

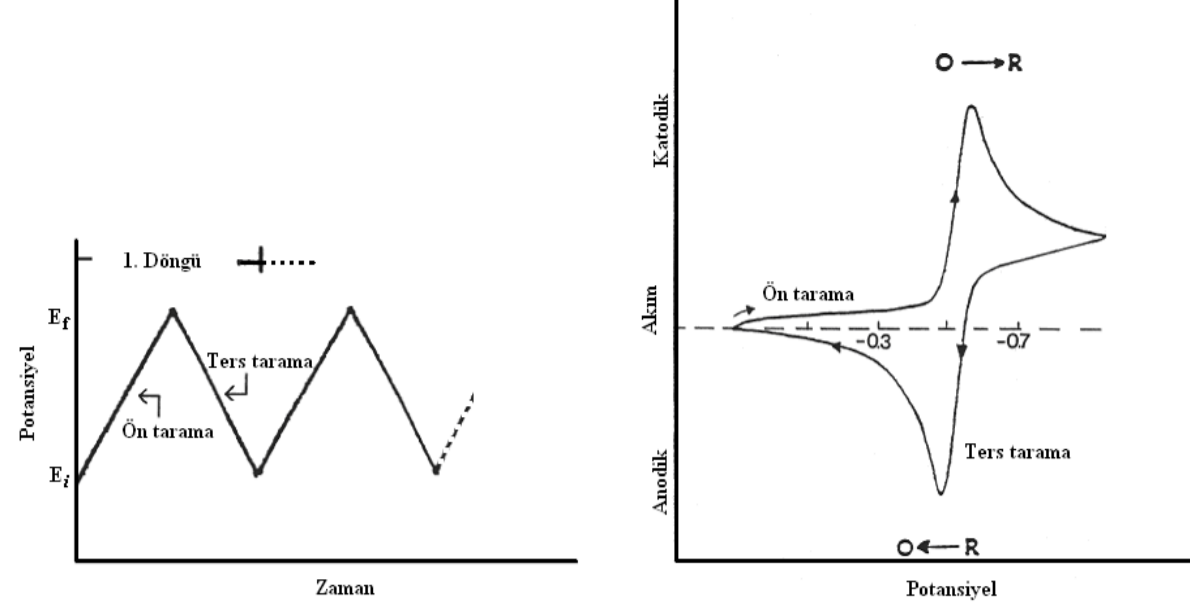


DÖNGÜSEL VOLTAMMETRİ NEDİR ?

Döngüsel voltammetri elektrokimyasal tepkimeler hakkında nitel bilgi elde etmek için geniş kullanımı olan bir elektrokimyasal tekniktir. Bir redoks prosesinin termodinamiği, heterojen elektron transfer tepkimelerinin kinetiği ve elektrot tepkimesi ile birlikte yürüyen kimyasal tepkime veya adsorpsiyon hakkında önemli bilgiler verir. Döngüsel voltamogramların ayrıntılı incelenmesiyle bir sistemin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükselttiği, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı, elektrot tepkimesinin çözeltide bir kimyasal tepkime ile ilişkili olup olmadığı, tepkime ürünlerinin kararlılığı, bir adsorpsiyonun varlığı ve redoks prosesine ortam etkileri anlaşılabilir.[1]

Döngüsel Voltammetri'nin Uygulama Alanları;

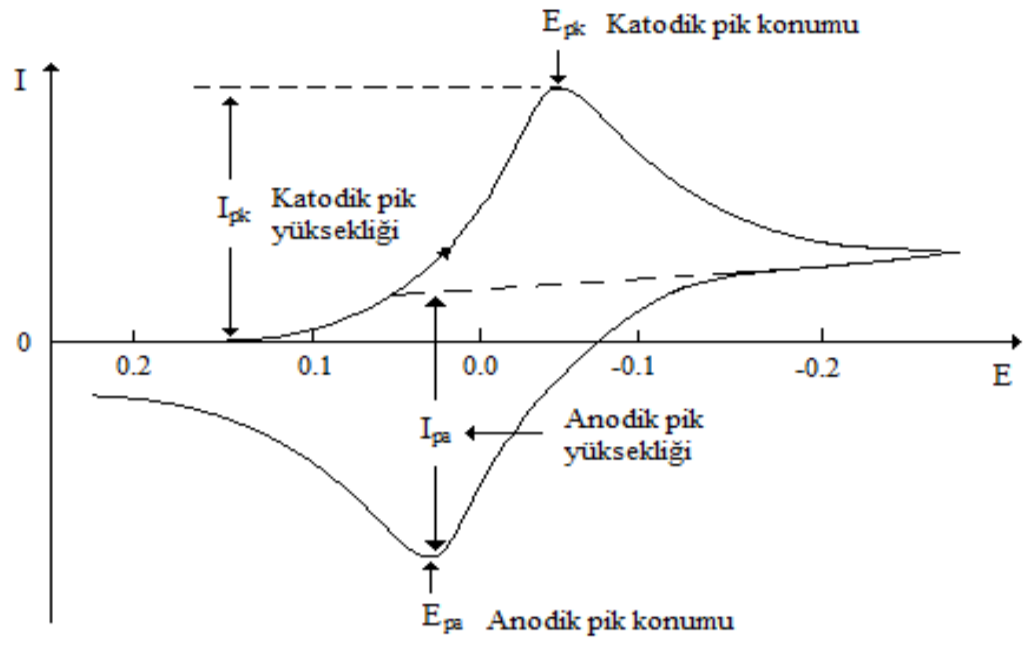
- Yüzey Modifikasyonu
- Tepkime tersinirliğinin belirlenmesi
- Elektrod'un Karakterizasyonu
- Tepkime Mekanizmasının İncelenmesi
- Çalışma Elektrodu Yüzey Alanının Belirlenmesi



Döngüsel voltammetride potansiyel-zaman ve tarama sonucunda elde edilen potansiyel-akım eğrileri (voltagram)

TEPKİME TERSİNİRLİĞİNİN BELİRLENMESİ

Tersinir Tepkimeler



Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrileri[7]

Döngüsel voltammetri ile tersinir bir indirgenme reaksiyonunda elektrot reaksiyonu;



Ters yönde potansiyel taramasıyla "O" maddesinin indirgenmesiyle ulaşıldığında, elektrot yüzeyinde yeteri kadar bulunan "R" yükseltgenmeye başlayacaktır ve anodik bir pik oluşacaktır. Ters tarama sırasında potansiyel pozitifte kaydıca Nernst eşitliğine göre "R" maddesinin yüzeydeki derişimi azalır. Oluşan "R" çözeltiyeye doğru difüzyonlanır, bunun sonucunda katodik akım değeri, ters taramada elde edilen anodik akım değerinden yüksek olur.

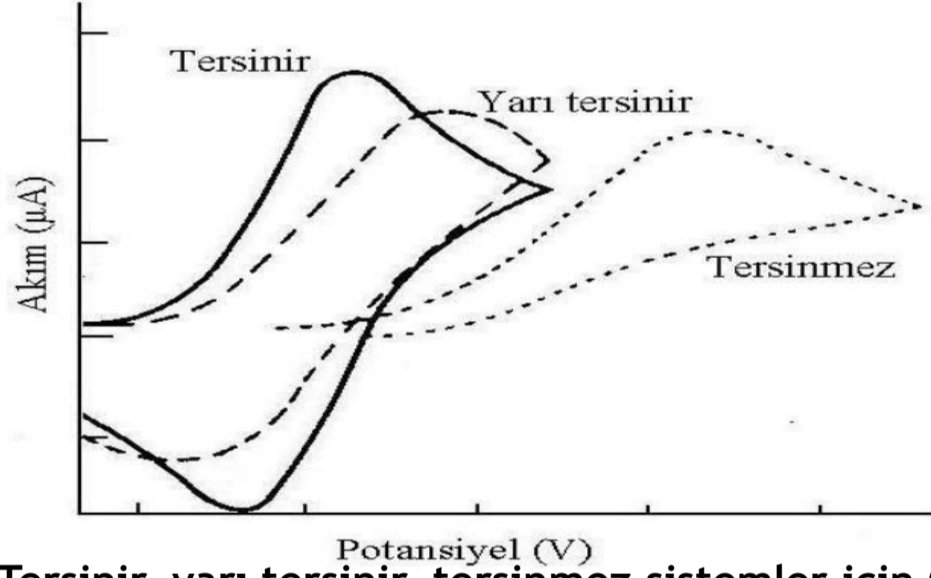
Nernst eşitliği;

$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]}$

Tersinir bir reaksiyonda 25 °C sıcaklıktaki pik akımı ise Randles-Sevcik eşitliği ile verilir.[4]

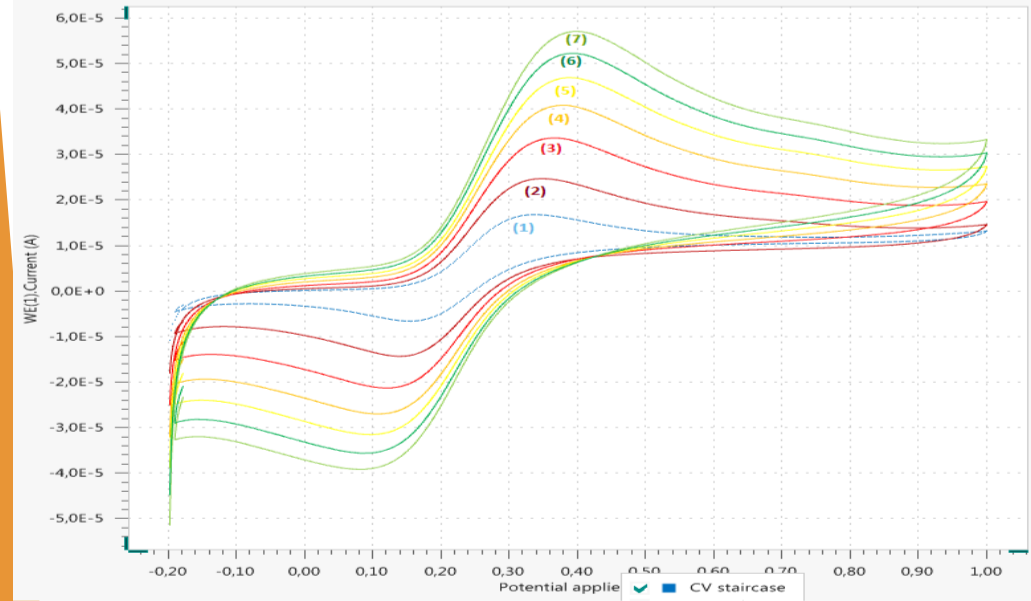
$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_0 D_0^{1/2} \nu^{1/2}$

Döngüsel voltammetri yardımıyla bir reaksiyonun tersinirlik durumu değerlendirilebilir.[5]



Tersinir, yarı tersinir, tersinmez sistemler için CV voltamogramları[6]

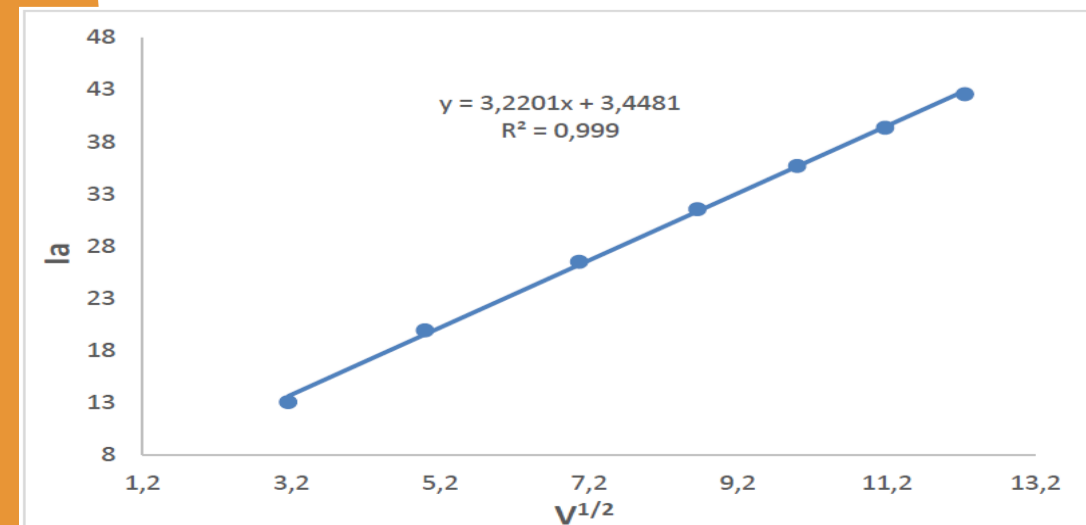
ÇALIŞMA ELEKTRODU YÜZEY ALANININ DENEYSEL OLARAK BELİRLENMESİ



K₃Fe(CN)₆ çözeltisinin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltamogramları.[10]

Tarama Hızı (mV/s)	Anodik Pik Akımı (µA)	Anodik Pik Potansiyeli (V)	Katodik Pik Akımı (µA)	Katodik Pik Potansiyeli (V)
10	13,058	0,3273	-9,9767	0,16861
25	19,943	0,3395	-14,55	0,15396
50	26,492	0,3542	-18,36	0,14175
75	31,56	0,3688	-20,95	0,13687
100	35,697	0,3786	-22,87	0,12955
125	39,373	0,3810	-24,59	0,12711
150	42,588	0,3883	-25,96	0,12222

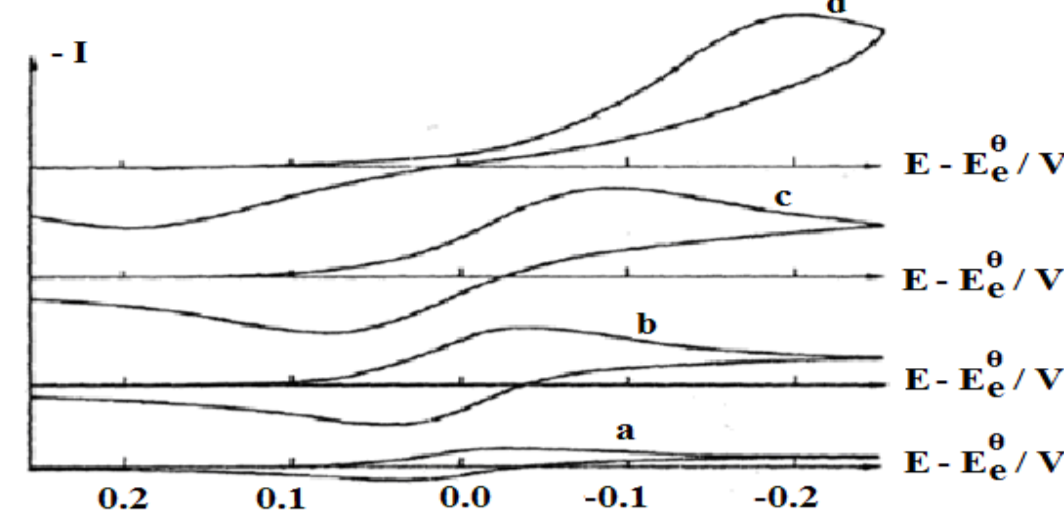
K₃Fe(CN)₆ çözeltisinin tarama hızlarına göre pik akım ve pik potansiyel değerleri.[10]



10mV/s - 150mV/s aralığında tarama hızlarının kareköküne bağlı anodik pik akım grafiği [10]

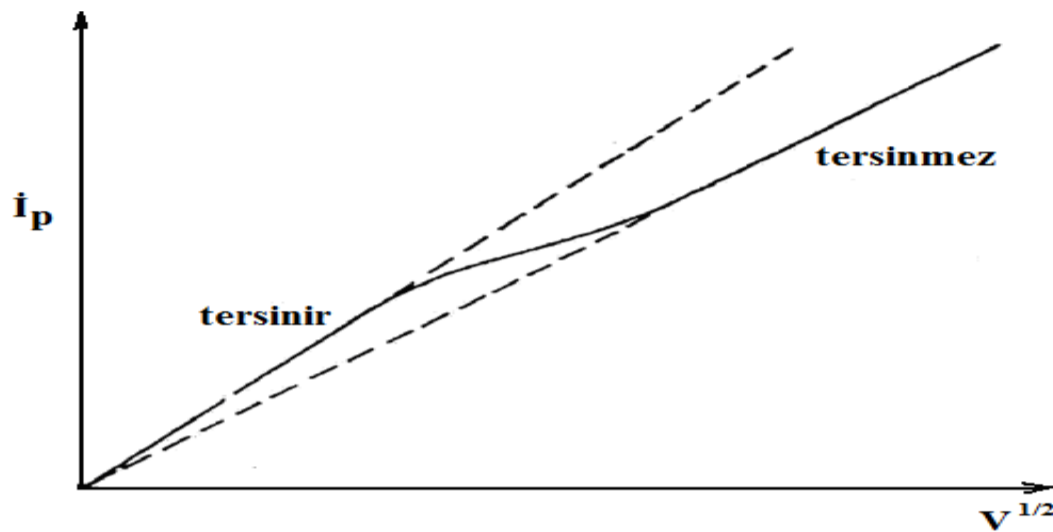
Elde edilen doğru denkleminde (I_p = 3,2201ν^{1/2} + 3,4481, R² = 0,999) ilgili bilinen değerler yerine konularak elektrot alanı hesaplanır.

Tersinmez Tepkimeler



Tersinmez bir elektrot reaksiyonunda döngüsel voltammetri tekniği ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması.[5]

Yarı Tersinir Tepkimeler

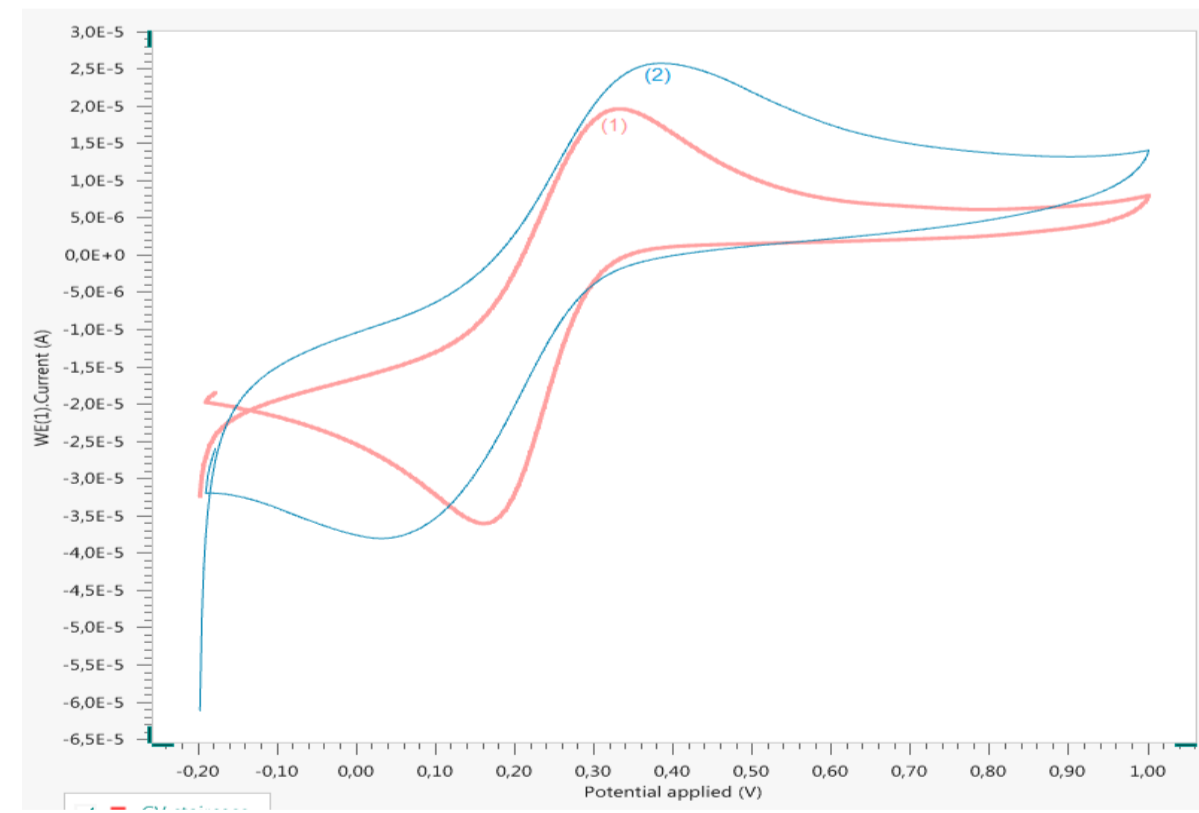


Döngüsel voltammetride pik akımının tarama hızının karekökü ile değişimi[5]

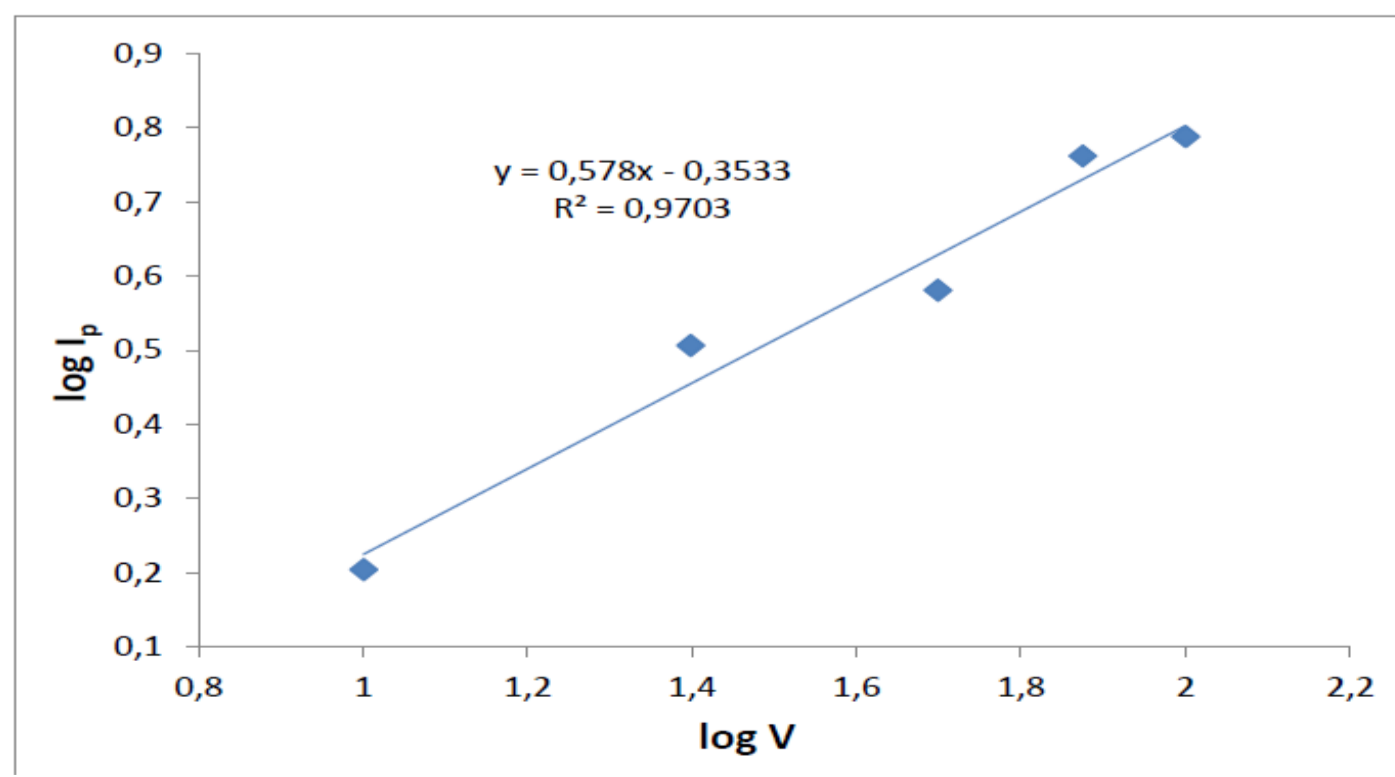
Tersinir tepkime	Yarı tersinir tepkime	Tersinmez tepkime
$\Delta E_p, E_{pa} - E_{pk} = \frac{59}{n} mV$	$\Delta E_p > \frac{59}{n} mV$	$ E_p, E_{p2} = \frac{-48}{\alpha_c n_a} mV$
$ E_p, E_{p2} = \frac{59}{n} mV$	(ν ile artar)	
$ i_{pa}/i_{pk} = 1$	$\alpha_c = \alpha_a = 0,5$ ise $ i_{pa}/i_{pk} = 1$	Geri pik gözlenmez
$i_p \propto \nu^{1/2}$	$i_p, \nu^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir	$i_{pk} \propto \nu^{1/2}$
E_p ν'den bağımsızdır	ν arttıkça E _{pk} negatifte kayar	ν'deki her artış 10 kat artış için kayma miktarı $E_{pk} = \frac{-39}{\alpha_c n_a} mV$
$E > E_p$ için $i = k t^{-1/2}$		

Tepkime tanılama testleri[1]

DÖNGÜSEL VOLTAMMETRİ TEKNİLİĞİ İLE ELEKTROD'UN KARAKTERİSAZYONU

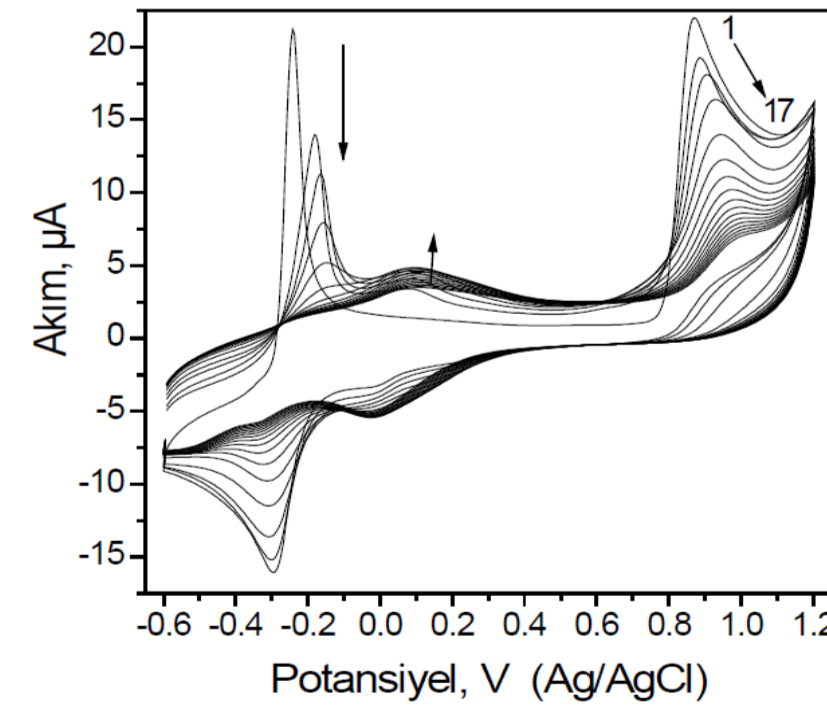


1-Yalın kalem grafit elektrodun 0.1 M KCl ve 1.mM K₄(Fe(CN)₆ çözeltisinde modifikasyondan önceki 2-EBT ile modifikasyondan sonraki voltammogramları

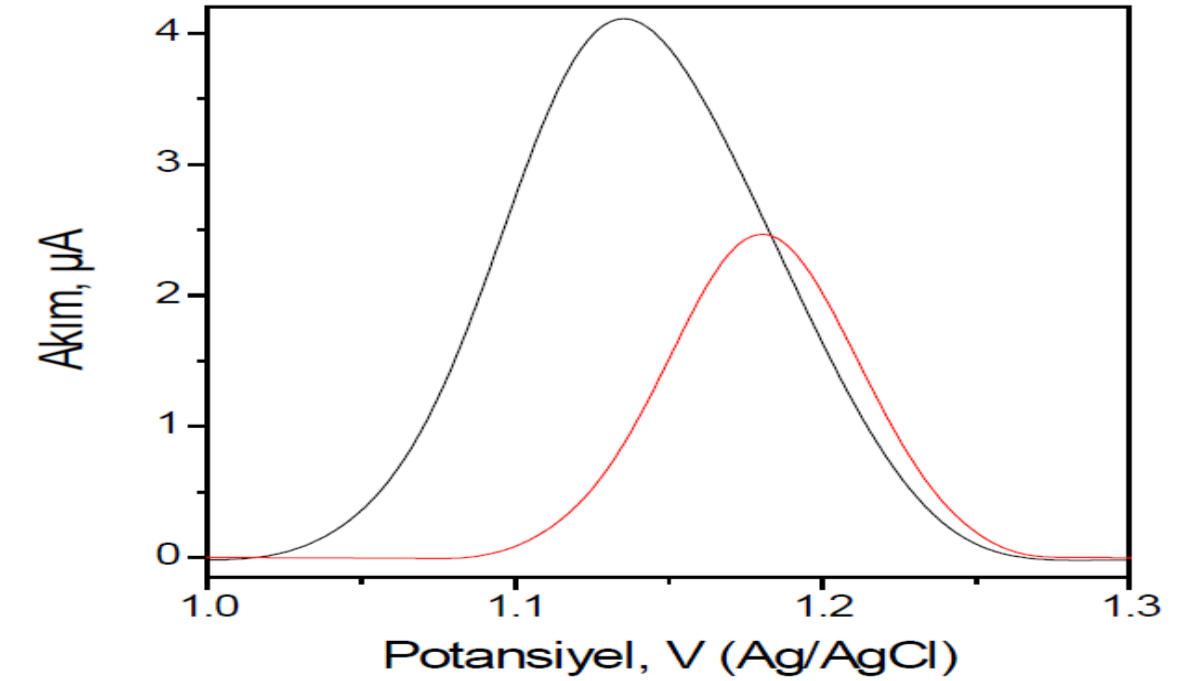


Yukarıdaki grafiğin doğru denkleminde eğimi 0,5 ise difüzyon kontrollü 1'e eşit ise adsorpsiyon kontrollü olduğu anlaşılır.[10]

ELEKTROD YÜZEYİNİN MODİFİKASYONU



0,5 mM Nil Mavisinin pH6,0, 1M FT ortamında döngüsel voltametri ile -0,6V ve -1,2V tarama aralığı 50 mV/s tarama hızında olmak üzere 17 döngü ile gerçekleştirilen elektropolimerizasyonu.[9]



0,1M FT ortamı pH=3'da 1*10-4M GUF'un camı karbon elektrot ve poli(Nil mavisini) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot ile elde edilmiş DP voltammogramları[9]

KAYNAKLAR

[1] KARBADAK F., 2013, VOLTAMETRIK YÖNTEMLER VE UYGULAMALARI, Yüksek Lisans Tezi, Erçiyas Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Kayseri
[2] N. Elgrishi, K. Rountree, B.D. McCarthy, E.S. Rountree, T.T. Etsenhart, J.L. Dempsey, A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry, Journal Of Chemical Education, DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b0036
[3] Kiliç, R., 2015, MPMHC MODİFİYE GC ELEKTROT'UN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ BELİRLENMESİ VE CİDE (İ) İYONLARININ DUYARLILIĞININ VOLTAMETRIK OLARAK İNCELENMESİ, Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Konya
[4] AYDAR, S., 2019, MODİFİYE KARBON PASTA ELEKTROT LARAK KULLANILAN BAZI KOZMETİK ÜRÜNLERDE KULLANILAN MADDELERİN VOLTAMETRIK TAYİNİ, Doktora Tezi, İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ Kimya Anabilim Dalı, İstanbul
[5] GÖVER, T., 2011, 6-(FERROSENİL)HEZANTİYOL'ÜN ALTIN ELEKTROT YÜZEYİNDEKİ ELEKTROKİMYASAL ETKİSİNİN VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ, Yüksek Lisans Tezi, SELÇUK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ Kimya Anabilim Dalı, Konya
[6] SOFUGLU, A., 2019, PERİFERAL VE NON-PERİFERAL POZİSYONLARDA PİROL GRUPLARI İÇEREN KOBALT, MANGAN FTALOSİYANİLLER VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİ, Yüksek Lisans Tezi, KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI, Trabzon
[7] AYDOĞAN, H., 2014, BAZI ANTİBİYOTİKLERİN VOLTAMETRIK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE KANTİTASYON KOŞULLARININ BELİRLENMESİ, Yüksek Lisans Tezi, ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KİMYA ANABİLİM DALI, Aydın
[8] DURMUŞ, A., 2017, (Z)-2-(2-(1,3-DİOKSOZİNDOLİN-2-İL)-1-(3-METİL3-FENİLKSİLOBÜTİL)ETİLİDEN)HİDRAZİNKARBOTH İOAMİDİN SENTEZİ, KAREKTERİZASYONU VE ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ, NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ KİMYA ANABİLİM DALI, KONYA
[9] AĞIN F., (2018), Guafenesinin Poli(Nil Mavisini) İle Modifiye Edilmiş Camı Karbon Elektrot İle Voltammetrik Analizi Ve Farmosötik Dozaj Formunda Tayini
[10] Erdoğan, A., 2019, ERIOCHROME BLACK T MODİFİYE KALEM GRAFİT ELEKTROT İLE VOLTAMMETRİK ATORVASTATİN TAYİNİ, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü, Balıkesir