. L. (1968). Potentiometric Determination of Boron as Tetrafluoroborate. *Anal. Chem.*, 40, 1292-1295.

Carrandi, L. V. (2008). Polymer Nanocomposites [online]. (23 August 2015), <http://nano-bio.ehu.es/files/POLYMERNANOCOMPOSITES.pdf>

Carrero, P., Malavé, A., Rojas, E., Rondón, C., Peña, P., Burguera, J. L. and Burguera, M. (2005). On-line Generation and Hydrolysis of Methyl Borate for the Spectrophotometric Determination of Boron in Soil and Plants with Azomethine-H. *Talanta*, 68, 374-381.

Carter, M. R. (1993). *Soil sampling and methods of analysis*. Canada: Lewis Publishers, 745.

Chandra, U., Swamy, B. E. K., Gilbert, O. and Sherigara, B. S. (2011). Voltammetric Detection of Dopamine in Presence of Ascorbic Acid and Uric Acid at Poly (Xylenol Orange) Film-Coated Graphite Pencil Electrode. *Int. J. Electrochem.*, 2011, 1-8.

Chemblink. (2012). Tiron [online]. (26 October 2016), www.chemblink.com/products/149-45-1.htm

Chemspider. (2015). Xylenol Orange [online]. (12 January 2015), <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.65838.html>

Chen, L., Li, Z., Meng, Y., Zhang, P., Sua, Z., Liu, Y., Huang, Y., Zhou, Y., Xie, Q. and Yao, S. (2014). Sensitive Square Wave Anodic Stripping Voltammetric Determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} Ions at Bi/Nafion/Overoxidized 2-mercaptoethanesulfonate(MES)-tethered polypyrrole/Glassy Carbon Electrode. *Sensor. Actuator. B*, 191, 94-101.

Chimpalee, N., Chimpalee, D. and Boonyanitchayakul, B. (1993). Flow-Injection Spectrofluorimetric Determination of Boron Using Alizarin Red S in Aqueous Solution. *Anal. Chim. Acta*, 282, 643-646.

Choudhury, A., Bhowmick, A. K. and Ong, C. (2009). Novel Role of Polymer-Solvent and Clay-Solvent Interaction Parameters on the Thermal, Mechanical and Optical Properties of Polymer Nanocomposites. *Polymer*, 50, 201-210.

Çetinkaya, E., Dönmez, K. B., Deveci, S., Doğu, M. and Şahin, Y. (2014). Determination of Plant Available Boron in Agricultural Soil by Using Voltammetric Method. *Eurasian J. Soil Sci.*, 3, 182-188.

Dai, H. P. and Shiu, K. K. (1998). Voltammetric Behavior of Alizarin Red S Adsorbed on Electrochemically Pretreated Glassy Carbon Electrodes. *Electrochim. Acta*, 43, 2709-2715.

Demir B. S. and Serindağ, O. (2006). Determination of Boron in Grape (*Vitis Vinifera*) by Azomethine-H Spectrophotometric Method. *Eurasian J. Of Anal. Chem.*, 1, 11-18.

Demir, Ü. (2014). Elektrot Yüzey Karakterizasyon Teknikleri. (ed. Ö. Karakoç), *III. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı*, Ayvalık, 202-214.

Demuth, N. and Heumann, K. G. (1999). Determination of Trace Amounts of Boron in Rainwater by ICP-IDMS and NTI-IDMS and the Dependence on Meteorological and Anthropogenic influences. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 14, 1449-1453.

Deng, P., Xu, Z., Zeng, R. and Ding, C. (2015). Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Vanillin Based on an Acetylene Black Paste Electrode Modified with Graphene-Polyvinylpyrrolidone Composite Film. *Food Chem.*, 180, 156-163.

Dudley, L. M. (1989). Determination of Borate in Extracts of Gypsiferous Soils by Single Column Ion Chromatography. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 20, 483-499.

Dursun, Z. ve Nişli, G. (2014). Kimyasal Modifiye Elektrotların Hazırlanması, Uygulamaları ve Karakterizasyonu. (ed: Ö. Karakoç), *III. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu ve Çalıştayı*, Ayvalık, 107-137.

Dyrsen, D. W., Novikov, Y. P. and Uppström, L. R. (1972). Studies on the Chemistry of the Determination of Boron with Curcumin. *Anal. Chim. Acta*, 60, 139-151.

Eaton, A. D., Clesceri, L. S. and Greenberg, A. E. (1995). *Standard Methods for The Examination of Water and Waste Water*, Washington: American Public Health Association, 1-43.

Echem. (2015). Self-assembled Monolayers [online]. (31 May 2015), http://www.echem.titech.ac.jp/~hara/?page_id=156

Eckmann, R. (2003). Alizarin Marking of Whitefish, *Coregonus Lavaretus* Otoliths during Egg Incubation. *Fish. Manag. Ecol.*, 10, 233-239.

Economou, A., Themelis, D. G., Bikou, H., Tzanavaras, P. D. and Rigas, P. G. (2004). Determination of Boron in Water and Pharmaceuticals by Sequential-Injection Analysis and Fluorimetric Detection. *Anal. Chim. Acta*, 510, 219- 224.

Effenberg, G., Aldinger, F. and Rogl, P. (1991). Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams. *Mat. Sci. Int. S.*, 3, 628-629.

El Abd, A. (2014). Determination of Boron in Water Using Neutron Scattering and Transmission, and Prompt Gamma Ray Neutron Activation Analysis Methods: A Comparative Study. *Nucl. Instr. and Meth. B*, 337, 62-67.

Ellis, G. H., Zook, E. G. and Baudisch, O. (1949). Colorimetric Determination of Boron using 1,1-Dianthrimide. *Anal. Chem.*, 21, 1345-1348.

Ensafi, A. A., Abarghoui, M. M. and Rezaei, B. (2015). Simultaneous Determination of Morphine and Codeine Using Pt Nanoparticles Supported on Porous Silicon Flour Modified Ionic Liquid Carbon Paste Electrode. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 219, 1-9.

Ensafi, A. A., Taei, M. and Khayamian, T. (2010). Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid by Differential Pulse

Voltammetry Using Tiron Modified Glassy Carbon Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5, 116-130.

Enşici, A. (2013). Polimer Esaslı Nanokompozit Malzemeler ve Ürün Tasarımında Kullanımları [online]. (14 Nisan 2013), <http://www.argeportal.com/haberler/38-makale-ve-raporlar/36-polimer-esaslmpozit-malzemeler-ve-tasarda-kullanr.html>

Eti Maden. (2014). Bor Kullanım Alanları [online]. (17 Aralık 2014), <http://www.etimaden.gov.tr>

Farhat, A., Ahmad, F. and Arafat, H. (2013). Analytical Techniques for Boron Quantification Supporting Desalination Processes : A review. *Desalination*, 310, 9-17.

Felgner, A. (2014). Complexometric Titration with Aminopolycarboxylic Acids (EDTA and Analogs) [online]. (13 September 2014), <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytix/complexometric-titration.html>

Fleet, M. E. (1967). Spectrophotometric Method for Determining Trace Amounts of Boron in Rocks and Minerals. *Anal. Chem.*, 39, 253-255.

Frank, C. (2001). Polymerization Techniques-Dispersed Systems [online]. (13 March 2015), <http://web.stanford.edu/class/cheme160/lectures/lecture13.pdf>

Fu, C., Zhou, H., Liu, R., Huang, Z., Chen, J. and Kuang, Y. (2012). Supercapacitor Based on Electropolymerized Polythiophene and Multi-walled Carbon Nanotubes Composites. *Mater. Chem. Phys.*, 132, 596- 600.

Fujimori, T., Akimoto, H., Tsuji, Y., Takehara, K. and Yoshimura, K. (2010). Electrochemical Determination of Boric Acid Using the Boric Acid – Tiron Complexation System. *Electroanal.*, 22, 1337-1343.

Fujimoto, K., Shimura, M. and Satoh, S. (2002). Determination of Trace Amounts of Antimony and Boron in High-Purity Iron and Steel by Isotope

Dilution/Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Materials Transactions*, 43, 101-104.

García, I. L., Viñas, P., Romero, R. R. and Córdoba, M. H. (2009). Preconcentration and Determination of Boron in Milk, Infant Formula, and Honey Samples by Solid Phase Extraction-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 64, 179-183.

Gash, A. E., Simpson, R. L., Tillotson, T. M., Satcher, J. H. and Hrubesh, L. W. (2000). Making Nanostructured Pyrotechnics in a Beaker. *International Pyrotechnics Seminars*, USA, 1-15.

Gash, A. E., Simpson, R. L. and Satcher, J. H. (2002). Energetic Nanocomposites with Sol-gel Chemistry: Synthesis, Safety and Characterization. *29th International Pyrotechnic Seminar*, Westminster, 1-13.

Gent, A. N. (2014). Elastomer [online]. (26 March 2014), <http://global.britannica.com/science/elastomer>

Geto, A., Amare, M., Tessema, M. and Admassie, S. (2012). Polymer-Modified Glassy Carbon Electrode for the Electrochemical Detection of Quinine in Human Urine and Pharmaceutical Formulations. *Anal. Bioanal. Chem.*, 404, 525-530.

Gholivand, M. B. and Behzad, L. M. (2015). An Electrochemical Sensor for Warfarin Determination Based on Covalent Immobilization of Quantum Dots onto Carboxylated Multiwalled Carbon Nanotubes and Chitosan Composite Film Modified Electrode. *Mater. Sci. Eng. C*, 57, 77-87.

Gomes D. M. C., Segundo, M. A., Lima, J. L. F. C. and Rangel, A. O. S. S. (2005). Spectrophotometric Determination of Iron and Boron in Soil Extracts using a Multi-Syringe Flow Injection System. *Talanta*, 66, 703-711.

Gupta, V. K., Yola, M. L., Özaltın, N., Atar, N., Üstündağ, Z. and Uzun, L. (2013). Molecular Imprinted Polypyrrole Modified Glassy Carbon Electrode for the Determination of Tobramycin. *Electrochim. Acta*, 112, 37-43.

Gusev, A. I. (2013). Gas Phase Synthesis with Vapour Condensation [online]. (16 January 2013), <http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article707>

Güyagüler, T. (2001). Türkiye bor potansiyeli. *4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 18-27.

Hach. (2015). Boron, For Water and Wastewater, Azomethine-H and Carmine Methods [online]. (1 Eylül 2015), www.hach.com

Hammond, P. (2006). Ziegler-Natta, Stereochemistry of Polymers [online]. (13 March 2015), http://ocw.mit.edu/courses/chemical-engineering/10-569-synthesis-of-polymers-fall-2006/lecture-notes/lec16_10182006.pdf

Harrison, R. K. and Landsberger, S. (2009). Determination of Boron over a Large Dynamic Range by Prompt-Gamma Activation Analysis. *Nucl. Instr. Meth. B*, 267, 513-518.

Hatcher, J. T. and Wilcox, L. V. (1950). Colorimetric Determination of Boron Using Carmine. *Anal. Chem.*, 22, 567-569.

Hawthorne, F. C. and Henry, D. J. (1999). Classification of the Minerals of the Tourmaline Group. *Eur. J. Mineral.*, 11, 201-215.

Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M. and Gorga, E. R. (2006). Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview. *J. Comp. Mater.*, 40, 1511-1565.

Iijima, S. (1980). Direct Observation of the Tetrahedral Bonding in Graphitized Carbon Black by High Resolution Electron Microscopy. *J. Cryst. Growth*, 50, 675-683.

Isbir, A. A. (2006). Electrochemical Determination of Boron in Natural Waters. *Anal. Lett.*, 39, 2835-2847.

Iupui. (2014). General Introduction to Atomic Force Microscopy [online]. (04 January 2016), <http://www.iupui.edu/~bbml/afmintro.shtml>

Jeevagan, A. J. and John, S. A. (2012). Electrochemical Sensor for Guanine using a Self-assembled Monolayer of 1,8,15,22-tetraaminophthalocyanatonickel(II) on Glassy Carbon Electrode, *Anal. Biochem.*, 424, 21-26.

Jose-Yacaman, M., Rendon, L., Arenas, J. and Serra Puche, M. C. (1996). Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material. *Science*, 273, 223-225.

Kamigaito, O. (1991). What Can Be Improved by Nanometer Composites?. *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, 38, 315-321.

Kawaguchi, S, and Ito, K. (2005). Dispersion Polymerization. *Adv. Polym. Sci.*, 175, 299-328.

Kornmann, X. (1999). Synthesis and Characterization of Thermoset-Clay Nanocomposites. Ph.D. Thesis, *Luleå Tekniska University*, Division of Polymer Engineering, Luleå.

Koo, J. H. (2006). *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*, USA: The McGraw-Hill Companies, 51-55.

Koo, J. H., Stretz, J., Weispenning, Z., Luo, P. and Wootan, W. (2004). Nanocomposite Rocket Ablative Materials: Subscale Ablation Test. *SAMPE Symposium*, Long Beach, California, 2247-2261.

Kramer, H. (1955). Determination of Boron in Silicates After Ion Exchange Separation. *Anal. Chem.*, 27, 144-145.

Krejčová, A. and Černohorský, T. (2003). The Determination of Boron in Tea and Coffee by ICP-AES Method. *Food Chem.*, 82, 303-308.

Krishnamoorti, R. and Vaia, R. A. (Eds.). (2001). *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Modelling*. Washington: American Chemical Society, 7-9.

Kruis, F. E., Fissan, H. and Peled, A. (1998). Synthesis of Nanoparticles in the Gas Phase for Electronic, Optical and Magnetic Applications – A Review. *J. Aerosol Sci.*, 29, 511-535.

Kuemmel, D. F. and Mellon, M. G. (1957). Ultraviolet Absorptiometric Determination of Boron in Aqueous Medium using Chromotropic Acid. *Anal. Chem.*, 29, 378-382.

Kumar, S. D., Maiti, B. and Mathur, P. K. (1999). Determination of Boron by Flow Injection Analysis Using a Conductivity Detector. *Anal. Chem.*, 71, 2551-2553.

Lan, G., Liu, Y., Zeng, X., Liu, Y. and Wei, W. (2009). Carbon Nanotubes on Low Resistance Monolayer-modified Glassy Carbon Electrode as Chemo/Biosensor. *J. Electroanal. Chem.*, 634, 98-103.

Lane, R. F. and Hubbard, A. T. (1973a). Electrochemistry of Chemisorbed Molecules. I. Reactants Connected to Electrodes through Olefinic Substituents. *J. Phys. Chem.*, 77, 1401-1410.

Lane, R. F. and Hubbard, A. T. (1973b). Electrochemistry of Chemisorbed Molecules. II. The Influence of Charged Chemisorbed Molecules on the Electrode Reactions of Platinum Complexes. *J. Phys. Chem.*, 77, 1411-1421.

Lewis, D. T. (1956). The Polarographic Determination of Boron. *Analyst*, 81, 531-536.

Li, J., and Lin, X. (2007). Electrodeposition of Gold Nanoclusters on Overoxidized Polypyrrole Film Modified Glassy Carbon Electrode and its Application for the Simultaneous Determination of Epinephrine and Uric Acid under Coexistence of Ascorbic acid. *Anal. Chim. Acta*, 596, 222-230.

Li, Q. and Zhang, T. (2007). A Novel Method of the Determination of Boron in the Presence of a Little Methanol by Discoloring Spectrophotometry in Pharmaceutical and Biological Samples. *Talanta*, 71, 296-302.

Li, Y. and Lin, X. (2006). Simultaneous Electroanalysis of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid by Poly(vinyl alcohol) Covalently Modified Glassy Carbon Electrode. *Sensor. Actuator. B*, 115, 134-139.

Li, Y. and Ishida, H. (2003). Solution Intercalation of Polystyrene and the Comparison with Poly(ethyl methacrylate), *Polymer*, 44, 6571-6577.

Lina, Z., Li, Y., Cao, S. and Ye, B. (2013). Gold Nanoparticles/Polyaniline Langmuir–Blodgett Film Modified Glassy Carbon Electrode as Voltammetric Sensor for Detection of Epinephrine and Uric Acid. *Talanta*, 117, 333-337.

Liu, G., Liu, J., Böcking, T., Eggers, P. K. and Gooding, J. J. (2005). The Modification of Glassy Carbon and Gold Electrodes with Aryl Diazonium Salt: The Impact of the Electrode Materials on the Rate of Heterogeneous Electron Transfer. *Chem. Phys.*, 319, 136-146.

Liv, L. and Nakiboğlu, N. (2016). Simple and Rapid Voltammetric Determination of Boron in Water and Steel Samples Using a Pencil Graphite Electrode. *Turk. J. Chem.*, 40, 412-421.

Liv, L. (2012). Alizarin Red S'nin Voltammetrik Davranışlarının İncelenmesi ve Tiron Varlığında Kalem Grafit Elektrot ile Voltammetrik Bor Tayini. Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim dalı, Balıkesir.

Lu, G., Li, X. and Deng, Y. (1994). Polarographic Determination of Trace Boron in Foods. *Food Chem.*, 50, 91-93.

Ma, L., Zhang, Z. and Li, Q. (2011). Spectrophotometric Determination of Boron Based on Charge Transfer Reaction. *Spectrochim. Acta A*, 79, 599-602.

Majidi, M. R., Jouyban, A. and Asadpour-Zeynali, K. (2007). Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine at Overoxidized Polypyrrole Film Modified Glassy Carbon Electrode. *Electrochim. Acta*, 52, 6248-6253.

Marczenko, Z. and Balcerzak, M. (2000). *Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis*, Amsterdam: Elsevier, 125.

Mehra, H. C., Huysmans, K. D. and Frankenberger, W. T. Jr. (1990). Determination of Borate at Trace Levels in Environmental Samples by Ion-Exclusion Chromatography. *J. Chromatogr.*, 508, 265-270.

Merdivan, E., Benibol, Y. and Seyhan, S. (2009). Fluorimetric Detection of Boron by Azomethine-H in Micellar Solution and Sol–Gel. *Spectrochim. Acta A*, 71, 2045-2049.

Miller, T. A., Bakrania, S. D., Perez, C. and Wooldridge, M. S. (2005). A New Method for Direct Preparation of Tin Dioxide Nanocomposite Materials. 20, 2977-2987.

Moriguchi, T., Yano, K., Nakagawa, S. and Kaji, F. (2003). Elucidation of Adsorption Mechanism of Bone-Staining Agent Alizarin Red S on Hydroxyapatite by FT-IR Microspectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.*, 260, 19-25.

Moses, P. R., Wier, L. and Murray, R. W. (1975). Chemically Modified Tin Oxide Electrode. *Anal. Chem.*, 47, 1882-1886.

Naumkin, A. V., Kraut-Vass, A., Gaarenstroom, S. W. and Powell, C. J. (2012). NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database [online]. (04 January 2017), <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>

Nazar, M. F., Khan, A. M. and Shah, S. S. (2010). Association Behavior of 3,4-dihydroxy-9,10-dioxo-2-anthracenesulfonic Acid Sodium Salt in Cationic Surfactant Medium under Different pH Conditions. *J. Disp. Sci. and Technol.*, 31, 596-605.

Noyes, R. (1995). *Nuclear waste cleanup technologies and opportunities*. New Jersey: Noyes Publications, 127.

Oxspring, D. A., McClean, S., O’Kane, E. and Smyth, W. F. (1995). Study of the Chelation of Boron with Azomethine H by Differential Pulse Polarography, Liquid Chromatography and Capillary Electrophoresis and Its Analytical Applications. *Anal. Chim. Acta*, 317, 295-301.

Ozbek, N. and Akman, S. (2015). Determination of Boron in Turkish Wines by Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometry. *LWT-Food Sci. Technol.*, 61, 532-535.

Özmen, S. ve Timoçin, H. (2012). X-Işınları Kırınım Cihazı (XRD) ve Kırınım Yasası [online]. (6 Ocak 2016), <http://mersin.edu.tr/apbsuploads/1000470/FizikveTeknoloji/02-XRDVeKirimim.pdf>

Parashar, D. C., Sarkar, A. K. and Singh, N. (1989). Spectrophotometric Determination of Traces of Boron in High Purity Silicon. *Anal. Lett.*, 22, 1961-1967.

Park, C. I., Park, O. O., Lim, J. G. and Kim H. J. (2001). The Fabrication of Syndiotactic Polystyrene/organophilic Clay Nanocomposites and Their Properties. *Polymer*, 42, 7465-7475.

Pasias, I. N., Pappa, C., Katsarou, V., Thomaidis, N. S. and Piperaki, E. A. (2014). Alternative Approaches to Correct Interferences in the Determination of Boron in Shrimps by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 92, 23-28.

Paul, D. R. and Robeson, L. M. (2008). Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187-3204.

Pozebon, D., Dressler, V. L. and Curtius, A. J. (1998). Determination of Mo, U and B in Waters by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Talanta*, 47, 849-859.

Probst, T. U., Natalia, G. B., Lemmen, P., Weissfloch, L., Auberger, T., Gabel, D., Carlsson, J. and Larsson, B. (1997). Comparison of Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Quantitative Neutron Capture Radiography for the Determination of Boron in Biological Samples from Cancer Therapy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, 1115-1122.

Puchtler, H., Meloan, S. N. and Terry, M. S. (1969). On the History and Mechanism of Alizarin and Alizarin Red S Stains for Calcium. *J. Histochem. Cytochem.*, 17, 110-124.

Ram, N. S. and Patrick H. B. (1997). Techniques for Boron Determination and Their Application to the Analysis of Plant and Soil Samples. *Plant and Soil*, 193, 15-33.

Ramos, S. S., Reig, F. B., Adelantado, J. V. G., Marco, D. J. Y., Carbo, A. D. and Perez, J. A. B. (2000). Validation of a Method for the Determination of Boron in Ceramic Materials by X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 55, 1669-1677.

Rao, R. M., Parab, A. R., Bhushan, K. S. and Aggarwal, S. K. (2010). Determination of Ultratrace Boron Concentrations in Uranium Oxide by Isotope Dilution-Thermal Ionization Mass Spectrometry Using a Simplified Separation Procedure. *Microchim. Acta*, 169, 227-231.

Rao, R. M. and Suresh, K. A. (2008). Determination of Boron at Sub-ppm Levels in Uranium Oxide and Aluminum by Hyphenated System of Complex Formation Reaction and High-Performance Liquid Chromatography (HPLC). *Talanta*, 75, 585–588.

Ray, S. S. and Okomoto, M. (2003). Polymer/layered Silicate Nanocomposite: A Review from Preparation to Processing. *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1539-1641.

Reynolds, C. A. (1959). Colorimetric Determination of Boron with Victoria Violet. *Anal. Chem.*, 31, 1102-1104.

RSC. (2011). Substance: Xylenol Orange [online]. (23 September 2014), http://www.rsc.org/learn-chemistry/wiki/Substance:Xylenol_orange

Rudin, A. and Choi, P. (2013). *The Elements of Polymer Science and Engineering*. 3rd ed., Canada : Academic Press, 427-429.

Rusnáková, L., Andruch, V., Balogh, I. S. and Skrlíková, J. (2011). A Dispersive Liquid–Liquid Microextraction Procedure for Determination of Boron in Water After Ultrasound-Assisted Conversion to Tetrafluoroborate, *Talanta*, 85, 541-545.

Ryan, K. R., Gourley, J. R. and Jones, S. E. (2008). Environmental Anomalies at the World Trade Center: Evidence for Energetic Materials. *The Environmentalist*, 29, 56-63.

Sabnis, R. W. (2010). *Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications*. New Jersey: John Wiley&Sons, 13.

Sah, R. N. and Brown P. H. (1997a). Boron Determination-A Review of Analytical Methods. *Microchem. J.*, 56, 285-304.

Sah, R. N. and Brown, P. H. (1997b). Techniques for Boron Determination and Their Application to the Analysis of Plant and Soil Samples. *Plant and Soil*, 193, 15-33.

Sanchez-Ramos S., Medina-Hernández, M. J. and Sagrado, S. (1998). Flow Injection Spectrophotometric Determination of Boron in Ceramic Materials. *Talanta*, 45, 835-842.

Sarica, D. Y. and Ertaş, N. (2001). Flow Injection Analysis for Boron Determination by using Methyl Borate Generation and Flame Atomic Emission Spectrometry. *Turk. J. Chem.*, 25, 305-310.

Sciencedirect. (2015). Studies with Chemically Modified Electrodes [online]. (22 January 2015), <http://www.sciencedirect.com>

Sciencelab. (2013). Material Safety Data Sheet Tiron [online]. (26 October 2016), <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927001>

Shao, C., Matsuoka, S., Miyazaki, Y. and Yoshimura, K. (2001). Studies on the Complexation of Boric Acid with Polyhydroxyl Compounds. *Analytical Sciences*, 17, 1475-1478.

Shih, J. S. (1991). Precipitation Polymerization Process [online]. (13 March 2015), <http://www.google.com/patents/US5130388>

Spencer, R. R. and Erdman, D. E. (1979). Azomethine H Colorimetric Method for Determining Dissolved Boron in Water. *Environmental Science and Technology*, 13, 954-956.

Srivastava, R. D., Buren, P. R. V. and Gesser, H. (1962). Spectrophotometric Determination of Boron using Barium Chloranilate. *Anal. Chem.*, 34, 209-210.

Sun, D. H., Ma, R. L., Mcleod, C. W., Wang, X. R. and Cox A. G. (2000). Determination of Boron in Serum, Plasma and Urine by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Use of Mannitol-Ammonia as Diluent and for Eliminating Memory Effect. *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, 257-261.

Şahin, İ. (2007). Voltammetrik Yöntemlerle Bor Tayini ve Uygulamaları. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim dalı, Balıkesir.

Şahin, İ. and Nakiboğlu, N. (2006a). Indirect Determination of Boron in Water by Cathodic Stripping Voltammetry. *Fresen. Environ. Bull.*, 15, 457-461.

Şahin, İ. and Nakiboglu, N. (2006b). Voltammetric Determination of Boron by Using Alizarin Red S. *Anal. Chim. Acta*, 572, 253-258.

Qureshi, A. A., Arkam, M., Khan, M. A., Khattak, N. U., Qureshi, I. E. and Khan, H. A. (2001). Boron Determination in Tourmaline by Neutron Induced Radiography. *Radiation Measurements*, 34, 345-348.

Tanaka, T., Nishu, K., Nabekawa, H. and Hayashi, H. (2006). Determination of Trace Boron in Iron and Steel by Adsorptive Stripping Voltammetry Using Beryllon III. *ISIJ International*, 46, 1318-1323.

Tavman, İ. H. ve Turgut, A. (2006). Mikro ve Nano Boyutlu Tanecik Katkılı Polimer Kompozitlerin Mekanik Özellikleri. *Proceedings of 11th International Materials Symposium*, Denizli, 570-575.

Thangavel, S., Dhavile, S. M., Dash, K. and Chaurasia, S. C. (2004). Spectrophotometric Determination of Boron in Complex Matrices by Isothermal Distillation of Borate Ester into Curcumin. *Anal. Chim. Acta*, 502, 265-270.

Theng, B. K. G. (1979). *Formation and Properties of Clay Polymer Complexes*. New York: Elsevier, 359.

Thostenson, E. T., Li, C. and Chou, T. (2005). Nanocomposites in Context. *Comp. Sci. and Techn.*, 65, 491-516.

Thunus, L. (1996). Voltammetric Determination of Boron in Plasma Using Beryllon(III) as a Ligand. *Anal. Chim. Acta*, 318, 303-308.

Tumang, C. D. A., Luca, G. C. D., Fernandes, R. N., Reis, B. F. and Krug, F. J. (1998). Multicommutation in Flow Analysis Exploiting a Multizone Trapping Approach: Spectrophotometric Determination of Boron in Plants. *Anal. Chim. Acta*, 374, 53-59.

Tunay, Z., Şahin, İ. and Nakiboglu, N. (2011). Voltammetric Determination of Boron Using Cobalt Phthalocyanine Modified Carbon Paste Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 6628-6638.

Ulubay, S. and Dursun, Z. (2010). Cu Nanoparticles Incorporated Polypyrrole Modified GCE for Sensitive Simultaneous Determination of Dopamine and Uric Acid. *Talanta*, 80, 1461-1466.

Ünal, Ü. and Somer, G. (2009). Indirect Determination of Trace Tetraborate by Differential Pulse Polarography Using Its Copper Complex and Application to Waste and Drinking Water. *Electroanal.*, 21, 2234-2240.

Vaia, R. A. (2002). Polymer Nanocomposites Open a New Dimension for Plastics and Composites. *Stinfo Final Report*, USA, 1-7.

Van Staden, J. F. and Tsanwani M. (2002). Determination of Boron as Boric Acid in Eye Lotions Using a Sequential Injection System. *Talanta*, 58, 1103-1108.

Verma, P., Kumar, S. S., Sawant, R. M., Tomar, B. S. and Ramakumar, K. L. (2014). Synchronous Derivative Fluorimetric Determination of Boron in Uranium Fuel Samples. *J. Lumin.*, 153, 162-168.

Walton, D. R. M. (2014). Fullerene [online]. (24 November 2014), <http://global.britannica.com/science/fullerene>

Wang, E. and Liu, A. (1991). Determination of Iron, Titanium, Osmium, and Aluminum with Tiron by Reverse-Phase High Performance Liquid Chromatography/Electrochemistry. *Microchem.*, 43, 191-197.

Watkins, B. F., Behling, J. R., Kariv, E. and Miller, L. L. (1975). A Chiral Electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3549-3550.

Weger, S. J., Hossner, L. R. and Ferrara, L. W. (1969). Determination of Boron in Fertilizers by Atomic Absorption Spectrophotometry. *J. Agr. Food Chem.*, 17, 1276-1278.

Wieczorek-Ciurowa, K. and Gamrat, K. (2007). Some Aspects of Mechanochemical Reactions. *Mater. Sci.*, 25, 219-232.

Wikipedia. (2015). Xylenol Orange [online]. (31 May 2015), https://en.wikipedia.org/wiki/Xylenol_orange

Wikipedia. (2014a). Boron [online]. (13 September 2014), <http://en.wikipedia.org/wiki/Boron>

Wikipedia. (2014b). Bor [online]. (19 Aralık 2014), <https://tr.wikipedia.org/wiki/Bor>

Wikipedia. (2014c). Fullerene [online]. (23 August 2014), <https://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>

Wikipedia. (2014d). Metal Matrix Composite [online]. (23 August 2014), https://en.wikipedia.org/wiki/Metal_matrix_composite

Wikipedia. (2014e). Pulsed Laser Deposition [online]. (23 August 2014), https://en.wikipedia.org/wiki/Pulsed_laser_deposition

Wikipedia. (2013). Chemical Vapor Deposition [online]. (14 May 2013), http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition

Wikipedia. (2010). Portland Cement [online]. (3 Ocak 2015), https://en.wikipedia.org/wiki/Portland_cement

Williams, D. E. and Vlamis, J. (1961). Stability of the Curcumin Complex in Boron Determination. *Anal. Chem.*, 33, 1098-1100.

Yamanaka, S. (1991). Design and Synthesis of Functional Layered Nanocomposites. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70, 1056-1058.

Yamane, T., Kouzaka, Y. and Hirakawa, M. (2001). Continuous Flow System for the Determination of Trace Boron in Iron and Steel Utilizing In-Line Preconcentration/Seperation by Sephadex Column Coupled with Fluorimetric Detection. *Talanta*, 55, 387-393.

Yan, X. B., Tay, B. K., Chen, G. and Yang, S. R. (2006). Synthesis of Silicon Carbide Nitride Nanocomposite Films by a Simple Electrochemical Method. *Electrochem. Commun.*, 8, 737-740.

Yang, C. K., Chi, P. H., Lin, Y. C., Sun, Y. C. and Yang, M. H. (2010). Development of an On-line Isotope Dilution Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) Method for Determination of Boron in Silicon Wafers. *Talanta*, 80, 1222-1227.

Yang, Z., Hu, G., Chen, X., Zhao, J. and Zhao, G. (2007). The Nano-Au Self-assembled Glassy Carbon Electrode for Selective Determination of Epinephrine in the Presence of Ascorbic Acid. *Colloid. Surface. B*, 54, 230-235.

Yano, Y. (1989). Condensed Phase Reaction of Boron with Potassium Nitrate. *Propell. Explos. Pyrot.*, 14, 187-189.

Young, A. D., Phipps, D. E. and Astroff, A. B. (2000). Large-Scale Double-Staining of Rat Fetal Skeletons Using Alizarin Red S and Alcian Blue. *Teratology*, 61, 273-276.

Zaijun, L., Zhengwei, C. and Jian, T. (2006). The Determination of Boron in Food and Seed by Spectrophotometry using a New Reagent 3,4-dihydroxyazomethine-H. *Food Chem.*, 94, 310-314.

Zaijun, L., Qijun, S., Zhengwei, C., Qin W. and Juan, Z. (2005). 1-(2,3,4-trihydroxybenzylideneamino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid as Reagent for Spectrophotometric Determination of Boron in Plants. *Talanta*, 65, 1307-1312.

Zaijun, L., Yuling, Y., Jiaomai, P. and Jan, T. (2001). 1-(2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid as a Reagent for the Spectrophotometric Determination of Boron in Ceramic Materials. *Analyst*, 126, 1160-1163.

Zaijun, L., Zhu, Z., Jan, T., Hsu, C. G. and Jiaomai, P. (1999). 4-methoxyazomethine-H as a Reagent for the Spectrophotometric Determination of Boron in Plants and Soils. *Anal. Chim. Acta*, 402, 253-257.

Zhang, L., Sun, Y. and Lin, X. (2001). Separation of Anodic Peaks of Ascorbic Acid and Dopamine at an α -Alanine Covalently Modified Glassy Carbon Electrode. *Analyst*, 126, 1760-1763.

Zhang, M. L., Huang, D. K., Cao, Z., Liu, Y. Q., He, J. L., Xiong, J. F., Feng, Z. M. and Yin, Y. L. (2015). Determination of Trace Nitrite in Pickled Food with a Nano-Composite Electrode by Electrodepositing ZnO and Pt Nanoparticles on MWCNTs Substrate. *LWT-Food Sci. Technol.*, 64, 663-6.