



*Polimer Modifiye  
Elektrotların Hazırlanması,  
Karakterizasyonu ve  
Uygulamaları*

*Hazırlayan : Saliha Çırak 202110105016*

*Danışman : Prof. Dr. Nuri Nakiboğlu*

# VOLT-AMPER-METRİ=VOLTAMMETRİ

- **Voltammetri**; Polarize bir mikro elektrodun potansiyeli bir referans elektroda karşı pozitif veya negatif yönde sürekli arttırılırken karşı elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki akımın ölçüldüğü bir grup elektroanalitik tekniğin genel ismidir.[1]
- **Polarografi**; Polarize elektrot olarak civa damla elektrodunun kullanıldığı voltammetrinin özel adı ve temelidir.

## KISA TARİHÇE

### ✓ POLAROGRAFİNİN TEMELLERİ

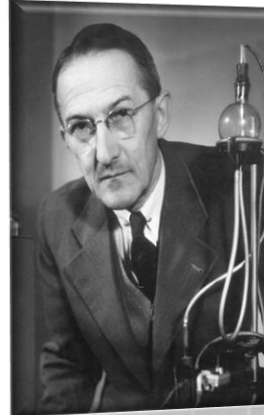
JAROSLAV HEYROVSKY (1922)

### ✓ İLK POLAROGRAFİ CİHAZI

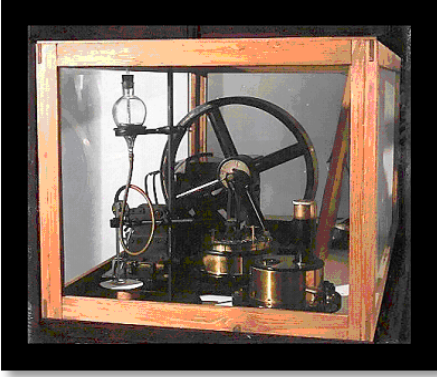
HEYROVSKY-SHİKATA (1925)

### ✓ NOBEL ÖDÜLÜ

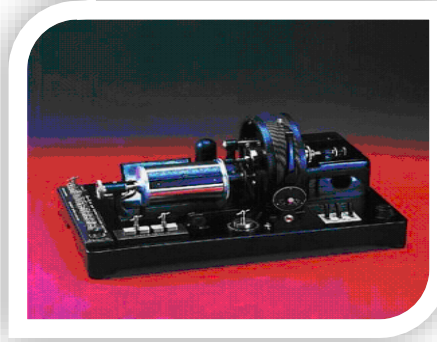
JAROSLAV HEYROVSKY(1959)



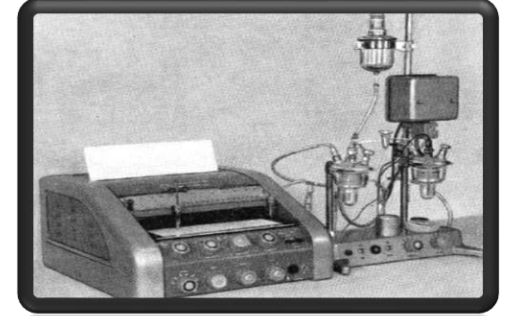
# VOLTAMMETRİ CİHAZLARI



*İlk Polarograf*

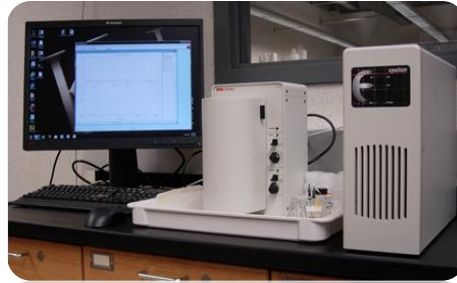


*İlk Ticari Polarograf*

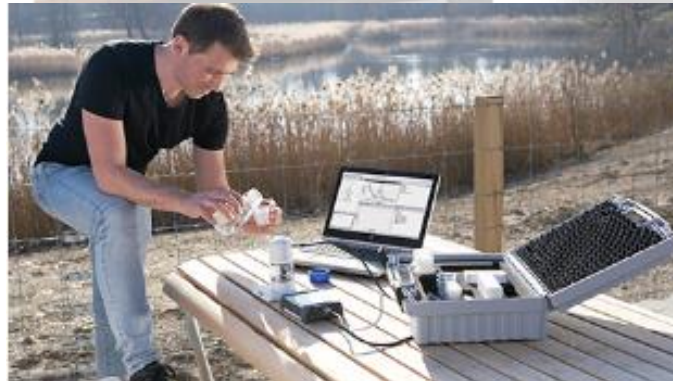


*Metrohm E-261 Polarecord*

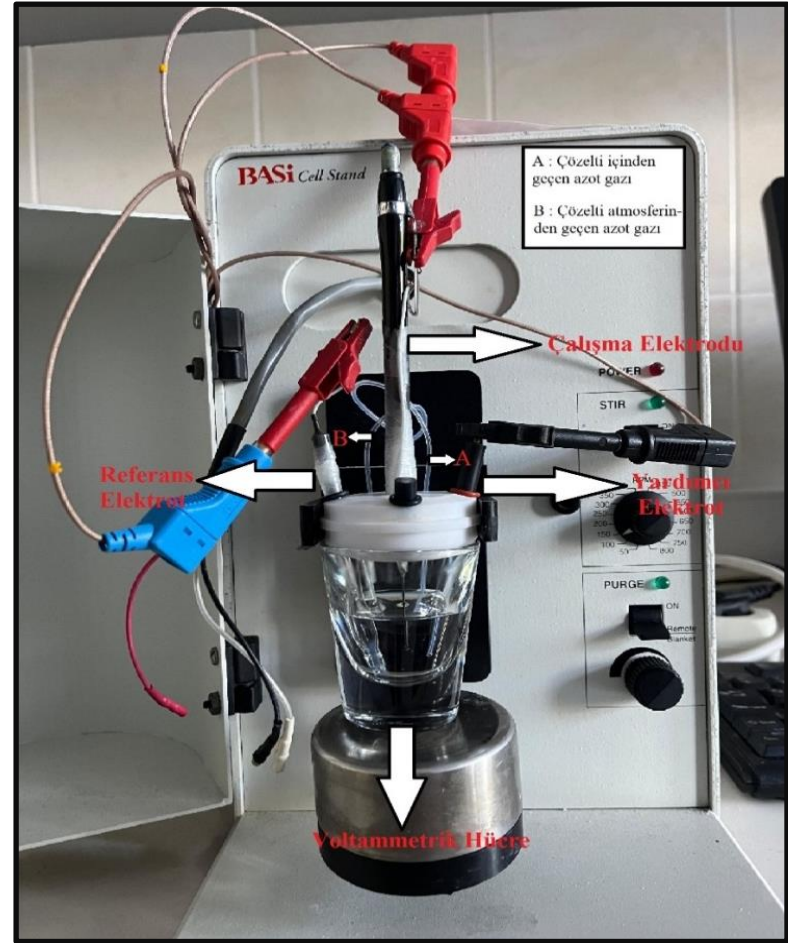
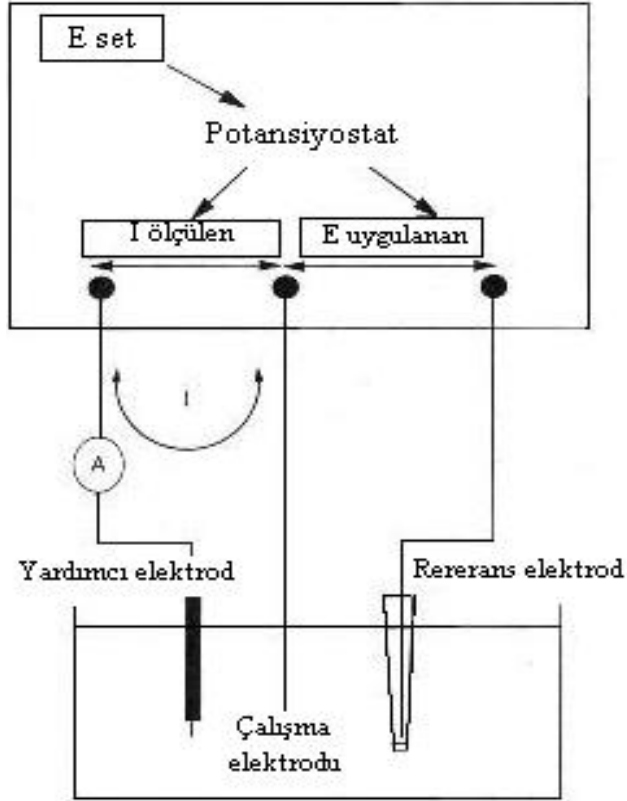
## *Günümüz Cihazları*



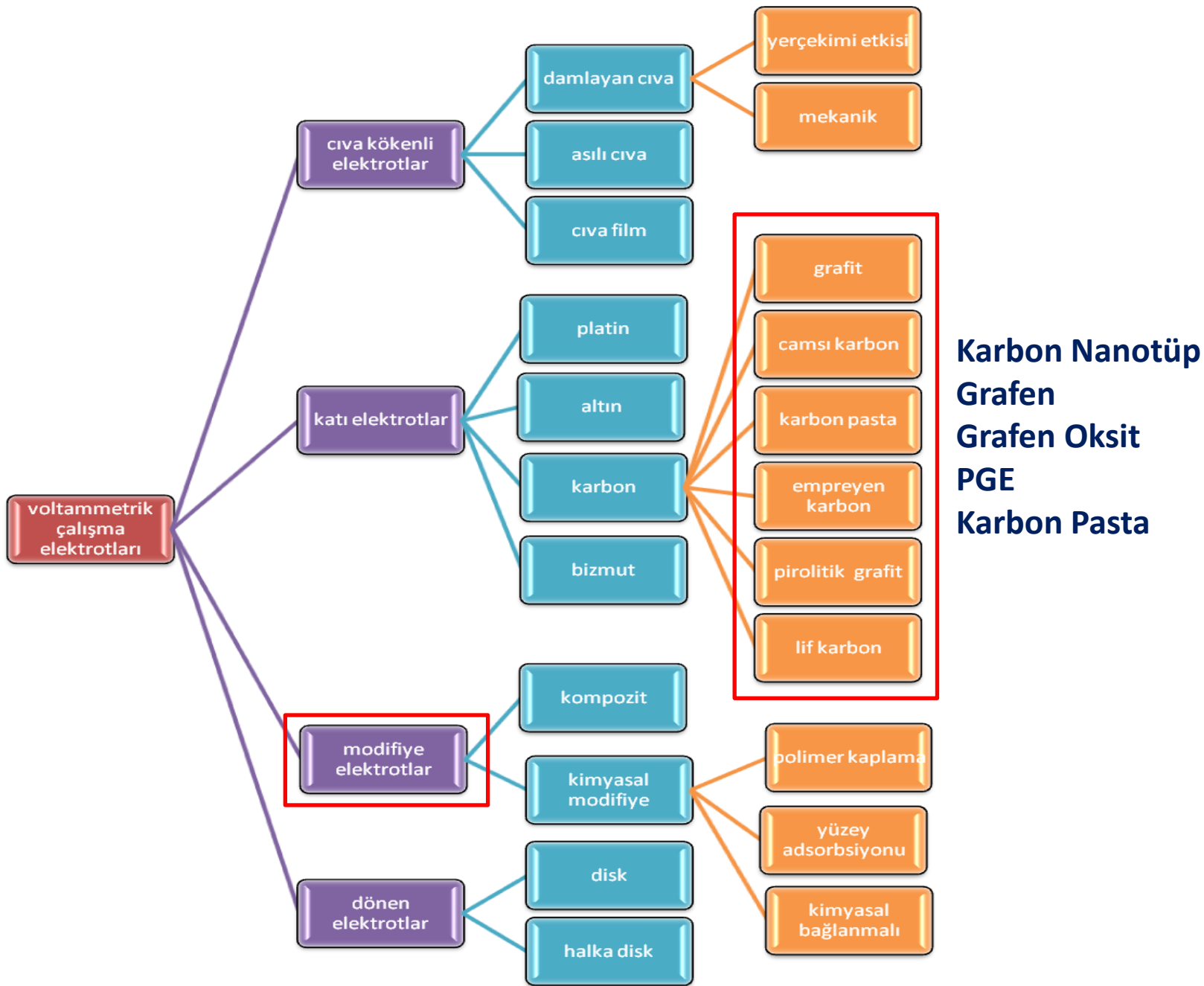
*Taşınabilir*



# Voltammetrik Analizörün (Potansiyostat/Galvanostat) Çalışma Prensibi

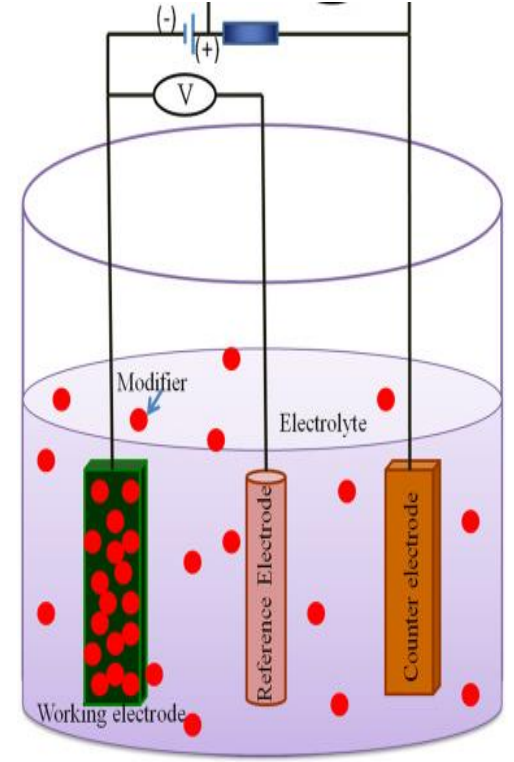


# VOLTAMMETRİDE KULLANILAN ELEKTRODLARIN SINIFLANDIRILMASI



# Modifiye Elektrotlar

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan çalışma elektrotlarının *duyarlık ve seçimliliği artırmak* amacıyla bunların *kimyasal yada elektrokimyasal nitelikleri değiştirilerek* herbiri farklı çalışma koşullarında hazırlanan modifiye elektrotlar geliştirilmekte ve bu tür elektrotların sayıları her geçen gün artmaktadır.



## ELEKTROT MODİFİKASYON YÖNTEMLERİ

- Yüzeye kaplama (damlatma) yada daldırmalı adsorpsiyon yoluyla
- Modifiye edici maddenin yalın elektrot yüzeyine kovalent bağlanması ile
- Yalın elektrot yüzeyinde polimer yada polimer kompozit film oluşumu (elektropolimerizasyon) ile
- Çalışma ortamında az çözünen modifiye maddelerin camsı karbon toz/grafit/karbon nanotüp gibi yüksek iletkenliğe sahip elektrot malzemesi ile karıştırılarak kompozit oluşturulması.

gibi birçok yöntemle modifikasyon yapılabilir.

## Kimyasal Modifiye Elektrotlarının Hazırlanma Amacı

- *Kararlı kimyasal yapıya sahip tekrarlanabilir yüzey morfolojisi ve mikro/nano yapı oluşturmak,*
- *Çalışma potansiyel aralığını genişletmek,*
- *Girişimci iyon veya moleküllere karşı direnç kazandırmak,*
- Korozyonu önlemek
- Moleküler elektronikte kullanımını araştırmak
- Elektrokromik özellikte malzeme geliştirmek

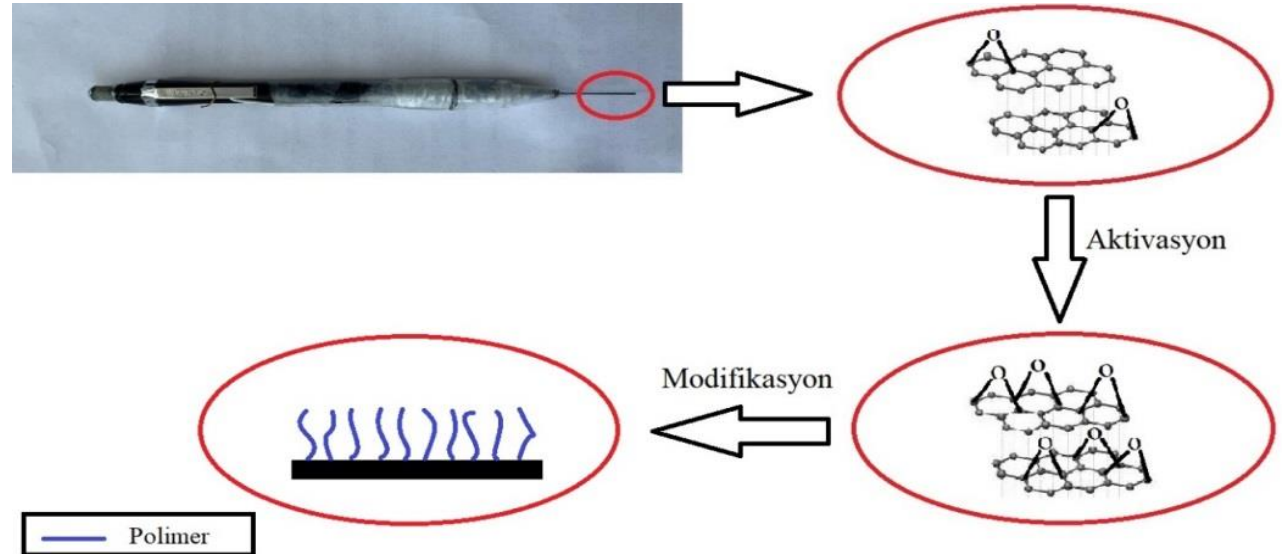


# Polimer Modifiye Elektrotlar

Genel olarak bir iletken yüzeyini modifiye etmek, *voltammetrik bir ölçümün seçimliliğini ve duyarlılığını artırma* amacına yöneliktir. Bu modifiye etme yöntemlerinden bir tanesi de *elektrot yüzeyini bir polimerle kaplamaktır*.

Polimer kaplı elektrotlar *kimyasal ve elektrokimyasal bakımından aktif merkezler* içerirler. Bu aktif merkezler analitin yüzeyde seçimli olarak elektroaktif hale gelmesini yani *indirgenme ve yükseltgenme* özelliği kazanmasını sağlar.

*Polimer kaplama monomerden yola çıkarak elektropolimerizasyon şeklinde yapılabilir[2].*



# Kalem Grafit Elektrot (Pencil Graphite Electrode, PGE)

PGE'nin temel bileşenleri,

- *Grafit (%65)*
- *Kil (%30)*
- *bağlayıcı (wax, reçine veya polimer) (%5)*

Bağlayıcı miktarı sabit iken grafit ve kil farklı sertlik dereceleri için hassas bir şekilde tanımlanan formüllere göre karıştırılır.

Grafit ve kilin farklı yüzdelerde karıştırılması ile **değişik sertliklerde kalem grafitler** üretilir.

Günümüzde piyasada **10H'den 10B'ye kadar ölçeklenen 22 çeşit kalem** bulunabilir.

*Bir kalemde B (Blackness, siyahlık) yüzdesi arttıkça grafit içeriği artar ve bu nedenle kalemler daha yumuşak özellik kazanır. H (Hardness, sertlik) yüzdesi arttıkça kil içeriği artar ve bu nedenle kalem daha sert özellik kazanır.*

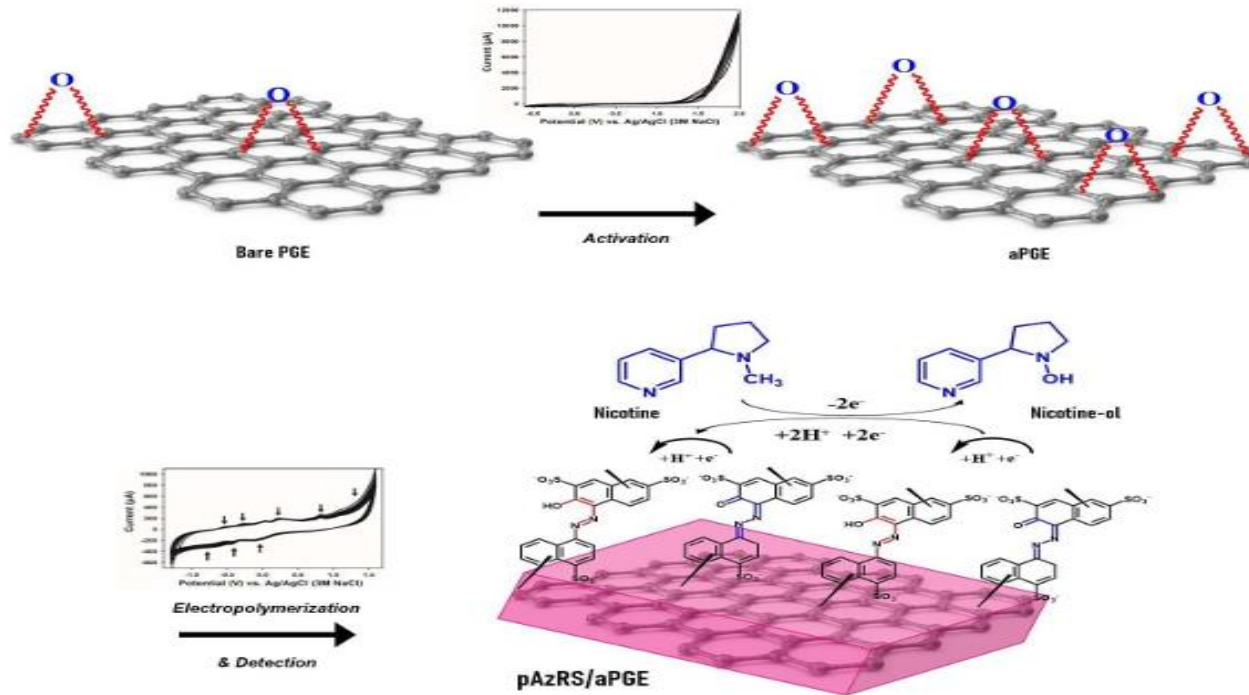
Örneğin HB kalem, ölçeğin tam ortasındadır ve tipik olarak yaklaşık %68 grafit, %26 kil ve %5 wax içerir.

## Bir elektrot malzemesi olarak deęerlendirildięinde PGE'nin özellikleri

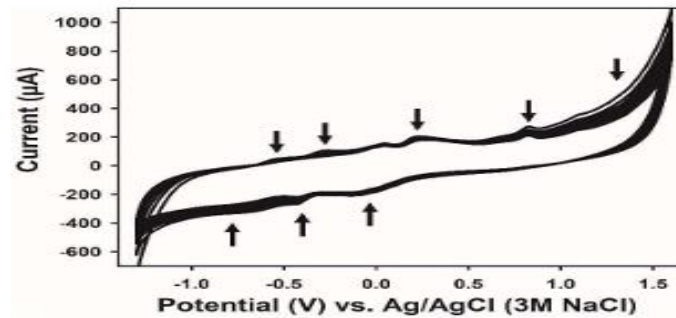
- yüksek elektrokimyasal reaktivite,
- yüksek elektrik iletkenlięi,
- iyi mekanik sertlik,
- modifikasyon kolaylığı,
- düşük zemin akımı
- kullan at özelliği
- ucuzluk,
- kolay kullanım,
- zaman alıcı elektrot yüzey temizleme / parlatma adımı gerektirmemesi
- minyatürize ve modifiye edilebilmesi ve bu sayede seğicilik ve duyarlığın iyileştirilmesi

# Polimer modifiye PGE örnekleri

A



B



# Polimer modifiye PGE örnekleri

ANALYTICAL LETTERS  
2018, VOL. 51, NOS. 1–2, 170–185  
<https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1321656>



ELECTROCHEMISTRY



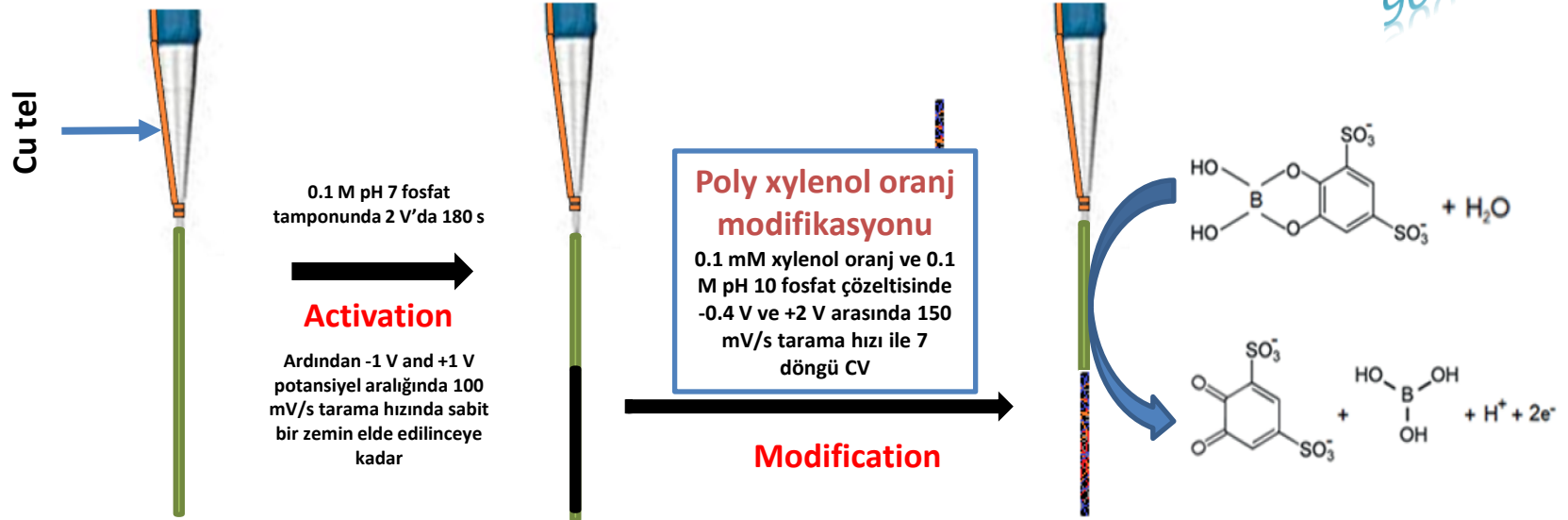
## Voltammetric Determination of Boron using Poly Xylenol Orange-Modified Pencil Graphite Electrode

Lokman Liv<sup>a</sup> and Nuri Nakiboglu<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Electrochemistry Laboratory, Chemistry Group, National Metrology Institute (TÜBİTAK UME), Kocaeli, Turkey;

<sup>b</sup>Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Balıkesir University, Balıkesir, Turkey

Boron  
sensor  
LOD: 28  
ppb  
AR: 83-  
900 ppb



# Polimer modifiye PGE örnekleri



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/foodchem](http://www.elsevier.com/locate/foodchem)



Cost-effective voltammetric determination of boron in dried fruits and nuts using modified electrodes



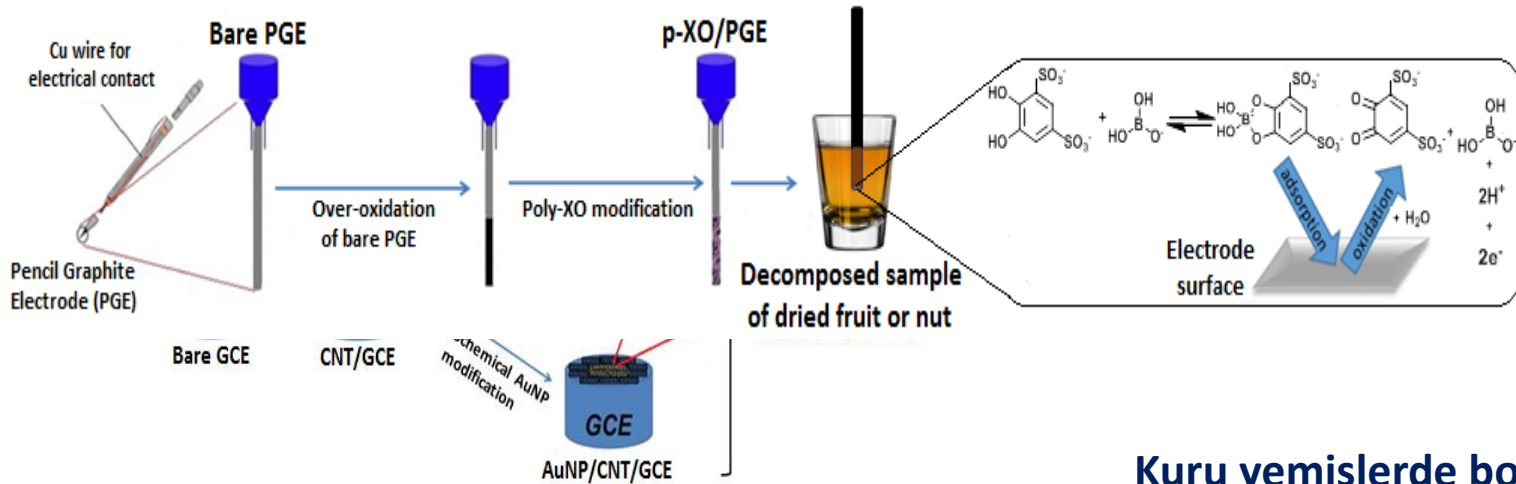
Lokman Liv<sup>a,\*</sup>, Nuri Nakiboğlu<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Electrochemistry Laboratory, Chemistry Group, National Metrology Institute, (TUBITAK UME), Kocaeli, Turkey

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Balıkesir University, Balıkesir, Turkey

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [lokman.liv@tubitak.gov.tr](mailto:lokman.liv@tubitak.gov.tr) (L. Liv), [nnuri@balikesir.edu.tr](mailto:nnuri@balikesir.edu.tr) (N. Nakiboğlu).



**Kuru yemişlerde bor tayini**

# Polimer modifiye PGE örnekleri

ANALYTICAL LETTERS  
2020, VOL. 53, NO. 7, 1155–1175  
<https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1700268>



SENSORS



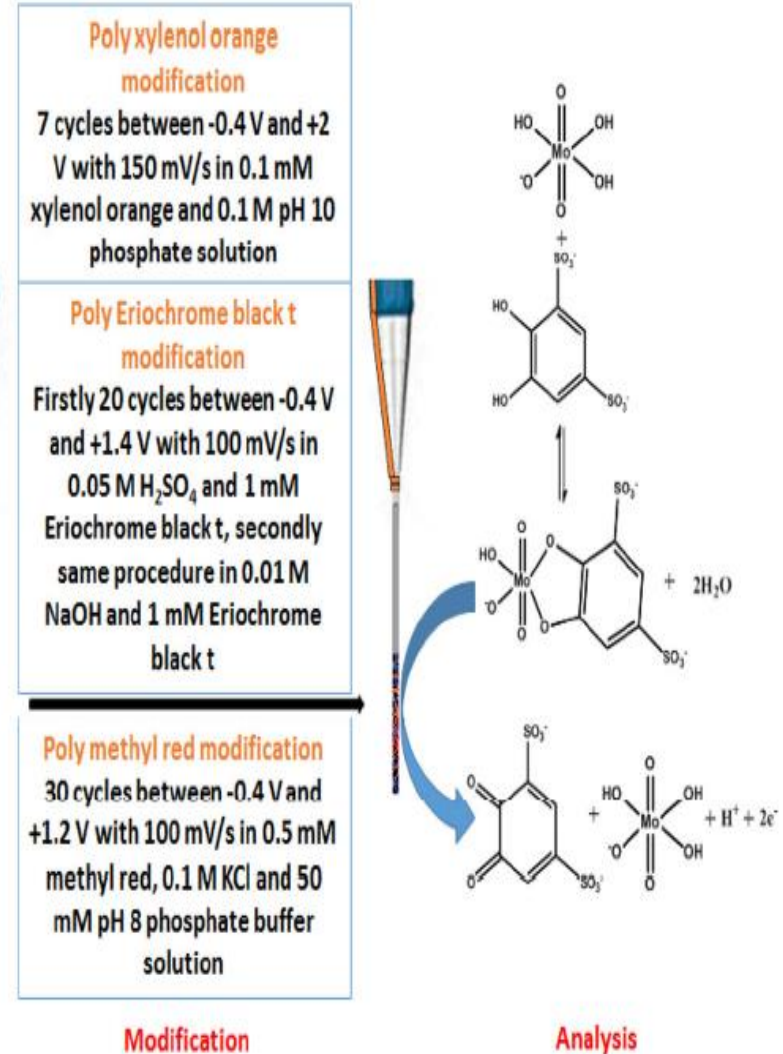
## Voltammetric Determination of Molybdenum Using Polymer Film Modified Pencil Graphite Electrodes

Lokman Liv<sup>a</sup> and Nuri Nakiboğlu<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Electrochemistry Laboratory, Chemistry Group, TUBITAK National Metrology Institute (TUBITAK UME), Kocaeli, Turkey; <sup>b</sup>Department of Chemistry, Faculty of Arts and Sciences, Balıkesir University, Balıkesir, Turkey

CONTACT Lokman Liv [lokman.liv@tubitak.gov.tr](mailto:lokman.liv@tubitak.gov.tr) Electrochemistry Laboratory, Chemistry Group, TUBITAK National Metrology Institute (TUBITAK UME), TUBITAK Gebze Campus, Barış Dist., Dr. Zeki Acar St., No:1, P. Box: 41470, Kocaeli, Turkey.

Gıda takviye ürünlerinde molibden tayini



# Polimer modifiye PGE örnekleri

ANALYTICAL LETTERS

<https://doi.org/10.1080/00032719.2021.1960362>



Taylor & Francis  
Taylor & Francis Group

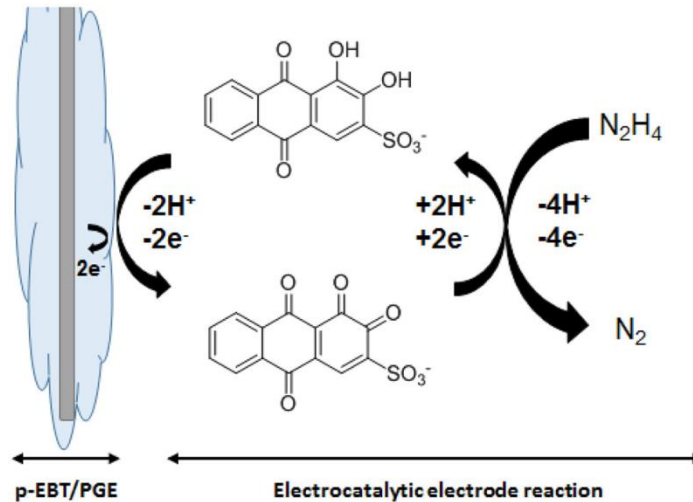
ELECTROCHEMISTRY



## Highly Sensitive and Selective Voltammetric Method for the Determination of Hydrazine at a Poly(Eriochrome Black T) Modified Pencil Graphite Electrode (p-EBT/PGE)

Lokman Liv<sup>a</sup> and Nuri Nakiboğlu<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Electrochemistry Laboratory, Chemistry Group National Metrology Institute (TUBITAK UME), Kocaeli, Turkey; <sup>b</sup>Department of Chemistry, Faculty of Arts and Science, Balıkesir University, Balıkesir, Turkey

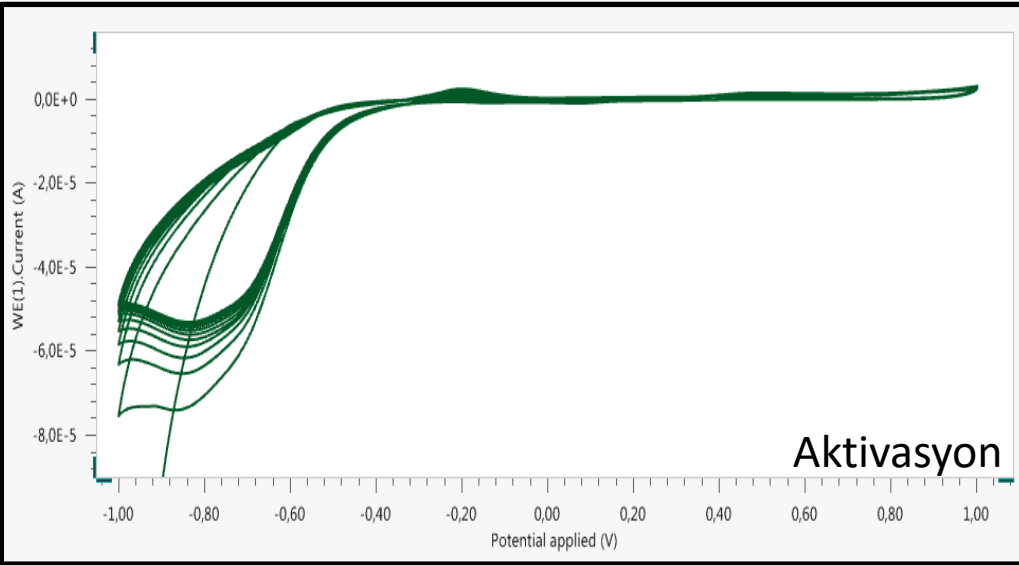


Su örneklerinde hidrazin tayini

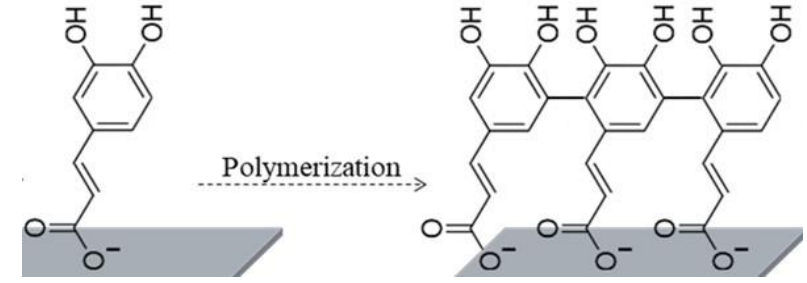
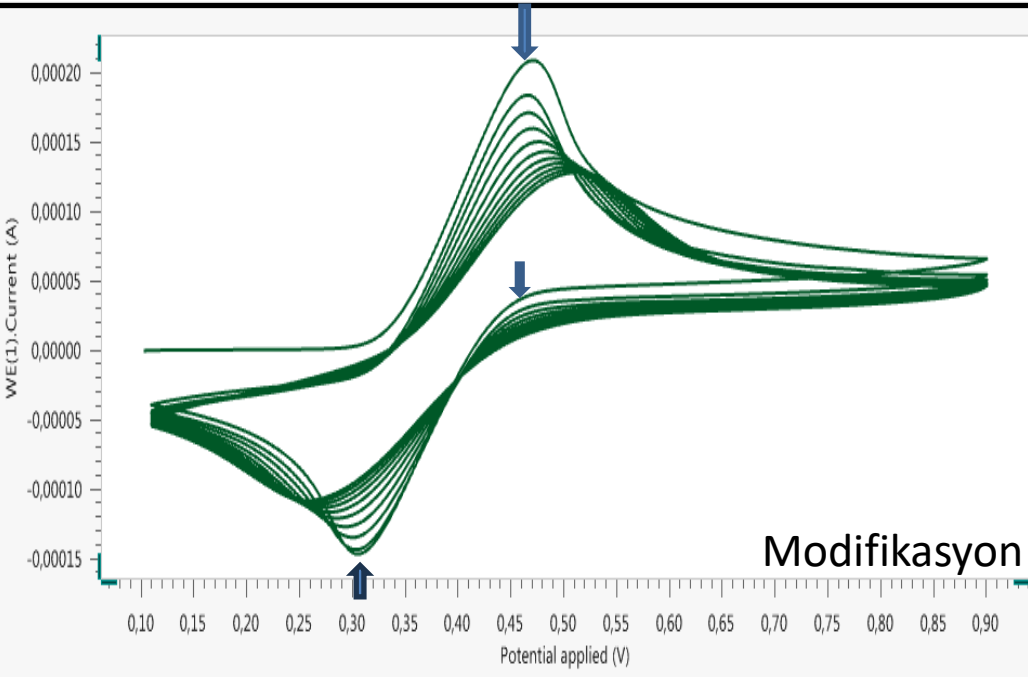


**POLİKAFEİK ASİT MODİFİYE PGE  
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU ve  
ASKORBİK ASİT TAYİNİ İÇİN UYGULANMASI**

# Polikafeik Asit Modifiye PGE (p-KA/PGE) Hazırlanması



0.15 M pH = 4 fosfat tampon çözeltisinde, -1.0 V ile +1.0 V arasında 1.4 V da 120 s biriktirme yapılarak , 100 mV / s tarama hızında sabit bir zemin elde edilince kadar (10 döngü) döngüsel voltametri (CV) ile aktive edildi.

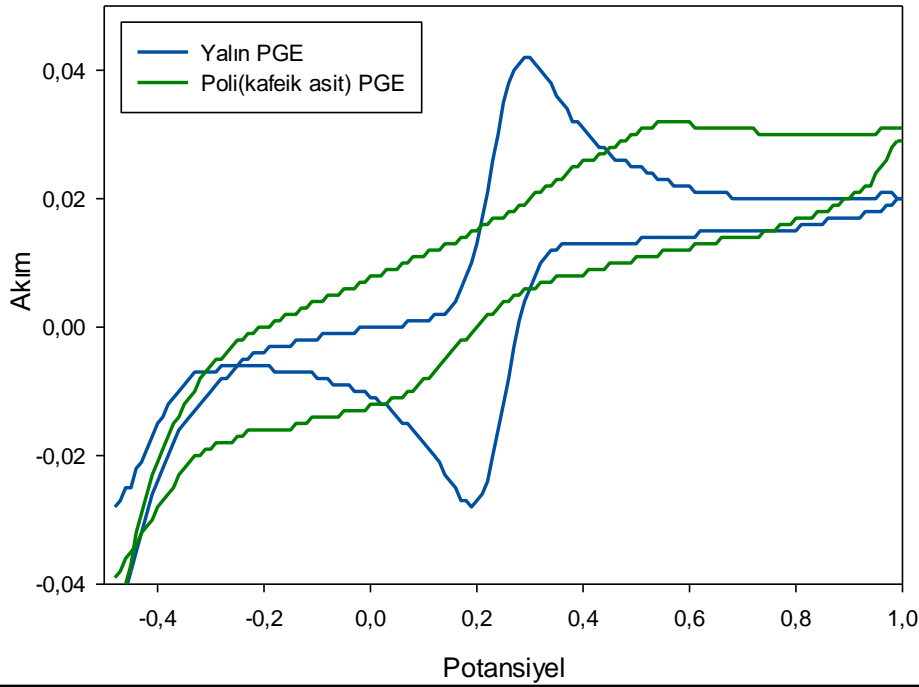


Kafeik Asit

Poli(kafeik asit)

0.15 M pH = 4 PBS ve 2 mM Kafeik asit varlığında 0.1 V ile 0.9 V arasında 30 mV/s tarama hızında 10 döngü alınarak modifiye edildi.

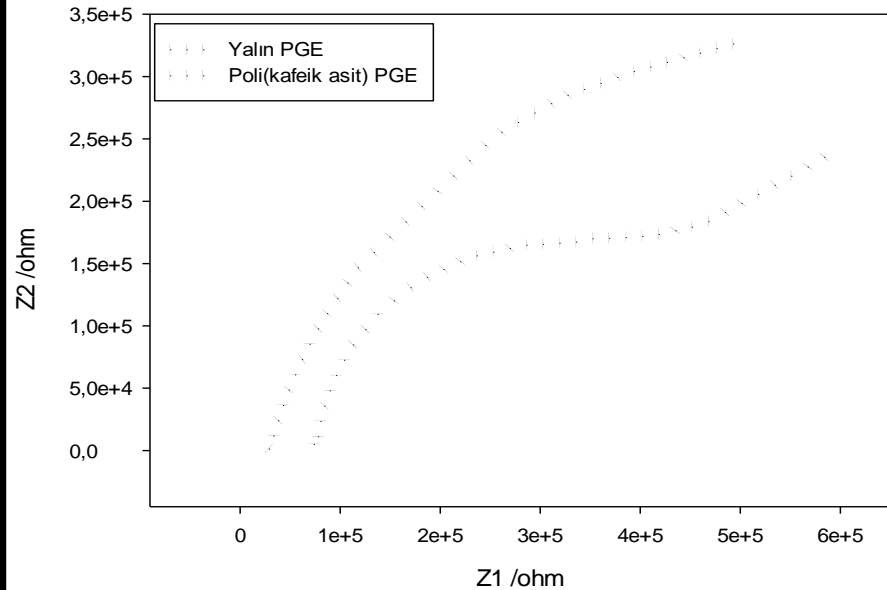
## CV Karakterizasyon



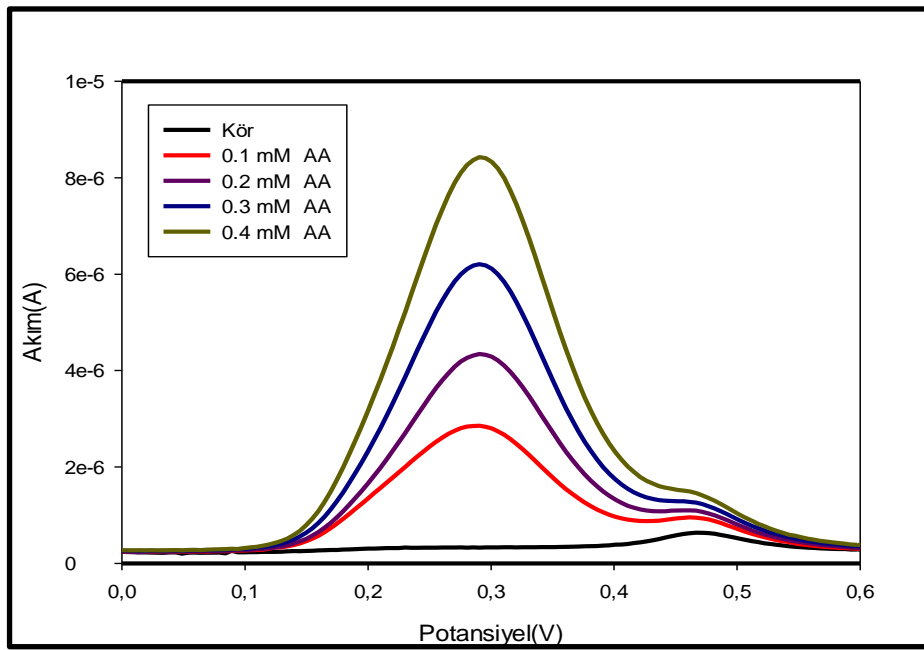
## Modifiye Elektrot Karakterizasyonu

0.1 M KCl ile 1 mM  $K_3Fe(CN)_6$  çözeltisinde -0.5 V ile 1.0 V arasında 100 mV / s tarama hızında 1 döngü yapılarak döngüsel voltammogramı alındı.

## EIS

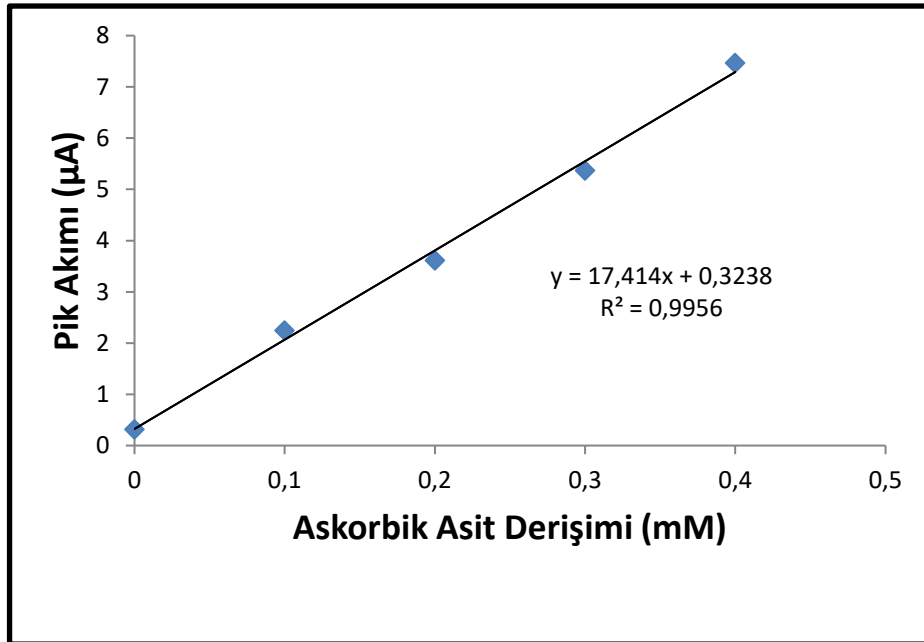
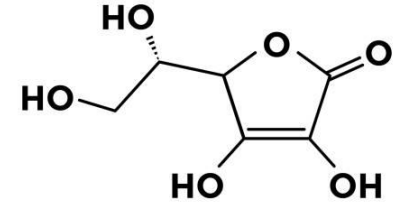


0,1 M KCl ile 1 mM  $K_3Fe(CN)_6$  çözeltisinde 0,01-100000 Hz frekans aralığında elektrokimyasal impedans spektrumu (EIS) alındı.



Kalibrasyon Grafiği DP Voltammogramları

ASCORBIC ACID - Vitamin C



Kalibrasyon Grafiği

$S_{y/x}$ 'e göre  
(kalibrasyon Grafiğinin standart hatası)

LOD=0,036 mM

LOQ=0,12 mM

*Dinlediđiniz İçin TeŖekkür Ederim*

# KAYNAKLAR

- [1] Sarıkoç. , S. ,”Kil ile Modifiye Edilmiş Elektrot Kullanılarak Bazı Ağır Metallerin Voltametrik Yöntemle Tayin Edilmesi”,İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı,İstanbul (2009)
- [2] Özkan. , B. , Biryol. , İ. , Şentürk. , Z. ,Modifiye Elektrotlara Genel Bir Bakış,FABAD J. Pharm. Sci., 18, 95-101, (1993)
- [3]Liv. L. ,Unprecedented and laborless polymer film of azorubin S for electrocatalytic sensing of nicotine in human serum and saliva,Electroanalysis.2024;36:e202400014.DOI:10.1002/elan.202400014