

Bor Katkılı Elmas Elektrot ile Naftalin'in Voltametrik Davranışı: Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametri ile Miktar Tayini

Abdulkadir LEVENT

Batman Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, 72100, Batman

(Alınış / Received: 19.01.2017, Kabul / Accepted: 23.03.2017, Online Yayınlanma / Published Online: 28.04.2017)

Anahtar Kelimeler

PAH,
Naftalin,
Voltametri,
Bor katkılı elmas elektrot

Özet: Bu çalışmada, Naftalin bor katkılı elmas elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal özellikleri, değişik çözelti ortamları ve geniş bir pH aralığında incelenmiştir. İlk olarak çalışma elektrotun performansını etkileyen değişkenler (destek elektrolitinin seçimi, elektrot temizleme yöntemi, iyon şiddeti ve pH, biriktirme/ölçüm çözeltisinin bileşimi, biriktirme gerilimi/süresi, voltametrik dalga formu değişkenleri); voltametri ve/ya da sıyırma voltametri teknikleri kullanılarak ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Daha sonra önerilen yöntemlerin elde edilen optimum koşullarda Naftalin için doğrusallık (0.9-4.5 μM), saptama sınırı (LOD; 0.225 μM) ve kesinlik (% BSS 2.26) açısından validasyonu gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen KD-ASV yöntemi, çeşme suyunda naftalinin analizi için standart katma yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Voltammetric Behavior of Naphtahalene using Boron Doped Diamond Electrode: Determination by Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry

Keywords

PAH,
Naphthalene,
Voltammetry,
Boron doped diamond electrode

Abstract: In this study, the electrochemical behavior of naphthalene on the surface boron doped diamond electrode(BDD) was examined in various buffer solutions and in a wide pH range. Firstly, variables that influence the performance of the first working electrode such as the selection of the supporting electrolyte and stripping methods, ionic strength and pH, composition of the measurement as well as accumulation solution, accumulation potential and accumulation time, voltammetric waveform was investigated comprehensively by voltammetry or stripping voltammetry. Then, optimum conditions of the proposed method for naphthalene were found (0.9-4.5 μM), 0.225, % BSS 2.26 for linearity, limit of detection(LOD) and precision respectively. Also, the developed SW-ASV method, the standard addition method for the analysis of naphthalene in tap water was successfully applied.

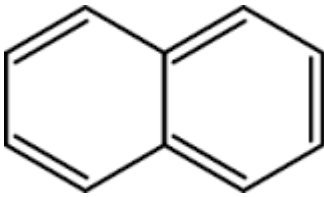
1. Giriş

Gıdaların pişirilmesi sonucu oluşan duman, katran, orman yangınları, kömür ve petrol gibi ürünlerin yanması sonucu oluşan Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar), karsinojenik ve mutajenik etkili çevresel kirleticilerin önemli sınıfını oluşturan kimyasal bileşiklerdir[1-3]. Bu grup bileşikler, doğal olaylar ya da insan aktiviteleri sırasında organik maddelerin pirolizi ya da tam yanması ile oluşarak çevreye bulaşır ve ekosistemlerde uzun süre kalabilirler [4-5]. PAH'lar molekül formülleri açısından aromatik halkalı biçiminde olan düzlemsel moleküllerdir. 1970'te, Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü 16 PAH'tan 8'nin diğerlerinden daha fazla çevreyi kirlettiğini ve insanların buna maruz

kaldığını belirtmiştir[6]. Bu 16 PAH listesindeki 2 ile 8 aromatik halkalı hidrokarbonlar yoğun bir şekilde atmosferde bulunmaktadır. Her halkanın aromatik özelliği farklıdır. Sudaki çözünürlükleri düşük olup lipofilik özellik göstermektedirler. 2 ile 3 aromatik halkaya sahip PAH'lar gaz fazında bulunurken, daha yüksek halkalı bileşikler katı partikül halde bulunmaktadırlar. 4 halkalı olan PAH'lar ise atmosfer sıcaklığına bağlı olarak gaz ve katı arasında dağılım göstermektedirler[7-9].

Maden kömürünün damıtılması sonucu orta ve ağır yağlardan ayrıştırılarak elde edilen naftalin kapalı formülü C_{10}H_8 olan bir aromatik hidrokarbon bileşimidir (Şekil 1). Açık havada katı halden gaz haline geçtiğinden haşere ile mücadelede ve güveleri

uzaklaştırmak için kumaş ve kürklerin muhafazasında kullanılmaktadır. Ayrıca sanayide, boyacılıkta ve farmasötik alanında kullanılmaktadır. Temizlik malzemesi olarak lavaboların temizliğinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Katı halden gaz haline direk geçen naftaline maruz kalınması sonucunda alyuvarlar zarar görmekte ve beyaz ölüm olarak bilinmektedir. 2005 yılında İngiltere'de Atmosfer Emisyon Envanter kayıtlarına göre 16 PAH bileşiminden naftalin % 73 ve üç halkalı PAH bileşikler %20 oranında atmosfere salınmaktadır [10]. Naftalin, Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı verilerine göre insanlarda ve hayvanlarda Grup 2B kategorisinde kanser etkisi göstermektedir. Avrupa'da 2008 yılından beri, güve ilacı olarak kullanılan naftalin topları ve naftalin içeren tüm ürünler yasaklanmıştır[11].



Şekil 1. Naftalinin kimyasal yapısı

Elektrokimya; elektrik enerjisinin madde ile etkileşmesi sonucunda oluşan tepkimeleri elektrokimyasal(yükseltgenme-indirgenme) açıdan inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyanın temel özelliklerini kullanan elektro analitik yöntemler, analizlerde çok düşük tayinlere imkân tanımları ile birlikte uygulandıkları sistemler hakkında geniş bilgiler sunmalarıyla var olan yöntemleri tamamlayıcı hatta onlara alternatif olabilmektedirler. Teknolojik yazılım sistemlerinde ve malzeme biliminde yapılan yenilikler; analizlerin hızlı, düşük tayin sınırlarında ve daha ekonomik koşullarda yapılmasına olanak sağladığı için elektro analitik yöntemler analitik kimyada tercih edilen öncelikli pozisyona gelmiştir. Buna ilaveten, voltametri; seçiciliği, güvenilirliği, duyarlılığı ve geniş bir çalışma alanına uygulanabilirliği açısından elektro analitik kimyada yaygın bir kullanım alanına sahiptir [12-13]. Voltametrik tekniklerin üstün yanı; eser miktardaki metallerin, organik ve inorganik maddelerin analiz edilmesi, elektroaktif türlere karşı seçiciliğe sahip olması, geniş bir doğrusal çalışma aralığına izin vermesi, hızlı, taşınabilir ve düşük maliyetli analiz yapılabilmesidir [14-16].

Günümüzde çok sayıda çevresel[17], ilaç[18-19], gıda[20-21], boya[22], adli[23-24] ve biyomolekül [25-26] özellikli örneklerin analizi voltametrik tekniklerle gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda yeni elektrot şekli ve tasarımı (modifiye elektrotlar), elektrot aktivasyon işlemleri ve modern teknikler (puls-dalga formları, adsorptif teknikler, sıyırma) kullanılarak gerçekleştirilen "katı elektrot voltametri" sayesinde pikomolar altı derişim düzeylerinde çalışmaya olanak vermesinden dolayı

voltametrik teknikler üstün özelliklere sahip olmuşlardır[16].

Elmas, mekaniksel, ısısal ve kimyasal olarak çok iyi bir birleşimi bir arada bulunduran ve farklı ortamlarda uygulama alanı bulan bir elektrot dur. İlk elektro analiz çalışmalarında dope edilmemiş ancak mükemmel kristal yapıya sahip elmas film şeklinde elektrotlar kullanılmaktaydı. Son yıllarda bor katkılı elmas (boron-doped diamond, BDD) elektrotlar olağan üstü kimyasal dayanıklılıkları nedeniyle elektrokimyasal çalışmalar için çok önemli materyal haline gelmiştir. Bu elektrotlar, yüksek anodik gerilimler, çok kuvvetli asidik ortam, vb. ortamlarda kullanılabilirlikleri açısından klasik karbon ve diğer metal elektrotlara üstünlük göstermektedir [27]. Borun elmas yüzeyine dope edilmesi bu elektroda daha iyi bir elektriksel iletkenlik kazandırmıştır. BDD elektrotlar; çalışılan gerilim aralığında kararlı ve düşük bir artık akım sağlar, iyi bir korozyon direnci, yüksek ısısal iletkenlik, yüksek akım yoğunluğu ve elektroaktif analitlere karşı iyi bir aktivite gösterir [28]. Klasik karbon elektrotlarla kıyaslandığında dinamik çalışma aralığı, gözlenebilirlik sınırı, yanıt zamanı, kesinlik ve dayanıklılık yönünden üstünlükleri vardır. Elektro analitik çalışmalarda [18, 19, 26, 29-32], akışa-enjeksiyon analizlerde [33], amperometrik dedektörlü iyon kromatografisi ve yüksek performanslı sıvı kromatografisinde [34] camı karbon elektrottan çok daha yüksek bir performans sergilemektedir. BDD elektrotlar, başlangıçta elmas elektrot yüzeyine borun tutturulması ile laboratuvar ortamında oluşturulurken, günümüzde polikristalin bor dope şekli ile ticari olarak piyasada bulunmaktadır.

PAH bileşikler literatürde çoğunlukla ayırma yöntemleri kullanılarak farklı ortamlarda analiz edilmektedirler[35-40]. PAH'ın önemli bileşiklerinden, Benzo[a]piren ve 7,12-dimetilbenz[a]antrasen'nin elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır[17, 32, 41-42]. Yapılan kaynak araştırmasında naftalin'in miktar tayini için çoğunlukla ayırma teknikleri gerektiren kromatografik ve spektroskopik yöntemlerinin çoğunlukta olduğu görülmektedir[39, 43-45]. Yapılan kaynak taramasına göre, naftalin'in elektrokimyasal özellikleri üzerinde üç çalışmaya rastlanılmıştır. İlk çalışmada, damlayan civa elektrotu ile susuz ortamda naftalin ve onun türevlerinin indirgenme özelliklerini incelemişlerdir[46]. Naftalinin de aralarında olduğu yirmi beş türevi tetrametilamonyum tetrafloroborat içeren eşit oranda su ve asetonitril karışımli ortamda camı karbon elektrotta dönüşümlü voltametri ile bazı elektrokimyasal özellikleri çalışılmıştır[47]. Literatürdeki son çalışmada, Naftalin, Floren ve Antrasen 0.1 M H₂SO₄ içeren su:asetonitril:metanol (50:25:25) ortamında camı karbon ve karbon pasta elektrotlarda yükseltgenme özellikleri incelenmiş ve standart katma yöntemi uygulanarak analizleri gerçekleştirilmiştir[48].

Kaynak araştırmasına göre Naftalin'in BDD elektrot ile herhangi bir elektrokimyasal çalışmasına rastlanılmamıştır. İlk defa bu çalışmada naftalin için BDD elektrot ile elektrokimyasal özellikleri incelenerek, duyarlı, hızlı, secici ve ekonomik olan bir kare dalga anodik sıyırma (KD-ASV) voltametri yöntemi geliştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan bütün kimyasallar Sigma-Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda iki kere arıtılmış su kullanılarak, oda sıcaklığında (25 ± 0.5 °C) gerçekleştirildi. 0.1 M fosfat tamponu (pH, 3.0, 4.0, 7.4 ve 9.0), 0.1 M asetat tamponu (pH, 4.7), ve 0.1 M Britton Robinson (BR) tampon (pH, 1-10) çözeltileri destek elektroliti olarak kullanıldı. Naftalin stok çözeltisi 1 mM olacak şekilde DMSO da hazırlandı.

Voltametrik çalışmalar, elektrokimyasal analiz cihazı AUTOLAB PGSTAT 128N (Nova 1.11 yazılımı ile birlikte) ile gerçekleştirildi. Voltamogramlar aletin yazılım programında yer alan zemin düzeltmesi [baseline correction, Polynomial Fixed Order (polynomial order=10) ile yapılmıştır. Çalışma elektrodu olarak BDD elektrot (Windsor Scientific Ltd.; Ø: 3mm, diameter), karşılaştırma elektrodu olarak Ag/AgCl (MF 2012, BAS) ve yardımcı elektrot olarak platin tel elektrottan (MW 1032, BAS) yararlanıldı. Elektrokimyasal deney hücreleri (10 mililitrelik) pyrex® camlardan yapılmış olup üç elektrot girişli deney hücresi kapağı ile elektrotların çözelti ile teması sağlanmıştır. Düzenegin alt kısmında manyetik karıştırıcı bulunmaktadır. pH ölçümleri WTW, inolab pH 720 ile yapıldı.

Deneysel çalışma aşağıdaki elektrokimyasal yöntem basamakları izlenerek gerçekleştirildi.

1- BDD elektrot ile Naftalinin dönüşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal davranışları incelenmesi

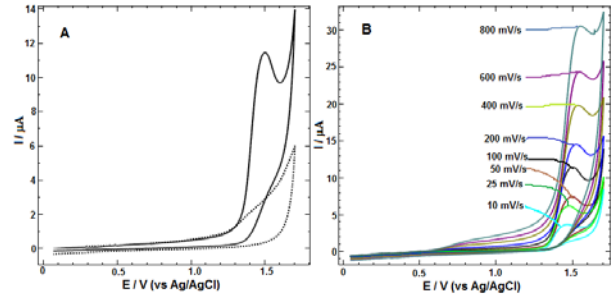
2- Geliştirilecek elektrokimyasal yöntemin optimizasyonu için, voltametrik teknik seçimi, farklı destek elektrotları pH'nin elektrot yanıtına etkisi, elektrot temizleme yönteminin, biriktirme zamanı ve geriliminin elektrot yanıtına etkisi, kare-dalga değişkenlerinin elektrot yanıtına etkisi, kalibrasyon eğrisinin oluşturulması ve tekrar edilebilirliğe yönelik deneysel çalışma ve geliştirilen tekniğin analitik uygulanması.

3- Çalışmalarda her voltametrik analiz öncesi temiz ve tekrarlanabilir elektrot yüzeyi elde etmek için BDD elektrot 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde katodik olarak -2.0 V gerilimde 60 s süreyle işlem gördü.

3. Bulgular ve Tartışma

BDD elektrot yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal işlemi anlayabilmek amacıyla 0.1 M BR tamponu (pH=2.0) içerisinde 0.1 mM naftalin çözeltisinin anodik yönde (0.0 V)-(+1.70 V) gerilim

tarama aralığında ve 100 mV s⁻¹ gerilim tarama hızı ile dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 2A). Destek elektroliti ve 0.1 mM naftalin içeren çözeltilerin eğrileri kıyaslandığında naftalin'in yaklaşık olarak +1.49 V'da tersinmez anodik bir yükseltgenme piki verdiği gözlenmektedir.



Şekil 2. 0.1 mM Naftalin'in 0.1 M BR tamponu (pH=2.0) içerisinde BDD elektrot üzerinde dönüşümlü voltamogramı. **A:**Gerilim tarama hızı, 100 mV s⁻¹, **B:**Farklı Tarama Hızları, Naftalin: Düz çizgi, Destek Elektroliti: Kesik çizgi

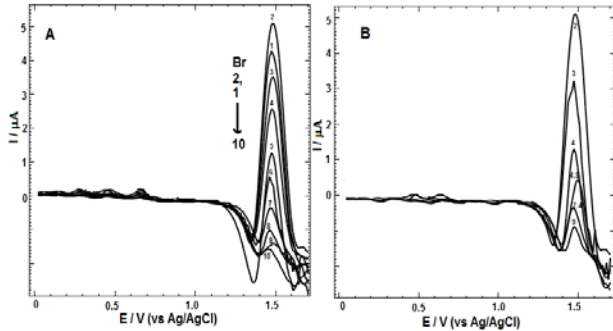
Gerilim tarama hızının Naftalin'in yükseltgenme pik gerilimleri ve akım şiddeti üzerine etkisini incelemek için; 0.1 M BR tamponu (pH=2.0) destek çözeltisinde 10-800 mV s⁻¹ aralığında dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 2B). Tarama hızı ile pik akımı arasında doğrusal bir bağıntı olduğu görülmektedir (i_p (μA) = 0.0105 v (mV s⁻¹) + 3.25, $r = 0.983$). Aynı zamanda, pik akımının logaritması ile tarama hızının logaritması arasındaki bağıntıdan ($\log i_p$ (μA) = 0.462 log v + 1.678, $r = 0.992$) elde edilen eğimin 0.5'e yakın çıkması naftalin'in elektrokimyasal yükseltgenme tepkimesinin adsorpsiyon etkisi altında difüzyonun da etkili olduğu söylenebilir[49]. Ayrıca, tarama hızının artması ile naftalin'e ait yükseltgenme pikinin potansiyeli azda olsa pozitif doğru kaydığı görülmektedir (Şekil 2B). Tersinmez elektrokimyasal proseslerde yükseltgenme pik gerilimi ile tarama hızı arasındaki bağıntı [$E_p = E^0 + (2.303RT/anF) \log (RTk^0/anF) + (2.303RT/anF) \log v$] ile verilmektedir[50]. Bu bağıntıda α ve n sırasıyla yük transfer katsayısı ve elektron sayısı iken R, T ve F bilinen sabitlerdir. Bu çalışmada, pik gerilimi (E_p) ile tarama hızı (v) arasındaki ilişki [$E_p(V) = 0.0622 \log v (vs^{-1}) + 1.5518$, $r = 0.995$] şeklindedir. Eşitlikten eğim 0.0622 ve an 0.948 olarak hesaplandı (tersinmez elektrokimyasal proseslerde $\alpha = 0.5$ olarak kabul edilmektedir). Böylece BDD elektrotun kullanıldığı bu elektrokimyasal proseste elektron aktarımı 1.89, yani yaklaşık olarak 2 bulunmuştur.

Naftalin'in tayini için duyarlı ve secici voltametrik yöntem geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalarda daha keskin ve iyi belirlenmiş pikler KD-ASV tekniği ile elde edilmiştir. Destek elektroliti ve pH'nin naftalin'in voltametrik davranışı üzerine etkisini incelemek amacıyla uygun destek elektroliti içerisinde hazırlanan naftalin çözeltilerinin (+0.0 V)-(+1.65 V) gerilim tarama aralığında kare-dalga voltamogramları kaydedilmiştir. Bu amaç için, destek elektroliti (0.1 M) asetat tamponu (pH 4.7), fosfat tamponu (pH 3.0, 4.0, 7.4 ve 9.0) ve Britton-Robinson

tamponu (pH 1-10) çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 3 A-B'de açık devrede 60 s biriktirmeye bırakılmış 5 μM Naftalin çözeltilerinde kaydedilen kare-dalga voltamogramları üstünde pH'nin etkisini göstermektedir.

BDD elektrot ile BR (pH 2.0) tamponunda, anodik yönde 0 V ile +1.70 V arasında alınan dönüşümlü voltamogramda naftalin'e ait yaklaşık +1.50 V civarında tersinmez bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. BDD elektrotun kullanıldığı bu çalışma ile literatür de yapılan çalışmalar kıyaslandığında, naftalin susuz ortamda camı karbon elektrot yüzeyinde +1.65 V [47] ve camı karbon/karbon pasta elektrot yüzeyinde +1.54 V [48] dolaylarında daha negatif bölgede yükseltgenmesinden dolayı bu çalışmalarda daha fazla gerilim uygulanmak zorunda kalmıştır.

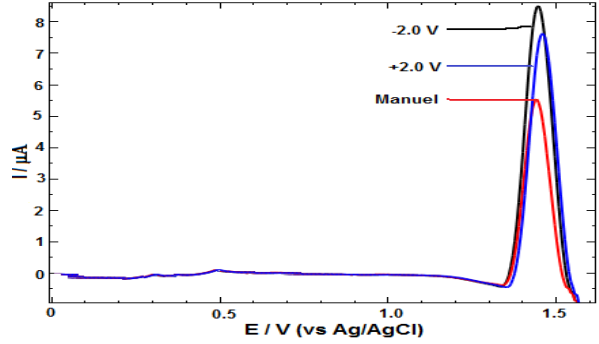
Naftalin bileşiğine ait dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde BR tampon (pH 2.0)'de +1.50 V civarında maksimum kapasitif akım şiddetli ve simetrik bir yükseltgenme piki elde edilmiştir (Şekil 3 B). Şekil 3'te görüldüğü gibi pH değeri arttıkça naftalin'e ait yükseltgenme pikindeki akım şiddetinin azaldığı görülmektedir. pH ve destek elektrolitlerin değiştirilmesi sonucunda naftalin'e ait yükseltgenme pik geriliminde belirgin bir değişiklik gözlenmemektedir (Şekil 3). Bu sonuç BDD elektrotta protonların elektrokimyasal mekanizma üzerinde bir etkisi olmadığı söylenebilir. BDD elektrot kullanılarak naftalin'in voltametrik yükseltgenmesi üzerinde pH'nin ve destek elektrolitin etkisi araştırması sonucunda BR tamponu (pH 2.0) çözeltisinin, yüksek sinyal ve iyi belirmiş pikler vermesi açısından en uygun ortam olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. Farklı destek elektrolitlerinde 5 μM Naftalin çözeltilerinin sıyırma voltamogramları. **A:** BR tamponu (pH: 1-10), **B:** BR (pH 2.0), ABS (pH 4.8) ve PBS (3.0, 4.0, 7.4 ve 9.0) Kare dalga (puls amplitüd, 40 mV, frekans, 25 Hz, gerilim adımı, 10 mV). Elektrokimyasal biriktirme süresi, 60 s (açık devrede, 5000 rpm).

Elektrot temizleme yönteminin elektrot yanıtına etkisi BDD elektrot üzerinde 5 μM naftalin içeren çözeltilerde araştırılmıştır. 0.5 M H_2SO_4 ortamında, temizleme yöntemi olarak anodik (+2.0 V/ 60 s), katodik (-2.0 V/ 60 s) ve manuel (Al_2O_3 ile temizleme) yöntemleri kullanılmıştır. Şekil 4'te açık devrede 60 s biriktirmeye bırakılmış 5 μM Naftalin

çözeltilerinde kaydedilen kare-dalga voltamogramları üstünde elektrot temizleme yönteminin etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4. 5 μM Naftalin farklı temizleme yöntemlerinin 0.1 M BR tamponunda (pH 2.0) voltamogramları. Elektrot, BDD, biriktirme süresi 60 s; biriktirme gerilimi, 0.0 V; Kare Dalga Voltametri değişkenleri; amplitüd: 50 mV, gerilim adımı: 6 mV, frekans 25 Hz.

Voltamogramlar incelendiğinde katodik yöndeki (-2.0 V) temizleme yöntemi ile elde edilen şekillerde yükseltgenme pik akımı hem daha yüksek hem de daha belirgin şekilde olduğu görülmektedir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki aşamalarında temiz ve tekrarlanabilir yüzeyler elde etmek için katodik temizleme yöntemi kullanılacaktır.

Naftalin çözeltileri için elektrot yanıtı üzerine biriktirme süresi ve geriliminin etkisi incelendiğinde, biriktirme süresinin etkisi karıştırılan 5 μM Naftalin çözeltilerinde 0-360 s arasında değiştirilerek uygulanmış, sinyaller 60 s değerine kadar artmış ancak daha sonra önemli bir artış sağlanamamıştır. Biriktirme geriliminin etkisi ise karıştırılan 5 μM Naftalin çözeltilerinde 60 s biriktirme süresi uygulanarak ya açık devre koşulunda ya da +0.0 V'dan +1.2 V'a değişen gerilim aralığında çalışılmıştır. En yüksek biriktirme gerilimi +0.0 V gerilim değerinde elde edilmiştir.

Voltametrik yöntemlerde sinyal cevapları, kullanılan yazılım ve cihazın sinyal parametreleri ile değişebileceğinden, potansiyostat cihazdaki yazılım parametreleri optimize edilerek yükseltgenme pik akımı ve pikin şeklinde iyileştirmeler sağlanabilmektedir. Bu amaç için, 5 μM naftalin BR tamponu (pH 2.0) çözeltisindeki voltamogramları, 0.0 V gerilimde 60 s süreyle biriktirme işlemi uygulandıktan sonra çeşitli aletsel koşullar kullanılarak kaydedilmiştir (frekans $f = 5-80$ Hz, gerilim adımı $\Delta E = 2-20$ mV, puls amplitüd $E_{sw} = 30-100$ mV). Frekans değerinin artırılması sonucunda 25 Hz'e kadar pik akımlarında belirgin bir artış gözlenmiştir. Ayrıca 25 Hz'den daha büyük frekans değerlerinde zemin çizgisi ve pik şekilleri bozulmuştur. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki kısımlarında en uygun $f = 25$ Hz kullanılmasına karar verilmiştir. Gerilim adımıdaki artışın incelendiği 2-20 mV gerilim aralığında pik şekli ve şiddeti açısından en başarılı sonuç, $\Delta E = 6$ mV değerinde elde

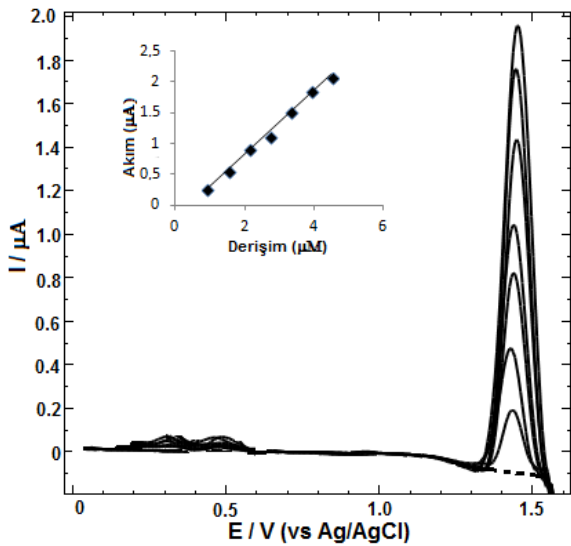
edilmiştir. Bu nedenle çalışmanın devamında gerilim adımı olarak 6 mV değeri kabul edilmiştir. 30-100 mV puls amplitüd aralığında pik akımı 50 mV'a kadar bir artış, 50 mV'dan sonra ise akım kendini sabitlemiştir. Bu nedenle en uygun $E_{sw}=50$ mV olarak belirlenmiştir.

Naftalinin BDD elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışının araştırılması sonucunda voltametrik yöntem geliştirilmesine yönelik en iyi voltametrik ve analitik koşullar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Naftalinin miktar tayini için geliştirilen voltametrik yöntemin optimum koşullar

Değişken	Bulgu
Voltametrik teknik	KD-ASV
Tampon sistemi	BR tamponu, pH 2.0
Biriktirme gerilimi	0.0 V
Biriktirme süresi	60 s
Kare-Dalga Değişkenleri	
Gerilim adımı	6 mV
Puls amplitüd	50 mV
Frekans	25 Hz

Voltametrik yöntemin aletsel performansını belirlemek için saptanan deneysel parametreler kullanılarak yönteme ait çalışma aralığı, duyarlılık, tekrarlanabilirlik koşulları ve secicilik koşulları araştırılmıştır. Optimum deney koşullarında naftalin derişiminin yükseltgenme pik akımı üzerine etkisini incelemek üzere yürütülen çalışmada, farklı derişimlerdeki naftalin çözeltilerinin kare dalga voltamogramları kaydedilmiştir. 0.9-4.5 μM aralığında standart naftalin çözeltilerinin, BR tamponunda (pH 2.0) BDD elektrodu kullanılarak, +1.44 V gerilimde iyi beliren yükseltgenme pik voltamogramlarının ve bunlara karşılık gelen kalibrasyon eğrisi grafiği Şekil 5'te görülmektedir.



Şekil 5. 0.9-4.5 μM aralığında BR tamponu (pH 2.0) içerisinde Naftalin'in kare dalga anodik sıyırma voltamogramları. Kesikli çizgi: Destek elektrolit, SWV değişkenleri Şekil 4'te verilmiştir

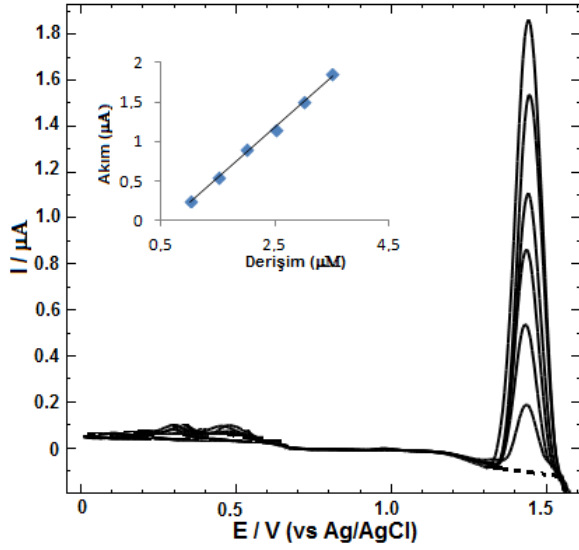
Naftalin derişimi 0.9-4.5 μM aralığında artıkça pik akımlarının düzenli bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Derişime karşılık akım değerleri kalibrasyon grafiğine geçirilmesi ile elde edilen eşitlik [i_p (μA) = 0.5143 C (μM) - 0.2029] 0.998 korelasyon katsayısı ile iyi bir doğrusallığa sahiptir.

Yöntemin analitik duyarlılığının saptanması amacıyla gözlenebilirlik sınırı (LOD), 3 s/m oranına göre, tayin alt sınırı (LOQ) ise 10 s/m eşitliğine göre hesaplanmıştır. Eşitlikteki "s", destek elektroliti çözeltilerinin zemin çizgisinde okunabilen en küçük dokuz sinyal gürültüsünün standart sapması, "m" ise kalibrasyon eğrisinin eğimidir. Kalibrasyon eğrisi denklemi değerlendirilerek yapılan hesaplamalar sonucunda LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.225 μM ve 0.75 μM olarak bulunmuştur. Bu çalışmada, naftalin tayini için BDD elektrot kullanılarak geliştirilen KD-ASV yöntemi ile hesaplanan bu düşük gözlenebilirlik sınırı German ve Armalis 2012 de[48], karbon pasta (LOD: 14 μM) ve camısı karbon elektrot (LOD: 12 μM) üzerinde elde edilen sonuçlardan oldukça daha duyarlı (yaklaşık 60 kez daha duyarlı) olduğu görülmektedir.

Geliştirilen voltametrik yönteme ait kesinlik değerleri yükseltgenme pik akımı ve pik potansiyeli değerlerinin gün içi ve günler arası tekrarlanabilirliği değerlerinin bağıl standart sapmaları (BSS) ile test edildi. Aynı gün ve farklı günlerde beş farklı çözeltide, optimum koşullarda KD-ASV yöntemi için yedişer kez tekrarlandı. Naftalin'e ait yükseltgenme pik akımlarının ve potansiyellerinin % BSS değerleri sırasıyla % 2.26 ve % 1.92 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, yükseltgenme pikinin akım ve potansiyel değerlerindeki tekrarlanabilirliğin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Yöntemin seçicilik çalışmasında 5.5 μM Naftalin çözeltileri derişimi sabit tutularak girişim yapma ihtimali olan maddeler üzerinden test edilmiştir. Seçicilik çalışmasında naftalin derişiminin 100 katı derişimde Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Na^+ , NO_3^- , Cl^- , dimetilbenzantrasen, benzo(a)piren, benzo[k]floranten ve antrasen bileşikleri varlığında naftalin'e ait yükseltgenme piki ve geriliminde herhangi bir değişikliğe rastlanılmamıştır. Naftalinin miktar tayini için BDD elektrot üzerinde geliştirilen KD-ASV yöntemin seçici olduğunu söylenebilir.

Geliştirilen KD-ASV yöntemin doğrusallık aralığını kontrol amacıyla çeşme suyunda naftalinin analizi için standart ekleme yöntemi başarılı bir şekilde uygulandı. Standart ekleme yönteminde herhangi bir ektstarksiyon veya ön derişirme işlemi uygulanmadı. 1 mL çeşme suyu BR (pH 2.0) tamponuna ilave edildikten sonra, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 ve 3.5 μM naftalin çözeltileri ilaveleri ile voltamogramlara karşılık gelen kalibrasyon eğrisi grafiği Şekil 6'da gösterilmiştir. Derişime karşılık akım değerleri grafiğe yerleştirildikten sonra doğrusal bir bağıntı elde edilmiştir [i_p (μA) = 0.6341 C μM - 0.3938 $r=0.995$]. Bu doğrusal bağıntıdan faydalanılarak %

geri kazanım ve % BSS değerleri hesaplanmıştır. Ortalama % 95.4 geri kazanım ve % 3.5 BSS ile geliştirilen yöntemin çeşme suyuna uygulanabilirliği başarılı bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6. BR (pH 2.0) tamponunda BDD elektrot kullanılarak 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 ve 3.5 µM naftalin eklenmesi sonucu oluşan akım değerlerine ilişkin KD-ASV voltamogramları. Kesikli çizgi: Destek elektrolit, KDV değişkenleri Şekil 4'te verilmiştir.

4. Sonuç

Bu çalışmada, ilk defa BDD elektrot ile naftalinin elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve miktar tayini için bir KD-ASV yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemin doğruluğu, duyarlılığı, tekrar edilebilirliği, uygulanabilirliği ve seçiciliği elde edilen sonuçlarla gösterilmiştir. Geliştirilen elektrokimyasal KD-ASV yöntemi, hızlı, kesin, herhangi bir önderiştirme işlemine gerek duyulmayan, ekonomik, duyarlı olması, az miktarda numune ile çalışılması ve ayırma gibi zaman alıcı işlemlere gerek duyulmadan analiz yapılabilmesi gibi üstünlükleri ile beraber literatürde bulunan ve daha karmaşık, daha pahalı cihazların kullanıldığı ve işletim maliyetlerinin yüksek olduğu kromatografik ve spektrofotometrik yöntemlere alternatif olabilir.

Kaynakça

- [1] Shaw, G.R., Connell, D.W., 1994. Prediction and monitoring of the carcinogenicity of polycyclic aromatic compounds (PACs). *Rev. Environ. Contam. Toxic.*, 135, 1-62.
- [2] Connell, D.W., Hawker, D.W., Warne, M.J., Vowles, P.P., 1997. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), Introduction into Environmental Chemistry* (Editors: McCombs, K., Starkweather, A. W.). CRC Press LLC, Boca Raton, FL. 205-217.
- [3] Srogi, K., 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review, *Environ. Chem. Lett.*, 5, 169-195.

- [4] Bartle, K.D., Lee, M.L., Wise, S.A., 1981. Modern Analytical Methods for Environmental Polycyclic Aromatic Compounds, *Chem. Soc. Rev.* :10 (1): 113-158.
- [5] Demir, İ., Demirbağ, Z., 1999. Polisiklik aromatik hidrokarbonların biyolojik olarak parçalanması. *Tr. J. Biol.*, 23: 293-302.
- [6] Keith, L.H., Telliard, W.A., 1979, ES&T special report—priority pollutants: I-a perspective view, *Environ. Sci. Technol.*, 13, 416-423.
- [7] Anonim, 1988. WHO (1988) Guidelines for drinking-water quality, 2nd edn. World Health Organization, Geneva, 123-152.
- [8] Howsam, M., Jones, K.C., Ineson, P., 2001. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. II: uptake during a growing season. *Chemosphere*, 44, 155-164.
- [9] Mastral, A. M., Callen, M. S. Lopez, J. M., Garcia, T., Navarro, M.V., 2003. Critical review on atmospheric PAH. Assesment of reported data in the Mediterranean Basin. *Fuel Process. Technol.*, 80, 183-193.
- [10] AEA, 2006. UK National Atmospheric Emissions Inventory (NAEI) <http://www.naei.org.uk/emissions/emissions.php>. (Erişim tarihi: 23.12.2016)
- [11] Wikipedia, <https://tr.wikipedia.org/wiki/Naftalin> (Erişim tarihi, 25.12.2016)
- [12] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., *Enstrümental Analiz Yöntemleri*, 2. baskı. Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 1997.
- [13] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. (Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Enstrümental Analiz İlkeleri) 1. baskı. Bilim Yayıncılık Ltd. Şti, Ankara.
- [14] Fifield, F W., Kealey, D., 2000. *Principle and Practice of Analytical Chemistry*. 3rd Edition. UK: Blackwell Science.
- [15] Wang, J., 2000. *Analytical Electrochemistry*. Second Edition. John Wiley & Sons., Inc., New York, USA.
- [16] Barek, J., Cvacka, J., Muck, A., Quaiserova, V., 2001. Electrochemical methods for monitoring of environmental carcinogens. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 369, 556-562.
- [17] Yardim, Y., Keskin, E., Levent, A., Ozsoz, M., Şentürk, Z., 2010. Voltammetric studies on the potent carcinogen, 7,12-dimethylbenz[a]anthracene: Adsorptive stripping voltammetric determination in bulk aqueous forms and human urine samples and detection of DNA interaction on pencil graphite electrode, *Talanta*, 80, 1347-1355.
- [18] Levent, A., 2012, Electrochemical determination of melatonin hormone using a boron-doped

- diamond electrode, *Diamond & Related Materials*, 21, 114-119.
- [19] Levent, A., Yardim, Y., Şentürk, Z., 2014. Electrochemical performance of boron-doped diamond electrode insurfactant-containing media for amroxol determination, *Sensors and Actuators B*, 203, 517-526.
- [20] Ximenes, M. I. N., Rath, S., Reyes, F. G. R., 2000. Polarographic Determination of Nitrate in Vegetable, *Talanta*, 51, 49-56.
- [21] Karadjova, I., Girousi, S., Illadou, E. and Stratis, I., 2000. Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni and Pb in milk, cheese and chocolate, *Mikrochim. Acta*, 134, 185-191.
- [22] Gooding, J.J., Compton, R.G., Brennan, C.M., Atherton, J.H., 1997. A new electrochemical method for the investigation of the aggregation of dyes in solution, *Electroanalysis*, 9(10), 759-764.
- [23] Wasiak, W., Cissewska, W., Ciszewski, A., 1996. Hair Analysis Part I: Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of lead, cadmium, zinc and copper in human hair samples of persons in permanent contact with a polluted workplace environment, *Anal. Chim. Acta*, 335, 201-207.
- [24] Woolever, C.A., Dewald, H.D., 1989. Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry of Barium and Lead in Gunshot Residues, *Forensic Sci.Int.*, 117, 185-190.
- [25] Kachoosangi, R.T., Compton, R.G., 2007. A simple electroanalytical methodology for the simultaneous determination of dopamine, serotonin and ascorbic acid using an unmodified edge plane pyrolytic graphite electrode, *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 2793-2800.
- [26] Santos, K.D., Braga, O.C., Vieira, I.C., Spinelli, A., 2010. Electroanalytical determination of estriol hormone using a boron-doped diamond electrode, *Talanta*, 80, 1999-2006.
- [27] Peleskov, Y.V. 2002. Electrochemistry of diamond: A review, *Russian J. Electrochem.*, 38, 1275-1291.
- [28] Fortin, E., Chane-Tune, J., Delabouglise, D., Bouvier, P., Livache, T., Mailley, P., Marcus, B., Mermoux, M., Petit, J.P., Szunerits, S., Vieil, E. 2005. Interfacing boron doped diamond and biology: An insight on its use for bioanalytical applications. *Electroanalysis*, 17, 517-526.
- [29] Liu, F.B., Wang, J.D., Liu, B., Li, X.M., Chen, D.R., 2007. Effect of electronic structures on electrochemical behaviors of surface-terminated boron-doped diamond film electrodes, *Diam. Relat. Mater.*, 16, 454-460.
- [30] Gumustas, M., Ozkan S. A., 2009, Electrochemical evaluation and determination of antiretroviral drug fosamprenavir using boron-doped diamond and glassy carbon electrodes, *Anal. Bioanal. Chem.*, 397, 189-203.
- [31] Yardim, Y., 2011. Sensitive detection of capsaicin by adsorptive stripping voltammetry at a boron-doped diamond electrode in the presence of sodium dodecylsulfate, *Electroanalysis*, 23, 2491-2497.
- [32] Yardim, Y., Levent, A., Keskin, E., Şentürk, Z., 2011. Voltammetric behavior of benzo[a]pyrene at boron-doped diamond electrode: A study of its determination by adsorptive transfer stripping voltammetry based on the enhancement effect of anionic surfactant, sodium dodecylsulfate, *Talanta*, 85, 441-448.
- [33] Chuanuwatanakul, S., Chailapakul, O., Motomizu, S., 2008. Electrochemical analysis of chloramphenicol using boron-doped diamond electrode applied to a flow-injection system. *Anal. Sci.*, 24, 493-498.
- [34] Martins, I., Canaes, L.S., Doretto, K.M., Rath, S., 2010. Boron-doped diamond electrode coupled to liquid chromatography: Application to simultaneous determination of benzodiazepines. *Electroanalysis*, 22, 455-462.
- [35] Kveseth K., Sortland, B., 1982. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage, mussels and tap water, *Chemosphere*, 7, 623-639.
- [36] Lee, H.K., 2001. Modern techniques for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Handbook of Analytical Separations*, Vol. 3; 39-75.
- [37] Vives, I., Grimalt, J.O., 2002. Method for integrated analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine compounds in fish liver, *J. Chromatogr B*, 768, 247-254.
- [38] Nemcik, M., 2005. Low-level PAH analysis using the Finnigan Surveyor HPLC system with PDA detection, *Lc Gc North America*, 50,
- [39] Hossain, M.A., Yeasmin, F., Rahman, S.M., Rana, S., 2016. Gas chromatograph-mass spectrometry determination of carcinogenic naphthalene, anthracene, phenanthrene and fluorene in the Bangsai river water of Bangladesh, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 109-113.
- [40] Pizzini, S., Giulio, R.P., Barbante, C.C., 2016. Simultaneous determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons: a multi-analyte method applied to filter-feeding edible organisms, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408, 7991-7999.
- [41] Keskin, E., Yardim, Y., Şentürk, Z., 2010. Adsorptive stripping voltammetry of potential carcinogenic agent, benzo [a] pyrene at disposable pencil graphite electrode-its quantitative determination in human urine, *Electroanalysis*, 22, 1191-1199.

- [42] Yardim, Y., Levent, A., Keskin, E., Ekin, S., Oto, G., Şentürk, Z., 2012. Determination of 7,12-Dimethylbenz[a]Anthracene in Orally Treated Rats by High-Performance Liquid Chromatography and Transfer Stripping Voltammetry, *Combinatorial Chemistry&High Throughput Screening*, 15, 418-426
- [43] Esparza, X., Moyano, E., Cosialls, J.R., Galceran, M.T., 2013. Determination of naphthalene-derived compounds in apples by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 782, 28-36.
- [44] Qiao, M., Qi, W., Liu, H., Qu, J., 2013. Simultaneous determination of typical substituted and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in water and solid matrix by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1291, 129-136.
- [45] Hossain, M.A., Yeasmin, F., Mizanur Rahman, S.M., Rana, M.S., 2014. Naphthalene, a polycyclic aromatic hydrocarbon, in the fish samples from the Bangsai river of Bangladesh by gas chromatograph-mass spectrometry, *Arabian Journal of Chemistry*, 7, 976-980.
- [46] Sigacheva, V.L., Strelets, V.V., Chernykh, I.N., Tomilov, A.P. 1989. Electrochemical reduction of naphthalene and its derivatives. Voltammetry at the mercury electrode, *Soviet electrochemistry*, 24, 925-928.
- [47] Sioda, R.E., Frankowska, B., 2008. Voltammetric oxidation of naphthalene derivatives, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612, 147-150.
- [48] German, N., Armalis, S., 2012. Voltammetric determination of naphthalene, fluorene and anthracene using mixed water-organic solvent media, *Chemija*, 23, 86-90.
- [49] Bard, A.J. and Faulkner, L.R, 2001. *Electrochemical methods: Fundamentals Applications*, John Wiley and Sons. Inc. New York.
- [50] Laviron, E., 1979. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems, *J. Electroanal. Chem.* 101, 19-28.