



**TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN  
ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTROSKOPİK  
KARAKTERİZASYONU**

**Derya YILMAZ**



T.C

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN  
ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTROSKOPİK  
KARAKTERİZASYONU**

**Derya YILMAZ**

Prof. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR

(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA-2018

**Her Hakkı Saklıdır**



**TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN  
ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTROSKOPİK  
KARAKTERİZASYONU**

**Derya YILMAZ**

### TEZ Onayı

Derya Yılmaz Tarafından Hazırlanan "TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTROSKOPİK KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR

**Başkan:** Prof. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR

İmza 

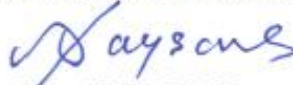
**Üye :** Prof. Dr. Asım OLGUN

İmza 

**Üye :** Prof. Dr. Ömer KOZ

İmza 

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof. Dr. Ali BAYRAM

Enstitü Müdürü

19.13.2018

**U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel ve işitsel yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

.././....

**İmza**

**Derya YILMAZ**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTROSKOPİK KARAKTERİZASYONU

**Derya YILMAZ**

Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR

Tekstil boyaları ve yardımcı kimyasallarının üretimi ve pazarlanması konusunda ülkemizde son yıllarda önemli gelişmeler olmuştur. İçeriği ve etkiye mekanizması tam olarak bilinmeyen bu maddelerin nitel ve nicel karakterizasyonu; yerli üretimin gelişmesi ve pazar bulması, farklı tedarikçilerden temin edilen kimyasalların hızlı, güvenilir ve zahmetsiz eşdeğerlik testlerinin yapılabilmesi için önem kazanmaktadır.

Tekstil boyalarının yüzeye tutunma, renklenme, ısı ve ışık haslığı gibi özellikleri çoğunlukla elektron alış-verişi (redoks) ile ve/veya reaktif bölgelerinden kimyasal bağlanma ile gerçekleşmektedir. Klasik olarak işlevsel ve kolorimetrik testlerle birlikte, elektron alış-verişlerinin belirlendiği voltametrik çalışmalarla, yapısal bilgileri içeren IR ve UV-Vis Spektroskopik bilgilerin bir arada değerlendirilmesi ile yeterli karakteristik bilgilere ulaşılabileceği düşünülmüştür.

Bu çalışmada tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan reaktif ve bazik boyar maddeler grubundan ana renkleri oluşturan sarı, kırmızı, mavi boyar maddeler seçilmiştir. Bunlar reaktif boyalardan Levafix Red CA, Levafix Blue CA, Levafix Yellow CA-N ve bazik boyalardan da Maxilon Red GRL, Maxilon Blue SL, Maxilon Golden Yellow GL EC olarak belirlenmiştir. Bu boyar maddelerinin sulu çözeltilerinde farklı pH koşullarında voltametrik ve spektroskopik incelemeleri yapıldı. Karakteristik davranışlarını belirlemek için, ara renk ve tonlara karşılık gelmek üzere farklı oranda karışımları da çalışıldı. Aynı ayrı ve birarada buldukları durumlarda nicel analizleri için doğrusal çalışma aralıkları spektroskopik ve voltametrik yaklaşımlarla incelendi. Ele alınan altı boyarmaddenin pH 2 – 10 arasında her iki teknikle karakteristik özelliklerin belirlenmesi, bu özelliklerin pH ile değişimi, özgül piklerinin saptanması ve bu pik bölgelerinin derişimle değişimlerinin doğrusallığı incelendi. Camsı karbon elektrot üzerinde kare dalga voltametri ile yeterince karakteristik değerlendirmeler yapılabileceği gösterildi.

**Anahtar kelimeler:** Boyar madde, Elektrokimyasal karakterizasyon, Redoks davranışı

**2018, xii + 126 sayfa.**

## **ABSTRACT**

MSc Thesis

### **ELECTROCHEMICAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF TEXTILE DYES**

**Derya YILMAZ**

Uludag University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

**Supervisor:** Prof. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR

In recent years, there have been significant developments in our country, in the production and the marketing of textile dyes and auxiliaries. For the rapid, reliable and effortless equivalence testing of chemicals supplied from different sources and in order to support the efforts of development and the marketing of domestic production; it is gaining importance to perform qualitative and quantitative characterizations of these substances whose ingredients and mechanisms of their actions are not yet fully known.

The properties of textile dyes such as adhesion to surface, coloration, heat and light fastness are mostly based on electron exchange (redox) and / or they are achieved by chemical bonding of the reactive sites. While the planning phase of this thesis, it was predicted that sufficient characteristic information would be reached by performing and correlating altogether the results of traditional functional and colorimetric tests, and voltammetric studies indicative of electron exchanges coupled with IR and UV-Vis spectroscopic data based on structural information.

In this study, yellow, red and blue main colours were chosen from the group of reactive and basic dyestuffs which are frequently used in the textile industry. These were identified as Levafix Red CA, Levafix Blue SL, Levafix Yellow CA-N from reactive dyes and Maxilon Red GRL, Maxilon Blue SL and Maxilon Golden Yellow GL EC from basic dyes. Voltammetric and spectroscopic examinations of these dyes were performed at different pH conditions in aqueous solutions. In order to determine their characteristic behaviours, the mixtures of different proportions corresponding to medium colors and tones were also studied. The linear operating ranges for quantitative analysis were studied by spectroscopic and voltammetric approaches, both separately and in combination. The characteristics of six dyes were determined with pH between 2 and 10, and the changes of the characteristics with pH, the detection of specific peaks and the linearity of the changes of these peak regions with concentration were investigated. It has been shown that sufficient characteristic evaluations can be made by using square wave voltammetry on glassy carbon electrode.

**Key words:** Dyestuff, Electrochemical characterization, Redox behaviour

**2018, xii + 126 page.**

## TEŐEKKÖR

Bu alıŐma Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR yönetiminde hazırlanarak, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuŐtur.

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalıŐmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman bana destek olup, yol gösteren, bir danıŐmandan daha çok hayat kou gibi hem iÇ hayattımda, hem eğitim hayatımda yönlendiren sayın hocam Prof. Dr. M. Haluk TÜRKDEMİR'e sonsuz saygı ve Őukranlarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince birlikte eğitim gördüğüm, tez çalıŐmalarım sırasında her konuda destek ve yardımcı olan değerli niŐanlım Ahmet ULUAD'a, manevi desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen değerli arkadaşım Zeynep TEKDEMİR'e,

Yüksek lisansım süresince manevi desteğini esirgemeyen çalıŐmakta olduğum BERTEKS TEKSTİL yönetim kurulu başkanımız Berk NOYAN, Murat ERDEBİL, değerli çalışma arkadaşlarım Canan YILMAZ ve Kadriye KUTLAY'a,

Tüm tahsil hayatım boyunca destek ve yardımlarını devamlı üzerimde hissettiğim, bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan babama ve aileme sonsuz teşekkür ve Őukranlarımı sunarım.

Bu tez 13 yıl önce aramızdan ayrılan babam İzzet YILMAZ'a ithaf edilmiştir.

Derya YILMAZ

.../.../.....



## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1.GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1. Tekstil Sektörü ve Boya Dışı Yardımcı Kimyasallar.....	4
2.2. Tekstil Boyar Maddeleri.....	6
2.2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	7
2.2.1.1. Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma.....	7
2.2.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma.....	8
2.2.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma.....	10
2.2.2. Azo Boyar Maddeler.....	11
2.2.2.1. Azo Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	11
2.2.2.2. Reaktif Azo Boyar Maddeler.....	12
2.2.2.3. Bazik (Katyonik) Azo Boyar Maddeler.....	15
2.3. Kimyasal Maddelerin İşlevlerine Uygun Olarak Karakterizasyonları.....	16
2.3.1. Kimyasal Karakterizasyonun Önemi.....	16
2.3.2. Kimyasal Karakterizasyon Yaklaşım ve Yöntemleri.....	18
2.3.2.1. Voltametik Yöntemler.....	18
2.3.2.1.1. Çevrimsel Voltametri.....	26
2.3.2.1.2. Puls Teknikleri.....	27
2.3.2.1.3. Sıyırma Voltametrisi.....	30
2.3.2.1.4. Polarografik Yöntemler.....	33
2.3.2.2. Spektroskopik Teknikler.....	34
2.3.2.2.1. UV-VIS Spektroskopisi.....	34
2.3.2.2.2. FT-IR Spektroskopisi.....	36
2.3.2.3. Diğer Teknik ve Yöntemler.....	36
2.4. Tekstil Boyar Maddelerinin Karakterizasyonuna İlişkin Literatür Özeti.....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	44
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	44
3.1.1. Potansiyostat ve Elektrokimyasal Sistem.....	44
3.1.2. UV-VIS Spektrofotometre.....	44
3.1.3. FT-IR Spektrofotometre.....	44
3.1.4. Diğer alet ve cihazlar.....	45
3.1.5. Çalışmada kullanılan kimyasallar.....	46
3.1.6. Çalışmada kullanılan tampon çözelti ve hazırlanışı.....	47
3.2. Kullanılan teknikler.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1. Levafix Red CA Boyar Madde Çalışmaları.....	49
4.1.1. Levafix Red CA Boyar Maddesi için CV Çalışmaları.....	49
4.1.2. Levafix Red CA Boyar Maddesi için SWV Çalışmaları.....	50

4.1.3. Levafix Red CA Boyar Maddesi için UV-VIS Çalışmaları.....	53
4.1.4. Levafix Red CA Boyar Maddesi için FT - IR Çalışmaları.....	55
4.2. Levafix Amber CA-N Boyar Madde Çalışmaları.....	56
4.2.1. Levafix Amber CA-N Boyar Maddesi için CV Çalışmaları.....	56
4.2.2. Levafix Amber CA-N Boyar Maddesi için SWV Çalışmaları.....	57
4.2.3. Levafix Amber CA-N Boyar Maddesi için UV-VIS çalışmaları.....	58
4.2.4. Levafix Amber CA-N Boyar Maddesi için FT - IR çalışmaları.....	60
4.3. Levafix Blue CA Boyar Madde Çalışmaları.....	61
4.3.1. Levafix Blue CA Boyar Maddesi için CV Çalışmaları.....	61
4.3.2. Levafix Blue CA Boyar Maddesi için SWV Çalışmaları.....	62
4.3.3. Levafix Blue CA Boyar Maddesi için UV-VIS Çalışmaları.....	63
4.3.4. Levafix Blue CA Boyar Maddesi için FT - IR çalışmaları.....	65
4.4. Maxilon Red GRL Boyar Madde Çalışmaları.....	66
4.4.1. Maxilon Red GRL Boyar Maddesi için CV Çalışmaları.....	66
4.4.2. Maxilon Red GRL Boyar Maddesi için SWV Çalışmaları.....	67
4.4.3. Maxilon Red GRL Boyar Maddesi için UV-VIS Çalışmaları.....	71
4.4.4. Maxilon Red GRL Boyar Maddesi için FT - IR Çalışmaları.....	73
4.5. Maxilon Golden Yellow GL EC Boyar Madde Çalışmaları.....	74
4.5.1. Maxilon Golden Yellow GL EC Boyar Maddesi için CV Çalışmaları.....	74
4.5.2. Maxilon Golden Yellow GL EC Boyar Maddesi için SWV Çalışmaları...	75
4.5.3. Maxilon Golden Yellow GL EC Boyar Maddesi için UV-VIS Çalışmaları	79
4.5.4. Maxilon Golden Yellow GL EC Boyar Maddesi için FT - IR Çalışmaları.	81
4.6. Maxilon Blue SL Boyar Madde Çalışmaları.....	82
4.6.1. Maxilon Blue SL Boyar Maddesi için CV Çalışmaları.....	82
4.6.2. Maxilon Blue SL Boyar Maddesi için SWV Çalışmaları.....	83
4.6.3. Maxilon Blue SL Boyar Maddesi için UV-VIS Çalışmaları.....	86
4.6.4. Maxilon Blue SL Boyar Maddesi için FT - IR Çalışmaları.....	88
4.7. Levafix Red CA ile Levafix Blue SL ve Levafix Amber CA-N Boya Karışım Çalışmaları.....	89
4.7.1. Levafix Red CA ile Levafix Blue SL ve Levafix Amber CA-N Boya Karışımı SWV Çalışmaları.....	89
4.7.2. Levafix Red CA ile Levafix Blue SL ve Levafix Amber CA-N Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları.....	91
4.8. Levafix Amber CA-N ile Levafix Red CA ve Levafix Blue SL Boya Karışım Çalışmaları.....	93
4.8.1. Levafix Amber CA-N ile Levafix Red CA ve Levafix Blue SL Boya Karışımı SWV Çalışmaları.....	93
4.8.2. Levafix Amber CA-N ile Levafix Red CA ve Levafix Blue SL Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları.....	95
4.9. Levafix Blue SL ile Levafix Red CA ve Levafix Amber CA-N Boya Karışım Çalışmaları.....	97
4.9.1. Levafix Blue SL ile Levafix Red CA ve Levafix Amber CA-N Boya Karışımı SWV Çalışmaları.....	97
4.9.2. Levafix Blue SL ile Levafix Red CA ve Levafix Amber CA-N Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları.....	99
4.10. Maxilon Red GRL ile Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Blue SL Boya Karışım Çalışmaları.....	101
4.10.1. Maxilon Red GRL ile Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Blue	101

SL Boya Karışımı SWV Çalışmaları.....	103
4.10.2. Maxilon Red GRL ile Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Blue SL Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları.....	105
4.11. Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Red GRL ile Maxilon Blue SL Boya Karışım Çalışmaları.....	105
4.11.1. Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Red GRL ile Maxilon Blue SL Boya Karışımı SWV Çalışmaları.....	107
4.11.2. Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Red GRL ile Maxilon Blue SL Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları.....	109
4.12. Maxilon Blue SL ve Maxilon Golden Yellow GL EC ile Maxilon Red GRL Boya Karışım Çalışmaları.....	109
4.12.1. Maxilon Blue SL ve Maxilon Golden Yellow GL EC ile Maxilon Red GRL Boya Karışımı SWV Çalışmaları.....	111
4.12.2. Maxilon Blue SL ve Maxilon Golden Yellow GL EC ile Maxilon Red GRL Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları.....	113
5. SONUÇ.....	120
KAYNAKLAR.....	123
ÖZGEÇMİŞ.....	124
EKLER.....	

## KISALTMALAR DİZİNİ

Kisaltmalar	Açıklama
AbsV	Abrazif Sıyırma Voltametrisi
AdSV	Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
BR	Britton Robinson Tamponu
CSV	Katodik Sıyırma Voltametrisi
CV	Çevrimsel Voltametri
DCP	Doğrusal Taramalı Polarografi
DPP	Diferansiyel Puls Polarografisi
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
IR	Infrared
LA	Levafix Amber CA-N Reaktif Boyar Maddesi
LB	Levafix Blue CA Reaktif Boyar Maddesi
LR	Levafix Red CA Reaktif Boyar Maddesi
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri
MB	Maxilon Blue SL Bazik (Katyonik) Boyar Maddesi
MR	Maxilon Red GRL Bazik (Katyonik) Boyar Maddesi
MY	Maxilon Golden Yellow GL EC Bazik (Katyonik) Boyar Maddesi
NPP	Normal Puls Polarografisi
NPV	Normal Puls Voltametrisi
PSV	Potansiyometrik Sıyırma Voltametrisi
SV	Sıyırma Voltametrisi
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
UV-VIS	Ultraviyole Görünür Bölge

## ŞEKİLLER DİZİNİ

		<b>Sayfa</b>
Şekil 2.2.2.2.1.	Reaktif boyar maddenin genel yapısı	13
Şekil 2.3.2.1.1.	Voltametrde kullanılan üç elektrotlu hücre tipi	20
Şekil 2.3.2.1.2.	1 M HNO <sub>3</sub> içerisinde 6 mM K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]’ya ait CV eğrisi üzerinde IUPAC tarafından benimsenmiş olan akım potansiyel yönleri, kabul edilen işaretler, pik akımı ve pik potansiyeli değerlerinin gösterimi	24
Şekil 2.3.2.1.3.	Voltametik yöntemlerin sınıflandırılması	25
Şekil 2.3.2.1.1.1.	CV’de potansiyel uygulama programı	27
Şekil 2.3.2.1.2.1.	Puls tekniklerinde uygulanan potansiyel programları (a) NPV, (b) DPV ve (c) SWV program modelleri	28
Şekil 2.3.2.1.3.1.	Sıyırma voltamogramı potansiyel programı	30
Şekil 2.3.2.2.1.2.	Bazı tipik kromoforların absorpsiyon özellikleri	35
Şekil 4.1.1.1.	Levafix Red CA boyar maddesi için CV eğrileri	50
Şekil 4.1.2.1.	Levafix Red CA boyar maddesi için pH 2’de SWV eğrileri	51
Şekil 4.1.2.2.	LR boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler	52
Şekil 4.1.2.3.	Levafix Red CA boyar maddesi için başlangıç potansiyeli +1,4V ve +1V iken SWV eğrilerinde meydana gelen değişimler	53
Şekil 4.1.3.1.	LR boyar maddesinin farklı pH’lerde UV-VIS eğrileri	54
Şekil 4.1.3.2.	LR boyar maddesinin pH 4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı alınan UV-VIS eğrileri	54
Şekil 4.1.4.1.	LR boyar maddesine ait FTIR eğrisi	55
Şekil 4.2.1.1.	Levafix Amber CA-N boyar maddesi için CV eğrileri	56
Şekil 4.2.2.1.	Levafix Amber CA-N boyar maddesi için pH 2’de SWV eğrileri	57
Şekil 4.2.2.2.	LA boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler	58
Şekil 4.2.3.1.	LA boyar maddesinin farklı pH’lerde UV-VIS eğrileri	59
Şekil 4.2.3.2.	LA boyar maddesinin pH 4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı alınan UV-VIS eğrileri	59
Şekil 4.2.4.1.	LA boyar maddesine ait FTIR eğrisi	60
Şekil 4.3.1.1.	LB boyar maddesi için CV eğrileri	61
Şekil 4.3.2.1.	LB boyar maddesi için pH 2’ de SWV eğrileri	62
Şekil 4.3.2.2.	LB boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler	63
Şekil 4.3.3.1.	LB boyar maddesinin farklı pH’lerde UV-VIS eğrileri	64

Şekil 4.3.3.2.	LB boyar maddesinin pH4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı alınan UV – VIS eğrileri	64
Şekil 4.3.4.1.	LB boyar maddesine ait FTIR eğrisi	65
Şekil 4.4.1.1.	MR boyar maddesi için CV eğrileri	67
Şekil 4.4.2.1.	MR boyar maddesi için pH 4’de SWV eğrileri	68
Şekil 4.4.2.2.	MR boyar maddesi için başlangıç potansiyeli +1,4V ve +1V iken SWV eğrilerinde meydana gelen değişimler	69
Şekil 4.4.2.3.	MR boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler	70
Şekil 4.4.3.1.	MR boyar maddesinin farklı pH’lerde UV-VIS eğrileri	72
Şekil 4.4.3.2.	MR boyar maddesinin pH 4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı UV-VIS eğrileri	72
Şekil 4.4.4.1.	MR boyar maddesine ait FTIR eğrisi	73
Şekil 4.5.1.1.	MY boyar maddesi için CV eğrileri	74
Şekil 4.5.2.1.	MY boyar maddesi için pH 4’de SWV eğrileri	75
Şekil 4.5.2.2.	MY boyar maddesi için başlangıç potansiyeli +1,4V ve +1V iken SWV eğrilerinde meydana gelen değişimler	76
Şekil 4.5.2.3.	MY boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler	78
Şekil 4.5.3.1.	MY boyar maddesinin farklı pH’lerde UV-VIS eğrileri	80
Şekil 4.5.3.2.	MY boyar maddesinin pH 4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı UV-VIS eğrileri	80
Şekil 4.5.4.1.	MY boyar maddesine ait FTIR eğrisi	81
Şekil 4.6.1.1.	MB boyar maddesi için CV eğrileri	82
Şekil 4.6.2.1.	MB boyar maddesi için pH 4’de SWV eğrileri	83
Şekil 4.6.2.2.	MB boyar maddesi için başlangıç potansiyeli +1,4V ve +1V iken SWV eğrilerinde meydana gelen değişimler	84
Şekil 4.6.2.3.	MB boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler	85
Şekil 4.6.3.1.	MB boyar maddesinin farklı pH’lerde UV-VIS eğrileri	87
Şekil 4.6.3.2.	MB boyar maddesinin pH 4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı UV-VIS eğrileri	87
Şekil 4.6.4.1.	MB boyar maddesine ait FTIR eğrisi	88
Şekil 4.7.1.1.	pH 2 tamponlanmış ortamda LR eğrisi üzerine LB ve LA boyalarının SWV eğrileri	90
Şekil 4.7.2.1.	pH 2 tamponlanmış ortamda LR eğrisi üzerine LB ve LA boyalarının UV-VIS eğrileri	92

<b>Şekil 4.7.2.2.</b>	Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak LR boyar maddesi Üzerine LA (LRA) ve LB (LRB) eklenen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri	92
<b>Şekil 4.8.1.1.</b>	pH 2 tamponlanmış ortamda LA eğrisi üzerine LB ve LR boyalarının SWV eğrileri	94
<b>Şekil.4.8.2.1.</b>	pH2 tamponlanmış ortamda LA eğrisi üzerine LB ve LR boyalarının UV-VIS eğrileri	95
<b>Şekil 4.8.2.2.</b>	Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak LA boyar maddesi üzerine LR (LAR) ve LB (LAB) eklenen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri	96
<b>Şekil 4.9.1.1.</b>	pH 2 tamponlanmış ortamda LB eğrisi üzerine LA ve LR boyalarının SWV eğrileri	98
<b>Şekil 4.9.2.1.</b>	pH 2 tamponlanmış ortamda LB eğrisi üzerine LA ve LR boyalarının UV-VIS eğrileri	99
<b>Şekil 4.9.2.2.</b>	Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak LB boyar maddesi üzerine LA (LBA) ve LR (LBR) eklenen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri	100
<b>Şekil 4.10.1.1.</b>	pH 8 tamponlanmış ortamda MR eğrisi üzerine MB ve MY boyalarının SWV eğrileri	102
<b>Şekil 4.10.2.1.</b>	pH8 tamponlanmış ortamda MR eğrisi üzerine MB ve MY boyalarının UV-VIS eğrileri	103
<b>Şekil 4.10.2.2.</b>	Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak MR boyar maddesi üzerine MY (MRY) ve MB (MRB) eklenen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri	104
<b>Şekil 4.11.1.1.</b>	pH 10 tamponlanmış ortamda Maxilon Yellow (MY) eğrisi üzerine Maxilon Blue(MB) ve Maxilon Red (MR) boyalarının SWV eğrileri	106
<b>Şekil 4.11.2.1.</b>	pH 10 tamponlanmış ortamda MY eğrisi üzerine MB ve MR boyalarının UV – VIS eğrileri	107
<b>Şekil 4.11.2.2.</b>	Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak MY boyar maddesi üzerine MR (MYR) ve MB (MYB) eklenen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri	108
<b>Şekil 4.12.1.1.</b>	pH 10 tamponlanmış ortamda MB eğrisi üzerine MR ve MY boyalarının SWV eğrileri	110
<b>Şekil 4.12.2.1.</b>	pH 10 tamponlanmış ortamda MB eğrisi üzerine MR ve MY boyalarının UV - VIS eğrileri	111
<b>Şekil 4.12.2.2.</b>	Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak MB boyar maddesi üzerine MR (MBR) ve MY (MBY) eklenen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri	112
<b>Şekil 5.1.</b>	pH4 tamponlanmış ortamda LA, LB, LR, MR, MY, MB boyar maddelerinin SWV eğrileri	115
<b>Şekil 5.2.</b>	pH 4 tamponlanmış ortamda LA, LB, LR, MR, MY,	116

	MB boyar maddelerinin UV eğrileri	
<b>Şekil 5.3.</b>	LA, LB, LR boyar maddelerine ait IR verilerinin karşılaştırılması	117
<b>Şekil 5.4.</b>	MY, MB, MR boyar maddelerine ait IR verilerinin karşılaştırılması	118





## ÇİZELGELER DİZİNİ

		<b>Sayfa</b>
<b>Çizelge 2.1.1.</b>	Tekstil sektöründe kullanılan yardımcı maddeler ve kimyasal yapıları	5
<b>Çizelge 2.2.1.3.1.</b>	Tekstil boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması	10
<b>Çizelge 2.2.2.2.1.</b>	Reaktif grubun elyaf ile verdiği reaksiyona göre reaktif boyarmaddeler	14
<b>Çizelge 2.3.2.1.1.</b>	Elektrokimyasal tekniklerde kullanılan çalışma elektrodu türleri	21
<b>Çizelge 2.3.2.1.2.</b>	Elektrokimyasal tekniklerde sık kullanılan referans elektrot türleri	22
<b>Çizelge 3.1.5.1.</b>	Çalışmada kullanılan kimyasalların adı, saflığı ve üretici firması	46
<b>Çizelge 3.1.5.2.</b>	Çalışmada kullanılan boyar maddelerin açık formülü, kimyasal yapısı, CAS numaraları	46
<b>Çizelge 4.4.2.1.</b>	MR boyar maddesi için SWV ile pH değişimine karşı pik potansiyellerindeki kayma değerleri	71
<b>Çizelge 4.5.2.1.</b>	MY boyar maddesi için SWV ile pH değişimine karşı pik potansiyellerindeki kayma değerleri	79
<b>Çizelge 4.6.2.1.</b>	MB boyar maddesi için SWV ile pH değişimine karşı pik potansiyellerindeki kayma değerleri	86
<b>Çizelge 4.7.1.1.</b>	pH 2 tamponlanmış ortamda LR eğrisi üzerine LB ve LA boyalarının pik potansiyellerinin karşılaştırılması	91
<b>Çizelge 4.8.1.1.</b>	pH 2 tamponlanmış ortamda LA eğrisi üzerine LR ve LB boyalarının pik potansiyellerinin karşılaştırılması	94
<b>Çizelge 4.9.1.1.</b>	pH 2 tamponlanmış ortamda LB eğrisi üzerine LA ve LR boyalarının pik potansiyellerinin karşılaştırılması	98
<b>Çizelge 5.1.</b>	pH 4 tamponlanmış ortamda LA, LB, LR, MR, MY, MB boyar maddelerinin karakteristik anodik ve katodik pik potansiyel değerleri	114
<b>Çizelge 5.2.</b>	pH 4 tamponlanmış ortamda LA, LB, LR, MR, MY, MB boyar maddelerinin absorpsiyon, maksimum dalga boyu ve molar sönmleme katsayı değerleri	116

## 1. GİRİŞ

Ülkemizde üretim, ihracat ve istihdam açısından en önemli sanayi sektörlerinin arasında sayılan tekstil, NACE-ISIC sınıflandırmasına göre (D17) “düşük teknolojiler” arasında yer almaktadır. Ancak teknik tekstil alanındaki üretimler, bu amaçla üretilen kimyasallar orta ve orta-ileri teknolojiler arasında sayıldığı için, tekstil sektöründeki lif, iplik üretimi, dokuma gibi alanların arasında özellikle kullanılacak kimyasallar üzerinde yoğunlaşılması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Globalleşen ekonomik ve tedarik sürecine bağlı olarak farklı pazarlardan farklı isim ve kodlarla temin edilen kimyasalların eşdeğerliği, nitelik ve kalitesi büyük bir belirsizlik oluşturmaktadır.

Kimyasal proseslerin kalite sürekliliğinin sağlanması, üretim koşullarına olduğu kadar, kullanılacak hammadde ve kimyasalların nitelik ve kalitelerine bağlı olacaktır. Çoğunlukla patentlenmiş içerik ve yapıları tam olarak bilinmeyen kimyasalların bileşimlerini belirlemeye gerek kalmaksızın, fonksiyonel olarak yeterlilik ve kalitelerinin kontrol edilebilmesi, eşdeğerliğinin değerlendirilmesi, doğru şekilde karakterize edilmelerine bağlıdır.

Özellikle boyar maddeler klasik yaklaşıma dayanarak IR ve UV-Vis Spektroskopik yaklaşımlarla değerlendirilmeye çalışılmaktadır (Epolito ve ark. 2005). Ancak ticari olarak pazarlanan boyar maddeler saf, tek bileşenli yapılar olmadığı için yapılan değerlendirmeler sınırlı ölçüde anlamlı olabilmekte, nitel/nicel karşılaştırmalar için çoğunlukla yetersiz kalmaktadır.

Tekstil yardımcı kimyasalları ve boyalarının renklenme, solma ve dokunmuş yüzeye bağlanma gibi etkime mekanizmaları genellikle elektron aktarımına bağlı olarak gerçekleşir. Bu ise onların yükseltgen indirgen kuvvetlerine bağlı bir özelliktir. İncelenen maddelerin yapılarında bulunan fonksiyonel grupların elektron alış verişine yatkınlıklarını gösteren elektrokimyasal yöntemler bu tip bir değerlendirme için öne çıkmaktadır (Surucu ve ark. 2016).

Bu maddelerin farklı pH koşullarında voltametrik incelemeleri, parmak izleri olarak değerlendirilebilecek şekilde karakterize edilmelerini sağlayabilmektedir (Yılmaz ve ark. 2016). Spektrofotometrik incelemelerle desteklenen elektrokimyasal değerlendirmelerin oluşturacağı spesifik bilgiler, kullanılan kimyasallara ilişkin standartların sorgulanmasına olanak sağlayabilecektir. Kullanılan kimyasal ve boyar maddelerin spesifik özelliklerinin önceden incelenmiş olması; yapılan üretimlerin sürdürülebilirliği, birbiri yerine kullanılabilir kimyasallar için uzun zaman alan üretim testleri yapılmadan laboratuvar aşamasında karar verilebilmesini ve dolayısıyla üretim maliyetlerinin düşürülebilmesini sağlayabilecektir. Bu çalışma zamanla bilimsel temellere dayalı tedarik sürecinin gelişmesine temel oluşturacaktır.

Karakterizasyon çalışmalarında tekstil sektöründe çoğunlukla tercih edilen azo boyar maddesi sınıfından reaktif boyar maddeler ve bazik (katyonik) boyar maddeler seçilmiştir. Azo boyarmaddeleri; boya kimyası, ilaç kimyası, tekstil kimyası, eser element analizleri, endüstriyel atıklar, gıda kimyası ve metabolik reaksiyonların tanımlanması gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bunun yanında kanserojen özelliklere sahip olmaları nedeniyle pek çok araştırmanın ilgi odağını oluşturmaktadır. Üretilen boyarmaddelerin yaklaşık olarak %70'ini oluşturan azo grubu boyarmaddeler, çoğunlukla elektroaktif karakterde oldukları için birçok elektrokimyasal çalışmanın da temel inceleme konusu olmaktadır.

Çalışmamızda tekstil sektöründe çoğunlukla tercih edilen azo boyar maddesi sınıfından reaktif boyar maddeler ve bazik (katyonik) boyar maddeler seçilmiştir. Bu boyar maddeler ile yapılan voltametrik çalışmalarda; yükseltgenme ve indirgenme piklerinin pH ile değişimi, pik potansiyellerindeki kayma, pik büyüklük ve yapılarının değişmesi, belli bir pH aralığında ortaya çıkan veya kaybolan piklerin belirlenmesi gibi yaklaşımlarla her bir boyanın karakteristik davranışı ortaya konmaya çalışılmıştır. Bunun yanında sulu çözelti ortamında boyalar karışım halinde iken her boyanın kendi potansiyel değerinde pik vererek karakterize edilebildiği gösterilmiştir. UV eğrilerinden boyaların maksimum absorbans yaptığı dalga boyundaki değerlerin geniş bir aralıkta pH ile fazla değişmediği, IR eğrilerinde ise her üç boyanın da parmak izi bölgesi olan 1200-700  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki çok sayıda spesifik pike sahip olduğu, ancak bunların teker teker anlamlandırılmasının zor olacağı görülmüştür.

Bu çalışma ile birbirini tamamlayan üç teknikte etkin bir karakterizasyon ve katalog bilgisi oluşturulabileceği, voltametrik davranışları ana ekseninde, UV ve IR spektrofotometrisi ile elde edilen optik özelliklerinin eşleştirilmesinin ve paralel değerlendirmenin etkin olabileceği gösterilmiştir. Ele alınan boyar maddelerin saf maddeler olmayıp yardımcı kimyasallar içerdikleri bilindiği için, bu tekniklerde yapısal veya bileşimsel değerlendirmeler yapmak yerine, ürünün karakterizasyonunda parmak izleri kadar etkin kullanılacak değerlendirmeler yapılmasına çalışılmıştır.

Kapsamlı bir veri tabanı oluşturulması için bir milat olması hedeflenen çalışmanın, geniş araştırma grupları tarafından farklı tekstil kimyasallarını kapsayacak şekilde genişletilmesi, bir eşdeğerlik karşılaştırmaları yapılmasına olanak sağlarken, giderek yerli üreticiler için standartlar oluşmasına da destek olabileceği ümit edilmektedir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Tekstil Sektörü ve Boya Dışı Yardımcı Kimyasallar

Tekstil sektörü ülkelerin kalkınmalarında önemli rol oynayan sanayi dalıdır ve makineleşme sürecinin ilk başladığı sektör olarak bilinir. Tekstil üretim süreçleri; önemli oranda su kullanımı, düşük satış bedelleri (\$/kg), ucuz işgücü gerektirmesi ve kirletici endüstriyel sektörlerden birisi olması nedeniyle 1970'li yıllardan itibaren gelişmekte olan ülkelere kaymıştır. Ancak, yeni ve fonksiyonel tekstil üretimine ilişkin ileri teknikler, yönlendirici Ar-Ge çalışmaları, bitmiş ürüne yönelik standart geliştirme gibi faaliyetlerle gelişmiş ülkeler sektördeki yerini ve ağırlığını halen korumaktadır.

Ülkemizde tekstil sanayisinin gelişmesi Defterdar ve Hereke Yünlü Fabrikaları ve Bakırköy Pamuklu Fabrikası'nın kuruluşu ile başlamıştır. Cumhuriyetin ilanından sonra Sümerbank'ın kuruluşuyla birlikte bütün tekstil ve konfeksiyon fabrikaları ve atölyeleri bu kuruluşun çatısı altında toplanmıştır. Sümerbank, yaptığı yatırımlar ve yetiştirdiği personelle bilgi birikimini zaman içinde özel sektöre aktararak Ülkemizde tekstil sektörünün gelişmesini sağlamıştır.

Son dönemde konvansiyonel ürünlerin yanında nano teknoloji ürünleri, çevreci yaklaşımlar, fonksiyonel tasarımlar, geri dönüşümlü ürünlerin üretimde değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalar sektöre yön vermektedir. Tekstil ürünleri dekoratif yönleriyle birlikte özel amaçlar için geliştirilen "TEKNİK" ürünler niteliğine dönüşmektedir. Teknik tekstil ürünleri kısaca, ekolojik tekstil, akıllı tekstil, endüstriyel tekstil gibi yeni kavramlar ile sektörü tanıştırmaktadır.

Tekstil sektöründe boyar maddeler dışında kullanılan kimyasal maddeler iki grupta incelenebilir. Birinci grupta sodyum hidroksit, soda, asetik asit, hidrojen peroksit gibi genel kimyasallar bulunmaktadır. İkinci grup ise tekstil üretim basamaklarında özel amaçlar (su itici, yağ itici, leke tutmaz, güç tutuşur vb.) için kullanılan tekstil yardımcı kimyasallarıdır.

**Çizelge 2.1.1.** Tekstil sektöründe kullanılan yardımcı maddeler ve kimyasal yapıları

<b>Kullanım Yeri</b>	<b>Kimyasal Özellik</b>
Yıkama Maddeleri	Noniyonik etoksile ürünleri, alkil sülfatlar ve alkil sulfonatlar
Islatma Maddeleri	Alkil etoksile ürünleri, yağ alkolü etoksilatlar, alkil fosfatlar, yağ alkolü*, sülfatlar
Yağ Sökücüler	Noniyonik yüzey aktifler, solventler veya karışımları
Stabilizatörler	Fosfonatlar, karboksilatlar, akrilatlar
İyon Tutucular	Akrilatlar, fosfonatlar, karboksilatlar, nitrilo triasetatlar
Kırık Önleyiciler	Akrilamid polimer ürünleri
Yumuşatıcılar	Katyonik yumuşatıcılar; yağ asidi aminleri noniyonik yumuşatıcılar; yağ asidi kondense ürünleri, dolgunluk sağlayıcılar, parafinli yumuşatıcılar
Dispergatörler	Aromatik sülfonatlar, akrilatlar
Fiksatorler	Poli kuaterner kondense ürünleri, etoksialkil melamin polikondensatı
Emülgatörler	Yüksek karbonlu yağ alkolü yüksek etoksile ürünleri, akrilatlar
Egalizatörler	Amido diaminler, oligomerik amidler
Migrasyon önleyiciler	Akrilamid polimerler
İndirgen Maddeler	Sülfinik asit türevleri
Yükseltgen Maddeler	Nitrobenzen inorganik asit tuzu
Boya Sökücüler	Prolidon türevleri
Su Yağ İticiler	Florokarbonlar
Güç Tutuşurluk	Fosfor ve azot bazlı maddeler polyester bazlı kopolimerler
Antibakteriyel	Kuaterner amonyum tuzları

\* Yağ alkolü, 12-16 karbonlu düz zincirli, köpürme önleyici olarak kullanılan 1° alkollerdir. Tipik örneklerinden biri özel ismi setil alkol olan C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH dir.

Çizelgede belirtilen yardımcı kimyasal maddeler tekstil sektöründe bir veya daha çok işlem basamağında yer bulmaktadır. Örneğin ıslatıcı özellikli maddeler ön terbiye, boyama baskı ve bitirme işlemlerinin tümünde aynı veya farklı formül yapısı ile kullanılabilirlerdir.

## 2.2. Tekstil Boyar Maddeleri

Tekstil ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılan ve life kimyasal veya fiziksel bağlarla bağlanan bileşiklere boyar madde denir. İlk kullanılan boyar maddeler metaloksit karışımları, killi toprak ve bazı bitki özsuvarıdır. Gelişen teknoloji ile birlikte ilk kez 1856 yılında kömür katranından sentetik boyar maddeler üretilmiş ve maliyet avantajı, kısa sürede temin edilebilmesi gibi nedenlerle sentetik boyar maddeler giderek tekstil sektöründe daha çok kullanılır hale gelmiştir.

Bütün renkli organik bileşikler, rengi oluşturan doymamış kromofor grubu içermektedir. Bu grubu taşıyan bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyar madde olabilmesi için molekülde kromofordan başka oksokrom adı verilen amino (-NH<sub>2</sub>), yer değıştiren amino (NHR,-NR<sub>2</sub>), hidroksil (-OH), metoksil (OCH<sub>3</sub>), sülfonik (SO<sub>3</sub>H) ve karboksil (COOH) gruplarının da bulunması gerekmektedir. Bu gruplar aynı zamanda molekülün elyafa karşı afiniteye sahip olmasını ve suda çözünmesini de sağlamaktadır. Kromofor grupları; nitro (RNO<sub>2</sub>), nitrozo (N<sub>2</sub>O), azo (-N=N-), karbonil (C=O), etilen çifte bağ (-C=C-), tiyokarbonil (-C=S-) gibi çifte bağlı gruplardan oluşmaktadır (Arıcı, 2000).

### 2.2.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler birkaç şekilde sınıflandırılabilir. Yapılan sınıflandırmada çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanım yerleri gibi temel kriterler göz önüne alınmaktadır.

#### 2.2.1.1. Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırma

**1- Suda Çözünen Boyar Maddeler:** Boyar madde molekülü yapısında en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz içeren grubun karakterine göre üçe ayrılır (Başer ve ark. 1990).

- a) Anyonik Suda Çözünen Boyar Maddeler: Suda çözünen grup olarak; sodyum sülfonat ( $-\text{SO}_3^-$ ) veya sodyum karboksilat ( $-\text{COO}^-$ ) tuzlarını içerirler.
- b) Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler: Suda çözünmeyi sağlayan  $-\text{NH}_2$  gibi bazı grupların, HCl gibi anorganik ya da  $(\text{COOH})_2$  gibi organik yapıda asitler yardımıyla oluşturdukları katyonik yapılara sahiptir.
- c) Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler: Moleküllerinde hem asidik hem de bazı gruplar bulunan ve iç tuz oluşturan boyar maddelerdir

**2- Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler:** Bu grup boyar maddeler altı alt başlıkta incelenebilmektedir.

- a) Substratta çözünen boyar maddeler: Suda süspansiyon halinde dağılırlar. Poliester gibi sentetik elyafları boyamada kullanılan dispers boyar maddeler bu sınıfa girmektedir.
- b) Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler: Solvent boyar maddeleri de denilen bu grup farklı organik çözücülerde çözünebilir özelliğine sahiptir.
- c) Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler: Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale gelirler ancak elyaf içinde yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. İndigo gibi küpe (vat tipi) ve kükürtlü boyar maddeler bu gruba örnek verilebilir.



- d) Polikondensasyon Boyarmaddeleri: Elyaf üzerine uygulanma sırasında ve sonrasında birbiri ile ya da başka moleküllerle birleşerek büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir.
- e) Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler: Suda çözünmeyen pigmentler bu sınıfa giren boyar maddelerdir. Elyaf içinde kimyasal tepkime ile oluşturulurlar. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyanimler örnek olarak verilebilir.
- f) Pigmentler: Elyaf ve diğer substratlara karşı afinitesi olmayan boyar maddelerdir. Uygulama yöntemleri boyar maddelerden farklı olarak süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içindedir.

### **2.2.1.2. Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırma**

Tekstil sektöründeki boyama prosesleri, genellikle boyar maddelerin elyafı boyama yöntemi ile ilgilidir. Aşağıdaki sınıflandırma bu yöntemlere göre oluşturulmuştur (Başer ve ark. 1990).

- 1- Bazik (katyonik) Boyar Maddeler: Organik bazların hidroklorürleri şeklinde oluşmuş boyar maddelerdir. Katyonik yapılarından dolayı anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Poliakrilonitril grubu liflerin yanı sıra son yıllarda modifiye edilmiş bir lif olan katyonik boyanabilen poliesteri (cdp) boyamada kullanılmaktadır.
- 2- Asit Boyar Maddeler: Boyama prosesinde asidik banyoda boyanması ve organik asitlerin tuzları olması nedeniyle asit boyar maddeler ismini almıştır. Moleküllerinde bir veya daha fazla  $-SO_3H$  veya  $-COOH$  grubu içerirler. Yün, ipek, poliamid, kağıt, deri boyanması dışında gıda boyası olarak da kullanılmaktadırlar.
- 3- Direkt Boyar Maddeler (Substantif Boyar Maddeler): Yapısal olarak bakıldığında asit boyar maddelerle direkt boyar maddeler arasında kesin bir sınır yoktur, farkı oluşturan nokta boyama yöntemleridir. Direkt boyar maddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyar madde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler, bir kimyasal bağ yapmadan elyaf içine hapsolarak boyanmayı sağlarlar.

- 4- Mordan Boyar Maddeler: Mordan sözcüğü boyar maddeyi elyafa yerleştiren madde anlamını taşır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr, tuzları kullanılmaktadır. Bu tuzların katyonları ile boyar madde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturur. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada kullanılmaktadır.
- 5- Reaktif Boyar Maddeler: Elyaf ile boyar madde arasında kovalent bağ oluşturan reaktif gruplar içeren boyar maddelerdir. Önceleri selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılırken son yıllarda yün ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılmaya başlanmıştır. Bütün reaktif boyar maddelerin ortak özelliği kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif bir de çözünürlük sağlayan grup içermeleridir.
- 6- Küpe Boyar Maddeleri: Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. İndirgeme ile suda çözünürlük ve bu hali ile elyafa çektirilirler. Daha sonra yükseltgenerek tekrar suda çözünmez hale gelerek elyafa sabitlenirler. İndigo boyar maddesi bu gruba örnek verilebilir.
- 7- İnkişaf Boyar Maddeleri: Boyar maddelerin elyaf üzerinde oluşturularak elyafa sabitlendiği boyar maddelerdir. Elyaf afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle tepkimeye sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüşmesi sağlanır.
- 8- Metal Kompleks Boyar Maddeler: Bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks oluşturması temeline dayalı boyar maddelerdir. Metal katyonu olarak, Co, Cr, Cu, Ni elementlerinin iyonları tercih edilir.
- 9- Dispersiyon Boyar Maddeleri: Suda çok az çözünebilir boyar maddelerdir. Az çözündükleri için sudaki dispersiyonları ile uygulanabilirler. Boyar maddenin elyaf içerisinde çözünmesi ile boyama işlemi gerçekleşir. Poliester elyafın boyanmasında kullanılan boyar maddelerdir.
- 10- Pigment Boyar Maddeler: Pigmentlerin elyafa afinitesi yoktur. Kimyasal pigmentler bağlayıcı maddeler oluşturamazlar. Sentetik reçineler ile tekstil elyafına bağlanarak uygulanırlar.

### 2.2.1.3. Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırma

Boyar maddeler kimyasal özelliklerine göre sınıflandırıldığında molekülün temel yapısı ile birlikte kromojen ve renk verici kısmı da dikkate alınmaktadır (Başer ve ark. 1990). Çizelge 2.2.1.3.1.'de tekstil boyar maddelerinin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması belirtilmiştir.

**Çizelge 2.2.1.3.1.** Tekstil boyar maddelerinin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

Kimyasal Yapı
Azo Boyar Maddeleri
Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeleri
Polimetin Boyar Maddeleri
Arilmetin Boyar Maddeleri
Aza Anulen Boyar Maddeleri
Karbonil Boyar Maddeleri
Kükürt Boyar Maddeleri

Çalışmamızda ele alınan ve en sık kullanılan azo boyar maddeleri ayrıntılı olarak değerlendirilmek üzere aşağıda ayrı bir alt başlık halinde ele alınmıştır.

### 2.2.2.2. Azo Boyar Maddeler

Azo boyar maddeler organik boyar maddelerin en önemli sınıfını oluşturmaktadır. Küpe ve kükürt boyar maddeleri dışındaki boyama yöntemlerinin pek çoğunda azo boyar maddelerine rastlanmaktadır (Başer ve ark 1990).

#### 2.2.2.1. Azo Boyar Maddelerin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılmaları

Azo boyar maddeleri yapılarındaki kromofor grup olan azo ( $-N=N-$ ) grubuyla karakterize edilmektedir. Bunun yanında amino, hidroksil gibi kimyasal tepkime verebilecek oksokrom gruplarını da yapısında taşımaktadır. Azo grupları çoğunlukla benzen veya naftalin halkasına bağlıdır, ancak siklik gruplara bağlı azo grubu taşıyan yapılar da mevcuttur (Zollinger 1972).

Azo boyar maddeler sentetik yollarla elde edilmektedir. Doğal boyar maddelerde azo grubuna rastlanmamıştır. Sentezlerin sulu çözelti içinde yapılması, başlangıç maddelerinin kolayca değiştirilerek yeni maddeler elde edilmesi, maliyetin düşüklüğü sınırsız sayıda azo boyar madde elde edilmesini sağlamıştır.

Azo boyar maddeler moleküllerinde bulunan azo grubu sayısına göre mono, bis, tris şeklinde isimlendirilebilmektedir. Molekülünde üç veya daha fazla azo grubu içeriyorsa poliazoz boyar maddesi de denilmektedir. Azo bileşikleri yapılarında bulunan  $-N=N-$  çift bağı nedeniyle geometrik izomeri gösterir. Azo boyar maddelerin elde edilmesinde iki farklı yöntem uygulanabilmektedir. Bunlar; azo grubunun oluşturulmasına dayanan sentez yöntemleri ve azo grubu içeren bileşiklerle yapılan sentez yöntemleridir.

Yukarıda belirtildiği gibi azo boyar maddeler sınıfı, diğer boyar maddeler sınıfının toplamına karşılık gelmektedir. Bu durumda azo boyar maddeleri aşağıdaki gibi onbir sınıf altında incelenebilmektedir (Başer ve ark. 1990).

- 1- Anyonik Azo Boyar Maddeleri
- 2- Asit Azo Boyar Maddeleri
- 3- Kromlamalı Azo Boyar Maddeleri
- 4- Metal-Kompleks Azo Boyar Maddeleri
- 5- Direkt Azo Boyar Maddeleri
- 6- Reaktif Azo Boyar Maddeleri
- 7- Katyonik Azo Boyar Maddeleri
- 8- Azoik Azo Boyar Maddeleri
- 9- Dispersiyon Azo Boyar Maddeleri
- 10- Azo Pigmentleri
- 11- Solvent Azo Boyar Maddeleri

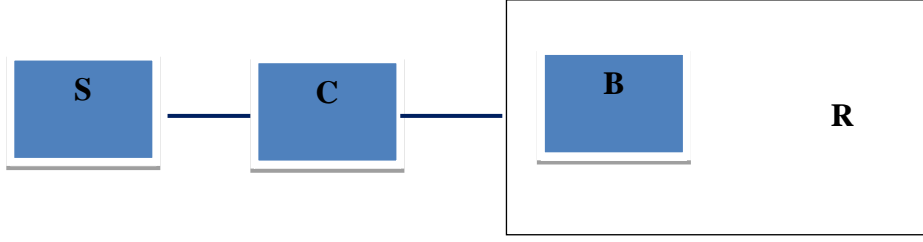
Çalışmamızda reaktif ve katyonik azo boyar maddeleri kullanıldığı için bu iki boyar madde grubundan ayrıntılı bahsedilecektir.

#### **2.2.2.2. Reaktif Azo Boyar Maddeler**

Reaktif boyar maddeler, tekstil lifi ile kovalent bağ oluşturan boyar maddelerdir (Başer ve ark. 1990). Reaktif boyar maddeler 1950 yılında keşfedilmiş ancak sanayide yer bulması 1970'li yılları bulmuştur. Selülozdaki hidroksil grupları, poliaminlerdeki amino grupları veya yündeki amino hidroksil grupları ile kovalent bağ yapabilmektedir.

Boyama mekanizması kovalent bağlanma ile gerçekleştiği için yıkamaya karşı dayanımı yüksektir ve elde edilen renkler parlaktır. Reaktif boyar maddeler raf ömrünün uzun olması, düşük sıcaklıkta boyanabilmesi, enerji tasarrufu gibi nedenlerle tercih edilmektedir.

**Şekil 2.2.2.2.1.** Reaktif boyar maddenin genel yapısı



Şekil 2.2.2.2.1.'de reaktif boyar maddelerin yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Bu gösterimde yer alan;

**S:** Suda çözünebilir grubu temsil etmektedir.

**C:** Moleküle renklilik veren gruptur. Sarı, turuncu, kırmızı boyar maddeler basit mono azo yapısında, mor, koyu kırmızı, lacivert renkleri bakırlı mono veya disazo yapısında, parlak ve açık mavi renkleri antrakinin ve ftalosiyanın yapısındadır.

**B:** Köprü bağlarıdır. Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan  $-NH-$ ,  $-CO-$ ,  $-SO_2-$  gibi yapılardan oluşur. Köprü görevlerinin yanı sıra reaktif grubunun reaktivitesine de etki ederler ve boyar madde ile elyafın ayrılmasını da önlemektedirler.

**R:** Reaktif grubu temsil eder. Boyama sırasında lif ile kovalent bağlanma yapan bu gruptur. Selüloz üzerindeki hidroksil grubu, yün ve ipekteki amino, hidroksil, karboksil, tiyo alkol grupları ile kovalent bağlanma yaparlar.

**Çizelge 2.2.2.2.1.** Reaktif grubun elyaf ile verdiği reaksiyona göre reaktif boyarmaddeler

<b>Reaksiyon Mekanizması</b>	<b>Reaktif Grup</b>
Nükleofilik Süstitüsyon	Triazinil türevleri Vinilsülfon, sülfatoetilsülfon
Nükleofilik Adisyon	Kloretil sülfon
Elyaf ile asidik ortamda reaksiyon verenler	–NH–CH <sub>2</sub> –OH–
Polifonksiyonel bağlanma bileşikleri ile reaksiyon verenler	–NH <sub>2</sub> –, –SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> – –OH, –SH

Reaktif boyar maddelerin bir diğer dikkate alınması gereken özelliği reaktiflikleridir. Reaktifliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır (Başer ve ark. 1990).

- a) Soğuk koşullarda boyanabilen boyarmaddeler: Az reaktifliğe sahiptirler. Hidrolizin az olması ve selüloza daha iyi bağlanmaları nedeniyle tercih edilir. Bir diğer türü ise yüksek reaktifliğe sahip olanlardır. Daha hızlı boyama yapılması, daha az kimyasal madde tüketimi yüksek boyar madde verimi ve tekrarlanabilirliğin artması gibi nedenlerle tercih edilir.
- b) Ilık koşullarda boyanabilen boyar maddeler: Orta reaktifliğe sahip boyar maddelerdir.

### 2.2.2.3. Bazik (Katyonik) Azo Boyar Maddeler

Katyonik ya da diğer adıyla bazik boyar maddeler molekül yapılarında “+” yük grupları taşırlar. Kimyasal yapıları genel olarak di- ve triaril karbonyum ve bunların aza analogları şeklindedir. “+” yüklü grup olarak genellikle amonyum katyonu bulunmaktadır.

Boyar madde katyonik olduğu için anyonik olan lifleri boyayabilmektedir. Genellikle poliakrilonitril lifinin boyanmasında kullanılmaktadır. Bunun yanında katyonik boyanabilen poliesterin boyanmasında son yıllarda sıklıkla tercih edilmektedirler.

Katyonik boyar maddelerin sınıflandırılması aşağıdaki şekilde yapılabilir.

- 1- Kenetlenme bileşeninde katyonik grup taşıyanlar
  - a) Poliamin içeren katyonik boyar maddeler
  - b) Heterosiklik yapıda katyon içeren boyar maddeler
  - c) Trialkilamonyum içeren katyonik boyar maddeler
  - d) Dialkil hidrazinyum grubu içeren katyonik boyar maddeler
  - e) Siklik amonyum grubu içeren katyonik boyar maddeler

- 2- Diazo bileşeninde katyonik grup taşıyanlar

Bunlar yapılarında alkil amonyum grubu içeren boyar maddelerdir.



### **2.3. Kimyasal Maddelerin İşlevlerine Uygun Olarak Karakterizasyonları**

Tekstil sektöründe kullanılan her grup kimyasalın kullanım amacı ve işlevine uygun olarak değerlendirildiği, çoğunlukla uygulayıp sonucunu belirleme şeklinde testleri bulunmaktadır. Genellikle yeterlilik ve kalite testleri şeklindeki bu uygulamalar zaman alıcı ve üretim hattını işgal eden, belirli uzunlukta tekstil dokuma malzemesinin kullanılmasına dayanan denemelerden oluşur. İşletme koşullarının iyi denetimine de bağlı olan bu denemeler her zaman yeterince güvenilir sonuçlar vermediği için sıklıkla bir veya birkaç parti üretimin heba olmasına neden olabilmektedir.

İşletmedeki işlevlerine göre karakterize etmek yerine, kimyasal bileşim ve yapılarına göre, çok daha kısa sürede sonuç veren ve laboratuvar şartlarında çok daha güvenilir karakterize edici testlerin bulunması ve kullanılması, zaman kazandıracak gibi ürün kalitesindeki sürekliliğin sağlanması açısından daha etkili olacaktır.

#### **2.3.1. Kimyasal Karakterizasyonun Önemi**

Tekstil boyaları ve yardımcı kimyasalları çok farklı kaynaklardan sağlanan, çoğunlukla tam içeriği açıklanmayan, sipariş kodu ile anılan maddelerdir. Tedarikçinin değişmesi, parti kodunun değişmesi gibi nedenlerle kullanılan boya ve kimyasalların birbirinin eşdeğeri olup olmadığının kısa sürede ve güvenilir şekilde belirlenmesi önem taşımaktadır.

Kimyasal proseslerin kalite sürekliliğinin sağlanması, üretim koşullarına olduğu kadar, kullanılacak kimyasalların nitelik ve kalitelerine de bağlıdır. Teknik tekstil alanında kimyasal prosesler giderek önem kazanmaktadır. Ancak tekstil kimyasallarının niteliksel kriterlerinin ortaya konmamış olması, bu proseslere konu olan kimyasalların içerik ve etkiye mekanizmalarının bilinmemesi, farklı isimlerle pazarlanması, üreticilerin tekrarlanabilir üretimler yapmasını ve belirli bir standardı yakalamalarını engellemektedir. Bu nedenle kullanılan kimyasal ve boyaların karakterize edilmesi, her seferinde aynı proses, her proseste aynı ürün elde edilmesini sağlamakla birlikte yüzde 10-15 aralığında olan tekrar proseslerin sayısını düşürebilecektir.

Özellikle boyar maddeler klasik yaklaşıma dayanarak IR ve UV-Vis Spektroskopik yaklaşımlarla değerlendirilmeye çalışılmaktadır. Ancak ticari olarak pazarlanan boyar maddeler saf, tek bileşenli yapılar olmadığı için yapılan değerlendirmeler sınırlı ölçüde anlamlı olabilmekte, nitel/nicel karşılaştırmalar için çoğunlukla yetersiz kalmaktadır.

Bu maddelerin farklı pH koşullarında voltametrik davranışlarının incelenmesi karakterize edilmeleri açısından yeni bir pencere açabilecektir. Spektrofotometrik incelemelerle desteklenen elektrokimyasal değerlendirmelerin oluşturacağı spesifik bilgileri kapsayan veri tabanı, pek çok üretici ve tedarikçi için önemli bir başvuru kaynağı oluşturabilecek, kullanılan kimyasallara ilişkin standartların sorgulanmasına olanak sağlayabilecektir.

Böylece kullanılan kimyasal ve boyar maddelerinin spesifik özelliklerine hakim olunabilmesi, yapılan üretim sürdürülebilirliği, birbiri yerine kullanılacak kimyasallar için uzun zaman alan üretim testleri yapılmadan laboratuvar aşamasında karar verilebilmesi, üretim maliyetlerinin düşürülebilmesine imkan sağlayabilecektir. Bu çalışma zamanla bilimsel temellere dayalı tedarik sürecinin gelişmesine temel oluşturabilecek bir çalışmadır.

## 2.3.2. Kimyasal Karakterizasyon Yaklaşım ve Yöntemleri

### 2.3.2.1. Voltametrik Yöntemler

Voltametri elektrokimyanın bir alt çalışma dalıdır. Elektrokimya; numunedeki analitin redoks özelliği ve miktarı ile ilgili elektrik büyüklüklerin incelendiği yöntemleri ve bu yöntemlere ilişkin kuramı ele alan bir bilim dalıdır. Elektrokimyasal yöntemler arayüzeyde gerçekleşen yöntemler ve tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır. Arayüzey yöntemleri elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası arasındaki (difüz bölge) arayüzeyde oluşan olaylara dayanmaktadır (Skoog ve ark. 1998).

Elektrokimyasal yöntemler; ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyonun derecesi, kimyasal reaksiyonlarının hız ve denge sabitleri gibi bilgileri içeren sistemi karakterize eden bilgiler verir. Çözelti bileşimi ile ilgili olarak fizikokimyasal veya nitel/nicel analiz amaçlarıyla kullanılan yöntemlerle elektriksel ve kapasitif özellikler de incelenebilmektedir (Wang 2006). Elektrokimyasal yöntemlerin diğer yöntemlere göre bazı üstünlükleri aşağıda belirtilmiştir.

- 1) Elektrokimyasal yöntemler anorganik kimyasal türler için olduğu kadar organik türler için de uygun olabilmektedir.
- 2) Bir elementin yükseltgenme basamağı ile ilgili olabildiği pek çok durumda karakterizasyon çalışmaları yapılabilmektedir.
- 3) Kullanılan cihazlara ilişkin yatırım maliyeti yüksek değildir.
- 4) Potansiyometrik, kulometrik, kondüktometrik tekniklerden çok daha duyarlı teknikler olan voltametri ve amperometri nicel çalışmalar için daha çok tercih edilmektedir.

Elektrokimyasal yöntemlerin diğer yöntemlere göre bazı dezavantajları ise aşağıda belirtilmiştir.

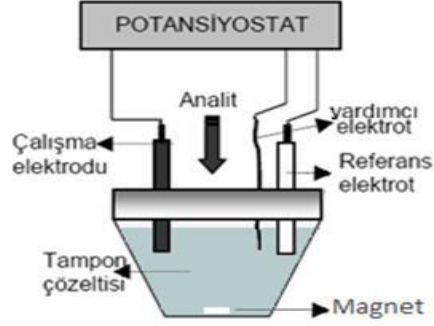
1) Ölçülen nicel büyüklükler çoğunlukla kimyasal türlerin derişimlerinden çok, aktiviteleri hakkında bilgi verir. Ancak çalışılan ortamlar yeterince seyreltik olduğu durumlarda bu iki büyüklük arasındaki fark azalır.

2) Yöntemlerin etkin kullanımı deneyim gerektirir, otomatik örneklemelelere elverişli değildir.

Voltametri; potansiyeli programlı ve düzenli bir şekilde değiştirilen çalışma elektrodundan geçen akımın uygulanan gerilime karşı grafiğe geçirildiği elektrokimyasal yöntemlere verilen genel isimdir. Maddelerin nitel karakterizasyonu, kararlı potansiyel aralığın belirlenmesi, redoks davranışları ve tersinirlik özelliklerinin belirlenmesi, elektron aktarım kinetiğinin incelenmesi, metalik/karbon temelli/yarı iletken elektrotların incelenmesi, ilaç analizleri, kimyasal tür analizleri, denge sabiti incelemeleri, koordinasyon kimyası, enzimatik katalizli model çalışmaları, çevresel öneme sahip bileşenlerin izlemeleri, güneş pili tasarımları, yeni şarj edilebilir pillerin geliştirilmesi gibi alanlarda kullanılabilir (Wang 2006).

Voltametik tekniklerde genellikle üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemleri kullanılmaktadır. Bunlar çalışma elektrodu, referans elektrot ve yardımcı elektrotur. Potansiyostatlar bir voltametri hücresinde, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farkını kontrol eden, uygulanacak potansiyelin programlı şekilde değişmesini sağlarken, çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasında geçen akım büyüklüğünü ölçerek kontrol eden cihazlardır. Şekil 2.3.2.1.1.'de hücre örneği gösterilmiştir.

**Şekil 2.3.2.1.1.** Voltametrizde kullanılan üç elektrotlu hücre tipi



**Çalışma elektrodu:** Zamanla analit derişimindeki değişimlerle potansiyeli logaritmik olarak değişen elektrottur. Kullanılan bu elektrodun elektrokimyasal ve kimyasal özellikleri önem taşımaktadır. Bazı çalışma elektrodu seçim kriterleri aşağıda belirtilmiştir.

- 1) Çalışma elektrodunun negatif potansiyel sınırının çözelti veya destek elektrolitin indirgenmesi ile (sulu ortamda  $H_{2(g)}$  çıkışı), pozitif sınırı ise elektrolit çözücü ya da elektrodun kendisinin yükseltgenmesi ile ilişkilidir (sulu ortamda  $O_{2(g)}$  çıkışı). Seçilen çalışma elektrodu bu sınırlar arasında kullanılmalıdır. Tercih edilen elektroda ve pH değerine göre çalışılacak potansiyel aralığı değişmektedir.
- 2) Çalışma elektrodu potansiyel aralığında yüzeyinin oksitlenmemesi gereklidir.
- 3) Çalışma elektrodunun çözeltiye temas eden kısımlar dışındaki bölgelerinin izole edilmesi gereklidir. Bu amaçla kimyasal dayanıklılığı yüksek cam, teflon, Kel-F gibi malzemeler ve epoksi yapıştırıcılardan yararlanılır.
- 4) Voltametrideki akım düzensizlik ve tekrarlanmazlıklarının önüne geçilmesi için elektrot bağlantı uçlarının kararmayan, oksitlemeyen altın veya pirinç gibi bir iletken metalle kaplanmış veya yapılmış olması gerekir (Wang 2006). Çizelge 2.3.2.1.1.'de elektrokimyasal tekniklerde kullanılan çalışma elektrodu türleri listelenmiştir.

**Çizelge 2.3.2.1.1.** Elektrokimyasal tekniklerde kullanılan çalışma elektrodu türleri

<b>Kullanılan Elektrot</b>	<b>Örnekler</b>
Civa Elektrotlar	Hg Pool (Havuz ) Elektrot Damlayan Civa Elektrot (DME) Askıda Damlayan Civa Elektrot (HMDE) Statik Civa Elektrot (SMDE) Kontrollü Büyüyen Civa Elektrot (CGME) İnce Film Civa Elektrot (TFME) Amalgam Elektrot MikrodamlaElektrot
Karbon Elektrotlar	Camsı Karbon Elektrot (GCE) Grafit Elektrot Karbon Pasta Elektrot Bor Katkılı Elmas Elektrot Kalem Ucu Elektrot Fulleren Ve Karbon Nano Tüplerle Modifiye Edilmiş Elektrot
Katı Elektrotlar	Platin Altın Gümüş Rodyum Palladyum Bizmut Metal Alaşım Elektrotlar Bakır Demir
Modifiye Elektrotlar	Enzimatik Sensör Biyo Sensör Kimyasal Modifiye Elektrotlar
Döner Elektrot	Döner Disk Elektrot Döner Disk Halka Elektrot
Yarı İletken Elektrotlar	Chemfet IS-Fet Baskı Devre Oksit Yüzeyli

**Referans elektrot:** Elektrot potansiyeli veya potansiyelindeki değişimlerin ölçüleceği elektroda karşı voltametri hücresinde bağlanan karşılaştırma elektrodudur. Bazı referans elektrot seçim kriterleri aşağıda belirtilmiştir. Elektrokimyasal yöntemlerde sık kullanılan referans elektrot çeşitleri Çizelge 2.3.2.1.2.' de verilmiştir.

- 1) Üzerinden akım geçse bile potansiyeli değişmemelidir, ideal polarize olmayan arayüze sahip olmalıdır.
- 2) Referans elektrodun potansiyeli biliniyor ve sabit olmalıdır.
- 3) Potansiyeli çözelti bileşimi, pH ve sıcaklık değişimi ile fazla değişmemelidir.
- 4) Sızdırma özelliği az olmalıdır. Çalışma ortamını kirletmemeli, olumsuz etki gösterecek değişimlere izin vermemelidir.
- 5) Üzerinden akım geçse bile potansiyeli değişmemelidir, ideal polarize olmayan elektrot olmalıdır.
- 6) Çalışma güvenilirliği için referans elektrot test edilmelidir. Porozitesi, direncin büyüüp büyümediği, impedansın büyüüp büyümediği, içindeki elektrolit çözeltisinin dış ortama akıp akmadığı gibi durumların belirlenmesi için referans elektrot potansiyeli belirli periyotlarla kontrol edilir. Potansiyelin toplam kayması  $\pm 100$  mV geçmediği sürece elektrot kullanılmaya devam edilebilir. Ayrıca standart voltametrik kontrollerinin de yapılması gerekir (Yılmaz 2016).

**Çizelge 2.3.2.1.2.** Elektrokimyasal tekniklerde sık kullanılan referans elektrot türleri

<b>Kullanılan Elektrot</b>
Standart Hidrojen elektrot (SHE)
Ag/AgCl/Cl <sup>-</sup> elektrodu
Hg / Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup> (kalomel) elektrot

**Yardımcı elektrot:** İki elektrotlu hücrelerde referans elektrot üzerinden geçen akımın yol açtığı sorunlardan kurtulmak için üç elektrotlu hücrede çalışma elektrodunun zıt yönünde akımın geçirilmesi için kullanılan elektrot yardımcı elektottur. Üç elektrotlu hücrede akım çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasında akar.

Böylece referans elektrot yalnızca çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmek için kullanıldığından üzerinden büyük akım geçişlerine gerek kalmamaktadır. Çalışma elektroduna uygulanan anodik potansiyel yükseltgenme tepkimesi oluştururken yardımcı elektrotta indirgenme olacaktır. Bazı yardımcı elektrot seçim kriterleri aşağıda listelenmiştir.

- 1) Seçilen yardımcı elektrot ortam üzerinde bileşimi etkileyecek ya da bozacak herhangi bir etki yaratmamalı, inert özellikte olmalıdır.
- 2) Çalışmalar sırasında yüzeyi oksitlenmemeli kolay temizlenebilir olmalıdır. Bir çalışmadan diğerine kirlilik taşınmamalı ve pasiflenmemelidir.
- 3) Akım geçişini sınırlamamalıdır. Çalışmalar sırasında düzgün bir elektriksel alan oluşması istendiği için düz ve yeterince yüzeyli olmalıdır. Yardımcı elektrot olarak çoğunlukla Pt elektrot kullanılmaktadır. Ancak, çalışma potansiyel aralığı yeterince dar olduğu durumlarda paslanmaz çelik, bakır, alüminyum gibi diğer metalik elektrotlar da kullanılabilir.

Voltametric ölçümler sonucunda oluşan eğrilere voltamogram ismi verilmektedir. Farklı uygulamalar için zamanla farklılaşmış gösterimler yerine IUPAC tarafından belirlenmiş olan akım-potansiyel yönleri ve kabul edilen işaretleri Şekil 2.3.2.1.2.' de gösterilmiştir. Bu eğride 6 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$ 'ya ait çevrimsel voltamogram görülmektedir. Voltamogram incelendiğinde, çözelti ara yüzeyinde bulunan  $Fe^{3+}$  iyonlarının indirgeyici potansiyel bölgesine doğru yapılan tarama ile  $Fe^{3+}$ 'ün  $Fe^{2+}$ 'ye indirgendiği, potansiyelin ters tarafa değiştirilmesi sırasında oluşan  $Fe^{2+}$  iyonlarının uygun potansiyelde tekrar  $Fe^{3+}$ 'e yükseltgendiği görülmektedir. Bu işlem sırasında;  $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$  reaksiyonu yürümektedir. Bir elektrokimyasal sistemde, kütle aktarımının yalnızca difüzyonla gerçekleştiği düşünülürse Fick yasaları geçerlidir. Böyle koşullarda, pik akımı (ip), Randles-Sevcik eşitliği ile verilir.

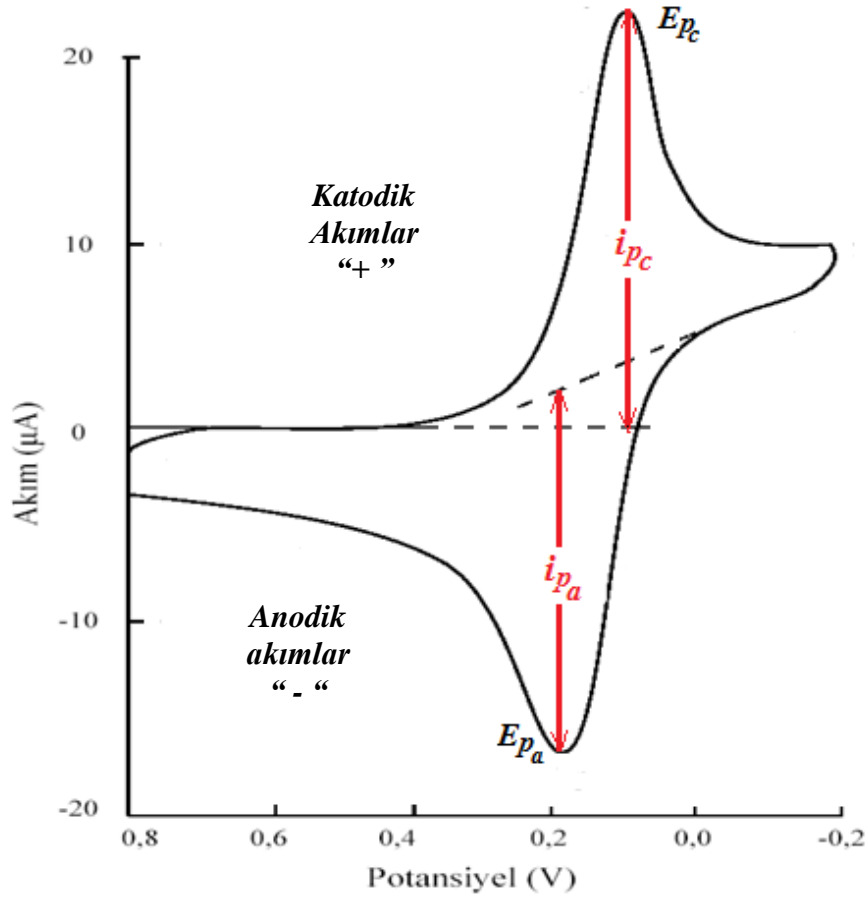


$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2}$$

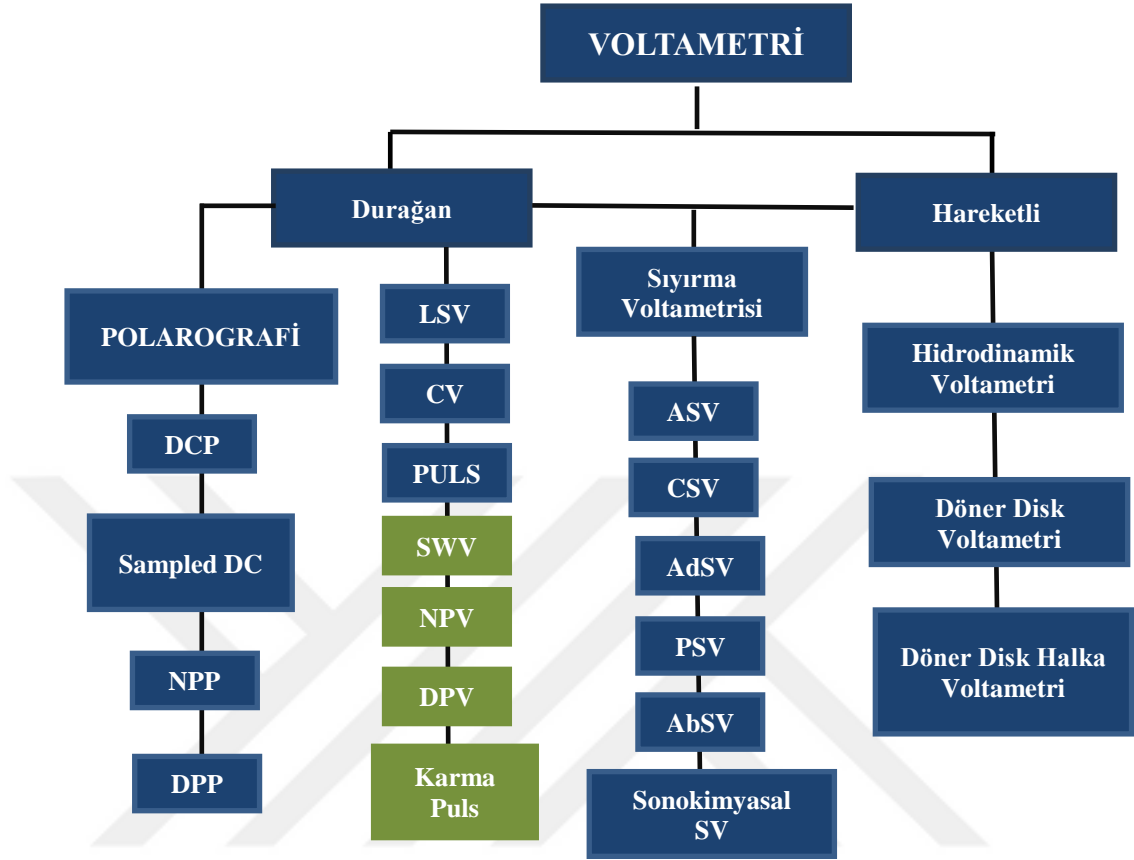
Bu eşitlikte; A elektrodun yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ ), n aktarılan elektron sayısı,  $C_0$  elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), v ise tarama hızıdır ( $\text{V}/\text{s}$ ).

Fick yasalarından türetilen Randles-Sevcik eşitliğinin en önemli göstergelerinden biri, pik akımının, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmesi ve pik akımının derişimle doğru orantılı olmasıdır.

**Şekil 2.3.2.1.2.** 1 M  $\text{HNO}_3$  içerisinde 6 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 'ya ait CV eğrisi üzerinde IUPAC tarafından benimsenmiş olan akım potansiyel yönleri, kabul edilen işaretler, pik akımı ve pik potansiyeli değerlerinin gösterimi



Şekil 2.3.2.1.3. Voltametrik yöntemlerin sınıflandırılması



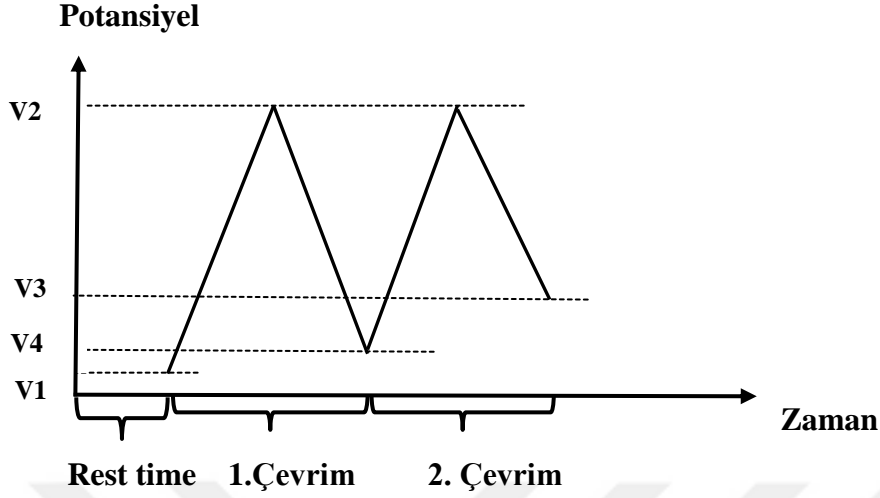
Voltametrik yöntemler Şekil 2.3.2.1.3.'de görüldüğü gibi birçok alt başlığa ayrılmaktadır. Bu alt başlıklardan çalışmalarımızla ilgili olan; çevrimsel voltametri, puls teknikleri, sıyırma voltametrisi, polarografik yöntemler ayrıntılı olarak incelenecektir.

### 2.3.2.1.1. Çevrimsel voltametri

Çevrimsel voltametri (CV) çalışma elektrodunun potansiyeli bir referans elektroda karşı belirlenen potansiyel aralığında anodik ve katodik yönde ardarda aynı potansiyel tarama hızı ile doğrusal olarak değiştirilirken potansiyele karşı üzerinden geçen akımın incelendiği elektrokimyasal tekniktir (Wang 2006). İncelemek anorganik, organik veya organometalik kimyasal türün elektro aktivitesinin belirlenmesinde, redoks davranışının ve tersinirliğinin incelenmesinde ve elektrokimyasal reaksiyonların mekanizmalarının aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çevrimsel voltametriye belirgin akım büyüklüklerinin elde edilmesi genellikle  $10^{-4}$  M düzeyinde olduğu için nicel analiz amaçlarıyla kullanılması sınırlıdır (Wang 2006). Bu yöntem daha çok incelenen türün elektro aktivitesini, bu aktivitenin tersinir/tersinmezliğini belirlemek için kullanılır (Wang 2006). Çevrimsel voltametriye döngüsel bir potansiyel programı uygulanır. Şekil 2.3.2.1.1.1.'de çevrimsel voltametriye ait potansiyel uygulama programını göstermektedir. Potansiyel uygulama programı birden fazla çevrimli olarak gerçekleştirilebilir. Şekil 2.3.2.1.1.1.'de  $V_1$  olarak gösterilen başlangıç potansiyeli çoğunlukla akımsızlık denge potansiyelidir ( $E_{rest}$ ),  $V_3$  ise bitiş potansiyelidir.  $V_2$  ve  $V_4$  potansiyelleri ise tarama yönünün ters çevrildiği anahtarlama potansiyelleridir. Tüm potansiyel taraması sabit hızla gerçekleştirilir ve çevrimler arasında anahtarlama potansiyelleri de aynı kalır. Çevrimsel voltametri tarama hızı aynı olmak kaydıyla başlangıç potansiyelinden farklı bir potansiyelde bitirilebilmektedir.

**Şekil 2.3.2.1.1.1.** CV’de potansiyel uygulama programı



Şekil 2.3.2.1.1.1.’de belirtilen rest time; potansiyel taramasına başlanmadan önce beklenen dengeleme süresidir. Çalışma öncesinde karıştırma veya çalışma elektrodunun aktivasyonu gibi bir işlem yapıldıysa çözelti/elektrot arayüz dengesinin kurulması için beklenen 3-5 sn lik kısa süredir.

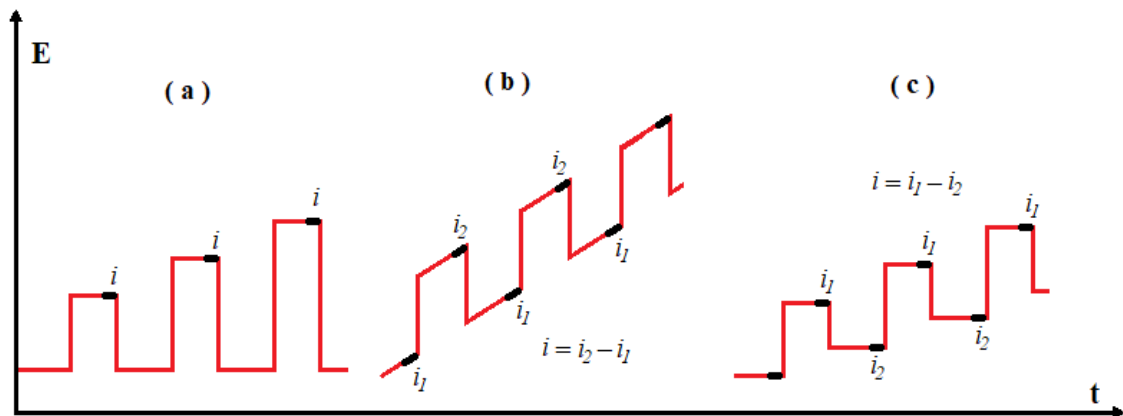
### **2.3.2.1.2. Puls Teknikleri**

Puls teknikleri kapasitif akımlarla faradayik akımların farklandırılması ve ölçülen akımda kapasitif akımın payını düşürmek için uygulanan tekniklerdir. Doğrusal potansiyel tarama tekniklerinde duyarlılık genellikle  $10^{-4}$  M düzeyinde iken, puls tekniklerinde elektro aktifliğin gözlenebilme sınırı  $10^{-8}$  M düzeyine, hatta daha iyi sınırlara gelebilmektedir. Modern puls teknikleri gösterdiği yüksek performans sayesinde, analitik çalışmalarda klasik polarografinin yerini almıştır. Voltametri potansiyel sürekli değiştiği için kapasitif akımlar (çift tabaka dolumu kaynaklı akımlar) önemli hale gelmektedir. Ancak puls potansiyeli uygulama sürecinin (puls genişliği) son  $1/3 - 1/4$  lük bölümünde veya en sonunda okunan akım değerlerinde, hızla küçülen kapasitif akımlar önemini yitirmekte ve ölçülen toplam akım içerisinde faradayik akımın payı büyümektedir. Klasik potansiyostatlarda genellikle 50-60 ms lik puls genişlikleri kullanılırken bu pulsün 16,7 milisaniyesinde akım değer(ler)i okunup, puls potansiyeline karşı voltamgramda gösterilmekteydi (Wang 2006).

Ancak çalışmada kullanıldığı gibi digital potansiyostatlarda uygulanan puls tekniklerinde, puls genişlikleri 20-100 ms arasında ayarlanabilmekte, akım değerleri ise puls genişliğinin sonunda bir kez, son 1 ms içinde okunan birkaç değer ortalaması veya pulsün son dilimindeki belirli bir süre içerisinde okunan değerlerin ortalaması şeklinde kullanılabilir (Molina ve ark. 2015). Puls teknikleri; normal puls voltametri (NPV), diferansiyel puls voltametri (DPV), kare dalga voltametri (SWV), karma puls voltametri şeklinde uygulanan potansiyel programının farklılığına bağlı olarak dört alt başlıkta incelenebilir (Molina ve ark. 2015).

**Normal Puls Voltametri:** Genliği sürekli artış gösteren bir seri potansiyel basamağının ardarda uygulanması şeklinde gerçekleştirilir. Her pulsün ardından potansiyel tekrar başlangıç potansiyeline düşer. Giderek büyüyen puls gerilimlerinin arayüz ve elektrot üzerinde önemli olumsuz etkileri olabilmektedir. Her pulsün en sonunda veya son diliminde akım değerleri puls potansiyeline karşı grafiğe geçirilerek voltamogram elde edilir. Okunan akım değeri büyük oranda faradayik akımdan oluştuğu için NPV tekniğinde LSV'ye oranla çoğunlukla 5-10 kat daha yüksek duyarlık elde edilebilmektedir (Wang 2006). NPV yönteminde uygulanan potansiyel programı Şekil 2.3.2.1.2.1.'de (a) kısmında belirtilmiştir.

**Şekil 2.3.2.1.2.1.** Puls tekniklerinde uygulanan potansiyel programları (a) NPV, (b) DPV ve (c) SWV program modelleri



**Diferansiyel Puls Voltametri:** Bu yöntemde uygulanan puls şekli, doğrusal olarak artan bir potansiyel eğrisi üzerine, sabit genlikli kare puls potansiyel programının bindirilmesi ile elde edilmektedir. Çalışma elektroduna puls yüksekliği her seferinde aynı kalan küçük pulslar uygulanır. Her puls periyodunda puls uygulama öncesi ve sonrası olmak üzere akım iki kez okunur. Bu akımların farkı voltamogramda uygulanan gerilime karşı gösterilir. Puls periyodunun son kısmında akım okunduğu ve akım farkı alma işlemlerinden dolayı puls bölgesinde kapasitif akımlar önemini yitirmiş olur. Küçük puls basamakları uygulandığı için elektrot yüzeyi zarar görmez, arayüz büyük değişimlere uğramaz. NPV tekniğinden genellikle 2-3 kat daha duyarlı bir tekniktir. Ancak, çalışma elektrodunun potansiyeli akım okuma periyotları dahil hiç sabitlenmediği için kapasitif akımın sonlanması söz konusu değildir. NPV ve DPV nin olumsuzluklarını ortadan kaldırmak ve üstün özelliklerini birleştirmek üzere kare dalga voltametri (SWV) geliştirilmiştir. DPV potansiyel programı Şekil 2.3.2.1.2.1.'de (b) alanında gösterilmiştir.

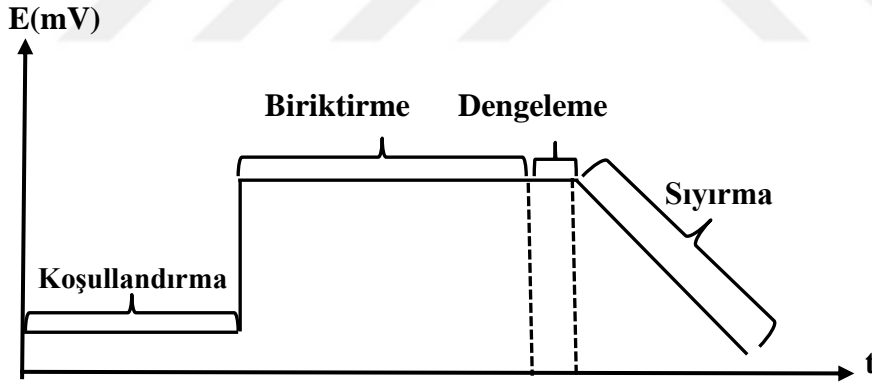
**Kare dalga voltametri:** Çok bilinen puls tekniklerinden biri olup CV ile birlikte mekanizma aydınlatma ve yine CV ile belirlenen piklerin ayrıntılı incelenmesi, derişim ile orantılı artış olup olmadığı gibi incelemeler kare dalga voltametri ile yapılmaktadır. Diğer puls tekniklerine oranla çok hızlı olan bu teknik, ara ürünlerin belirlenmesi, kararsız yapıların belirlenmesi gibi araştırmalarda da tercih edilmektedir.

Yöntem çok duyarlı olduğu için ortamdan ve elektrot hazırlama işlemlerinin tekrarlanırlığından çok etkilenir. Kare dalga voltametri basamak ve simetrik kare puls birleştirilerek elde edilir. Akım okuma süreçlerinde potansiyel sabit olduğu için kapasitif akımlar önemsiz hale gelmiş olur. DPP de olduğu gibi puls öncesi ve sonrası akımların farklarının voltamogramda gösterildiği bu teknik de, kapasitif akım etkilerinin öneminin en küçük seviyeye indirildiği diferansiyel bir tekniktir (Wang 2006). SWV potansiyel programı Şekil 2.3.2.1.2.1.'de (c) alanında gösterilmiştir.

### 2.3.2.1.3. Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma voltametrisi tayin sınırı ve duyarlılık açısından en duyarlı elektroanalitik tekniklerden birisidir. Örnek içerisindeki analizlenecek tür(ler) ilk aşamada elektrot yüzeyinde kimyasal, fiziksel veya elektrokimyasal yöntemlerle biriktirilir. Sıyırma voltametrisinde civa elektrotlar ya da katı elektrotlar kullanılabilir. Biriktirme işlemi aynı kap içerisinde bir ön deriştirme basamağı olarak düşünülebilir. Biriktirme süreci bileşenlerin derişimine bağılı olarak yeterince uzun tutulabilir. Biriktirme sürecinden sonra uygun bir potansiyel programı veya kontrollü olarak artan kimyasal etki ile biriken bileşen(ler) yüzeyden uzaklaştırılırken (sıyırma basamağı) geçen akım veya süre ölçülür. Aynı kapta hem deriştirme hem analiz yapıldığı için kirlenme veya kayıp riski çok azdır. Tayin sınırı ve duyarlılık açısından bütün analitik tekniklerle karşılaştırılabilir niteliktedir. Şekil 2.3.2.1.3.1.'de tipik sıyırma voltametrisine ilişkin potansiyel uygulama programına ait örnek gösterilmiştir.

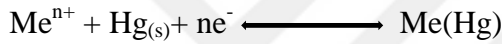
Şekil 2.3.2.1.3.1. Sıyırma voltamogramı potansiyel programı



Sıyırma voltametrisinde biriktirme potansiyeli ( $E_{dep}$ ) istenen türlerin toplanmasına olanak sağlarken istenmeyen kimyasal türlerin elektrot üzerinde toplanarak sıyırma sürecinde girişim yapmalarına neden olmayacak şekilde seçilmelidir. Toplama süreci gereğinden uzun olduğunda özellikle ASV'de sıyırma sürecinde deneysel tekrarlanmazlıklar ortaya çıkabilir.

Bunların en büyük nedeni civa elektrot yüzeyinde oluşan amalgam yapılarının iç kısımlara doğru difüzlenerak sıyırma akımlarının eksik kalmasına yol açması ile ilgilidir. Sıyırma voltametri geleneysel olarak film veya askıda damla şeklindeki civa elektrotlar kullanılarak uygulanan anodik sıyırma voltametri (ASV) ve katodik sıyırma voltametri (CSV) çeşitleriyle biliniyor olsa da, son yıllarda katı ve modifiye elektrotlar kullanılarak geliştirilen adsorptif sıyırma voltametri (AdSV), potansiyometrik sıyırma voltametri (PSV), abrasif sıyırma voltametri (AbrSV), sonokimyasal sıyırma voltametri (SonSV) şeklinde çeşitlenmiş bulunmaktadır.

**ASV:** Anodik sıyırma voltametri tekniğinde indirgeme ile biriktirilen tür(ler) yükseltgenerek sıyırılmaktadır. Genellikle civa ile amalgam yapabilen metal katyonları indirgenerek HMDE üzerinde toplanır, sıyırma sürecinde ise bu tepkimenin tersi yürür. Biriktirme tepkimesi aşağıda gösterilmiştir.



**CSV:** Katodik sıyırma voltametri tekniğinde yükseltgeme potansiyelleri uygulanarak çalışma elektrodu üzerinde biriktirilen türler, indirgeme potansiyel programı ile yüzeyden sıyırılır. Civa(I) tuzu suda çözünmeyen anyon yapısındaki türlerin analizi yapılır. Biriktirme sürecinde sıvı civa yüzeyinde;



tepkimesi ile oluşan tuz sıyırma sürecinde tepkimenin tersine dönmesi ile indirgenerek çözünür. ASV ve CSV tekniğinde elektrokimyasal biriktirme yapılır.

**AdSV:** Adsorptif sıyırma voltametri seçiciliği artırılmış sıyırma tekniklerindedir. Modifiye elektrotlar yüzeyinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonla biriktirme yapılır. Analizlenecek  $\text{Me}^{n+}$  türü ligandla etkileşerek metal üzerinde adsorbe olabilen kompleks yapılara dönüştürülür. Biriktirme sürecinden sonra elektrokimyasal süreçle, ligand veya metal iyonu indirgenerek adsorbe olmuş kompleks yapı(lar) yüzeyden uzaklaştırılır. Geçen akım büyüklüğü yüzeyde adsorbe olan madde miktarı ile orantılı olacaktır. Bu tekniğin spesifikliğı çok yüksek olabilmektedir.



**PSV:** Biriktirme basamağında incelenecek metaller elektrokimyasal indirgemeyle civa ile amalgam oluşturacak biçimde elektrot üzerinde biriktirilir. Sıyırma basamağında ise, hücre potansiyostattan ayrılır ve potansiyometreye bağlanır. Hücre içerisine sabit hızla belirli bir yükseltgen eklenir. Yüzeydeki maddeler, yükseltgenme potansiyellerine göre sıra ile belirli potansiyellerde indirgenerek yüzeyden sıyrılır. Yüzeydeki maddelerin sıra ile yükseltgenmesi sırasında, potansiyel basamaklar şeklinde değişir. Potansiyel değişimi geçen süreye göre incelediğinde her basamağın süresi, o potansiyelde yükseltgenen metalin miktarı ile orantılıdır (Wang 2006).

**AbrSV:** Analizlenecek tür mekanik yolla biriktirilir. Elektrot belirli bir baskı ile örnek yüzeyinde belirli bir hareket ile sürtünecek şekilde hareket ettirilir, yüzeyine madde mekanik olarak tutunur. Bu ovma ile yüzeye yapışan madde elektrokimyasal yolla uzaklaşırken maddeyle orantılı akım sinyali elde edilir.

**Sonokimyasal SV:** Yüksüz metal atomlarının ultrasonik koşullarda akustik mikrojet çökmeleri sırasında elektrot yüzeyinde eriyerek birikmeleri ile gerçekleşir. Doğrusal ya da kare dalga potansiyel programı ile anodik olarak uzaklaştırılırken madde miktarıyla orantılı olan yükseltgenme akımları kaydedilir.

#### 2.3.2.1.4. Polarografik Yöntemler

1920'li yılların başında Jeroslav Heyrovsky'nin geliştirdiği Polarografi, sabit hızla “damlayan civa elektrot (DME)” kullanılarak ve Hg akış hızıyla eş güdümlü potansiyel değişim programı uygulanan voltametri tekniğidir. 20.YY başında bilinen en duyarlı metal analiz tekniği haline gelmiştir (Bockris ve ark. 1970, Yıldız ve ark. 1993). Akım değerlerinin daima yeni bir civa yüzeyinde ölçülüyor olması önemli bir üstünlük sağlarken, çift tabakanın her damlada yeniden oluşumuna bağlı kapasitif akımlar olumsuzluk nedenidir. Ayrıca civa üzerinde  $H_{2(g)}$  çıkışının yüksek aşırı gerilim istemesi nedeniyle geniş bir katodik potansiyel çalışma aralığı sağlarken, civanın yeterince soy bir metal olmaması anodik çalışma bölgesini sınırlandırır. Civa pek çok metalle amalgam oluşturduğu için diğer metallerin kolaylıkla indirgenmesine olanak sağlamaktadır. En basit polarografi türü DC polarografi ve eşit damla büyüklüklerinde akım okuma tekniğine dayalı Örneklenmiş DC Polarografide, polarogram eğrilerinde akım artış basamağı şeklinde ortaya çıkan difüz akım ( $i_d$ ), aşağıdaki İlkoviç eşitliği ile verilmektedir:

$$I_d (A) = 0,627 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

Bu eşitlikte; n: aktarılan elektron sayısı ( mol, e ), F: Faraday sabiti (C/eq), C: ana çözeltideki elektroaktif türün derişimi ( $mol/cm^3$ ), D: difüzyon katsayısı ( $cm^2/s$ ), m: civanın akış hızı (g/s) ve t: damlama süresini (s) göstermektedir.

Katı elektrotlarda kullanılan normal ve diferansiyel puls tekniklerinin polarografideki karşılığı olan NPP ve DPP ile kapasitif akımların öneminin azaltılması faradayik akımların ön plana çıkması, böylelikle daha duyarlı analizlerin yapılması olanaklı hale gelmektedir.

### 2.3.2.2. Spektroskopik Teknikler

#### 2.3.2.2.1. UV - VIS Spektroskopisi

Elektromanyetik ışınım (radyasyon) ile maddenin etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskop denmektedir. Bir örnekte bulunan atom, molekül veya iyonların, temel enerji düzeylerinden üst enerji düzeylerine geçişleri sırasında yaptıkları soğurum (absorpsiyon) veya uyarılmış taneciklerin temel hale dönerken yaydıkları elektromanyetik ışınımın (emisyon/lüminesans) ölçülmesi ve yorumlanması tüm spektroskopik tekniklerin ortak adıdır (Gündüz 1993). Mor ötesi (UV), görünür bölge (VIS) ve yakın kırmızı ötesi (NIR) bölgeyi kapsayan 190 nm – 1000 nm dalga boyu aralığındaki ışınların soğurumunun incelendiği cihaza UV–VIS spektrofotometresi denir. Bu bölgedeki ışınların absorplanmalarının ölçümlerini temel alan analitik yöntemde UV–VIS Spektroskopisi denir (Aydoğdu 2007).

UV-VIS spektroskopisinde dalga boyuna karşı absorbans (A) veya geçirgenliğin (T) grafiğe geçirilmesiyle elde edilen spektrumlar, pek çok durumda nitel ve nicel analiz açısından değerlendirilebilmektedir. Absorbans için verilen *Lambert-Beer* eşitliği;

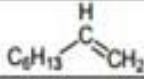
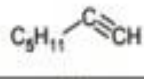
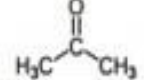
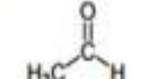
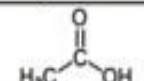
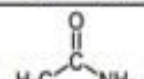
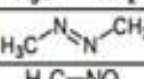
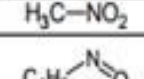
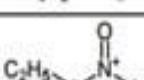
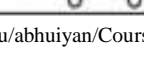
$I_0$  ve  $I$  sırasıyla örnek üzerine düşürülen ve örnek içinden geçen ışınım şiddetleri,  $\epsilon$ ; Molar sönümlenme katsayısı (L/mol.cm), C; Derişim (mol/L) ve L; Işığın örnek içerisinden geçtiği ve etkileştiği yol (cm) dir.

Absorbans (A) ile derişim (C) arasında doğrusal bir ilişki ortaya koyan Lambert Beer yasası belli koşullarda geçerlidir. Örnekten geçen ışın monokromatik olmalı, saçılmaya veya kırılma gibi optik nedenlerle ışın kaybı olmamalı, çözelti ideal davranacak ölçüde seyreltik olmalıdır. UV-VIS spektroskopisinden nitel ve nicel analiz amaçlarıyla yararlanılabilir.

Nitel Analiz amacıyla oldukça kısıtlı uygulama alanı bulabilmektedir. Bunun nedeni çok spesifik olmayan absorpsiyon piklerinin oldukça yayvan olması, çözücü cinsi de dahil olmak üzere pek çok etmenden etkileniyor olmasıdır. Ancak UV-VIS bölgede lantanit, aktinit ve bazı geçiş grubu metalleri karakteristik soğurum piklerine sahiptir.

Organik maddeler için nitel amaçlarla IR veya NMR bölgedeki karakteristik soğurumlardan yararlanılması daha yaygın bir durumdur. Yeterince spesifik ve belirgin bir pik bulunması halinde oldukça duyarlı nicel analiz amacıyla kullanımı daha yaygındır. Anorganik yapıların koordinasyon bileşikleri hazırlanarak UV-VIS bölgede karakteristik soğurum yapımları sağlanır ve nical analizlerinin yapılması mümkün hale gelir. Organik yapılardaki kolay uyarılabilir elektron çiftleri optik soğurumu belirginleştirebilir, yapıda bulunan bu tür gruplara kromofor grup denir. Şekil 2.3.2.2.1.2.'de bazı tipik kromoforların maksimum dalga boyu değerleri, maksimum absorpsiyon katsayısı değerleri ve yaptıkları geçişler belirtilmiştir.

Şekil 2.3.2.2.1.2. Bazı tipik kromoforların absorpsiyon özellikleri

Kromofor	Örnek	Solvent	$\lambda_{maks.}$ nm	$\epsilon_{maks}$	Geçiş
Alken		n-Heptan	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkin		n-Heptan	178 196 225	10000 2000 160	$\pi \rightarrow \pi^*$ - -
Karbonil		n-Heksan	186 280	1000 16	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
		n-Heksan	180 293	büyük 12	$n \rightarrow \sigma^*$ $n \rightarrow \pi^*$
Karboksil		Etanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido		Su	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo		Etanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro		İzooktan	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrozo		Etil eter	300 665	100 20	- $n \rightarrow \pi^*$
Nitrat		Dioksan	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

<http://faculty.atu.edu/abhuiyan/Course/Chem%204414/Chapter%2014.p>

### 2.3.2.2.2. FT-IR Spektroskopisi

İnfrared spektroskopisi moleküllerin,  $12800\text{ cm}^{-1} - 10\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı (veya 0,8-1000  $\mu\text{m}$  dalga boyu) aralığındaki IR ışığını absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçülmesine dayanır. Spektrumlar da çoğunlukla dalga sayısına karşı geçirgenlik (T) veya %T olarak çizilir.

IR spektroskopisinde dipol momentinde net değişim olan polar moleküller aktiftirler. (Atkins ve ark. 2009). IR spektrumunda  $4000 - 1300\text{ cm}^{-1}$  arasındaki bölgede karşılaşılan bantlar moleküldeki çeşitli fonksiyonel gruplara ait nitel açıdan belirleyici bantlardır.  $1300\text{ cm}^{-1} - 650\text{ cm}^{-1}$  aralığı ise tek tek anlamlandırılmayacak kadar çok sayıda geçirgenlik bantı içerebilmektedir, tamamen molekül yapısından etkilendiği ve moleküle özgü olduğu için bu aralığa parmak izi bölgesi denir.

### 2.3.2.3. Diğer Teknik ve Yöntemler

Tekstil boyar maddeleri elektrokimyasal, UV-VIS, FTIR yöntemleriyle karakterize edilebildiği gibi bundan farklı yöntemlerle de karakterize edilebilmektedir. Boyar maddeler çoğunlukla organik veya organometalik bileşiklerdir. Bu tür bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi bir boyar maddenin yapısının aydınlatılması ya da farkedilmesi için etkili olabilmektedir. Aynı amaçla Termo Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) gibi termal analiz yöntemlerinden de yararlanılmaktadır. Bu analizler ile boyar maddenin erime, kaynama ve bozunma noktaları tespit edilerek karakteristik verileri ortaya çıkarılabilmektedir. Bununla birlikte bir tekstil yüzeyine bağlanmış boyar maddelerin karakteristik özelliklerinin incelenmesi için Yüzey Geliştirilmiş Raman Spektroskopisi (SERS) kullanılarak yüzeylerin karakterize edilmesi sağlanabilmektedir. Sulu çözelti ortamındaki boyar maddelerin farklı gruplarının belirlenmesi ve karakteristik davranışlarının aydınlatılması için HPLC ya da diğer sıvı kromatografisi teknikleri; kütle spektrometresi (MS) gibi tekniklerden de yararlanılabilmektedir.

Bahsedilen analitik tekniklerin dışında bir tekstil işletmesinde standart üretimlerin yapılması için teslim alınan her boyar madde için % 0,5 – 3 aralığında boyamalar yapıp standart olarak belirlenen ürüne karşı renk değerleri spektroskopik yöntemlerle ölçülerek eşdeğerlik çalışmaları yapılmaktadır. Boyar madde molekülüne ait yoğunluk, refraktometrik kırınım, % katı madde gibi fiziksel testlerle lot değişimi nedeniyle oluşabilecek farklar değerlendirilmeye çalışılmaktadır.

#### **2.4. Tekstil Boyar Maddelerinin Karakterizasyonuna İlişkin Literatür Özeti**

Çok farklı firmaların değişik isimlerle pazarladığı tekstil boyar maddelerinin karakterizasyonuna yönelik çalışmalar giderek tekstil ve kimya literatüründe daha çok yer bulmaya başlamıştır. Bir tekstil ülkesi olan Türkiye kaynaklı yayınlar ve lisansüstü tezlerde de tekstil boyar maddelerinin karakterizasyonu son yıllarda dikkat çekici ölçüde artış göstermeye başlamıştır. Güncel literatür taraması ile belirlenen çalışmalar aşağıda özetlenmeye çalışılmıştır.

4-hidroksi kumarinden türetilmiş bazı azo boyalarının IR, UV-VIS ve HNMR ile karakterize edildiği bir çalışmada; sentezlenen boyaların IR spektrumlarında 3408-3450  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki bantlar ile  $\text{OH}^-$  gruplarının varlığını, 1732-1745  $\text{cm}^{-1}$ 'de tipik lakton karbonil grubunun ve 1470-1508  $\text{cm}^{-1}$ 'de azo (-N=N-) grubunun varlığı tespit edilmiştir (Yazdanbakhsh ve ark. 2007).

Procion Blue MX-R (PB) ve Cibacron Blue 3GA (CB) boya ile yapılan çalışmada LSV ile HMDE üzerinde boyalardaki antrakinin grubunun indirgenmesinden kaynaklı birer katodik pik gösterdiği, bu piklerin PB boyası için -0,42 V da iken CB boyası için -0,47 V'da olduğu belirlenmiştir (Zanoni ve ark. 1996).

Reaktif antrakinin boyar maddesi olan Procion Blue MX-R, Cibacron Blue 3GA ve Reactive Blue 19 ve reaktif olmayan Alizarin Red S boyar maddelerinin yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş askıda civa damla elektrot kullanarak AdSV tekniği ile antrakinin boyar madde analizi konusunda yapılan bir çalışma bulunmaktadır.

Alizarin Red S boyasının indirgenme pikinin Procion Blue MX-R boyasından daha büyük olduğunu, Procion Blue MX-R boyasının iki pik ile karakterize edilebildiğini, bu piklerin de antrakinon ve klortriazin kısımlarının indirgenmesinden kaynaklandığını belirlemişlerdir (Almeida ve ark. 1998).

Olive Green B (C.I. Vat Green 3; C.I. 69500) indantren boyası ile alkali ortamda GCE üzerinde DPV ile yapılan çalışmada  $-0,54$  V,  $-0,65$  V ve  $-0,93$ V değerlerinde üç indirgenme piki gösterdiği belirlenmiştir.  $1 \times 10^{-5}$  molL<sup>-1</sup> -  $6 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığında pik akımlarının doğrusal değiştiğini, tayin sınırını ise  $9,3 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup> olarak belirlemişlerdir (Zanoni ve ark. 2006).

(E)-1-(4-((4-(fenilamino)fenil)diazenin)fenil)ethanon azo boyar maddesinin grafit kalem ucu elektrot üzerinde çevrimsel voltametri, kronoamperometri ve kare dalga voltametrisi teknikleri kullanılarak elektrokimyasal davranışının belirlendiği çalışma literatürde yer almıştır. Elektrokimyasal tekniklerin yanında TGA, ATR, Raman ve UV-VIS teknikleriyle karakterizasyon çalışmalarını tamamlamışlardır (Surucu ve ark. 2015).

Vinilsülfon azo boyar maddesi olan Remazol Brilliant Orange 3R boyar maddesinin katodik sıyırma voltametrisi ile tayin edildiği çalışmada; azo grubundan kaynaklı tek bir indirgenme piki olduğu belirlenmiştir. pH 4'de lineer kalibrasyon aralığı 30 - 300 ng mL<sup>-1</sup>; pH 10 da 6,2 - 62 ng mL<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. pH 10'da tayin sınırı 1,5 ng mL<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Zanoni ve ark. 1998).

Süstitüe hidroksil grubu içeren ve içermeyen azo boyar maddelerinin GCE üzerinde elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılması için yürütülen bir çalışmada; Reaktif Brilliant Red x-3b (RBR x-3b) ve Acid Red 6b (AR 6b) boyar maddelerinin orto pozisyonunda hidroksil grubu içerdiğini, pH 2 - 12 aralığında tersinir olmayan indirgenme ve yükseltgenme piki içerdiği belirlenmiştir. Reaktif Yellow x-rg (RY x-rg)) ve Reaktif Orange x-gn (RO x-gn) boyar maddelerinin ise hidroksil grubu içermediğini, yükseltgenme pikinin belirgin olarak ortaya çıkmadığını ve pH<8 koşullarında indirgenme pikinin ortaya çıktığı gösterilmiştir (Yu ve ark. 2004).

Drimaren Blue X-BLN boyar maddesinin GCE üzerinde CV ve DPV teknikleriyle, pH ye bağı olarak iki adet yükseltgenme piki gösterdiği belirlenmiştir. Tayin sınırını  $8,7 \times 10^{-7}$  ve  $5,7 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$ , belirlenme sınırı ise  $2,9 \times 10^{-6}$  ve  $1,9 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  olarak bulmuşlardır (Radi ve ark. 2012).

C.I. Reaktif Red 120 (RR120) ve C.I. Reaktif Green 19 (RG19) diazo boyar maddelerinin ve hidroliz ürünlerinin CSV ile tayin edilmesi konusunda yürütülen bu çalışmada civa damla elektrot üzerinde 0V potansiyelinde 180 ve 240 sn bekletilmiştir. RR120 boyar maddesi için pH4 ortamında 180 sn bekletildiğinde  $0,015 \mu\text{molL}^{-1}$ , 240 sn bekletildiğinde  $0,14 \mu\text{molL}^{-1}$ ; RG19 boyar maddesi için pH 3 ortamında 180 sn bekletildiğinde  $0,012 \mu\text{molL}^{-1}$ ; 240 sn bekletildiğinde  $0,26 \mu\text{molL}^{-1}$  tayin sınırı değerlerine ulaşılmıştır (Guaratini ve ark. 2001).

Cibaron Red FN-R boyar maddesinin elektrokimyasal davranışı GCE üzerinde CV ve DPV ile geniş bir pH aralığında incelenmiş, pH 3,4'de 0,692V değerinde tersinmez tek bir yükseltgenme piki tespit edilmiştir.  $4,49 \times 10^{-7} \text{ molL}^{-1}$  tespit edilebilme limiti, tayin edilebilme limiti ise;  $1,49 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$  olarak belirlenmiştir (Radi ve ark. 2010).

Triazin bazlı reaktif azo boyar maddesi olan 4-karboksipiridil'in ve 1,4-diazabisiklo [2,2,2] oktanil (DABCO) ayrılan grubunun polarografik ve voltametrik tayinini gerçekleştirildiği çalışmada, azo grubunun indirgenmesinden kaynaklı bir pik ve reaktif grubun indirgenmesinden kaynaklı pik gözlemlenmişlerdir (Fogg ve ark. 1998).

Antrakinin boyar maddesi olan Ostecetate Blue P3R boyar maddesinin polarografik ve voltametrik olarak incelenmesinde, lineer çalışma aralıkları örneklenmiş akım polarografisi ile 20 - 700  $\mu\text{molL}^{-1}$ ; DME üzerinde DPP ile 1 - 70  $\mu\text{molL}^{-1}$ ; HMDE üzerinde DPV ile 0,2 - 1  $\mu\text{molL}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Çalışma HMDE üzerinde karışmayan çözelti ortamında beş dakika bekletildikten sonra yapıldığında tayin limiti 0,02-1  $\mu\text{molL}^{-1}$  değerine ulaşıldığı literatürde yer almıştır (Barek ve ark. 1997).



3-allil-4-hidroksiazobenzen azo boyar maddesinin SWV, DPP, DCP ve CV teknikleriyle incelenmesinin gerçekleştirildiği çalışma BR tamponu kullanarak pH 2-12 aralığında yürütülmüştür. Asidik ortamda azo grubunun amino grubuna indirgenmesi; nötral ve bazik ortamda ise hidrazo oluşumunun gözlemlendiği belirtilmiştir (Menek ve ark. 2003).

Reaktif boya çözeltilerinde tuz ve üre dengesinin UV-VIS spektroskopisi ile belirlenmesi üzerine yapılan çalışmada Remazol Red F-3B Procion Red MX-5B boyar maddelerinin, sodyum klorür ve üre oranlarını değiştirerek UV-VIS spektrumlarını almışlardır. Çalışma sonucunda nötral pH değerinde boya banyosuna tuz ilave edildiğinde boya türlerinin bir araya gelmesinin arttığı görülmüştür. Üre ilave edildiğinde ise boya türlerinin bir araya gelmesi azalmakta, çözeltide monomerik türlerin artmakta olduğunu tespit edilmiştir (Hamlin ve ark. 1998).

Asit kırmızısı(I) boyar maddesinin voltametrik davranışlarının, Ni(II) ve Zn(II) iyonları ile etkileşiminin incelenmesi üzerine yürütülen çalışmada, Asit kırmızısı(I) boyar maddesi BR tamponunda (pH 2 - 12) CV ve SWV ile incelenmiş, azo grubunun indirgenmesinden kaynaklı tek bir tersinmez pik gözlenmiştir. Kare dalga çalışmasında indirgenme piki haricinde iki adet adsorpsiyon piki gözlemlenmişlerdir. Zn(II) ve Ni(II) iyonları ile etkileşimi için de CV ve SWV kullanmışlardır. Ni(II)-AK1 kompleksinin indirgenme potansiyelinin (-0,768 V), AK1 yokluğundaki serbest Ni(II)'in indirgenme potansiyelinden (-0,910 V) daha artı değerlerde olduğunu belirlemişlerdir. Ni(II)'nin AK1 ile kompleksleşme stokiyometrisini 1:2 ve  $\log\beta_2$  değerini 9,30 olarak, Zn(II)-AK1 kompleksinin bileşimini 1:1 ve  $\log K_{ol}$  değerini 3,66 olarak belirlemişlerdir (Arat 2009).

Disodyum 4-Amino-5-hidroksi-3-[(4-nitrofenil)azo]-6-fenilazo)-Naftalin-2,7-disülfonat (Naftol Blue Black) boyarmaddesinin civa elektrot üzerinde pH 2 - 12 aralığında BR tamponunda SWV, DPP, DCP ve CV teknikleri kullanılarak elektrokimyasal davranışını araştırıldığı çalışmada, elektrot reaksiyonunun pH'a bağlı olduğu, pH arttıkça elektrot potansiyelinin negatife kaydığı, asidik ve bazik bölgelerde farklı sayıda protonun elektrot reaksiyonuna katıldığını belirlemişlerdir.

Azo boyar maddesinin pH'a bağlı olarak değişen adsorpsiyon katkılı bir elektrot reaksiyonu verdiği ve elektrot reaksiyonuna hem azo gruplarının hem de nitro grubunun katıldığı kompleks bir mekanizma üzerinden indirgelediği sonucuna ulaşmışlardır (Uzlu 2014).

Mono, di, triazo grubu içeren Mordant Boya (C.I.17135), Asit siyahı 1 (C.I.20470) ve Direkt boya (C.I.31793) boyar maddelerinin BR tamponunda pH 2-12 aralığında SWV, DPP, DCP, CV, teknikleri kullanılarak elektrokimyasal özelliklerinin karşılaştırılmal olarak incelendiği çalışmada mordant boyar maddesinin  $2e^-/2H^+$  ile elektrokimyasal olarak indirgelediğini belirlendiği çalışma literatürde yer almıştır (Zeyrekli 2011).

6'-Btoksi-2,6-diamino-3,3'-azodipiridin (BADP), 2-(5-Brom-2-piridilazo)-5-[N-propil-N-(3-slfopropil)amino]fenol disodyum tuzu dihidrat (5-Br-PAPS), 4-Metil-5-(slfometilamino)-2-(2-tiazolazo)benzoik asit (TAMSMB) ve 1-(1-Hidroksi-4-metil-2-fenilazo)-2-naftol-4-sülfonik asit (HMFNS) boyarmaddelerinin farklı elektrolit ortamlarında elektrokimyasal davranışlarının ve reaksiyon mekanizmalarını belirlemeye çalışıldığı bu çalışmada, SWV, DPP, DCP ve CV teknikleri ile yürütülen çalışma sonuçları incelenerek; BADP boyarmaddesi için, çalışılan ortamlara ait pH aralıklarında azo grubunun indirgenmesinden kaynaklanan tek bir indirgenme piki; 5-Br-PAPS boyarmaddesi için çalışılan ortamlara ait pH aralıklarında tek bir indirgenme piki; TAMSMB boyarmaddesi için, SWV tekniği kullanıldığında, BR, asetat ve fosfat tamponları ortamlarında iki tane indirgenme piki görülmüştür. Borat tamponunda ve BR tamponunda (DPP) da, tek bir indirgenme piki gözlemlenmiştir. HMFNS boyarmaddesi için ise çalışılan pH aralıklarında, azo grubunun indirgenmesine ait olan tek bir indirgenme piki gözlemlenmiştir (Karaman 2009).

Antrakinon temelli reaktif tekstil boyar maddesi olan Reaktif Blue 4 boyar maddesinin HPLC ve MS ile analizini ve karakterizasyonunun gerçekleştirildiği çalışmada, reaktif boyamalarda kullanılan tuz ve bazın boya spektrumundaki etkisi araştırılmıştır. RB4 molekülün ayrılması ve karakterizasyonu için sıvı kromatografi/elektrospreyiyonizasyon - kütle spektrometresi (LC/ESIMS) ve matris destekli lazer desorpsiyon iyonizasyon-kütle spektrometresi (MALDI- MS) yöntemleri kullanılmıştır. RB4 çözeltisinin LC/ESI-MS analizi sonucunda, RB4'ün iki hidroliz ürününün belirlenmesini sağlamışlardır. Spektrofotometrik çalışmada maksimum absorbans 598 nm de gözlenmiş ve boya hidrolizi sonrasında kayma tespit edilmemiştir. LC/ESI-MS analizi mono, di hidrolize RB4 boyasının karakterize edilmesini sağlamıştır. MALDI-MS tekniğın ise bileşiklerin ayrılması ve moleküler ağırlıkların tespit edilmesi için kullanılmışlardır (Epolito ve ark. 2005).

Oliveira ve ark (2007), mutajenik etkiye sahip boyar maddelerinin tekstil atık suyunda analizlerini çalışmışlardır. Tekstil tesisinde sıklıkla kullanılan siyah boyalı ticari ürünün bileşenleri olan Disperse Blue 373, DisperseOrange 37 ve DisperseViolet 93, mutajenik boyalar ince tabaka kromatografisi (TLC) ile Disperse Blue 373, Disperse Orange 37 boya ları HPLC-DAD ile tespit edilmiştir. Mutajenik veya karsinojenik aromatik aminler, gaz kromatografisi ve kütle spektrometrisi kullanılarak tespit edilmiştir. Yaptıkları çalışma sonucunda TLC analiziyle birleştirilmiş Salmonella/mikrozom testi ile azo boya işleme tesisi atık sularını arıtmak için bir sistem oluşturabileceğini öngörmüşlerdir.

Karapanagiotis ve ark. (2007), bizans sonrası simgelerde kırmızı doğal boyaların HPLC ile karakterize edilmesi konusunda çalışmalarının yürütmüşlerdir. Çalışmalarında UV-VIS – DAD, HPLC ile beş tane kırmızımsı doğal boya maddesinin ayrılması ve tanımlanmasını gerçekleştirmişlerdir.

Tekstil sektöründe kullanılan boyar maddelerin elektrokimyasal davranışlarının ele alındığı az sayıda kitap da bulunmaktadır. Bu kitaplarda elektrokimya ile ilgili temel bilgiler ele alındıktan sonra, tekstil terbiyesinde pH ölçümleri için kullanılacak elektrotlar, tekstil ürünlerinin enzimlerle ağartılma mekanizmaları, selülozik ürünlerde kullanılan  $H_2O_2$  oksidasyonunun elektrokimyasal davranışı, ağartma ve yıkama işlemlerinde hidrojen peroksidin amperometrik olarak tespit edilmesi, denim boyama proseslerinde indigo ve sodyum ditiyonitin elektrokimyasal olarak eş zamanlı tespit edilmesi, modifiye elyaflar ve uygulamalarından elektro iletken poliakrilonitril elyaflarının geliştirilmesi için kimyasal metalizasyon ve galvanizasyon işlemleri ve analitik uygulamalarda elektrot malzemeleri olarak kullanılan tekstil elyafları gibi konular ele alınarak tekstilin içinde bulunan elektrokimyasal işlemler kapsamlı olarak incelenmiştir (Westbroek ve ark. 2005).

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Kullanılan Cihazlar**

##### **3.1.1. Potansiyostat ve Elektrokimyasal Sistem**

Çalışmamızda tüm elektrokimyasal teknikler Bioanalytical System Inc.'in Basi Epsilon model potansiyostat ve elektrokimyasal sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Potansiyostat ile katı elektrotlarla yapılan voltametrik çalışmalar için BASİ C3 çalışma hücre standı kullanılmıştır.

Voltametrik çalışmalarda; çalışma elektrodu olarak, BAS MF-2012 kodlu ve 3mm çaplı Camsı Karbon Elektrot (GCE), yardımcı elektrot olarak BAS MW-1032 Pt tel ve BAS MF-2052 kodlu, Ag/AgCl/3M NaCl Referans elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrodu yüzeyi her voltametri denemesinden önce yaklaşık 15 s boyunca CHI120 kodlu temizleme kiti kullanılarak parlatılmıştır.

Elektrot yüzeyleri optik ve dijital mikroskoplar kullanılarak incelenmiş ve derin çizik ve yüzey olumsuzluklarından kaçınılmaya çalışılmıştır. Voltametrik denemeler BAS MR-1208 kodlu yaklaşık 20 mL hacimli cam hücrelerde gerçekleştirilmiştir.

##### **3.1.2. UV-VIS Spektrofotometre**

UV-VIS Spektroskopik çalışmalar HITACHI marka U-3900H model araştırma tipi çift ışın yollu spektrofotometre ile bir çift kuartz küvet kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

##### **3.1.3. FT-IR Spektrofotometre**

FT-IR Spektroskopik çalışmalar, BUTEKOM Tekstil Mükemmeliyet Merkezinde bulunan SHIMADZU TRACER -100 cihazında ATR metodu kullanılarak yapılmıştır.

### 3.1.4. Diğer Alet Ve Cihazlar

**pH Metre:** alışmamızdaki pH ölçümleri ve tampon çözelti hazırlama işlemlerinde Thermo 4Star pH metre ve Thermo Orion marka 8102BNUWP kodlu genel amaçlı kombine cam pH elektrodu lullanılmıştır.

**Hassas terazi:** Kütle lümleri, SHIMADZU marka AUW220D kodlu, 0,00001g hassasiyette ölçüm yapabilen hassas terazi ile yapılmıştır.

**Manyetik karıştırıcı:** WiseStir marka ASH-20D kodlu, 1500 rpm döndürme kapasiteli manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

**Etüv:** Elektro-mağ marka M5040p kodlu etüv kullanılmıştır.

**Mikropipetler:** Eppendorf marka, 0,5 µL - 5000 µL arasında hacim kapasiteli mikropipetler ve mikropipet uçları kullanılmıştır.

**Saf su cihazı:** özeltilerin hazırlanmasında yararlanılan ultra saf su eldesi için, Human Corporation Zeneer Power I ultra saf su cihazı kullanılmıştır.

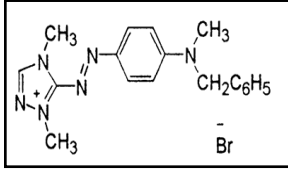
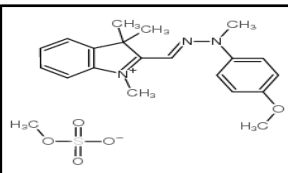
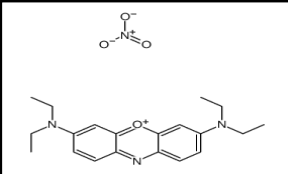
**Mikroskop:** Kameram CM 32 model dijital fotoğraf çekilebilen x50, x100, x400, x800 büyötmeli dijital mikroskop ile çalışma elektrotunun yüzeyi periyodik olarak incelenmiştir.

### 3.1.5. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

Çizelge 3.1.5.1. Çalışmada kullanılan kimyasalların adı, saflığı ve üretici firması

Kimyasalın Adı	Kimyasalın Saflığı	Üretici Firma Adı
Sodyum hidroksit	%97	Merck
Borik Asit	%99,5-100,5	Merck
Fosforik Asit	%85	Sigma Aldrich
Asetik Asit	%99,8-100,5	Merck
Levafix Red CA	Endüstriyel saflık	DyStar
Levafix Blue CA	Endüstriyel saflık	DyStar
Levafix Amber CA-N	Endüstriyel saflık	DyStar
Maxilon Red GRL	Endüstriyel saflık	Huntsmann
Maxilon Blue SL	Endüstriyel saflık	Huntsmann
Maxilon Golden Yellow GL EC	Endüstriyel saflık	Huntsmann

Çizelge 3.1.5.2. Çalışmada kullanılan boyar maddelerin açık formülü, kimyasal yapısı, CAS numaraları

Boya Adı	CAS-No	Formül	Açık İsmi
Maxilon Red GRL %200	89959-98-8		1,2(4)-Dimetil -3(5)- ((4-metil(fenilmetil)amino)fenil)azo)-1,2,4 triazolium bromür
Maxilon Golden Yellow GL EC %400	54060-92-3		4 metoks -N- metil-N[(E) - (1,3,3-trimetilindolyum) metilidenamino] anilin, metilsülfat
Maxilon Blue SL %200	73570-52-2		Basic Blue-3

\*Levafix serisine ait boyar maddeler karışım boyar maddeler olduğu için açık formül bilgilerine ulaşılamamıştır ancak IR eğrileri klasik monoklortriazin boyar maddesi temelli olduğunu göstermektedir.

### **3.1.6. Çalışmada Kullanılan Tampon Çözelti Ve Hazırlanışı**

Çalışmamızda 0,05 M Britton–Robinson tampon (BR) çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti borik asit, fosforik asit ve asetik asitten oluşmaktadır. Borik asit (Merck, GR for analysis), % 85’lik fosforik asit ( Sigma – Aldrich, puriss ) ve % 100’lük glasiyel (buzlu) asetik asidin (Merck, anhydrous GR for analysis) her birinden 0,05 M içerecek şekilde arzu istenen hacimlerde karışım hazırlanmıştır. BR tamponu pH 2 - 10 aralığında ayarlanarak kullanılmıştır. Ayarlamalar için 40 mL BR tamponu alınıp, sodyum hidroksit ile pH istenen değere ayarlanıp 50 mL ye tamamlanmıştır. Böylece seyreltikten sonra derişim 0,04 M değerine ayarlanmıştır.

### **3.1.7. Çalışmada Kullanılan Boya Çözeltileri ve Hazırlanışı**

Çalışmamızda kullanılan LR, LB, LA, MR, MB, MY boyar maddelerinin uygun hacimde 500 mg/L derişimli stok çözeltileri hazırlanmıştır. Her çalışmada çalışma hücrelerine 10 mL tampon çözelti alınıp üzerine 400 µL boya çözeltilerinden eklemeler yapılmıştır. Tüm çalışmalarda dört kez 400 µL boyar madde eklemeleri yapılmıştır. Burada sağlanan derişimler sırasıyla birinci ekleme için 19,2 ppm, ikinci ekleme için 37,0 ppm, üçüncü ekleme için 53,6 ppm ve dördüncü ekleme için 69,0 ppm şeklindedir.



### 3.2. Kullanılan Teknikler

Elektrokimyasal tekniklerden, yükseltgenme veya indirgenme yönünde elektroaktifliğin belirlenmesi amacıyla CV, gözlenen indirgenme ve yükseltgenme piklerinin ayrıntılı incelenmesi için SWV tekniğinden yararlanılmıştır. CV uygulamalarında potansiyel tarama hızı karşılaştırma kolaylığı açısından değiştirilmemiş ve  $100 \text{ mVs}^{-1}$  olarak kullanılmıştır. SWV tekniğinde ise yöntem ile açılan ilk değerler (default) olan; potansiyel basamağı ( $\Delta E_{\text{step}}$ ) değeri 4 mV, puls yüksekliği 25 mV, puls frekansı  $15 \text{ s}^{-1}$  yani potansiyel tarama hızı  $60 \text{ mVs}^{-1}$  olarak ve pulslardaki akım okuması puls genişliğinin son bölümünde belirli bir süre okuma (line period) olarak tüm çalışmalarda sabitlenmiştir. Mekanizmal bir açıklama hedeflenmediği ve karşılaştırma kolaylığı olması için, yalnızca analitik bir karakterizasyon hedeflendiği için potansiyel tarama hızı veya puls yapısı ile voltamogram üzerindeki olası değişiklikler incelenmemiştir. Elektrot üzerinde adsorpsiyon ve etkilerle birikime bağlı voltametrik değişimlerin olup olmadığını belirlemek amacıyla GCE üzerinde sıyırma teknikleri de denenmiştir. Voltametrik çalışmalar sulu ve yeterince iletken ortamlarda gerçekleştirildiği, yüksek akım değerlerine çıkılmadığı için IR kompanzasyonu uygulanmamış çalışılan tampon ortamının iletkenliğe katkısı yeterli bulunarak destek elektrokiti de kullanılmamıştır.

Spektroskopik çalışmalarda 120-300 nm/dakika tarama hızı ile 2 nm slit açıklığı ile 200-750 nm dalga boyu aralığında spektrumlar alınmıştır. Spektroskopi ile dalga boyu tarama çalışmaları yapılarak her boyanın maksimum absorans yaptığı dalga boyu ve pH değişimi ile değişim olup olmadığı ve derişim artışıyla absorbansın artıp artmadığı belirlenmeye çalışılmıştır. IR çalışmaları ATR metodu kullanılarak katı örnekler üzerinden yapılmıştır. Voltametrik ve spektrofotometrik çalışmaların tümü  $22 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$  olan oda sıcaklığı koşullarında gerçekleştirilmiştir.

## **4. BULGULAR VE TARTIŞMA**

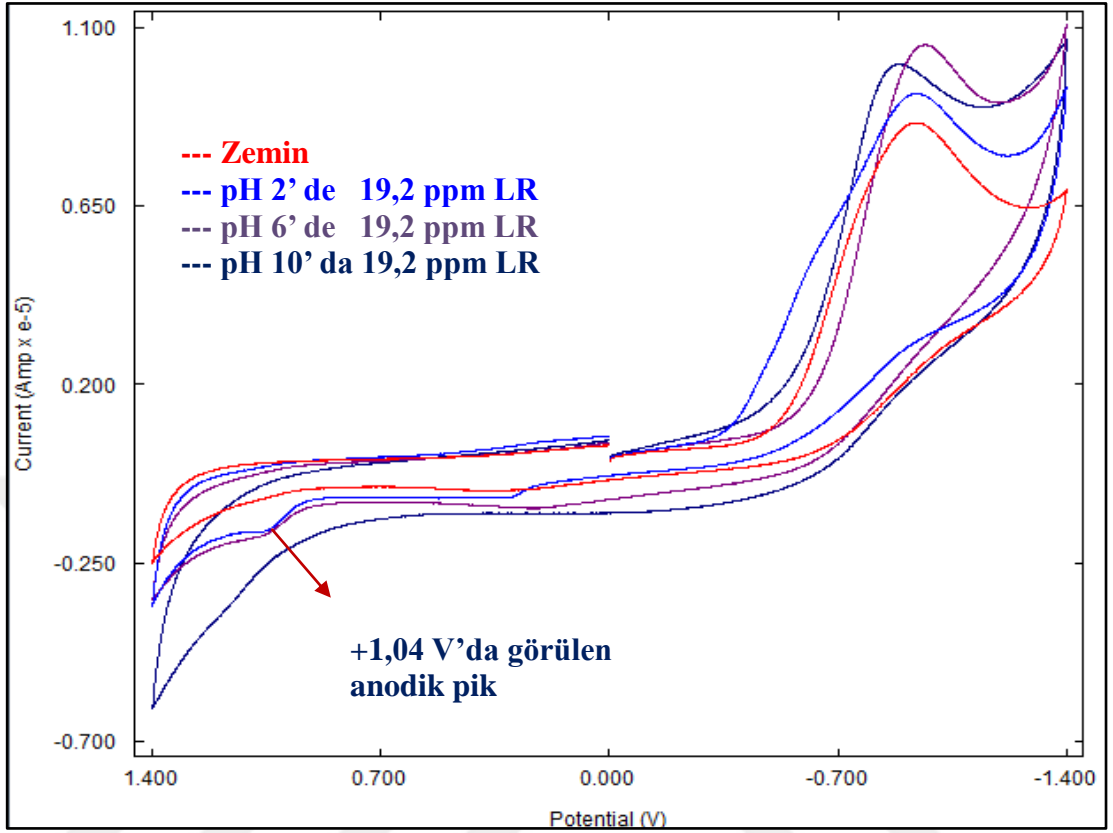
Tekstil boyar maddelerinin elektrokimyasal ve spektroskopik olarak karakterize edilmesi için yapılan çalışmamızda reaktif ve bazik boyar madde gruplarından boyar maddeler seçilmiştir. Seçilen her bir boyar maddenin, elektrokimyasal, UV-VIS, FT-IR çalışmaları yapılmıştır. Her bir boyar maddeye ait yapılan tüm çalışmalar boyar maddelerin başlığı altında incelenecektir.

### **4.1. Levafix Red CA Boyar Madde Çalışmaları**

#### **4.1.1. Levafix Red CA Boyar Maddesi İçin CV Çalışmaları**

LR boyar maddesi için  $\pm 1,4$  V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde çevrimsel voltamogramlar alınmıştır. Çalışma hücre sine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400  $\mu$ L 500 ppm LR stok çözeltisi eklenerek hazırlanan 19,2 ppm lik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1.1.1.'de görülen CV eğrilerinde +1,04 V değerinde anodik pik görülmektedir. Bu pikin pH 2 – 4 – 6 değerlerinde belirgin; 8 – 10 değerlerinde ise kaybolduğu görülmektedir. Oluşan ve kaybolan piklerin anlamlandırılması ve ayrıntılı çalışmaları SWV ile yürütülmüştür.

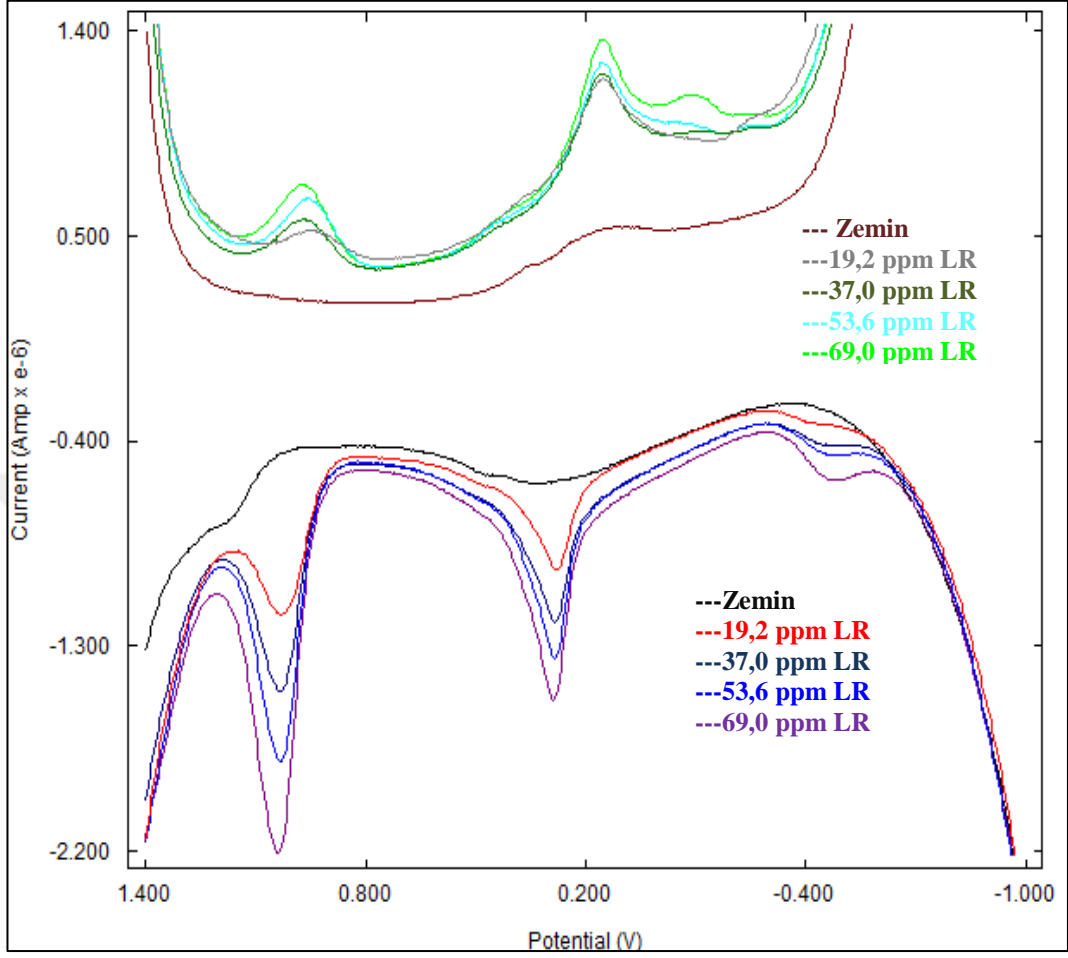
**Şekil 4.1.1.1.** Levafix Red CA boyar maddesi için CV eğrileri



#### 4.1.2. Levafix Red CA Boyar Maddesi için SWV çalışmaları

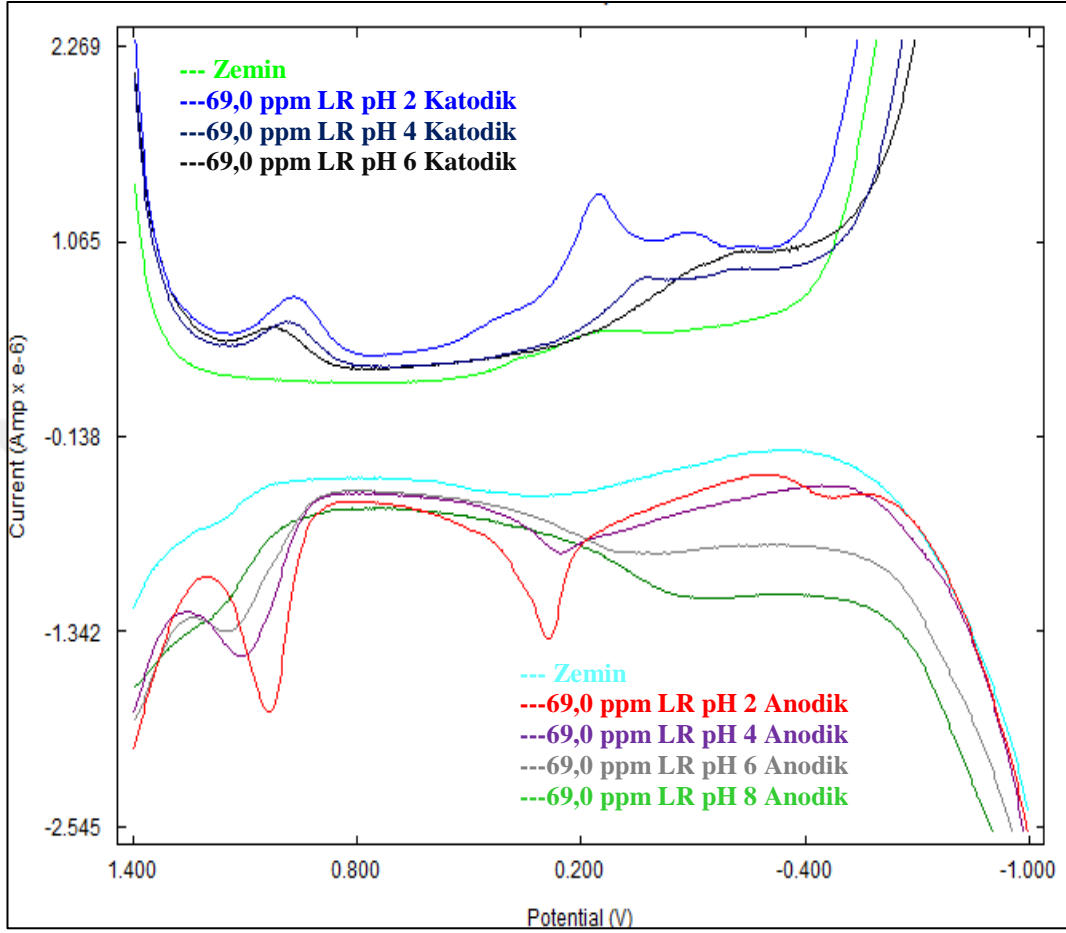
LR boyar maddesi için anodik yönde -1V / +1,4V, katodik yönde +1,4 / -1V ve +1V / -1V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücre sine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm LR stok çözeltisinden dört ekleme yapılarak hazırlanan 19,2 – 37,0 – 53,6 – 69,0 ppm lik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1.2.1.'de LR boyar maddesine ait SWV eğrileri görülmektedir. Anodik yöndeki eğrilerde +1,03 ve +0,29 V değerlerinde derişim ile orantılı artan net pikler -0,46 V değerinde omuz tipinde pikler görülmüştür. Katodik yönde ise +0,96 V ve +0,16 V değerlerinde iki katodik pik görülmektedir. Derişim artışı ile +0,96 V daki pikin arttığı ancak +0,16 V değerindeki pikin orantılı olarak artmadığı görülmektedir.

Şekil 4.1.2.1. Levafix Red CA boyar maddesi için pH 2’de SWV eğrileri



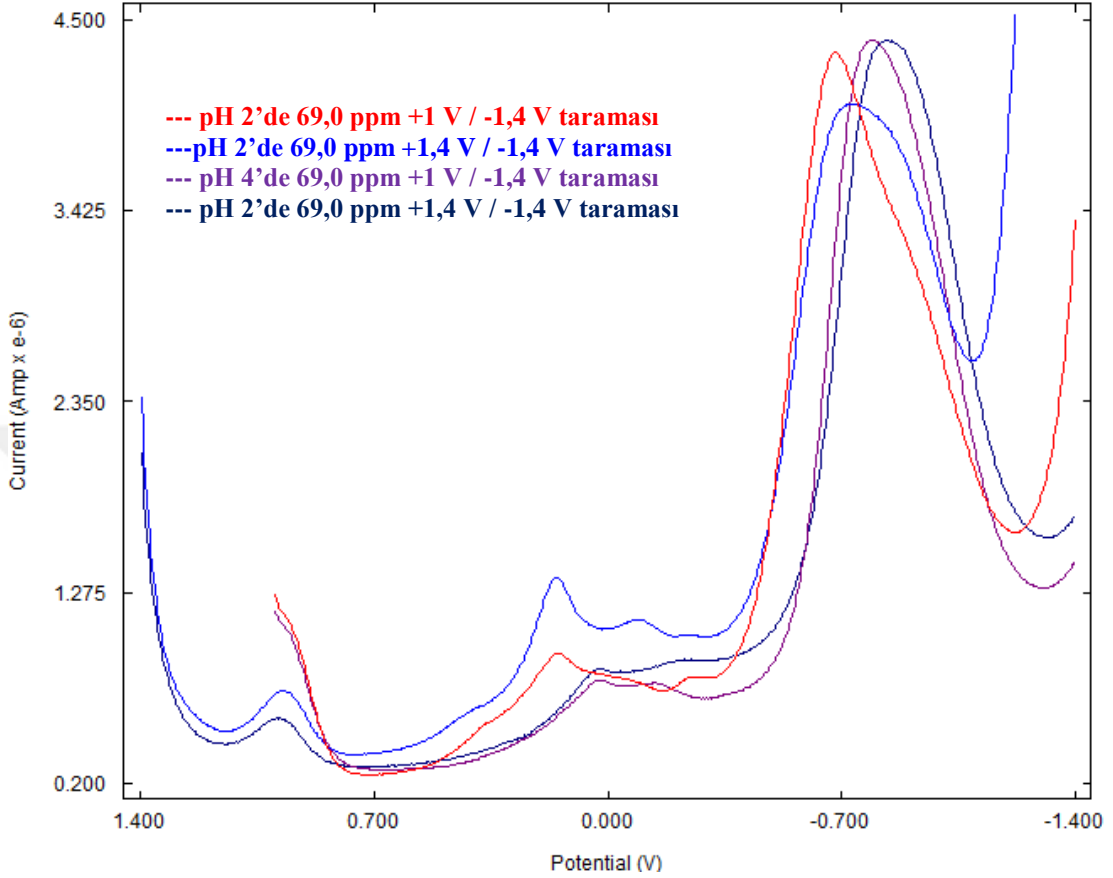
Şekil 4.1.2.2.’ de pH 2 – 4 – 6 – 8 – 10 aralığında -1V / +1,4V aralığında anodik, +1,4V / -1,4V aralığında katodik yönde 69,0 ppm derişim değerinde kare dalga eğrileri görölmektedir. Bu eğrilerde +1,03, +0,29 ve -0,46 V değerlerinde görölen anodik piklerin bazik ortama gidildiğinde kaybolduğu görölmektedir. Benzer şekilde katodik yönde görölen +0,96 V ve +0,16 V potansiyelindeki piklerin de pH 2 değerinden sonra kaybolduğu görölmektedir.

Şekil 4.1.2.2. LR boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler



Şekil 4.1.2.3.'de LR boyar maddesinin katodik yön taramalarının +1,4V ve +1V potansiyel değerinden başlandığında piklerde görülen değişimler incelenmiştir. +1,4V başlangıç potansiyel değerinde pH 2 ve pH 4 eğrilerinde +0,96 V değerinde görülen pik +1 V potansiyel değerinden taramaya başlandığında oluşmamıştır.

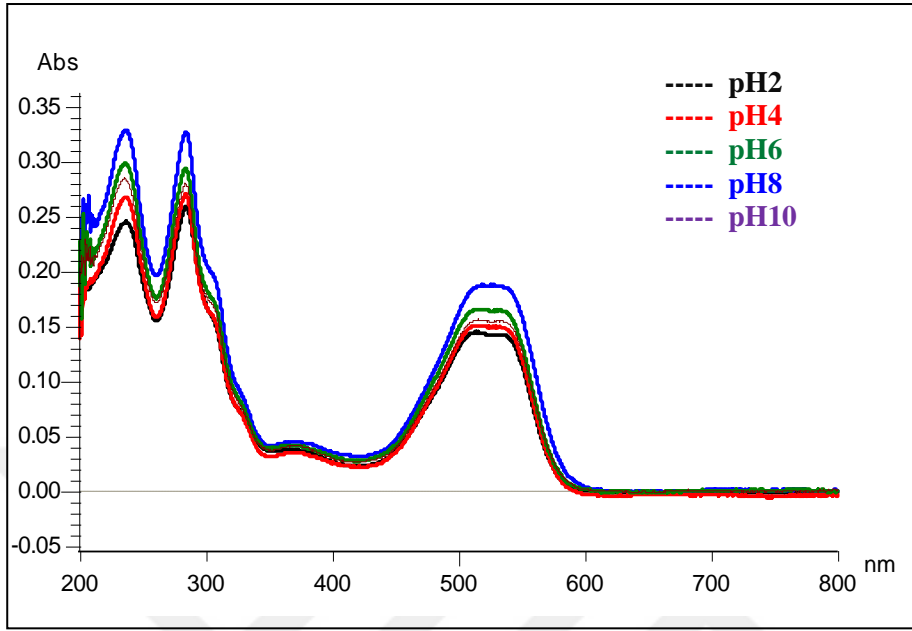
**Şekil 4.1.2.3.** Levafix Red CA boyar maddesi için başlangıç potansiyeli +1,4 V ve +1 V iken SWV eğrilerinde meydana gelen değişimler



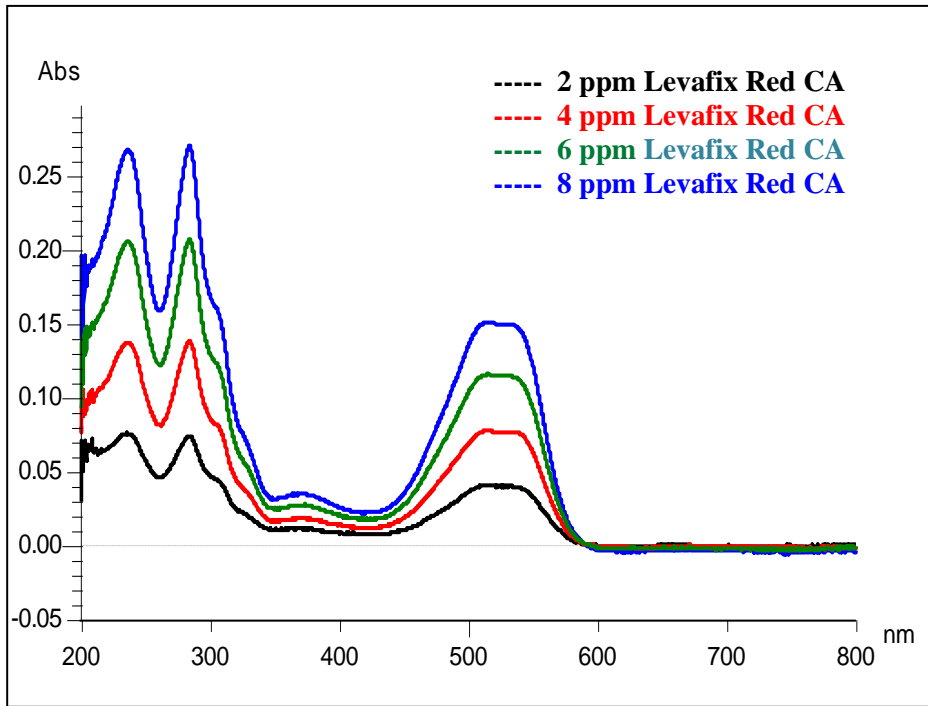
#### 4.1.3. Levafix Red CA Boyar Maddesi için UV-VIS çalışmaları

LR boyar maddesi için 750 – 190 nm dalga boyu 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH aralığında UV – VIS eğrileri alınmıştır. Her ölçüm için, çalışma hücreesine 2,75 mL çalışılacak pH değerinde tampon çözelti alınıp, üzerine 2 µL 500 ppm LR stok çözeltisinden dört ekleme yapıp sırası ile 2 – 4 – 6 – 8 ppm derişiminde ölçümler alınmıştır. Şekil 4.1.3.1.'de LR boyar maddesine ait UV eğrisinde 524,40 nm değerinde maksimum absorbans dalga boyu olduğu görülmektedir. pH değişimi ile absorbansın karakteristik olarak değişmediği görülmektedir. Şekil 4.1.3.2.'de ise derişim artışına karşı orantılı şekilde absorbansın da arttığı görülmektedir.

**Şekil 4.1.3.1.** LR boyar maddesinin BR tamponu içerisinde pH 2 – 4 – 6 – 8 – 10 değerlerinde UV- VIS eğrileri



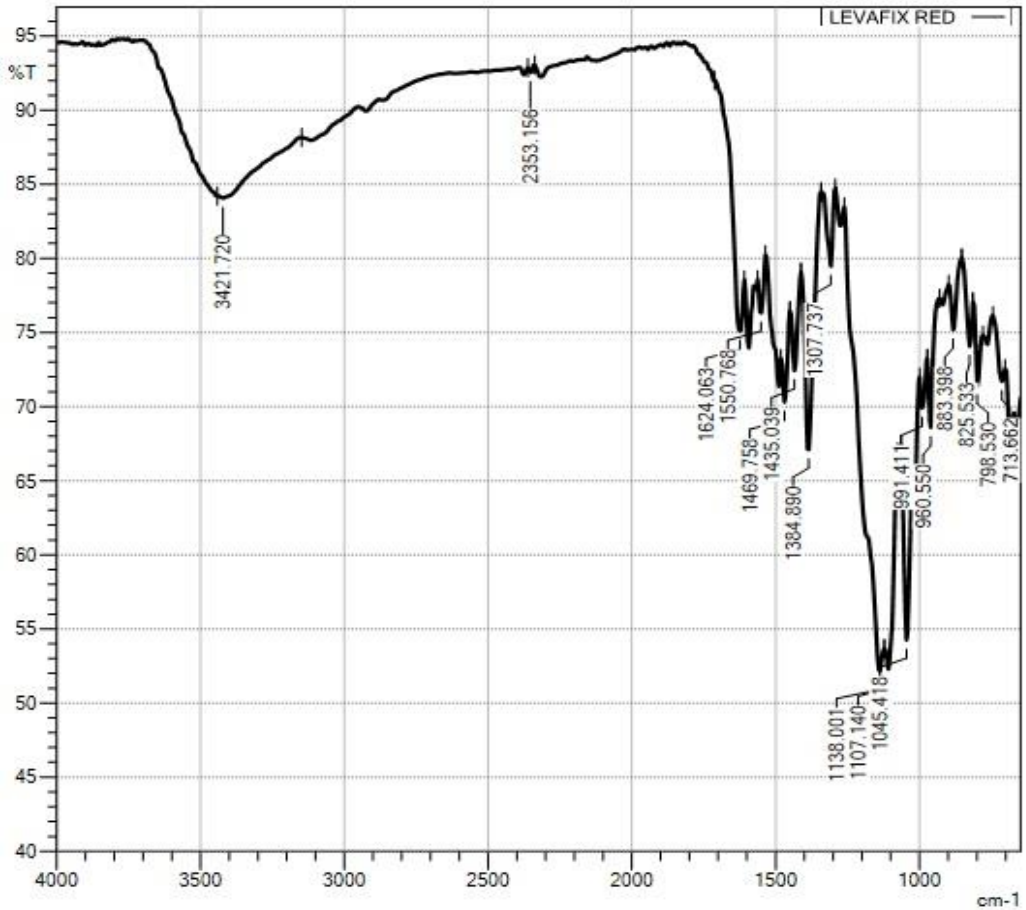
**Şekil 4.1.3.2.** LR boyar maddesinin pH 4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı alınan UV-VIS eğrileri



#### 4.1.4. Levafix Red CA Boyar Maddesi için FT - IR çalışmaları

LR boyar maddesi için 1000 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ATR metodu ile ölçümler alınmıştır. Şekil 4.1.4.1'de LR boyar maddesine ait IR eğrisi görülmektedir. Fonksiyonel grup bölgesinde 3421,720  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik -OH bağı olarak yorumlanabilir. Parmak izi bölgesinde ise tek tek anlamlandırılmayacak kadar karakteristik pik görülmektedir. Levafix serisi boyar maddelerin açık formülüne ulaşamadığı için bu yorumlar IR de oluşan fonksiyonel grupların gerilme dalga sayısı değerlerine dayanarak yapılmıştır.

Şekil 4.1.4.1. LR boyar maddesine ait FTIR eğrisi



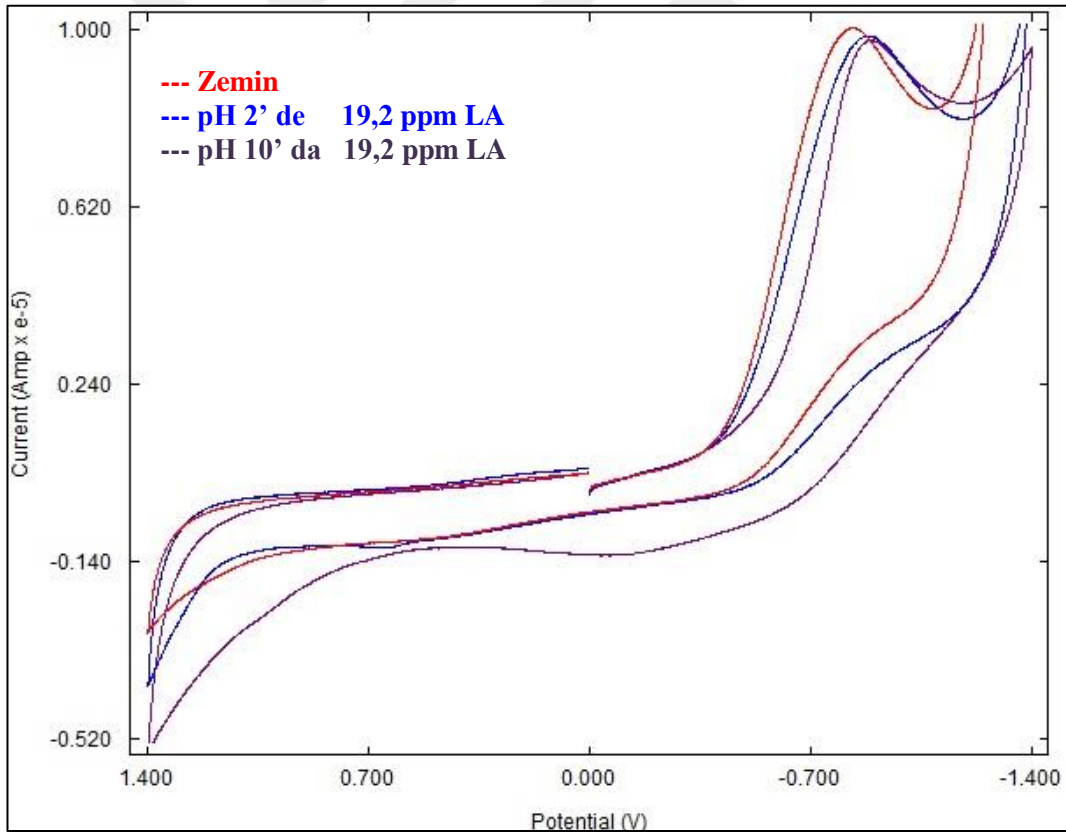


## 4.2. Levafix Amber CA-N Boyar Madde Çalışmaları

### 4.2.1. Levafix Amber CA-N Boyar Maddesi için CV çalışmaları

LA boyar maddesi için  $\pm 1,4$  V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip BR tamponu içerisinde çevrimsel voltamogramlar alınmıştır. Çalışma hücresine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400  $\mu$ L 500 ppm LR stok çözeltisi eklenerek hazırlanan 19,2 ppm lik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2.1.1.'de pH 2 ve 10 değerlerinde CV eğrileri görülmektedir. Eğrilerde zeminden farklı, karakteristik olarak değerlendirilebilecek pik görülmemiştir. Ayrıntılı araştırmanın yapılması için SWV ile çalışma yürütülmüştür.

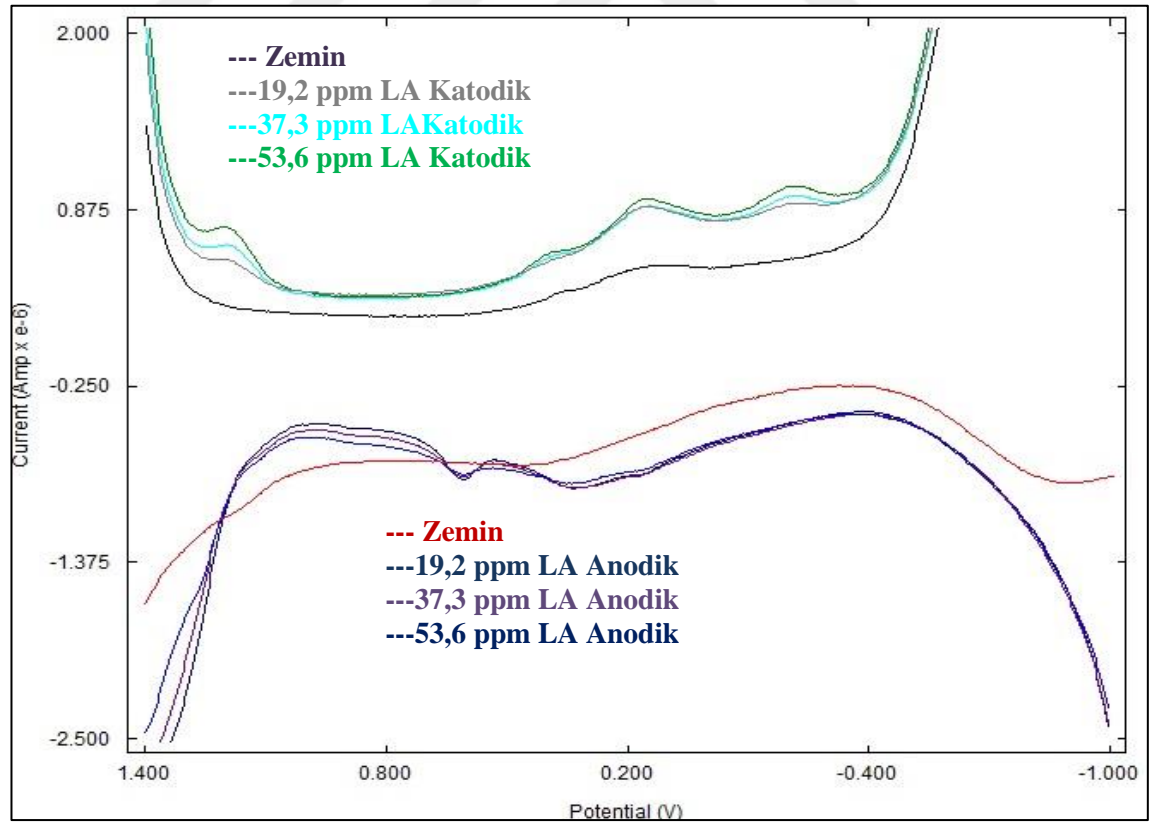
Şekil 4.2.1.1. Levafix Amber CA-N boyar maddesi için CV eğrileri



#### 4.2.2. Levafix Amber CA-N Boyar Maddesi için SWV çalışmaları

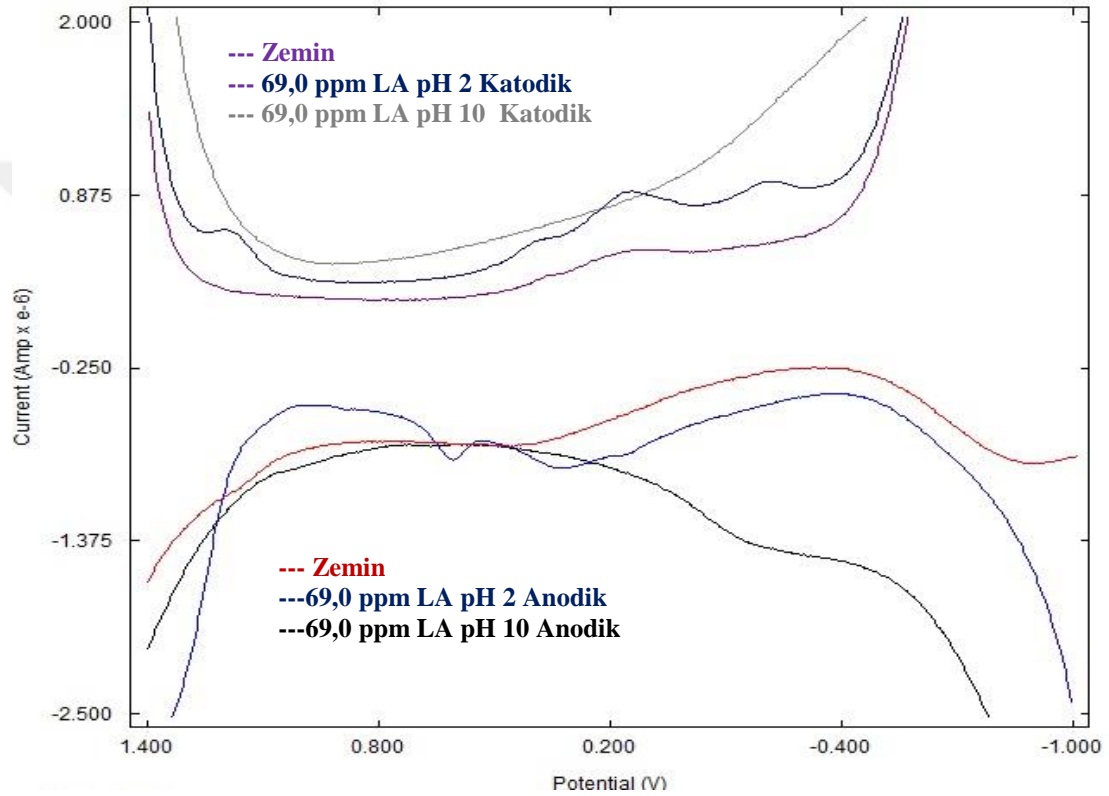
LA boyar maddesi için anodik yönde -1 / +1,4 V, katodik yönde +1,4V / -1 V ve +1V / -1V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücreesine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm LA stok çözeltisinden dört ekleme yapılarak hazırlanan 19,2 – 37,0 – 53,6 – 69,0 ppm lik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2.2.1.'de LA boyar maddesine ait SWV eğrileri görülmektedir. LA boyar maddesi için anodik yöndeki taramada +0,6 V değerinde karakteristik pik görülmektedir. Ancak bu karakteristik pik derişim artışı ile artmamıştır. Katodik yönde ise +1,18 V, +0,15 V, +0,47 V ve -0,21 V potansiyellerinde karakteristik pikler görülmektedir. Bu piklerden +1,18V ve -0,21 V potansiyelindeki pik derişim ile artış gösteren karakteristik bir piktir.

Şekil 4.2.2.1. Levafix Amber CA-N boyar maddesi için pH 2'de SWV eğrileri



Şekil 4.2.2.2.'de LA boyar maddesine ait pH 2 – 10 değerlerinde SWV eğrisi görülmektedir. LA boyar maddesi ile yapılan çalışmalarda bazik pH değerlerine gidildikçe piklerin oluşmadığı görülmüştür. Benzer durum LR boyar maddesinde de görülmüştür.

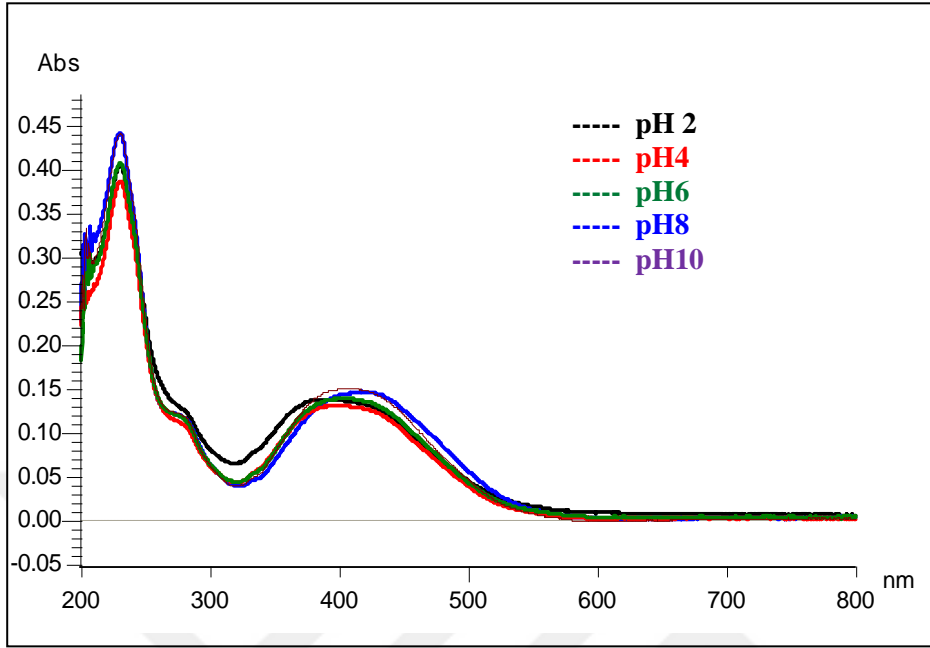
**Şekil 4.2.2.2.** LA boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler



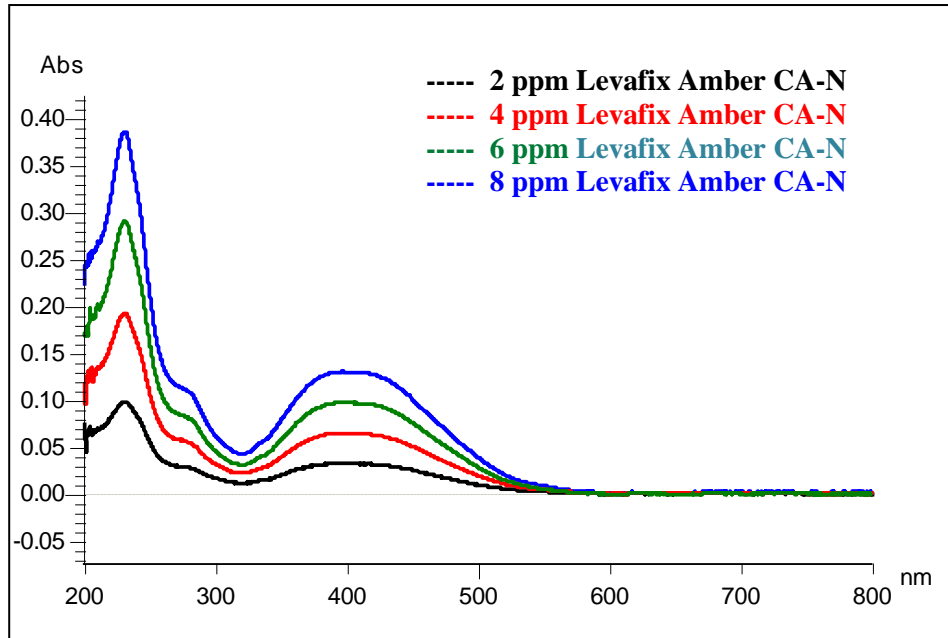
#### 4.2.3. Levafix Amber CA-N Boyar Maddesi için UV-VIS çalışmaları

LA boyar maddesi için 750 – 190 nm dalga boyu 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH aralığında UV – VIS eğrileri alınmıştır. Her ölçüm için, çalışma hücreesine 2,75 mL çalışılacak pH değerinde tampon çözelti alınıp, üzerine 2 µL 500 ppm LA stok çözeltisinden dört ekleme yapıp sırası ile 2 – 4 – 6 – 8 ppm derişiminde ölçümler alınmıştır. Şekil 4.2.3.1.'de LA boyar maddesine ait UV eğrisinde 407,4 nm değerinde maksimum absorbans dalga boyu olduğu görülmektedir. pH değişimi ile absorbansın karakteristik olarak değişmediği görülmektedir. Şekil 4.2.3.2.'de ise derişim artışına karşı orantılı şekilde absorbansın da arttığı görülmektedir.

Şekil 4.2.3.1. LA boyar maddesinin farklı pH'lerde UV-VIS eğrileri



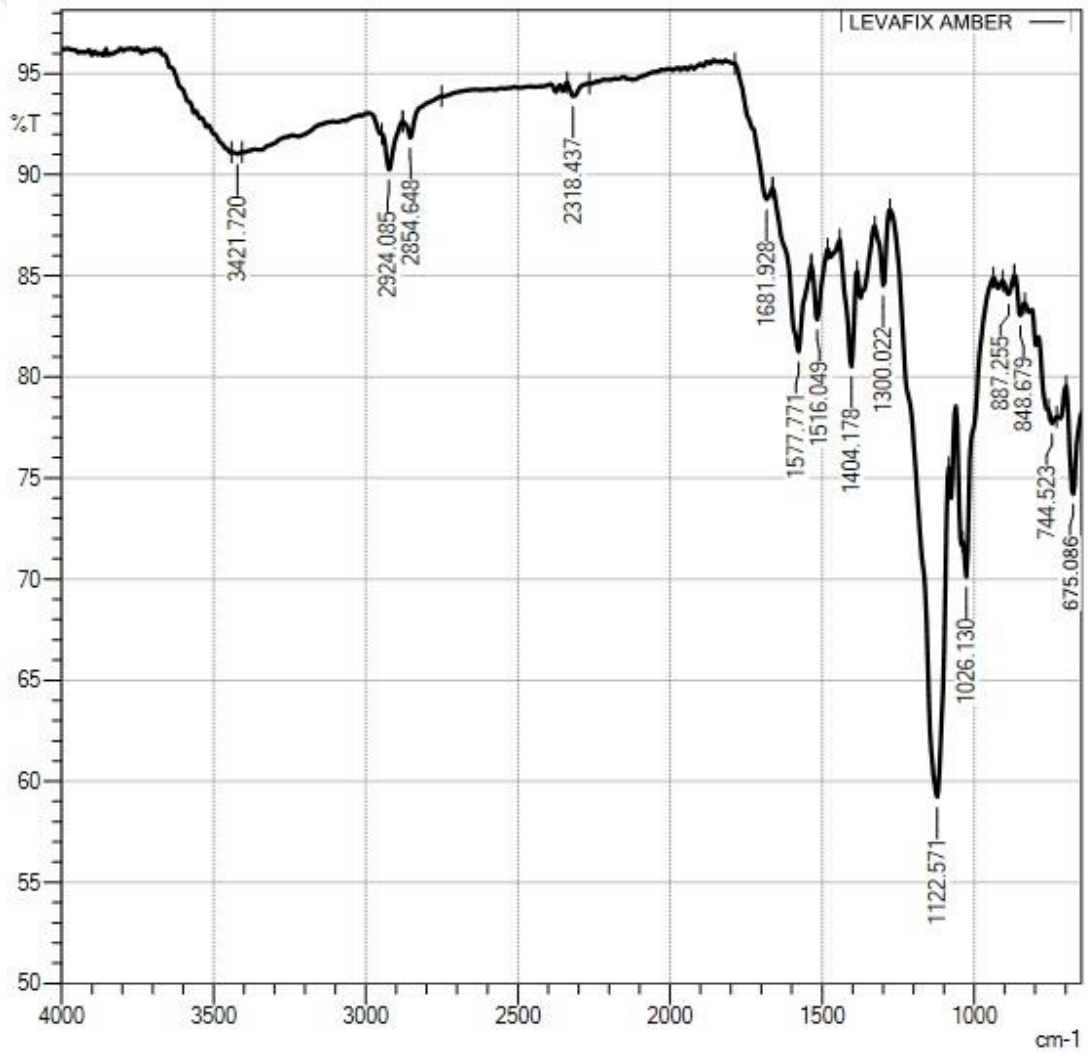
Şekil 4.2.3.2. LA boyar maddesinin pH 4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı alınan UV-VIS eğrileri



#### 4.2.4. Levafix Amber CA – N Boyar Maddesi için FT - IR çalışmaları

LA boyar maddesi için 1000 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ATR metodu ile ölçümler alınmıştır. Şekil 4.2.4.1’de LA boyar maddesine ait IR eğrisi görülmektedir. Fonksiyonel grup bölgesinde 3421,720  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik –OH bağı, 2924,085 ve 2854,648  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen pikler –CH<sub>2</sub> grubuna ait pikler olarak yorumlanabilir. Levafix serisi boyar maddelerin açık formülüne ulaşamadığı için bu yorumlar IR de ait oluşan fonksiyonel grupların gerilme dalga sayısı değerlerine dayanarak yapılmıştır.

Şekil 4.2.4.1. LA boyar maddesine ait FTIR eğrisi

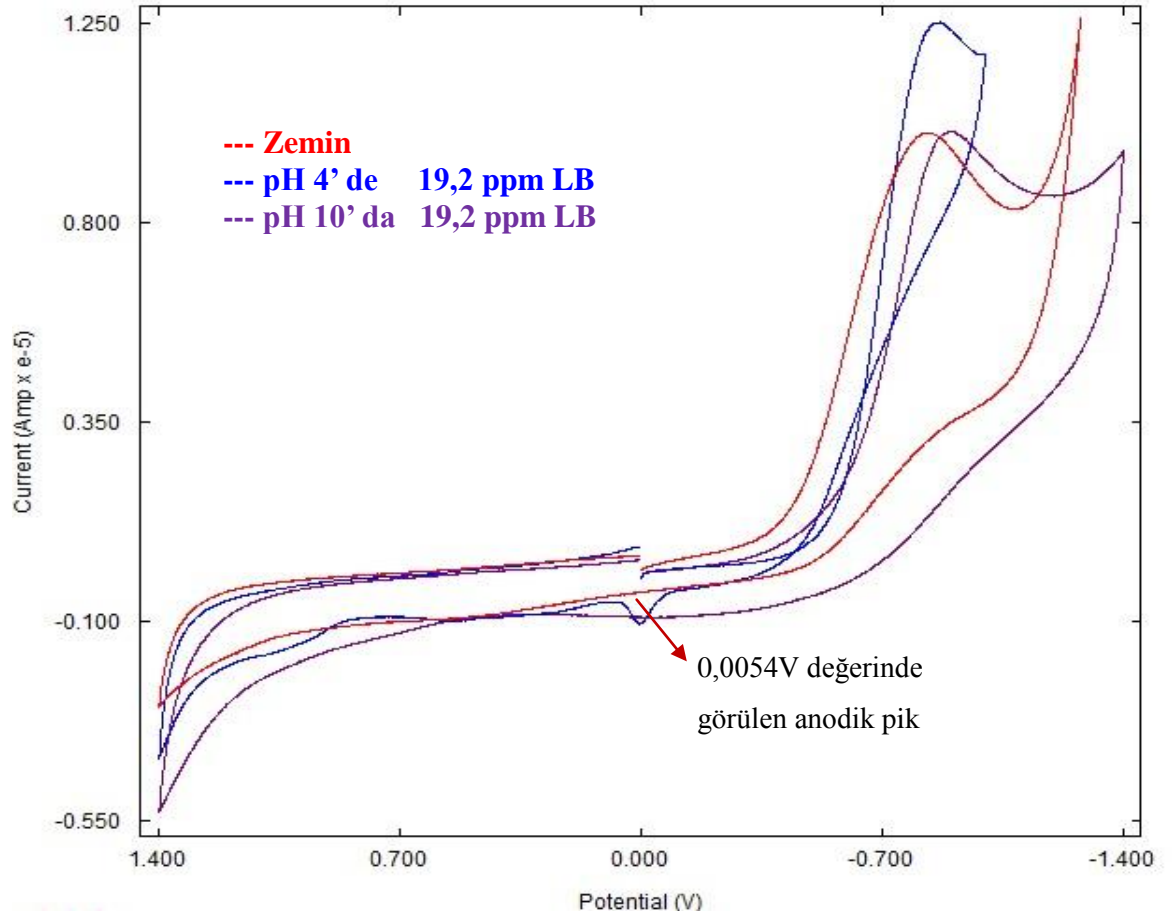


### 4.3. Levafix Blue CA Boyar Madde Çalışmaları

#### 4.3.1. Levafix Blue CA Boyar Maddesi için CV çalışmaları

LB boyar maddesi için  $\pm 1,4$  V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde çevrimsel voltamogramlar alınmıştır. Çalışma hücreğine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400  $\mu$ L 500 ppm LB stok çözeltisi eklenerek hazırlanan 19,2 ppm lik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3.1.1.'de +0,0054V potansiyel değerinde pH 4 ortamında LB boyar maddesine ait karakteristik bir anodik pik görülmektedir. Bu karakteristik pikin pH 10 değerinde kaybolduğu görülmektedir. CV eğrisinde görülen piklerin anlamlandırılması ve ayrıntılı çalışmaları SWV ile yürütülmüştür.

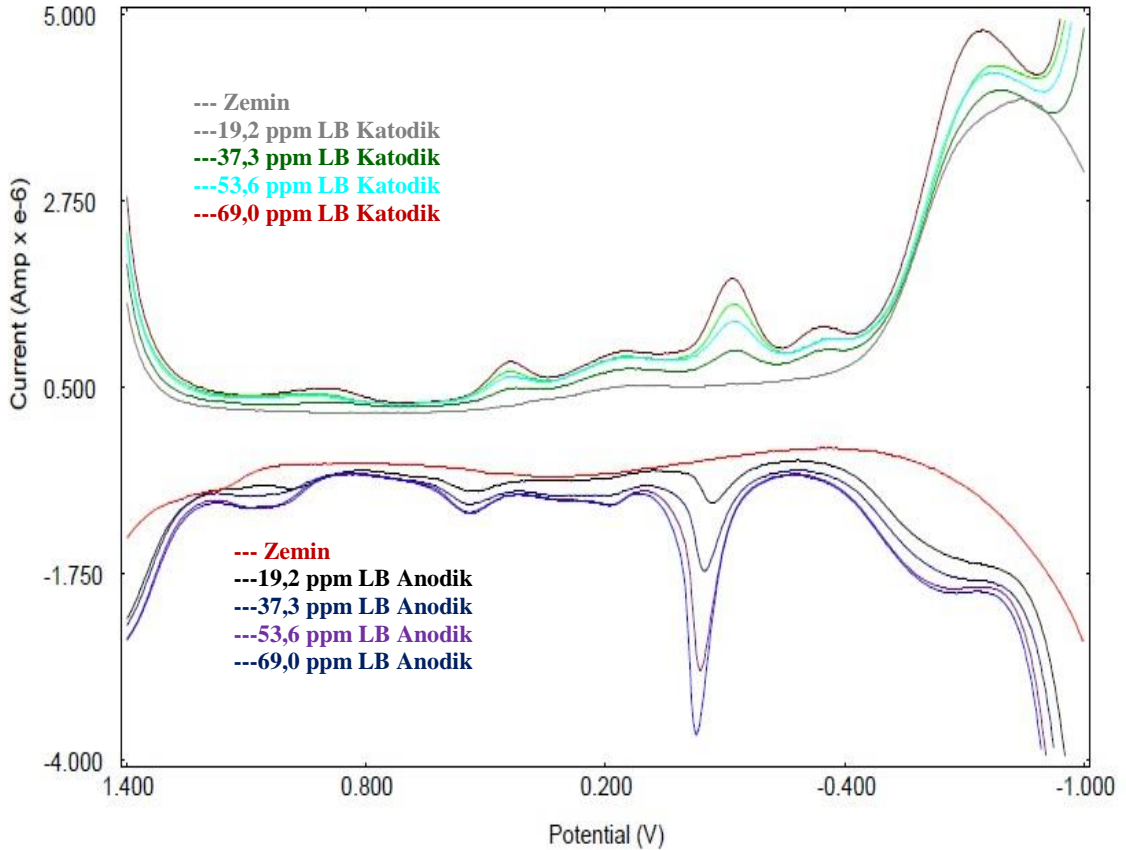
Şekil 4.3.1.1. Levafix Blue CA boyar maddesi için CV eğrileri



### 4.3.2. Levafix Blue CA Boyar Maddesi için SWV çalışmaları

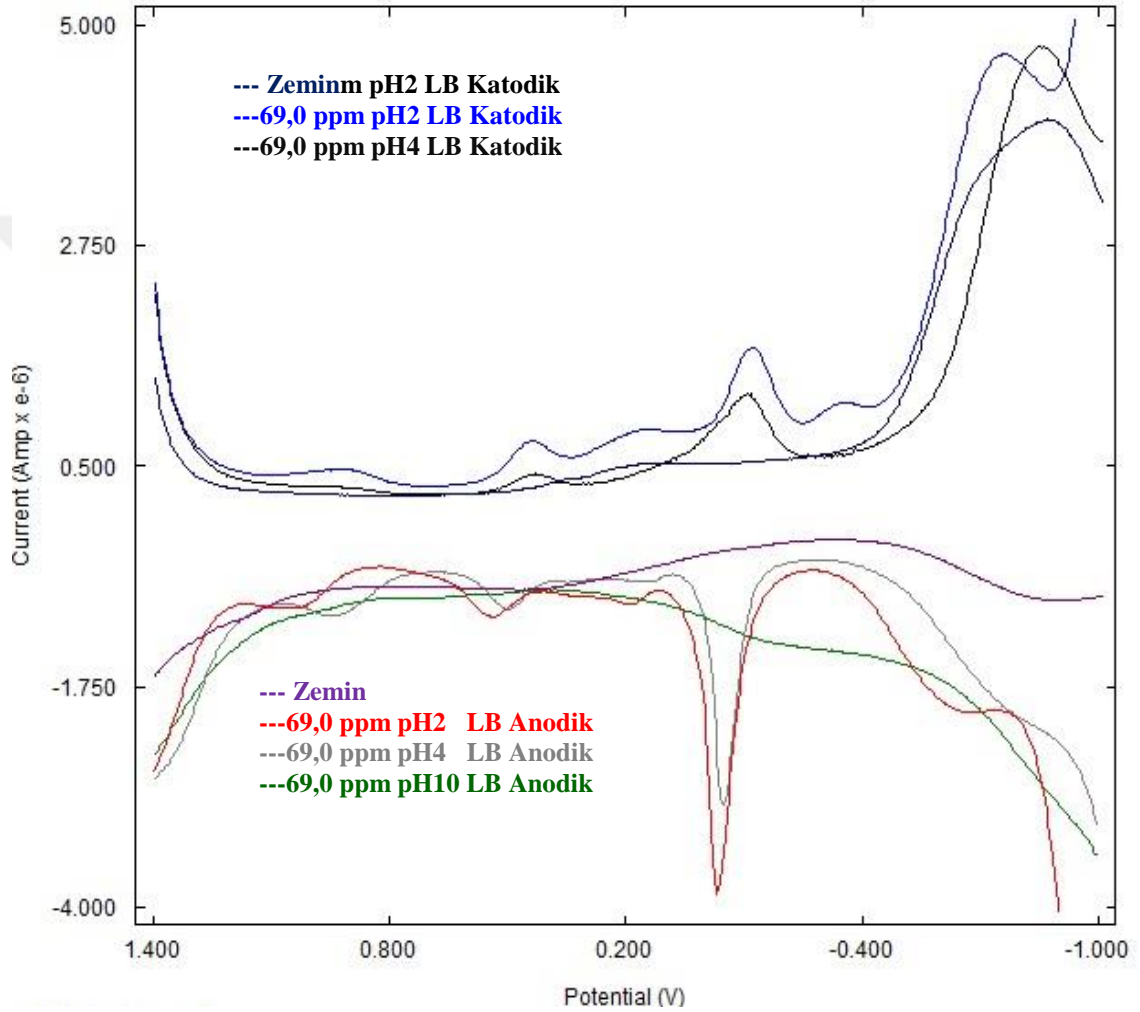
LB boyar maddesi için anodik yönde -1 / +1,4 V, katodik yönde +1,4 / -1 V ve +1 / -1V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücrelerine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm LB stok çözeltisinden dört ekleme yapılarak hazırlanan 19,2 – 37,0 – 53,6 – 69,0 ppm lik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3.2.1.'de -0,03 V, -0,54 V ve +1,06 V değerlerinde anodik yönde pikler görülmektedir. Bu pikler incelendiğinde -0,03 V değerinde görülen pik derişimle artış gösteren karakteristik olarak değerlendirilebilecek pik yapısındadır. Katodik yönde ise; +0,45 V ve -0,11 V değerlerinde pikler görülmektedir. Bu pikler derişimle artan karakteristik piklerdir. Ancak +0,45 V değerinde görülen pik yayılmış yapıda bir piktir, -0,11 V değerinde görülen pik ise daha net bir piktir ve katodik yönde karakteristik pik olarak değerlendirilebilir.

Şekil 4.3.2.1. LB boyar maddesi için pH 2’de SWV eğrileri



Şekil 4.3.2.2.'de ise LB boyar maddesi için pH 2 – 4 – 10 değerlerinde SWV eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerde diğer reaktif boyar maddelerde olduğu gibi bazik ortama gidildikçe piklerin kaybolduğu görülmektedir.

**Şekil 4.3.2.2.** LB boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler



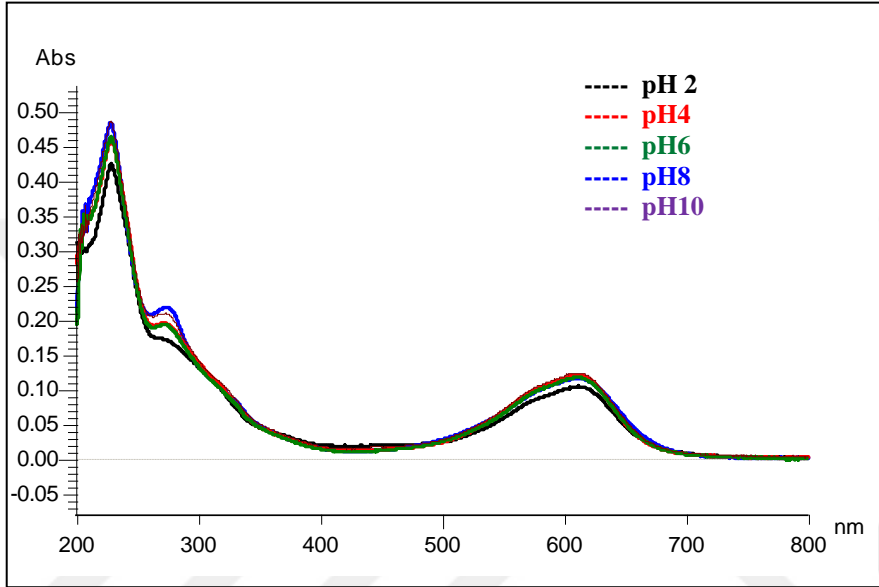
### 4.3.3. Levafix Blue CA Boyar Maddesi için UV-VIS çalışmaları

LB boyar maddesi için 750 -190 nm dalga boyu 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH aralığında UV – VIS eğrileri alınmıştır. Her ölçüm için, çalışma hücreesine 2,75 mL çalışılacak pH değerinde tampon çözelti alınıp, üzerine 2 µL 500 ppm LB stok çözeltisinden dört ekleme yapıp sırası ile 2 – 4 – 6 – 8 ppm derişiminde ölçümler alınmıştır.

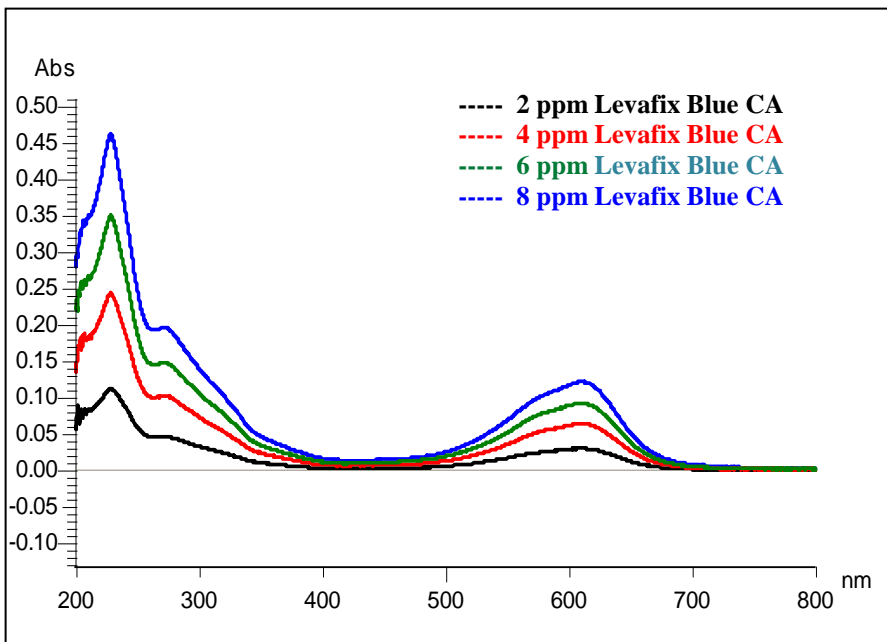


Şekil 4.3.3.1.'de LA boyar maddesine ait UV eğrisinde 612 nm değerinde maksimum absorbans dalga boyu olduğu görülmektedir. pH değişimi ile absorbansın karakteristik olarak değişmediği görülmektedir. Şekil 4.3.3.2.'de ise derişim artışına karşı orantılı şekilde absorbansın da arttığı görülmektedir.

**Şekil 4.3.3.1.** LB boyar maddesinin farklı pH'lerde UV-VIS eğrileri



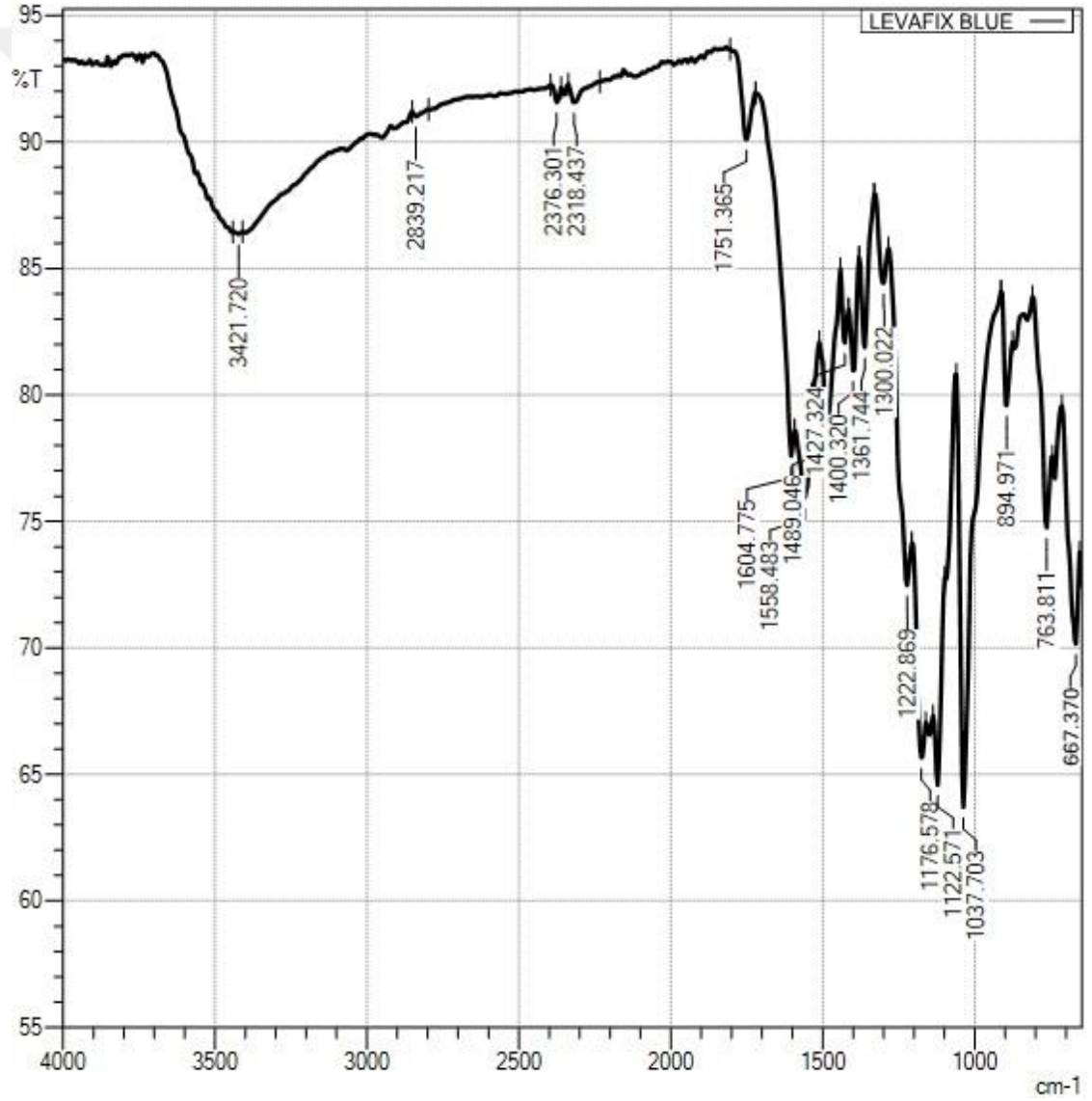
**Şekil 4.3.3.2.** LB boyar maddesinin pH4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı alınan UV – VIS eğrileri



#### 4.3.4. Levafix Blue CA Boyar Maddesi için FT - IR çalışmaları

LB boyar maddesi için 1000 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ATR metodu ile ölçümler alınmıştır. Şekil 4.3.4.1.'de LB boyar maddesine ait IR eğrisi görülmektedir. Fonksiyonel grup bölgesinde 3421,720  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pik -OH bağı olarak yorumlanabilir. Levafix serisi boyar maddelerin açık formülüne ulaşamadığı için bu yorumlar IR de oluşan fonksiyonel grupların gerilme dalga sayısı değerlerine dayanarak yapılmıştır.

Şekil 4.3.4.1. LB boyar maddesine ait FTIR eğrisi



#### **4.4. Maxilon Red GRL Boyar Madde Çalışmaları**

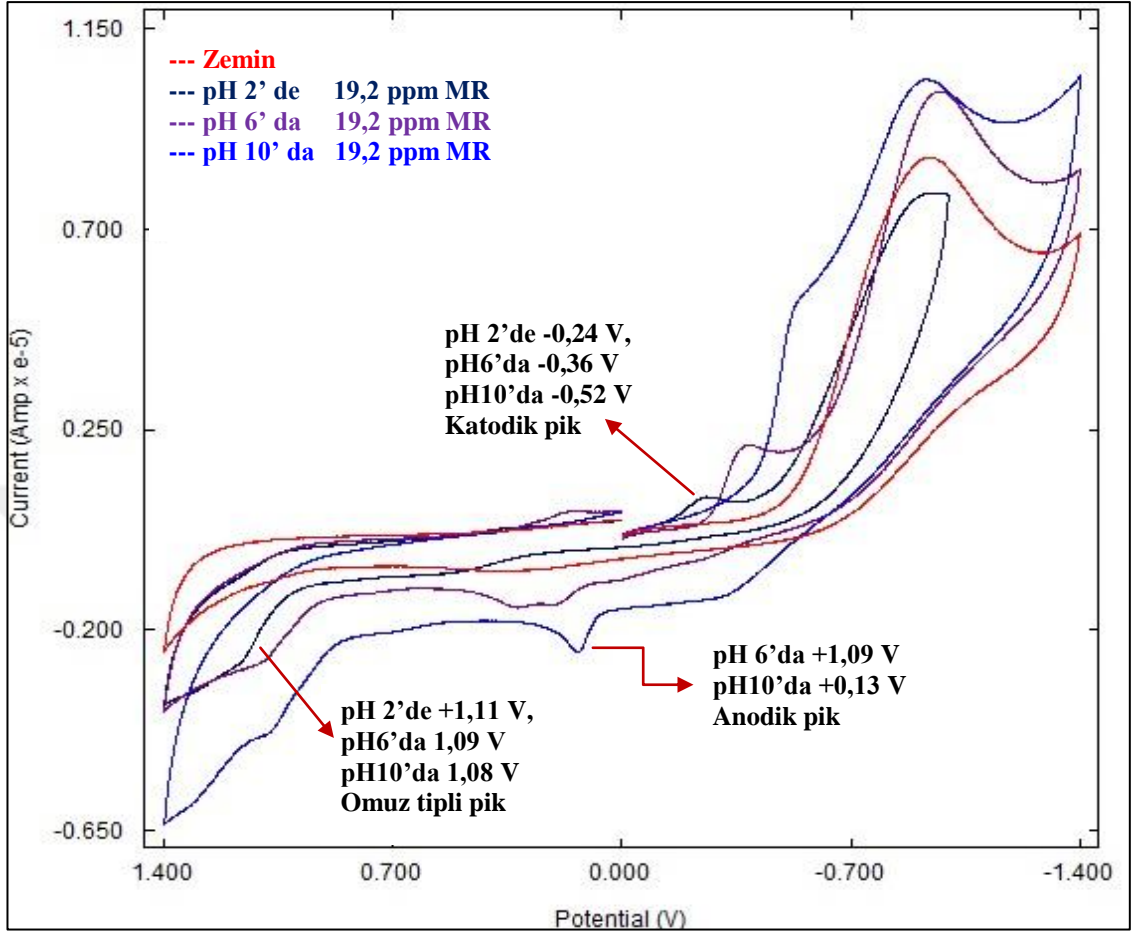
##### **4.4.1. Maxilon Red GRL Boyar Maddesi için CV çalışmaları**

MR boyar maddesi için  $\pm 1,4$  V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde çevrimsel voltamogramlar alınmıştır. Çalışma hücresine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400  $\mu$ L 500 ppm LR stok çözeltisi eklenerek hazırlanan 19,2 ppm lik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.4.1.1.'de pH 2'de +1,11 V potansiyelinde omuz görüntüsünde bir anodik pik; -0,24 V potansiyelinde katodik bir pik görülmektedir. pH 6'da ise anodik yönde +1,09 V değerinde omuz görüntülü pik belirginleşmeye başladığı görülmektedir.

Bunun dışında +0,25 V potansiyelinde omuzlu bir anodik pik, -0,36 V potansiyelinde ise katodik bir pik görülmektedir. pH 10'da ise pikler net hale dönüp pik büyüklüklerinin arttığı görülmektedir. +0,13 V değerinde net bir anodik pik, +1,08 V değerinde omuz görüntülü pik, katodik yönde ise daha önce belirgin olan pikin -0,52 V değerinde omuzlu bir pik haline geldiği görülmektedir. Bu piklerin ayrıntılı incelenmesi, pH değişimine karşı potansiyel değerlerinde oluşan kaymaların tespit edilmesi için SWV ile çalışmaya devam edilmiştir.

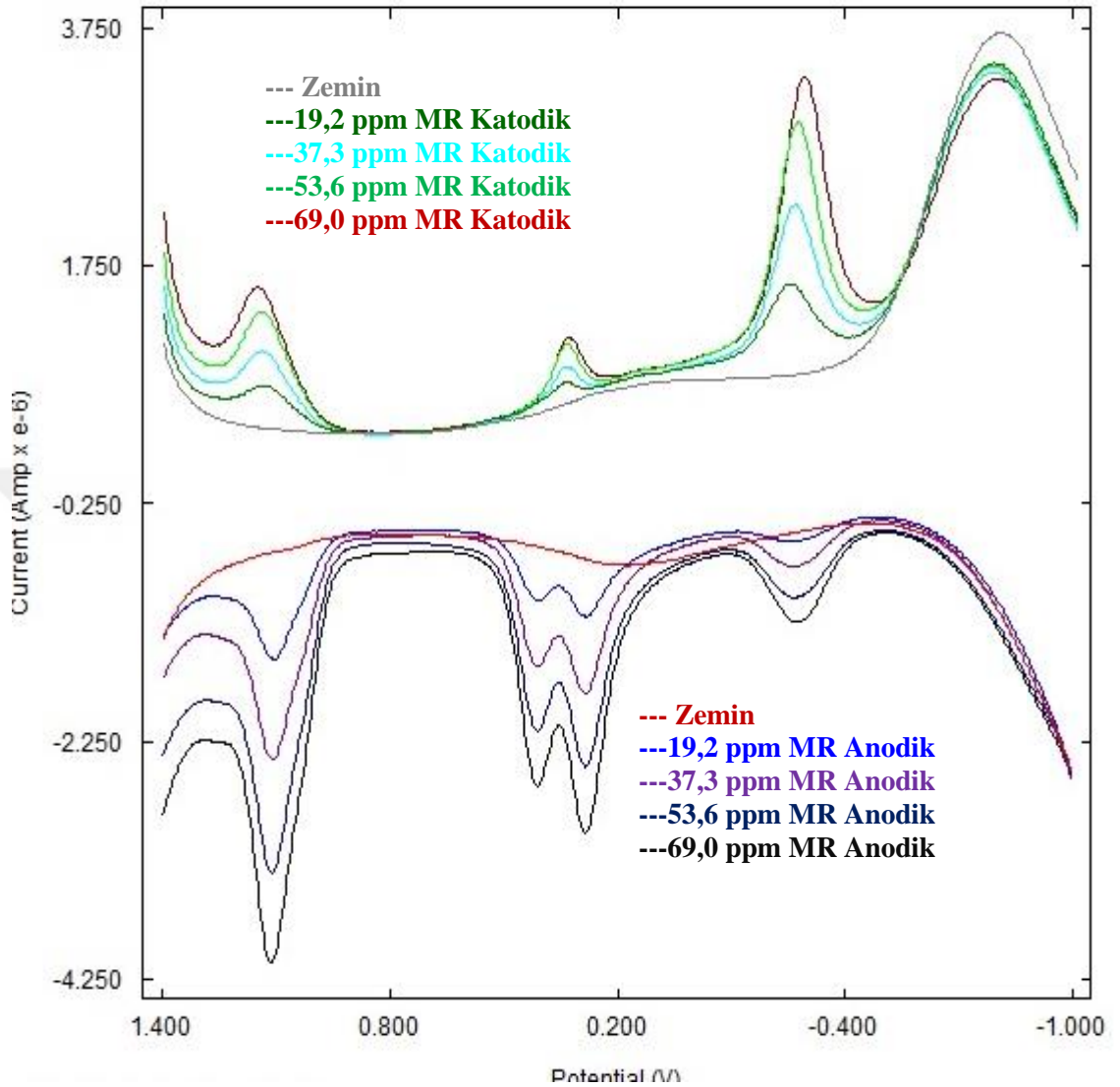
Şekil 4.4.1.1. MR boyar maddesi için CV eğrileri



#### 4.4.2. Maxilon Red GRL Boyar Maddesi için SWV çalışmaları

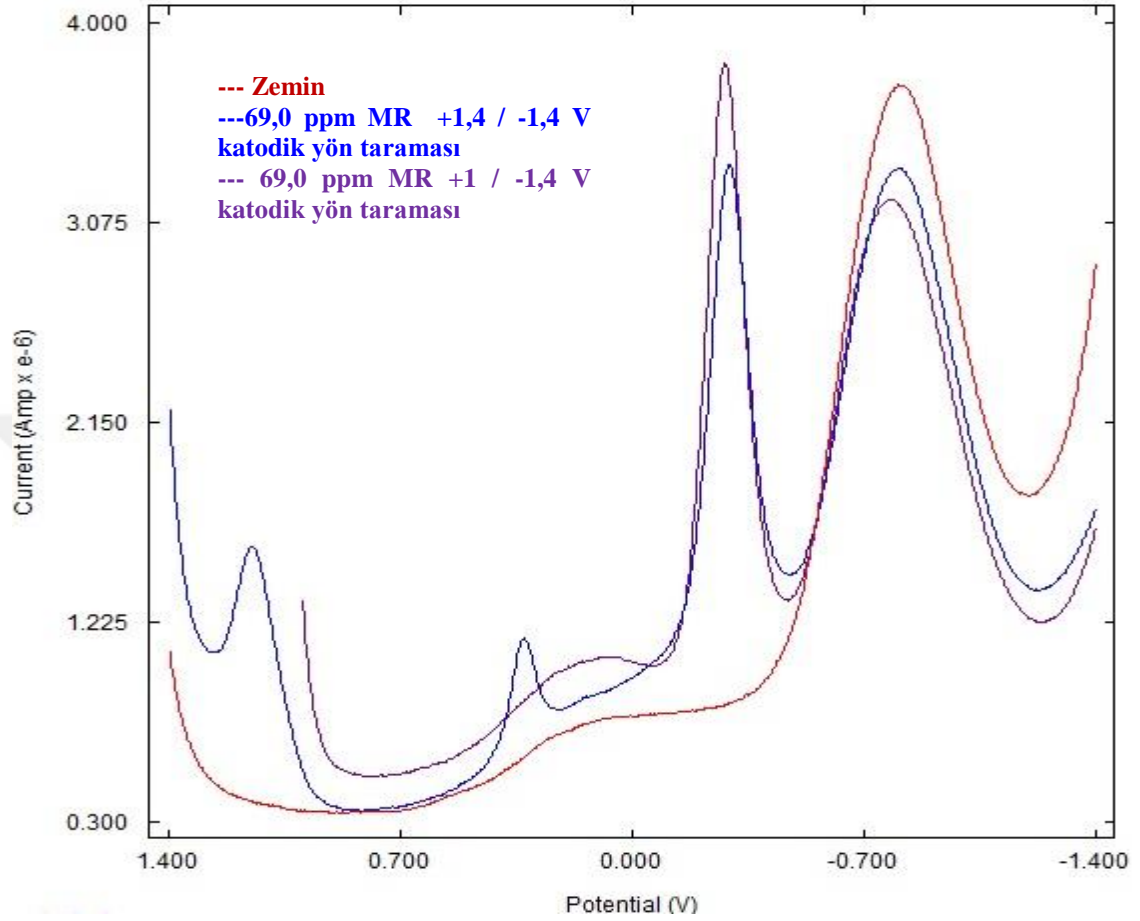
MR boyar maddesi için anodik yönde -1 / +1,4 V, katodik yönde +1,4 / -1 V ve +1 / -1V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücrelerine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm MR stok çözeltisinden dört ekleme yapılarak hazırlanan 19,2 – 37,0 – 53,6 – 69,0 ppm lik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4.2.1.'de -0,27 V, 0,28 V ve 0,40 V değerinde yanyana omuzlu pik, +1,11 V değerinde derişim ile artan karakteristik pikler görülmektedir. Benzer şekilde katodik taramasında +1,14 V, +0,32 V, -0,29 V değerinde karakteristik katodik pikler oluşmuştur. Bu piklerin tersinir pikler olduğu söylenebilir.

Şekil 4.4.2.1. MR boyar maddesi için pH 4’de SWV eğrileri



Şekil 4.4.2.1.’de gözlenen karakteristik piklerin katodik yönde potansiyel değeri +1V değerinden başlatıldığında gerçekleşen değişimler Şekil 4.4.2.2.’de incelenmiştir. Potansiyel taraması +1 V değerinden başladığında katodik yönde 1,14 V potansiyelinde görülen pikin oluşmadığı görülmektedir. +0,32 V değerinde görülen net pikin +0,12 V değerinde ve yayvan bir pik olarak oluştuğu görülmektedir. -0,28 V değerinde görülen karakteristik pikin ise küçüldüğü görülmektedir. Dolayısıyla oluşan karakteristik piklere pH değerinin etkisi olduğu kadar potansiyel tarama aralığının da etkisi olduğu görülmektedir.

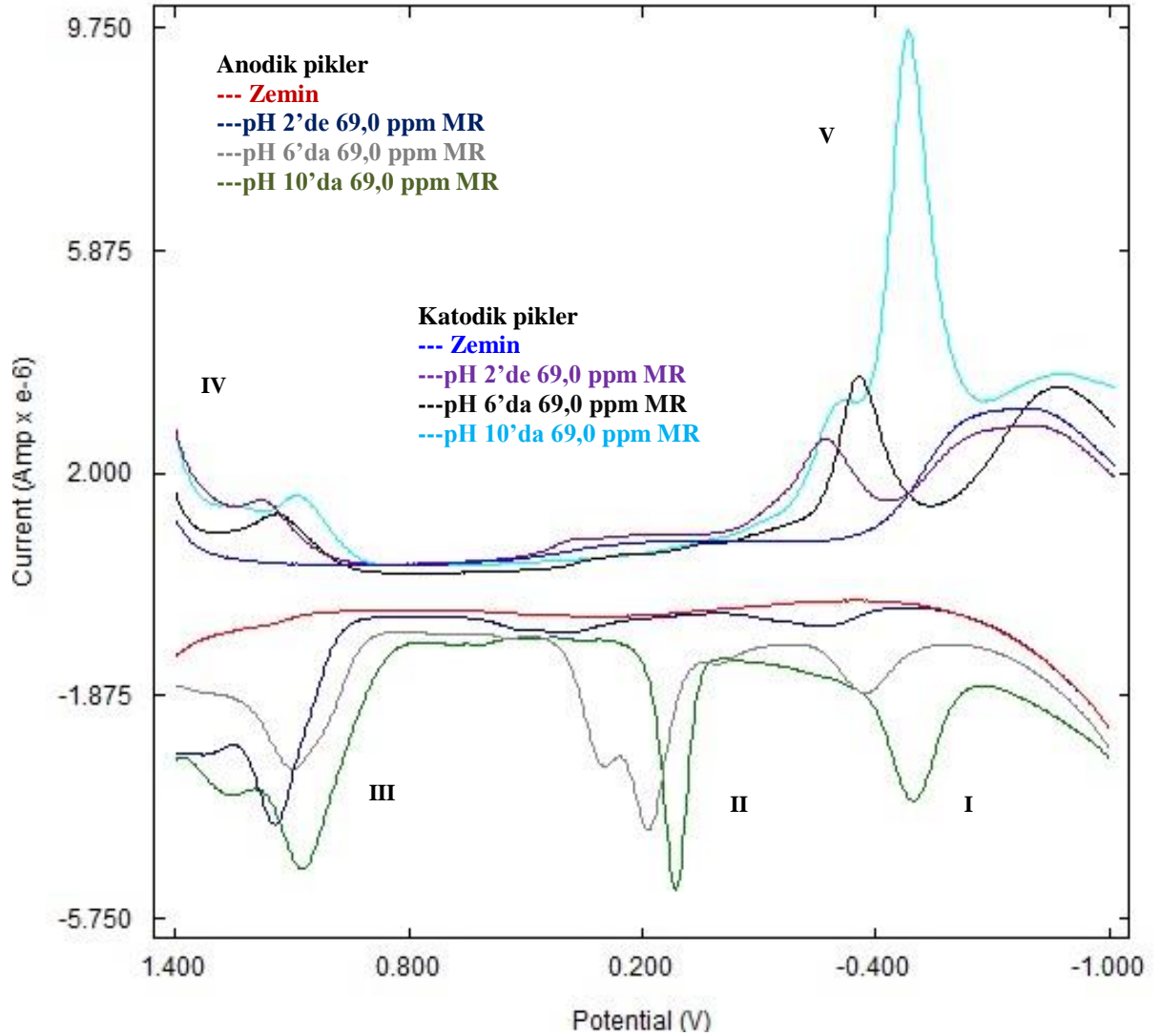
**Şekil 4.4.2.2.** MR boyar maddesi için başlangıç potansiyeli +1,4 V ve +1 V iken SWV eğrilerinde meydana gelen karakteristik değişimler



MR boyar maddesi oldukça elektroaktif bir boyar maddedir. pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde değişimler meydana gelmiştir. Özellikle bazik ortamda pH 8 ve 10 değerinde net pik şeklinde karakteristik pikler oluşturmuştur. Şekil 4.4.2.3.'de pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. pH 2 den pH 10'a doğru gidildiğinde anodik tarama yönünde yaklaşık 48 mV piklerde kayma görülmüştür. Çizelge 4.4.2.1.'de pH ye bağlı piklerde görülen kayma belirtilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi pH ye bağlı olarak pik karakteristiklerinde kayda değer değişimler olmuştur. I nolu pik 236 mV kaymıştır ve pH 2' de yayvan bir pik iken pH 10'da karakteristik bir pik haline gelmiştir.

II nolu pik 334 mV kaymıştır ve pH değişimine karşı en belirgin değişim gösteren piktir. Bu pik pH'2 de net pik iken pH 4 ve 6'da omuzlu pik; pH 8 ve 10'da tekrar net pik haline gelmiştir ve anodik yönde pik akımı en büyük olan karakteristik olarak değerlendirilebilecek piktir. III nolu pik toplamda 62 mV kaymıştır. pH 8 ve 10 değerlerinde omuzlu pik haline gelmiştir. IV nolu pik toplamda 83 mV kayma göstermiştir. V nolu pik ise 210 mV kaymıştır ve pH 8 ve 10 değerlerinde omuzlu pik oluşturmuştur. Tüm bu veriler MR boyar maddesinin elektrokimyasal karakteristik özelliklerini ortaya koymaktadır.

**Şekil 4.4.2.3.** MR boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler



**Çizelge 4.4.2.1.** MR boyar maddesi için SWV ile pH değişimine karşı pik potansiyellerindeki kayma değerleri

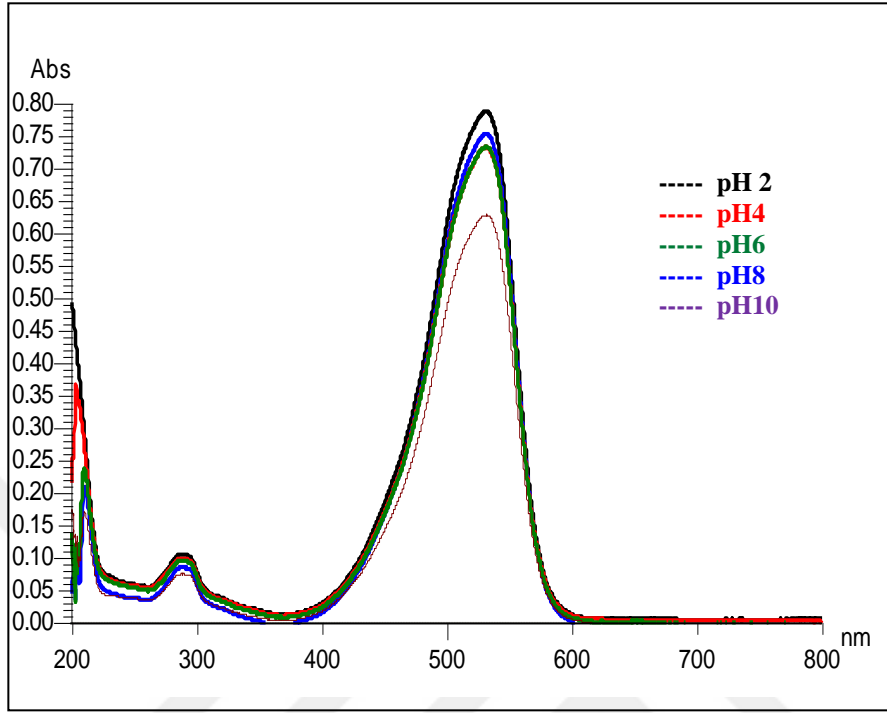
<b>pH değeri</b>	<b>I nolu pik potansiyeli</b>	<b>II nolu pik potansiyeli</b>	<b>III nolu pik potansiyeli</b>	<b>IV nolu pik potansiyeli</b>	<b>V nolu pik potansiyeli</b>
<b>pH2</b>	-0,25 V	+0,44 V	+1,14 V	+1,16 V	-0,27 V
<b>pH4</b>	-0,27 V	+0,28 V ve +0,40 V (omuzlu pik)	+1,10 V	+1,13 V	-0,30 V
<b>pH6</b>	-0,38 V	+0,18 V ve +0,30 V (omuzlu pik)	+1,10 V	+1,13 V	-0,35 V
<b>pH8</b>	-0,43 V	+0,16 V (tek pik)	+1,07 V ve +1,29 V (omuzlu pik)	+1,17 V	-0,26 V ve - 0,45 V (omuzlu pik)
<b>pH10</b>	-0,48 V	+0,11 V	+1,08 V ve +1,26 V (omuzlu pik)	+1,08 V	-0,28 V ve - 0,48 V (omuzlu pik)
<b>Potansiyel kayma değeri</b>	236 mV	334 mV	62 mV	83 mV	210 mV

#### **4.4.3. Maxilon Red GRL Boyar Maddesi için UV-VIS çalışmaları**

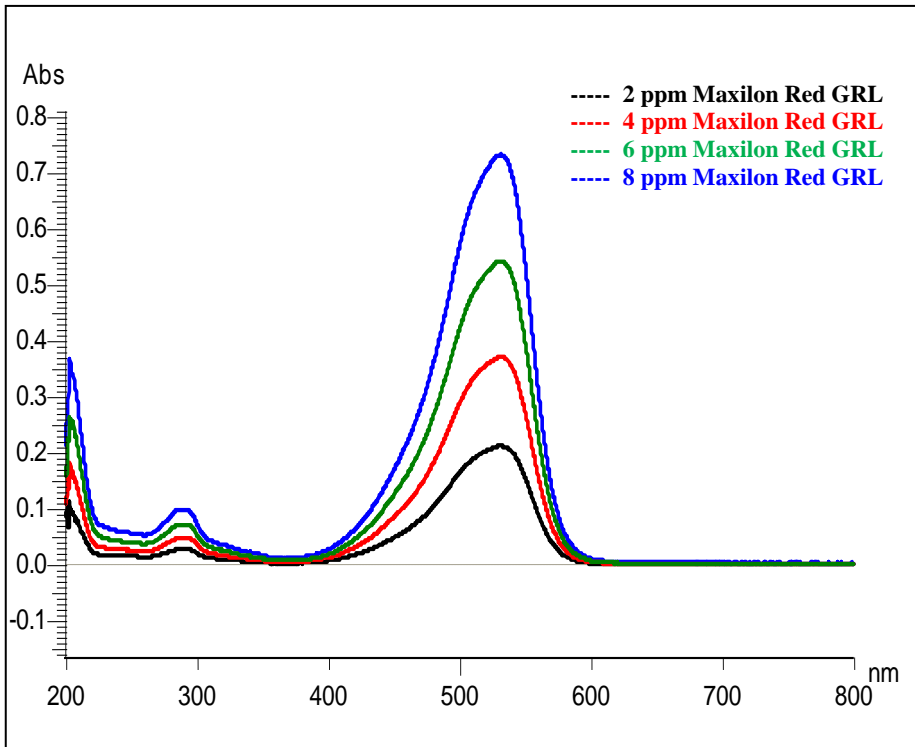
MR boyar maddesi için 750 – 190 nm dalga boyu 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH aralığında UV – VIS eğrileri alınmıştır. Her ölçüm için, çalışma hücreesine 2,75 mL çalışılacak pH değerinde tampon çözelti alınıp, üzerine 2 µL 500 ppm MR stok çözeltisinden dört ekleme yapıp sırası ile 2 – 4 – 6 – 8 ppm derişiminde ölçümler alınmıştır. Şekil 4.4.3.1.'de MR boyar maddesine ait UV eğrisinde 529,40 nm değerinde maksimum absorbans dalga boyu olduğu görülmektedir. pH değişimi ile absorbansın karakteristik olarak değişmediği görülmektedir. Şekil 4.4.3.2.'de ise derişim artışına karşı orantılı şekilde absorbansın da arttığı görülmektedir.



Şekil 4.4.3.1. MR boyar maddesinin farklı pH'lerde UV-VIS eğrileri



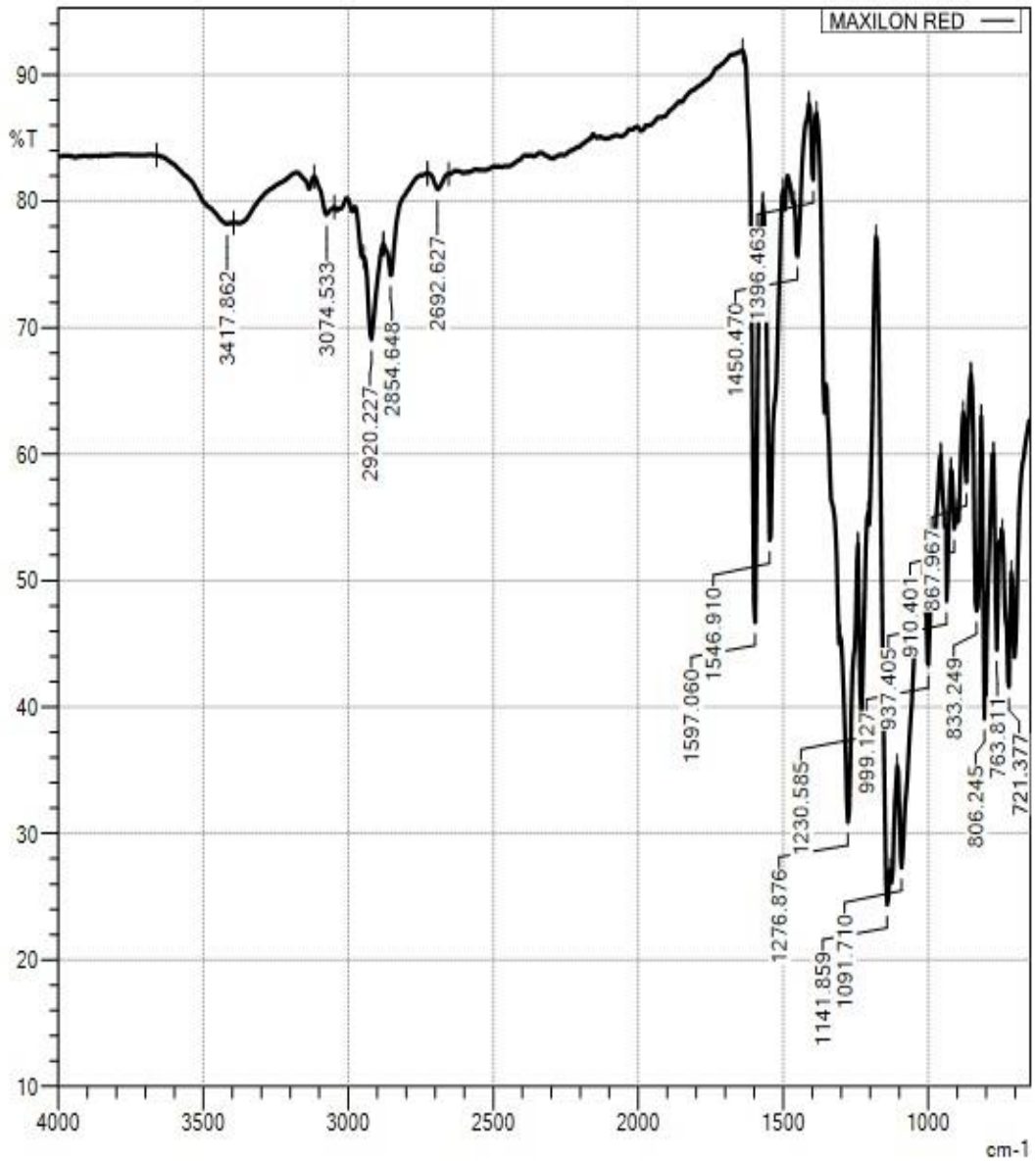
Şekil 4.4.3.2. MR boyar maddesinin pH 4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı UV-VIS eğrileri



#### 4.4.4. Maxilon Red GRL Boyar Maddesi için FT - IR çalışmaları

MR boyar maddesi için 1000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ATR metodu ile ölçümler alınmıştır. Şekil 4.3.4.1.'de MR boyar maddesine ait IR eğrisi görülmektedir. Fonksiyonel grup bölgesinde 3417,862  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı değerinde -OH piki, 3074,533  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı değerinde  $-\text{CH}_3$ 'e ait karakteristik pikler, 2920,227 ve 2854,648  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı değerlerinde  $-\text{CH}_2$  karakteristik pikleri olarak yorumlanabilir.

Şekil 4.3.4.1. MR boyar maddesine ait FTIR eğrisi

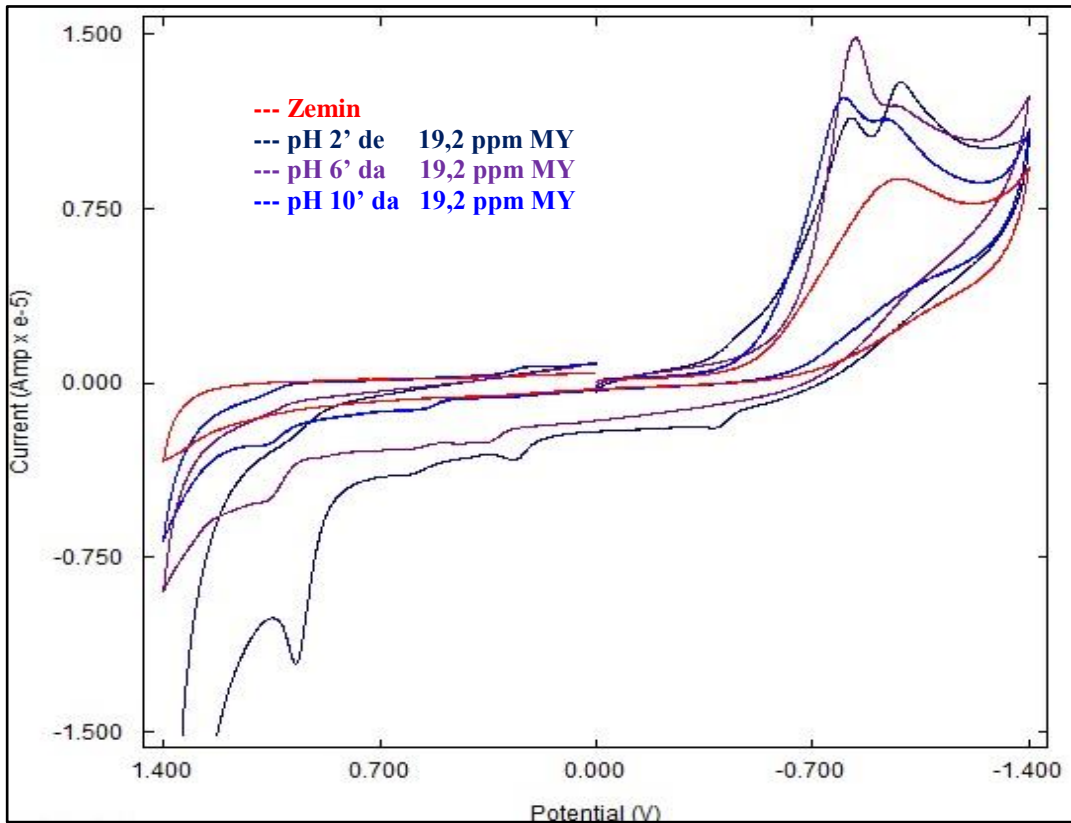


## 4.5. Maxilon Golden Yellow GL EC Boyar Madde Çalışmaları

### 4.5.1. Maxilon Golden Yellow GL EC Boyar Maddesi için CV çalışmaları

MY boyar maddesi için  $\pm 1,4$  V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde çevrimsel voltamogramlar alınmıştır. Çalışma hücresine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400  $\mu$ L 500 ppm MY stok çözeltisi eklenerek hazırlanan 19,2 ppm lik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5.1.1.'de pH 2'de +0,56 V ve +1,07 V değerinde anodik pik; +0,70 V değerinde katodik pik ve +0,79 V ve -0,94 V değerinde omuz tipli katodik pikler görülmektedir. pH 6'da +0,35 V değerinde ve +1,07 V değerinde anodik pikler ve -0,84 V ile -0,98 V değerinde katodik pikler görülmektedir. pH 10 değerinde ise pikler büyümüştür ve -0,39 V, -0,25 V, -0,96 V potansiyellerinde anodik, -0,82 V ve -0,98 V potansiyellerinde ise katodik pikler görülmektedir. Bu piklerin derişim ile artışı ve pH ile değişimleri ayrıntılı olarak SWV ile incelenmiştir.

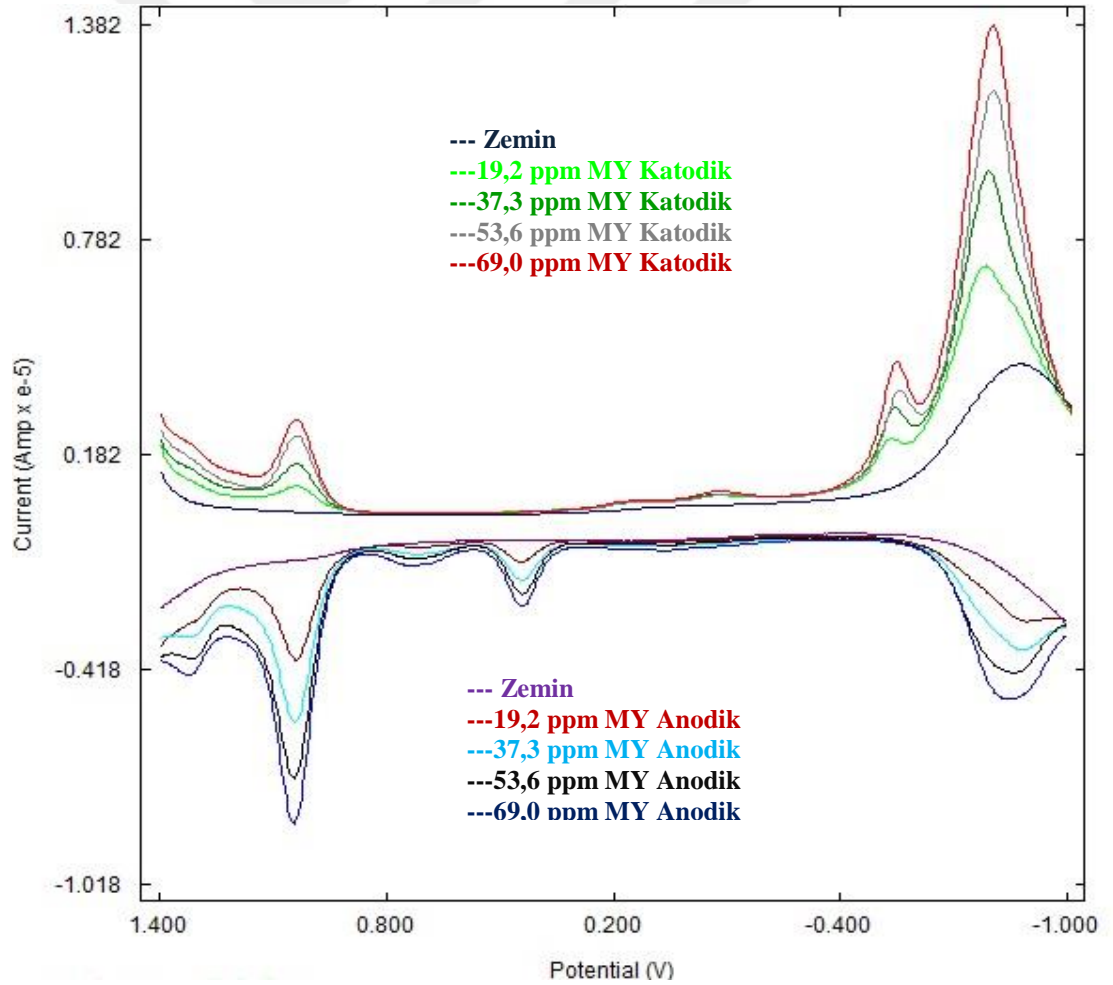
Şekil 4.5.1.1. MY boyar maddesi için CV eğrileri



#### 4.5.2. Maxilon Golden Yellow GL EC Boyar Maddesi için SWV çalışmaları

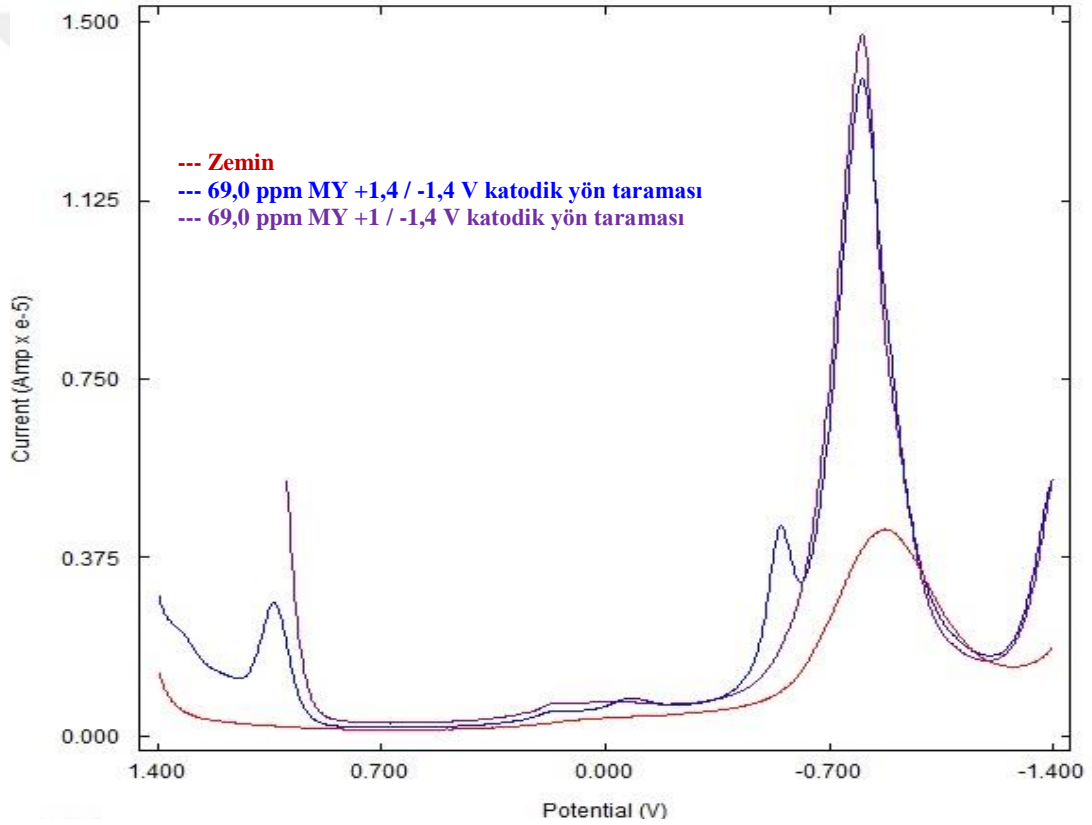
MY boyar maddesi için anodik yönde -1 / +1,4 V, katodik yönde +1,4 / -1 V ve +1 / -1 V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücreesine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm MY stok çözeltisinden dört eklem yapılarak hazırlanan 19,2 – 37,0 – 53,6 – 69,0 ppmlik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5.2.1.'de pH 4'de anodik yönde -0,842V, +0,443V, +1,04V, +1,326V potansiyel değerlerinde; katodik yönde +1,03 V, -0,55 V, -0,80 V değerlerinde derişim ile artan karakteristik pikler belirlenmiştir.

Şekil 4.5.2.1. MY boyar maddesi için pH 4'de SWV eğrileri



Şekil 4.5.2.2.'de MY boyar maddesinin katodik yön taramalarının +1,4 V ve +1 V potansiyel değerinden başladığında piklerde görülen değişimler incelenmiştir. Potansiyel taraması +1V değerinden başladığında +1,03 V değerindeki katodik pikin oluşmadığı görülmektedir. Benzer şekilde -0,55 V değerinde görülen katodik pik de oluşmamıştır. -0,80 V değerinde gözlenen pikin büyüklüğü artmıştır. Dolayısıyla karakteristik piklere pH değerinin etkisi olduğu kadar potansiyel tarama aralığının da etkisi olduğu görülmektedir.

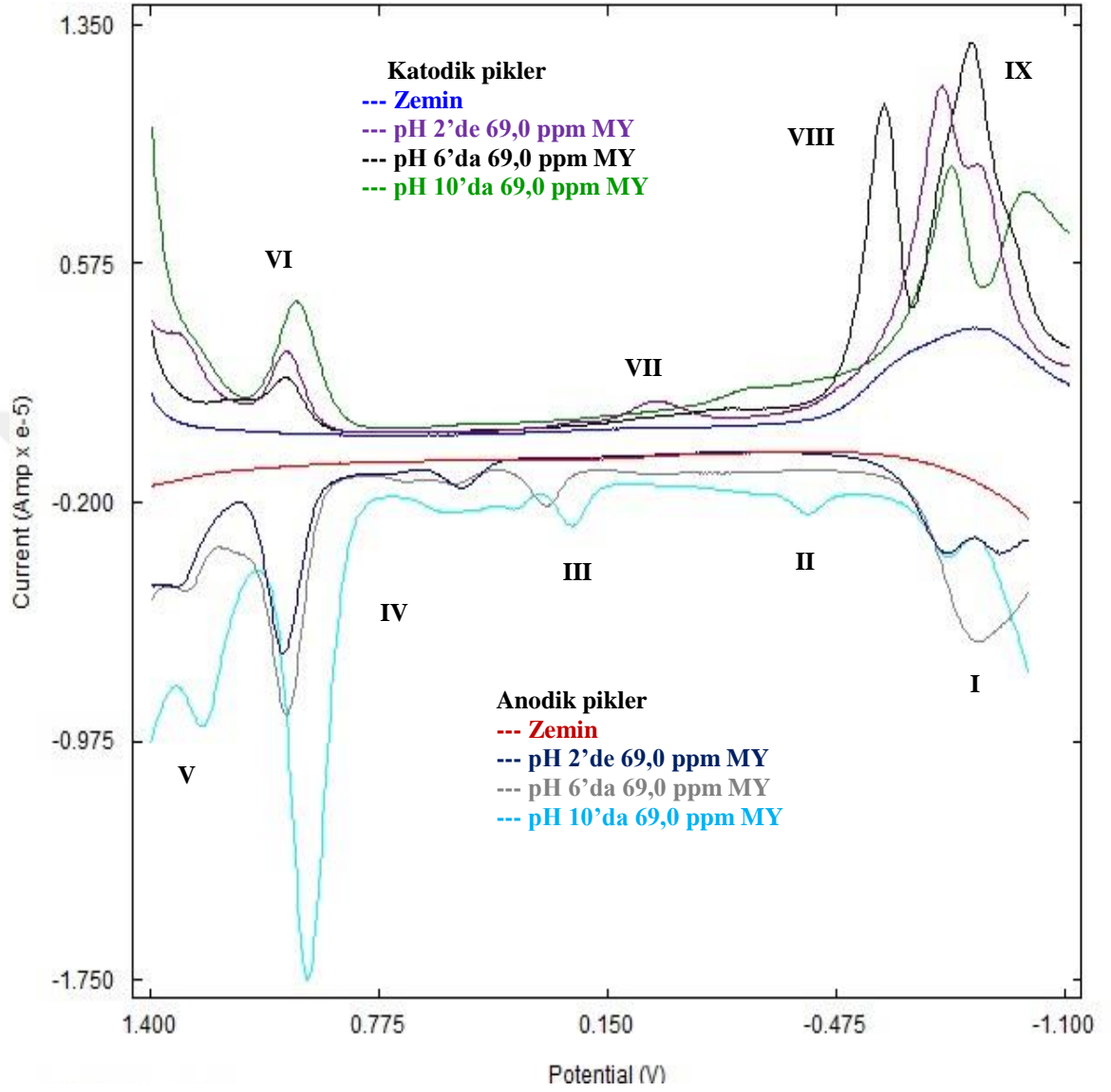
**Şekil 4.5.2.2.** MY boyar maddesi için başlangıç potansiyeli +1,4 V ve +1 V iken SWV eğrilerinde meydana gelen değişimler



MY boyar maddesi oldukça elektroaktif bir boyar maddedir. pH değişimine karşı karakteristik pikler değişmektedir. Özellikle bazik ortamda pH 8 ve 10 değerinde net pik şeklinde karakteristik pikler oluşturmuştur. Şekil 4.5.2.3.'de pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Çizelge 4.5.2.1.'de pH'ye bağlı piklerde görülen kayma belirtilmiştir.

Çizelgeden de görülebileceği gibi pH'ye bağlı olarak pik karakteristiklerinde kayda değer değişimler olmuştur. I nolu pik pH 2'de omuzlu iken pH 4'den itibaren tek bir pik olmuştur ve toplamda 142 mV kaymıştır. II nolu pik pH 2 – 4 – 6 değerlerinde oluşmamışken pH 8 ve 10 değerlerinde oluşmuş ve 71 mV kaymıştır. III nolu pik pH değişiminden en çok etkilenen piklerden biridir. Toplamda 307 mV kaymıştır. IV nolu pik sadece 58 mV kaymıştır ancak pH değişimine karşı pik büyüklüğü en çok değişen piktir. pH 8 ve özellikle pH 10 değerinde karakteristik bir pik haline gelmiştir. V nolu pik ise 49 mV kaymıştır ve pH 8 – 10 değerinde belirgin hale gelmiştir. VI nolu pik 23 mV kaymıştır. pH 10 değerinde pik büyüklüğü belirgin şekilde artmıştır. VII nolu pik 265 mV kaymıştır ve pH 4 değerinden itibaren oldukça yayvan bir pik haline gelmiştir. VIII nolu pik pH 4 değerinde oluşmuştur ve toplamda 238 mV kaymıştır. IX nolu pik ise pH 2 değerinde omuzlu bir pik iken pH 4 – 6 – 8 – 10 değerlerinde tek bir pik halindedir ve 226 mV kaymıştır. Şekil 4.5.2.3.'de pik yapılarından Çizelge 4.5.2.1.'den de potansiyel kaymalarından görüleceği gibi pH pik karakteristiklerinin belirlenmesinde önemli bir etkidir. Belirli pH değerlerinde karakteristik pikler oluşabilmekte, kaybolabilmekte, pik büyüklüğü değişebilmekte ve piklerin oluştuğu potansiyellerde önemli kaymalar olabilmektedir.

Şekil 4.5.2.3. MY boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler



**Çizelge 4.5.2.1.** MY boyar maddesi için SWV ile pH değişimine karşı pik potansiyellerindeki kayma değerleri

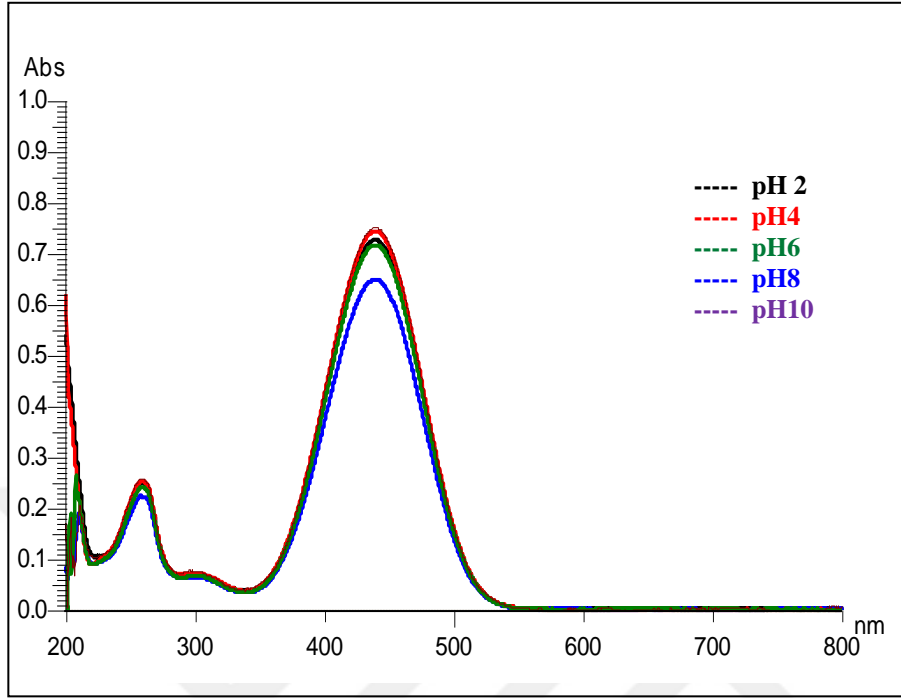
pH değeri	I nolu pik	II nolu pik	III nolu pik	IV nolu pik	V nolu pik	VI nolu pik	VII nolu pik	VIII nolu pik	X nolu pik
pH2	-0,91 V ve -0,77 V	-	+0,54 V	+1,03 V	+1,30 V	+1,02 V	+0,02 V	-	-0,76 V ve -0,86 V
pH4	-0,84 V tek pik	-	+0,44 V	+1,04 V	+1,31 V	+1,04 V	-0,10 V	-0,54 V	-0,80 V
pH6	-0,86 V	-	+0,31 V	+1,02 V	+1,28 V	+1,03 V	-0,15 V	-0,60 V	-0,84 V
pH8	-0,90 V	-0,32 V	+0,29 V	+1,00 V	+1,27 V	+1,02 V	-0,21 V	-0,65 V	-0,89 V
pH10	-0,77 V	-0,39 V	+0,24 V	+0,97 V	+1,25 V	+1,00 V	-0,24 V	-0,78 V	-0,99 V
Potansiyel kayma değeri	142 mV	71 mV	307 mV	58 mV	49 mV	23 mV	265 mV	239 mV	226 mV

#### 4.5.3. Maxilon Golden Yellow GL EC Boyar Maddesi için UV-VIS çalışmaları

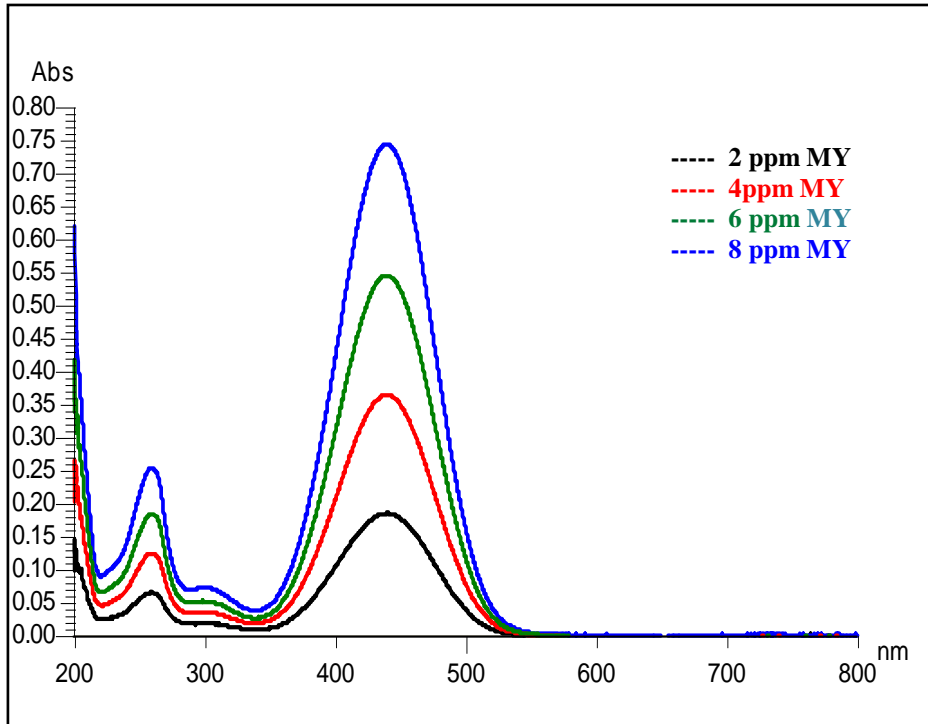
MY boyar maddesi için 750 – 190 nm dalga boyu 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH aralığında UV – VIS eğrileri alınmıştır. Her ölçüm için, çalışma hücreğine 2,75 mL çalışılacak pH değerinde tampon çözelti alınıp, üzerine 2 µL 500 ppm MY stok çözeltisinden dört ekleme yapıp sırası ile 2 – 4 – 6 – 8 ppm derişiminde ölçümler alınmıştır. Şekil 4.4.3.1.'de MY boyar maddesine ait UV eğrisinde 438,80 nm değerinde maksimum absorbans dalga boyu olduğu görülmektedir. pH değişimi ile absorbansın karakteristik olarak değişmediği görülmektedir. Şekil 4.5.3.2.'de ise derişim artışına karşı orantılı şekilde absorbansın da arttığı görülmektedir.



Şekil 4.5.3.1. MY boyar maddesinin farklı pH'lerde UV-VIS eğrileri



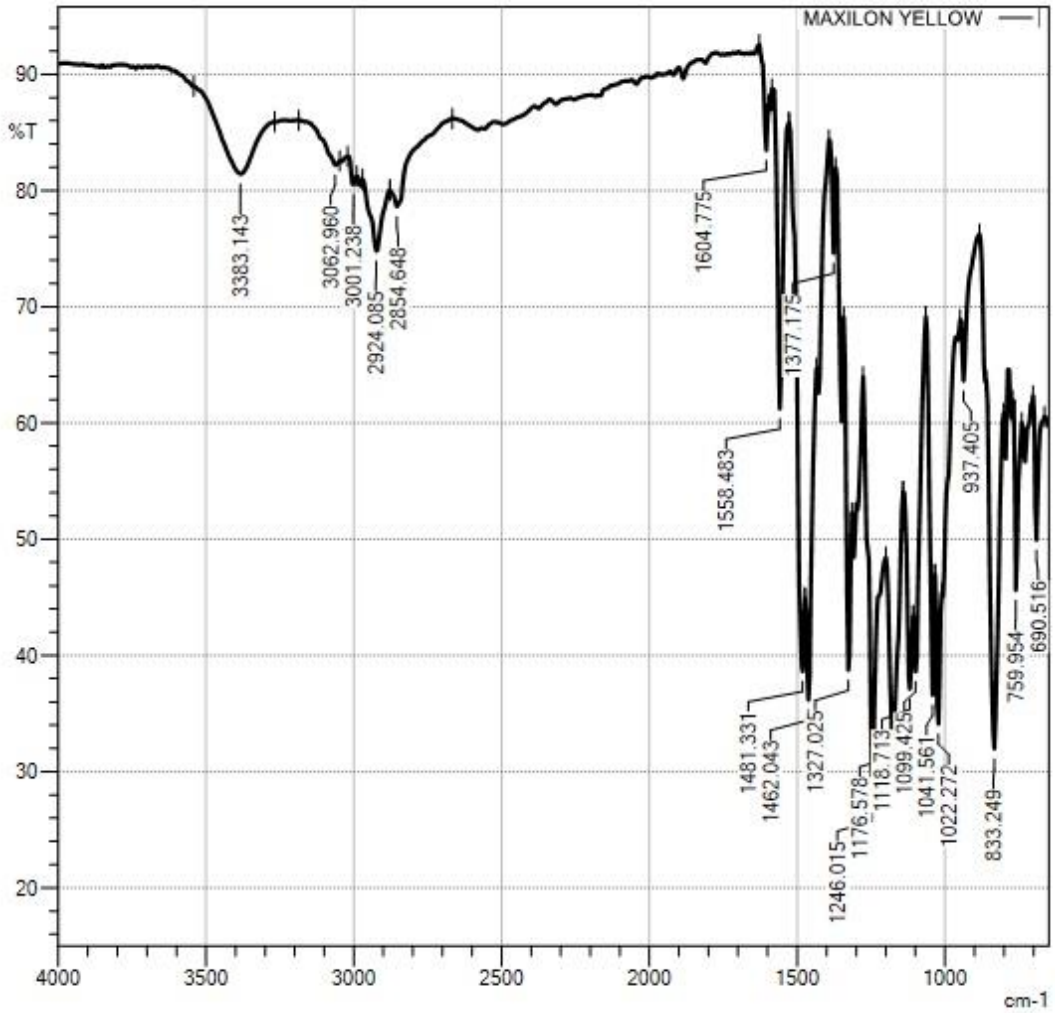
Şekil 4.5.3.2. MY boyar maddesinin pH 4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı UV-VIS eğrileri



#### 4.5.4. Maxilon Golden Yellow GL EC Boyar Maddesi için FT - IR çalışmaları

MY boyar maddesi için 1000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ATR metodu ile ölçümler alınmıştır. Şekil 4.5.4.1.'de MY boyar maddesine ait IR eğrisi görülmektedir. Fonksiyonel grup bölgesinde 3383,143  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı değerinde -OH fonksiyonel grubuna ait karakteristik pik, 3001,238  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı değerinde  $-\text{CH}_3$  grubuna ait pik, 2924,085 ve 2854,648  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı değerlerinde  $-\text{CH}_2$  grubuna ait karakteristik pikler, olduğu yorumlanabilir. Bunun dışında parmak izi bölgesinde yorumlanamayacak kadar çok karakteristik piki bulunmaktadır.

Şekil 4.5.4.1. MY boyar maddesine ait FTIR eğrisi

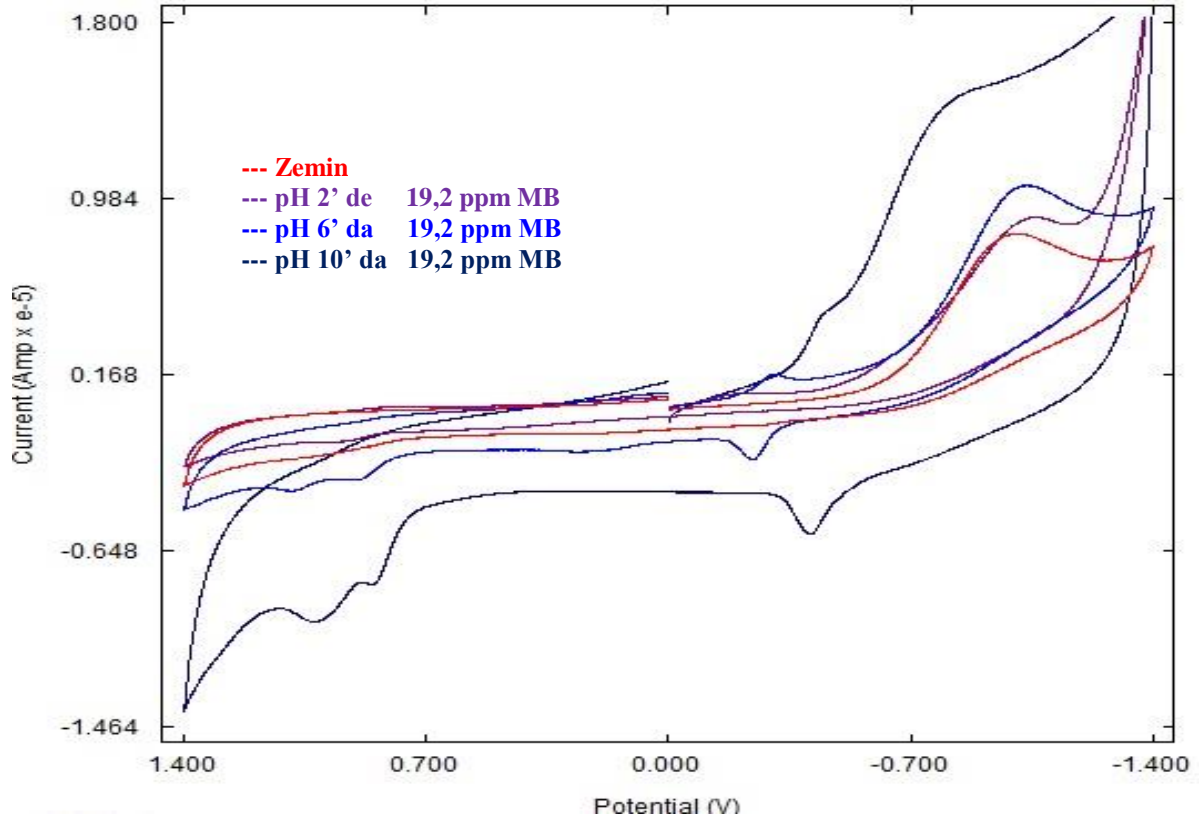


## 4.6. Maxilon Blue SL Boyar Madde Çalışmaları

### 4.6.1. Maxilon Blue SL Boyar Maddesi için CV çalışmaları

MB boyar maddesi için  $\pm 1,4$  V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Rabinson tampon çözeltileri içerisinde çevrimsel voltamogramlar alınmıştır. Çalışma hücreğine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400  $\mu$ L 500 ppm MB stok çözeltisi eklenerek hazırlanan 19,23 ppm lik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6.1.1.'de pH 2'de net bir pik görülmezken, pH 6 ve pH 10 değerlerinde karakteristik pikler belirgin olmaktadır. pH 6'da anodik yönde -0,24 V, 0,89 V ve +1,09 V; anodik yönde ise -0,28 V değerinde karakteristik pik görülmektedir. pH 10'da ise eğriden görüldüğü gibi pikler büyümüştür ve potansiyellerde değişimler olmuştur. Anodik yönde -0,41 V, 0,84 V ve 1,01 V potansiyellerinde; katodik yönde ise -0,44 V değerinde omuz görüntüsünde bir pik görülmektedir. Bu piklerin ayrıntılı incelenmesi ve anlamlandırılması için SWV ile çalışmalara devam edilmiştir.

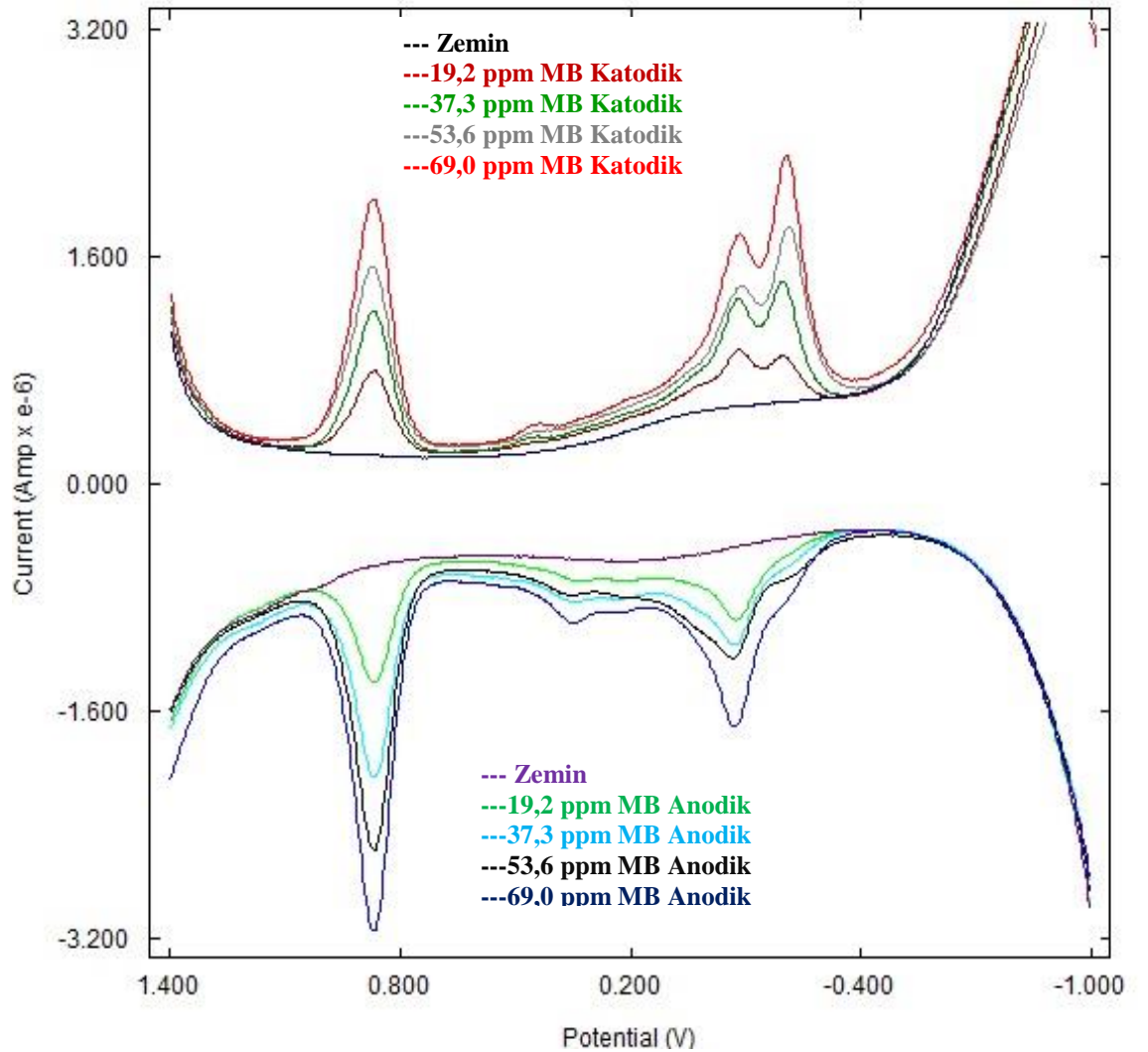
Şekil 4.6.1.1. MB boyar maddesi için CV eğrileri



#### 4.6.2. Maxilon Blue SL Boyar Maddesi için SWV çalışmaları

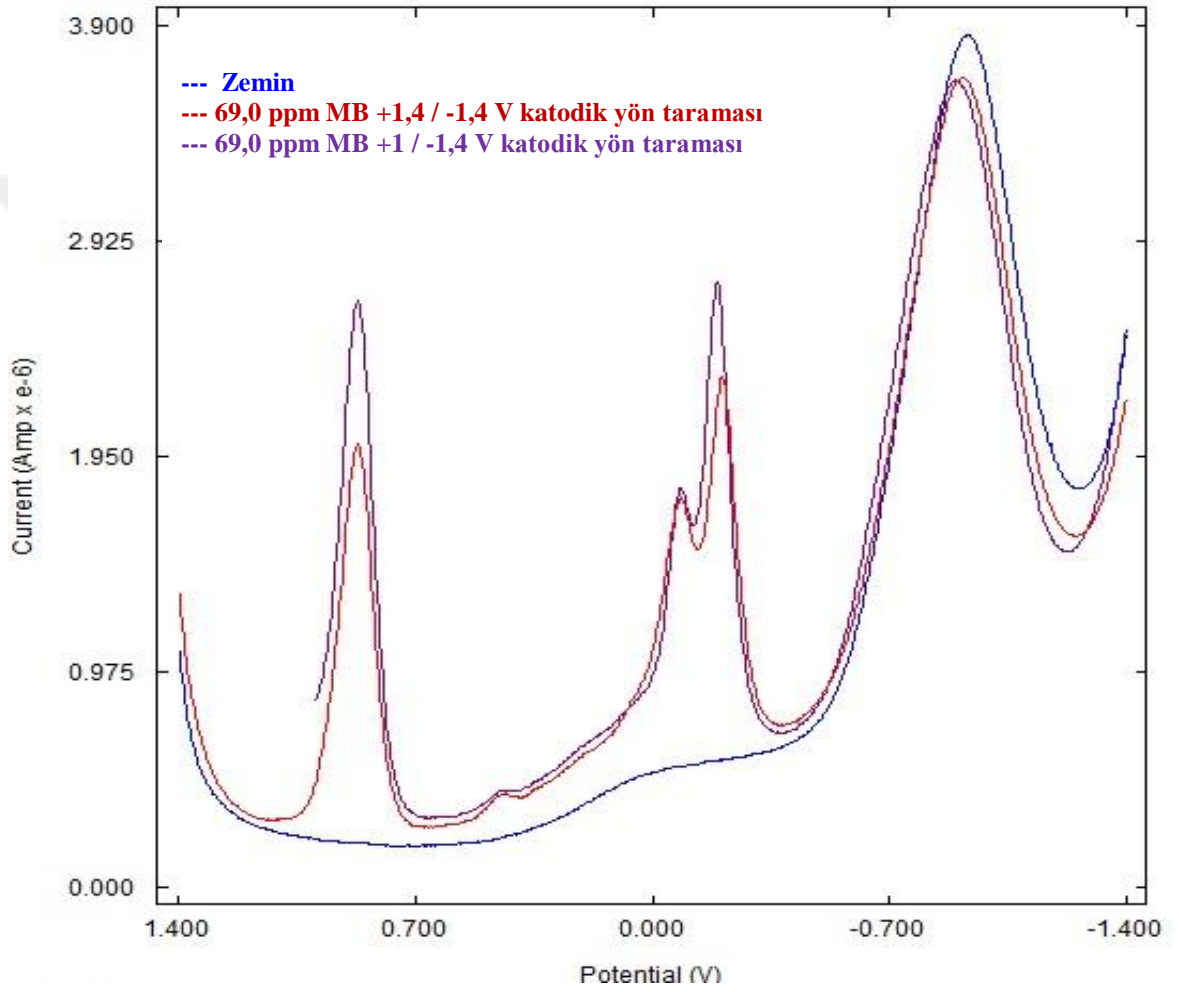
MB boyar maddesi için anodik yönde -1 / +1,4 V, katodik yönde +1,4 / -1 V ve +1 / -1V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücreesine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm MB stok çözeltisinden dört eklem yapılarak hazırlanan 19,2 – 37,0 – 53,6 – 69,0 ppmlik boyar madde çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6.2.1.'de pH 4'de anodik yönde -0,07 V, 0,34 V, 0,87 V değerlerinde; katodik yönde 0,87 V, 0,44 V, -0,05 V, -0,21 V değerlerinde derişim ile artan karakteristik pikler belirlenmiştir.

Şekil 4.6.2.1. MB boyar maddesi için pH 4'de SWV eğrileri



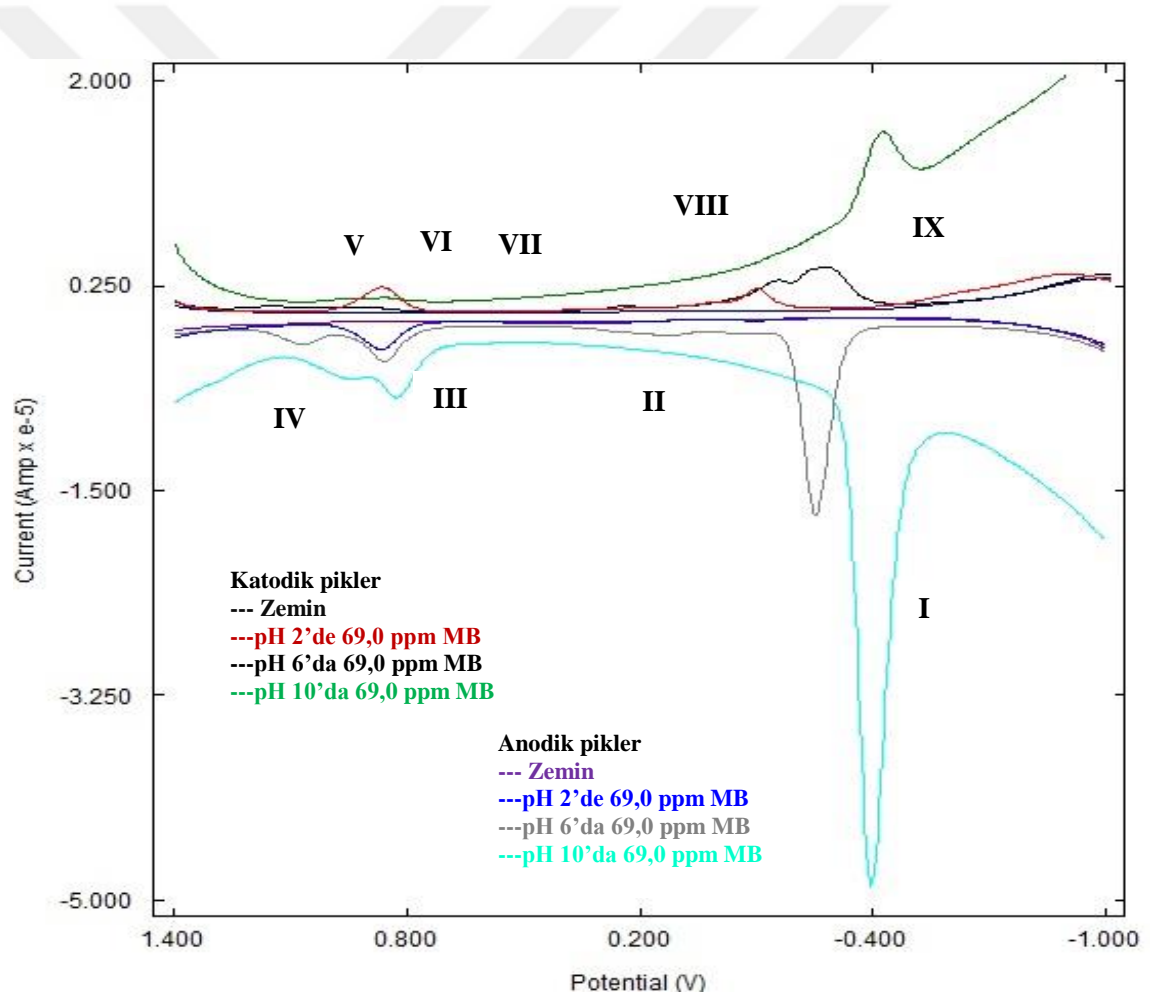
Şekil 4.6.2.2.'de MB boyar maddesinin katodik yön taramalarının +1,4 V ve +1 V potansiyel değerinden başladığında piklerde görülen değişimler incelenmiştir. Potansiyel taraması +1 V değerinden başladığında 0,87 V ve -0,05 V değerindeki piklerin büyüklüğünün arttığı görülmektedir.

**Şekil 4.6.2.2.** MB boyar maddesi için başlangıç potansiyeli +1,4 V ve +1 V iken SWV eğrilerinde meydana gelen değişimler



MB boyar maddesi oldukça elektroaktif bir boyar maddedir. pH değişimine karşı karakteristik pikler değişmektedir. Özellikle bazik ortamda pH 8 ve 10 değerinde net pik şeklinde karakteristik pikler oluşturmuştur. Şekil 4.6.2.3.'de pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Çizelge 4.6.2.1.'de pH ye bağlı piklerde görülen kayma belirtilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi pH ye bağlı olarak pik karakteristiklerinde kayda değer değişimler olmuştur. Belirli pH'lerde karakteristik pikler oluşmakta, oluşan pikler kaybolmakta, pik büyüklüğü değişmekte ve piklerin oluştuğu potansiyelleride önemli kaymalar olduğu görülmektedir.

**Şekil 4.6.2.3.** MB boyar maddesinin anodik ve katodik SWV voltamogramlarında pH değişimine karşı pik karakteristiklerinde gözlenen değişimler



Şekil 4.6.2.3. ve Çizelge 4.6.2.1. incelendiğinde; I nolu pik tüm pH değerlerinde belirgindir ve 301 mV kaymıştır. pH 6 - 8 - 10 değerlerinde çok şiddetli pik halinde görünen karakteristik bir piktir. II nolu pik toplamda 266 mV kaymıştır. pH 10 değerinde bu pik kaybolmuştur. III nolu pik tüm pH değerlerinde mevcuttur ve 40 mV kaymıştır. IV nolu pik pH 6 değerinde oluşmuş ve 133 mV kaymıştır. V nolu pik de pH 6 da oluşmuştur ve 165 mV kaymıştır. IV nolu pik ise tüm pH değerlerinde gözlenmiştir. VII nolu pik pH 4 değerinde oluşmuştur ve pH 10 değerinde kaybolmuştur. VIII nolu pik pH 10 değerinde kaybolmuştur. IX nolu pik tüm pH değerlerinde gözlenmiş ve 317 mV kaymıştır. pH ye bağlı değişim eğrileri MB boyar maddesi için karakteristik bilgiler vermiştir.

**Çizelge 4.6.2.1.** MB boyar maddesi için SWV ile pH değişimine karşı pik potansiyellerindeki kayma değerleri

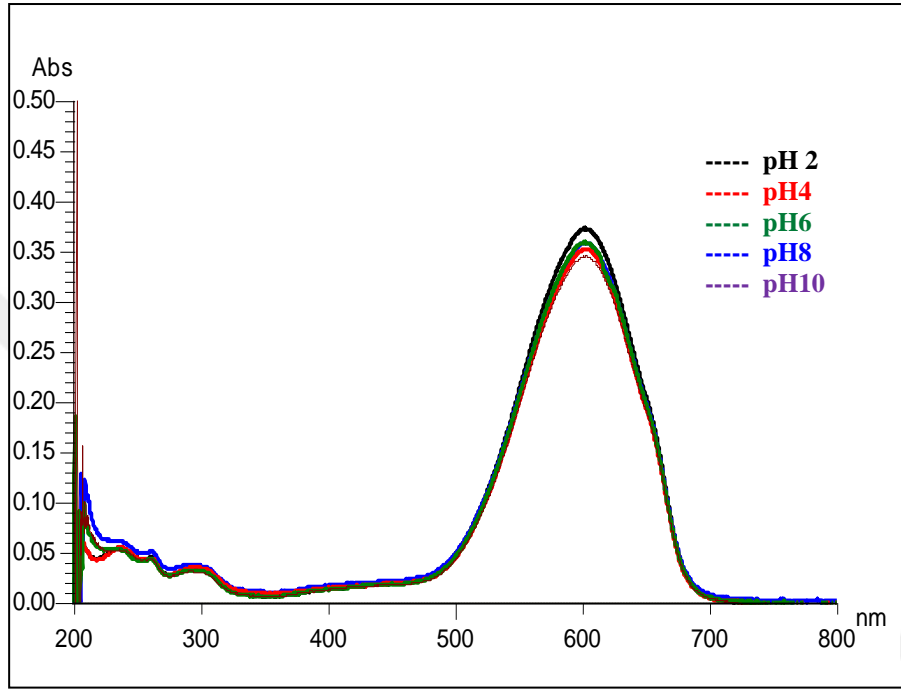
pH değeri	I nolu pik	II nolu pik	III nolu pik	IV nolu pik	V nolu pik	VI nolu pik	VII nolu pik	VIII nolu pik	IX nolu pik
pH2	-0,09 V	0,35 V	0,86 V	-	-	0,86 V	-	0,02 V	-0,10 V
pH4	-0,06 V	0,35 V	0,86 V	-	-	0,86 V	0,45 V	-0,08 V	-0,20 V
pH6	-0,25 V	0,13 V	0,85 V	1,07 V	1,11 V	0,91 V	0,23 V	-0,15 V	-0,28 V
pH8	-0,33 V	0,09 V	0,83 V	0,94 V	0,95 V	0,86 V	0,22 V	-0,22 V	-0,35 V
pH10	-0,39 V	-	0,82 V	0,93 V	0,94 V	0,86 V	-	-	-0,42 V
Potansiyel kayma değeri	301 mV	266 mV	40 mV	133 mV	165 mV	-	226 mV	218 mV	317 mV

#### 4.6.3. Maxilon Blue SL Boyar Maddesi için UV-VIS çalışmaları

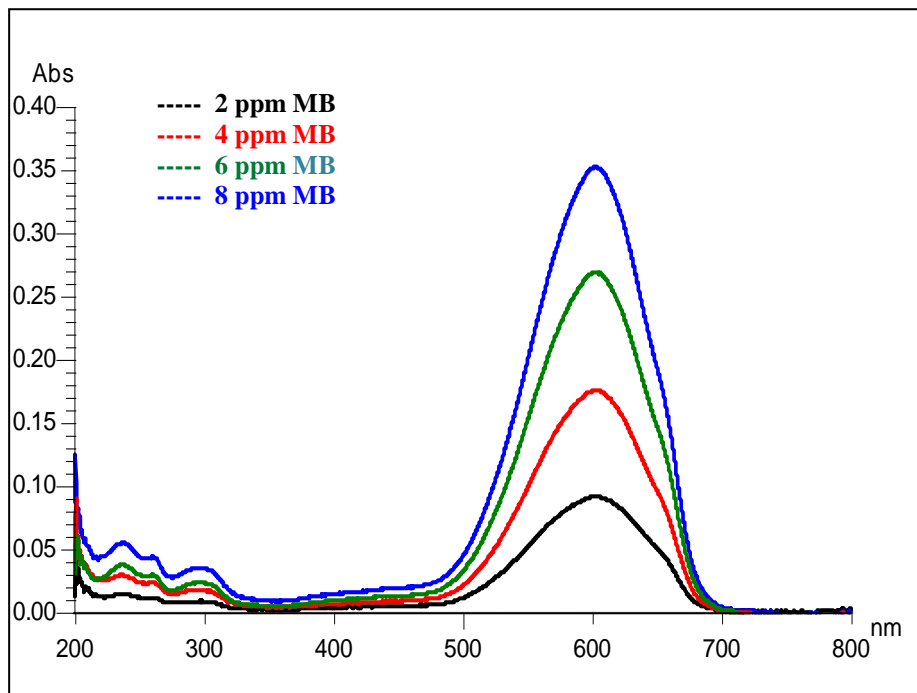
MB boyar maddesi için 750 - 190 nm dalga boyu 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH aralığında UV – VIS eğrileri alınmıştır. Her ölçüm için, çalışma hücreesine 2,75 mL çalışılacak pH değerinde tampon çözelti alınıp, üzerine 2 µL 500 ppm MB stok çözeltisinden dört ekleme yapıp sırası ile 2 – 4 – 6 – 8 ppm derişiminde ölçümler alınmıştır. Şekil 4.6.3.1.'de MB boyar maddesine ait UV eğrisinde 601,80 nm değerinde maksimum absorbans yaptığı dalga boyu olduğu görülmektedir.

pH değişimi ile absorbansın karakteristik olarak değişmediği görölmektedir. Şekil 4.6.3.2.'de ise derişim artışına karşı orantılı şekilde absorbansın da arttığı görölmektedir.

Şekil 4.6.3.1. MB boyar maddesinin farklı pH'lerde UV-VIS eğrileri



Şekil 4.6.3.2. MB boyar maddesinin pH 4 BR tamponu içerisinde derişim artışına karşı UV-VIS eğrileri

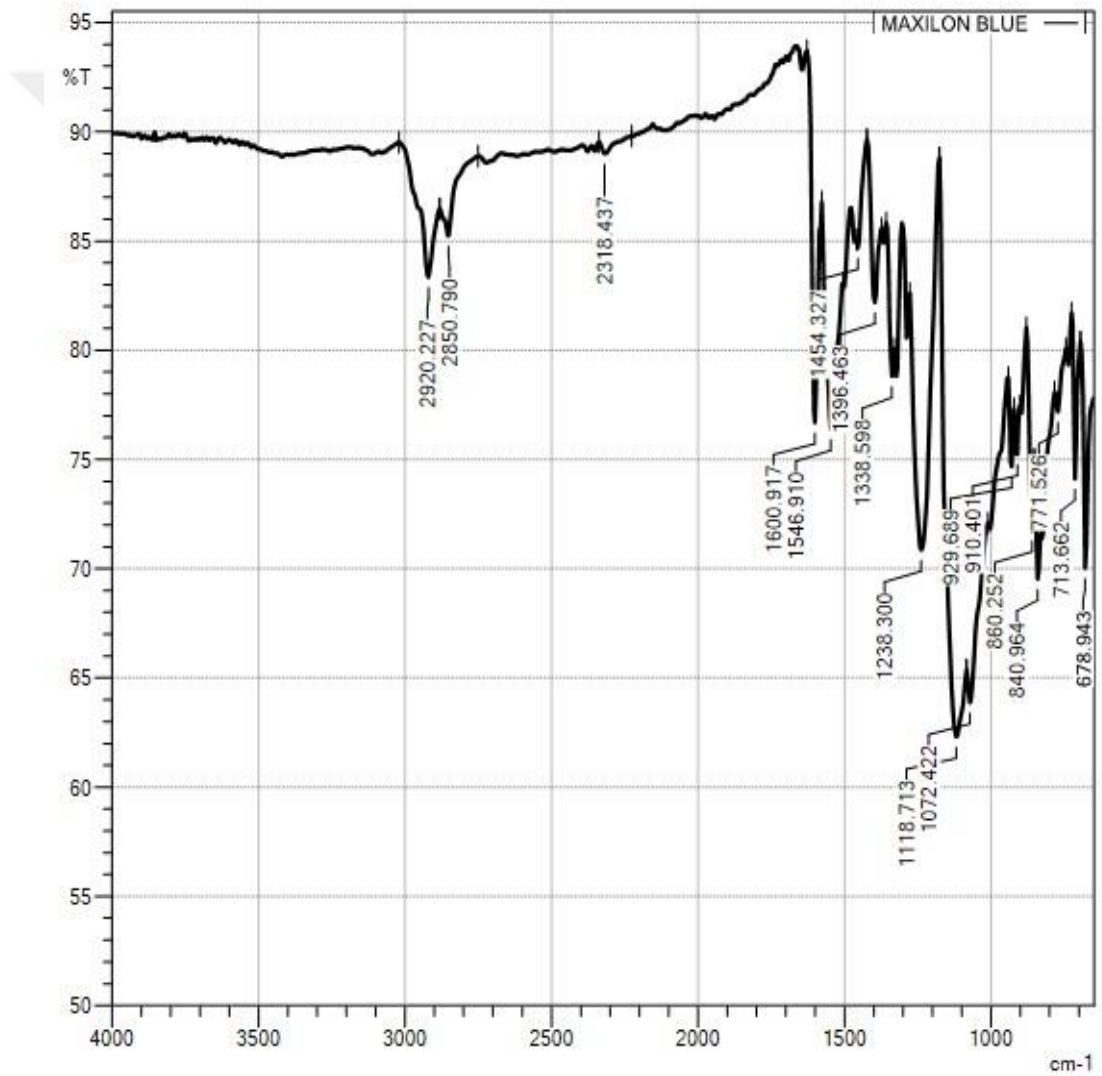




#### 4.6.4. Maxilon Blue SL Boyar Maddesi için FT - IR çalışmaları

MB boyar maddesi için 1000- 4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında ATR metodu ile ölçümler alınmıştır. Şekil 4.6.4.1'de MB boyar maddesine ait IR eğrisi görülmektedir. Fonksiyonel grup bölgesinde 2920,227 ve 2850,790  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı değerlerinde  $-\text{CH}_2$  grubuna ait karakteristik pikler görülmektedir. Parmak izi bölgesinde ise çok sayıda karakteristik pike sahiptir.

Şekil 4.6.4.1. MB boyar maddesine ait FTIR eğrisi



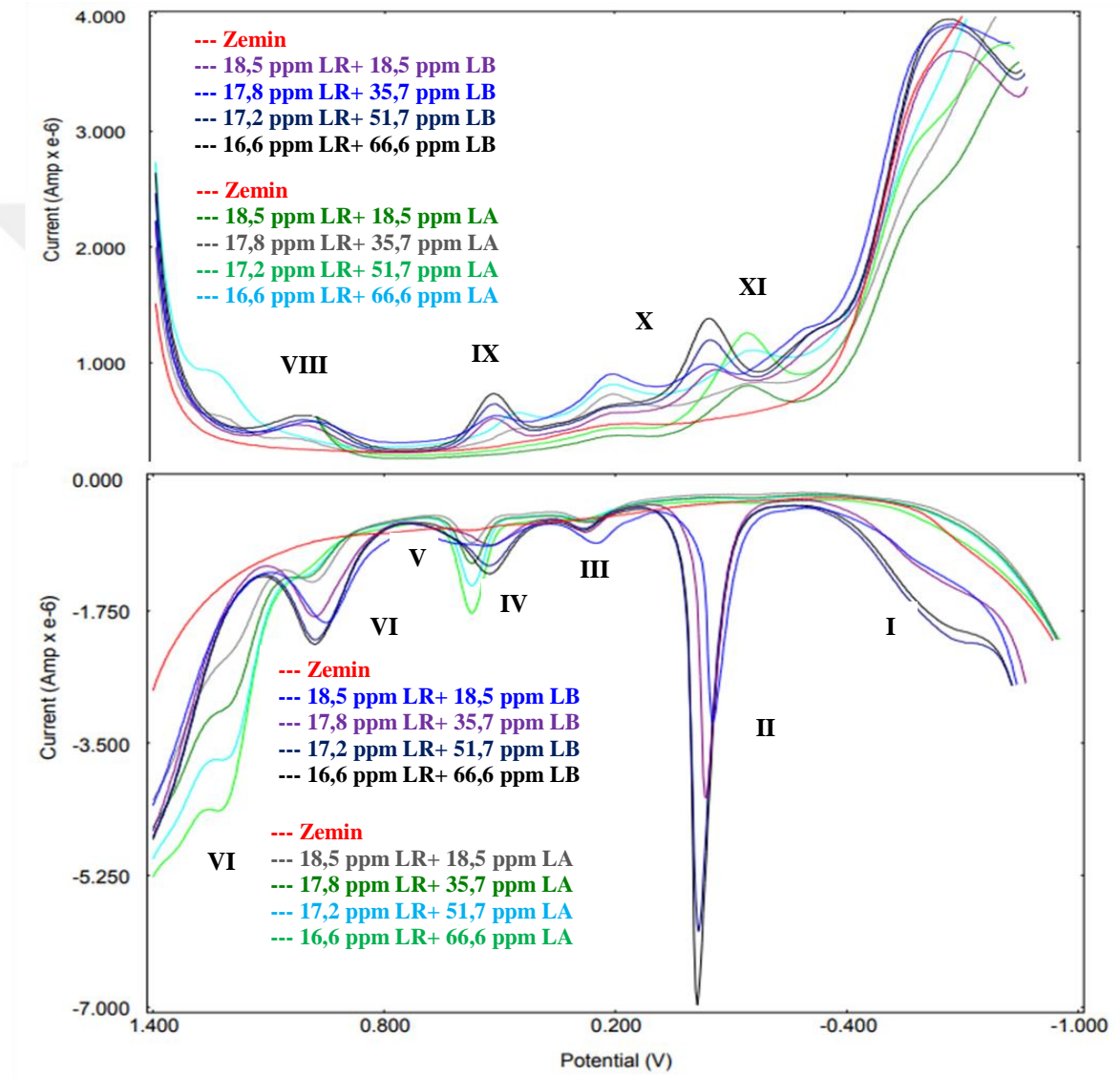
## **4.7. Levafix Red CA ile Levafix Blue SL ve Levafix Amber CA-N Boya Karışım Çalışmaları**

### **4.7.1. Levafix Red CA ile Levafix Blue SL ve Levafix Amber CA-N Boya Karışımı SWV Çalışmaları**

Karışımların voltametrik incelenmesi çalışmasında LR boyar maddesi için anodik yönde  $-1 / +1,4$  V, katodik yönde  $+1,4 / -1,4$  V ve  $+1 / -1$  V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücrelerine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm LR stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır. LR derişimi 18,5 ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine LA ve LB boya boyalarından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 18,5 – 35,7 – 51,7 – 66,6 ppm lik boya karışım çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7.1.1.'de pH 2 BR tamponu ortamında LR derişimi sabit tutulurken (17-19 ppm), 18-66 ppm aralığında artan derişimlerde LB veya LA eklenmesinin anodik ve katodik yöndeki SWV eğrileri üst üste çizdirilerek karşılaştırılmıştır. Ardarda çalışmalarda eklemeler nedeniyle kaçınılmaz olarak LR derişiminde sonucu etkilemeyecek küçük seyrelmeler olmuştur. Çizelge 4.7.1.1.'de LR – LA – LB boyar maddelerinin karışımında ve tek başına belirlenen anodik ve katodik pikleri karşılaştırılmıştır. Bu piklere göre LR boyar maddesi anodik yönde I – III – VI nolu piklerle karakterize edilmiştir. Bu piklere ait potansiyel kayma değerleri; I nolu pik 0,05V, III nolu pik 0,004V, VI nolu 0,12 V kaymıştır. Katodik yönde ise VIII nolu pik karakteristik pikidir ve 0,05V kaymıştır. LB boyar maddesininin anodik yönde karakteristik piki II nolu piktir ve 0,01 V kaymıştır. Katodik yönde ise IX ve X nolu pikler karakteristik pikleridir ve 0,06 V ile 0,07 V kaymıştır. LA boyar maddesi için anodik yönde V ve VII nolu pikler karakteristik pikleridir. 0,56 V'da görülen V nolu pik tek başına alınan ölçümde derişim ile artmazken karışımında artmıştır. 1,12 V'da görülen VII nolu pik ise tek başına alınan ölçümlerde görülmemiş. Karışım ölçümlerinde görülmüştür. LA boyar maddesi için bir sinerjik etki oluşarak piklerin derişimle arttığını ve yeni pikler oluştuğunu söyleyebiliriz. Katodik yönde ise XI nolu pikle karakterize edilmiştir ve 0,07 V kayma göstermiştir.

Elde edilen karışım çalışması bilgilerinden, her boyanın tek başına çözelti ortamında gösterdiği karakteristik davranışı koruduğunu söyleyebiliriz, bununla birlikte LA boyar maddes için sinerjik etki ile yeni pik oluşturduğunu söyleyebiliriz.

Şekil 4.7.1.1. pH 2 tamponlanmış ortamda LR eğrisi üzerine LB ve LA boyalarının SWV eğrileri



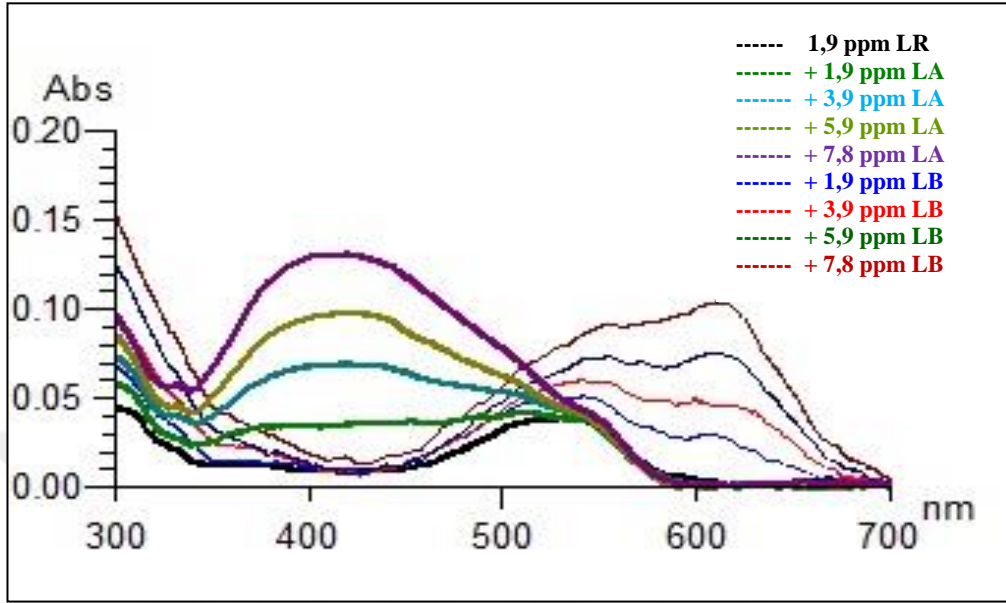
**Çizelge 4.7.1.1.** pH 2 tamponlanmış ortamda LR eğrisi üzerine LB ve LA boyaalarının pik potansiyellerinin karşılaştırılması

<b>Boya Adı</b>	<b>Tek başına Anodik Pik Potansiyeli</b>	<b>Karışımda Anodik Pik Potansiyeli</b>	<b>Tek başına Katodik Pik Potansiyeli</b>	<b>Karışımda Katodik Pik Potansiyeli</b>
<b>LR</b>	+1,03 V +0,29 V -0,46 V	+0,98 V (I) +0,28 V (III) -0,58 V (VI)	+0,96 V	+1,0 V (VIII)
<b>LA</b>	+0,60 V (derişimle artmıyor)	+0,56 V (V) +1,22 V (VII)	-0,21 V	-0,14 V (XI)
<b>LB</b>	-0,03 V	-0,01 V (II)	+0,45 V -0,11 V	+0,51 V (IX) -0,04 V (X)

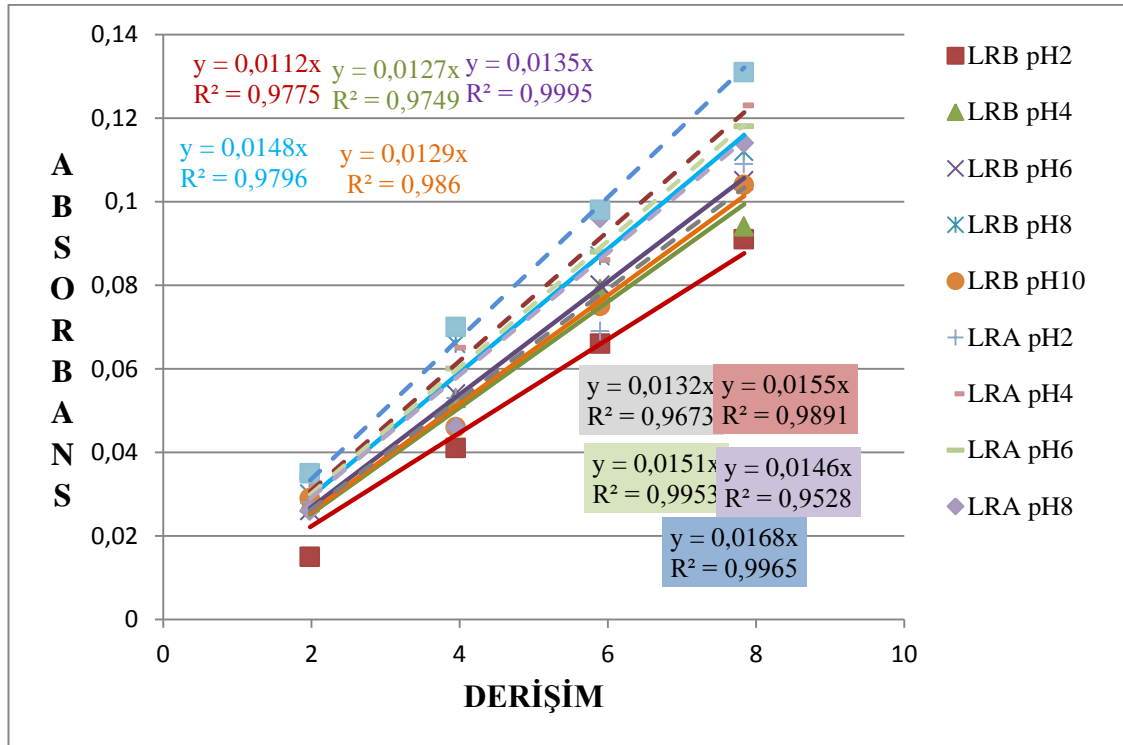
#### **4.7.2. Levafix Red CA ile Levafix Blue SL ve Levafix Amber CA-N Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları**

Karışımların spektroskopik incelenmesi çalışmasında LR boyar maddesinin 750 – 190 nm dalga boyu ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde UV–VIS eğrileri alınmıştır. Ölçüm hücresine alınan 2,75 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm LR stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır LR derişimi 1,9 ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine LA ve LB boyalarından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 1,9 – 3,9 – 5,9 – 7,8 ppm lik boya karışım çözeltilerinde spektroskopik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.7.2.1.'de Bu karışıma ait UV eğrisi incelendiğinde boyalara ait  $\lambda_{max}$  değerlerinin değişmediği görülmektedir. Şekil 4.7.2.1.'de ilgi çekici olan ortamda LR boyasının sabit derişimde tutulmasına rağmen ortama LB boyasının eklendiği ölçümlerde; LB boya derişiminin artışı ile LR boyasının absorbans değerinin artışıdır. LB ve LR boyaalarının net bir pik yerine yayvan pik görüntüsü oluşturmaları bu iki boyanın benzer fonksiyonel gruplar içerebileceğini düşündürmektedir. Şekil-4.7.2.2.'de ise UV-VIS eğrilerinden elde edilen verilerle karışım çözeltilerinin kalibrasyon grafikleri görülmektedir. LRA ve LRB karışım çözeltilerinde pH değişimine karşı maksimum dalga boyu değerlerinde bir değişim meydana gelmediği görülmektedir.

Şekil 4.7.2.1. pH 2 tamponlanmış ortamda LR eğrisi üzerine LB ve LA boyalarının UV-VIS eğrileri



Şekil 4.7.2.2. Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak LR Boyar Maddesi Üzerine LA (LRA) ve LB (LRB) eklenilen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri



## **4.8. Levafix Amber CA-N ile Levafix Red CA ve Levafix Blue SL Boya Karışım Çalışmaları**

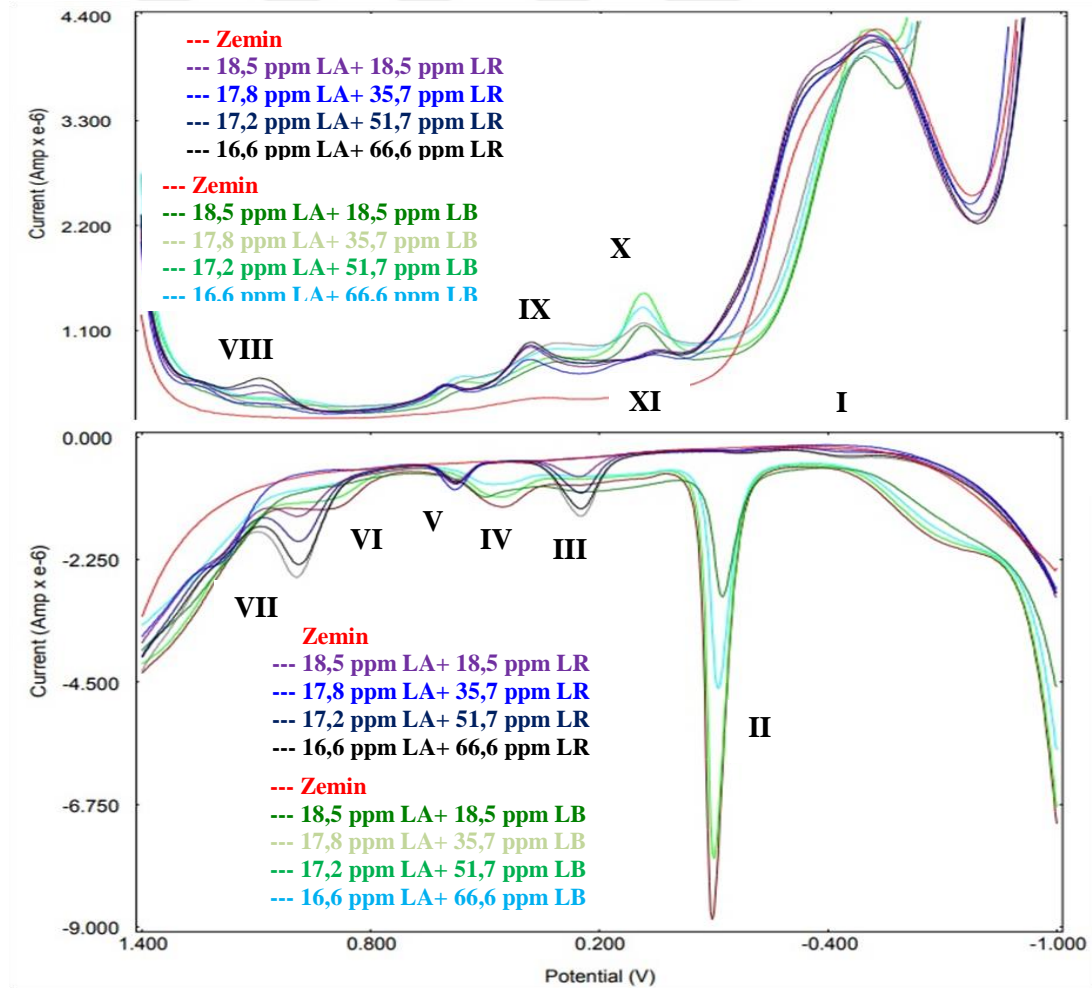
### **4.8.1. Levafix Amber CA-N ile Levafix Red CA ve Levafix Blue SL Boya Karışımı SWV Çalışmaları**

Karışımların voltametrik incelenmesi çalışmasında LA boyar maddesi için anodik yönde -1 / +1,4 V, katodik yönde +1,4 / -1,4 V ve +1 / -1V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücresine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm LA stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır LA derişimi 18,5 ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine LR ve LB boya boyalarından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 18,5 – 35,7 – 51,7 – 66,6 ppm lik boya karışım çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8.1.1.'de pH 2 BR tamponu ortamında LA derişimi sabit tutulurken (17-19 ppm), 18-66 ppm aralığında artan derişimlerde LB veya LR eklenmesinin anodik ve katodik yöndeki SWV eğrileri üst üste çizdirilerek karşılaştırılmıştır. Ardarda çalışmalarda eklemeler nedeniyle kaçınılmaz olarak LA derişiminde sonucu etkilemeyecek küçük seyrelmeler olmuştur. Çizelge 4.8.1.1.'de boyaların tek başına ve karışım ortamındaki karakteristik pik potansiyelleri belirtilmiştir. LA boyar maddesi anodik yönde 0,58 V potansiyelinde V nolu pik ve -0,16 V potansiyelinde katodik XI nolu pik ile karakteristik piklerini vermiştir. LR boyar maddesi ise 0,24 V'da I nolu pik, -0,43 V'da III nolu pik ve +0,99 V pikler ile anodik piklerini; +1,02 V potansiyelinde VIII nolu pike ile de katodik karaktersitik piklerini vermiştir. LB boyar maddesi ise; -0,09 V potansiyelinde (II) nolu karakteristik piki yanında tek başına çözeltide bulunduğu durumda gözlenmeyen IV ve VI nolu pikleri vermiştir. Bu pikler çözelti ortamında sinerjik etki ile oluşmuş olabilirler. Katodik yönde ise X ve XI nolu piklerle karakteristik piklerini çözelti ortamında da vermiştir.

**Çizelge 4.8.1.1.** pH 2 tamponlanmış ortamda LA eğrisi üzerine LR ve LB boyalarının pik potansiyellerinin karşılaştırılması

Boya Adı	Tek başına Anodik Pik Potansiyeli (V)	Karışımında Anodik Pik Potansiyeli	Tek başına Katodik Pik Potansiyeli	Karışımında Katodik Pik Potansiyeli
<b>LR</b>	+0,29 V -0,46 V +1,03 V	+0,24 V (I) -0,43 V (III) +0,99 V (VII)	+0,96 V	+1,02 V (VIII)
<b>LA</b>	+0,60 V (derişimle artmıyor)	0,58 V (V)	-0,21 V	-0,16 V (XI)
<b>LB</b>	-0,03 V	-0,09 V (II) 0,46 V (IV) 0,88 V (VI)	+0,45 V -0,11 V	+0,42 V (X) -0,13 V (XI)

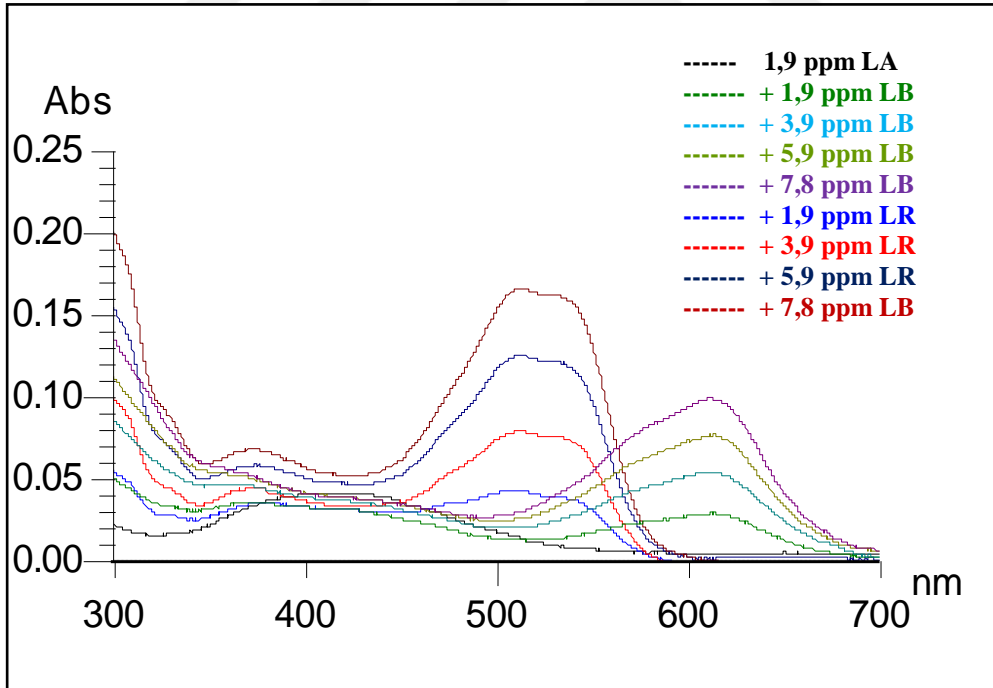
**Şekil 4.8.1.1.** pH 2 tamponlanmış ortamda LY eğrisi üzerine LB ve LR boyalarının SWV eğrileri



#### 4.8.2. Levafix Amber CA-N ile Levafix Red CA ve Levafix Blue SL Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları

Karışımların spektroskopik incelenmesi çalışmasında LA boyar maddesinin 750– 190 nm dalga boyu ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde UV– VIS eğrileri alınmıştır. Ölçüm hücresine alınan 2,75 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm LA stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır LA derişimi 1,9 ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine LR ve LB boyalarından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 1,9 – 3,9 – 5,9 – 7,8 ppmlik boya karışım çözeltilerinde spektroskopik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8.2.1.'de Bu karışıma ait UV eğrisi incelendiğinde boyalara ait  $\lambda_{max}$  değerlerinin değişmediği görülmektedir.

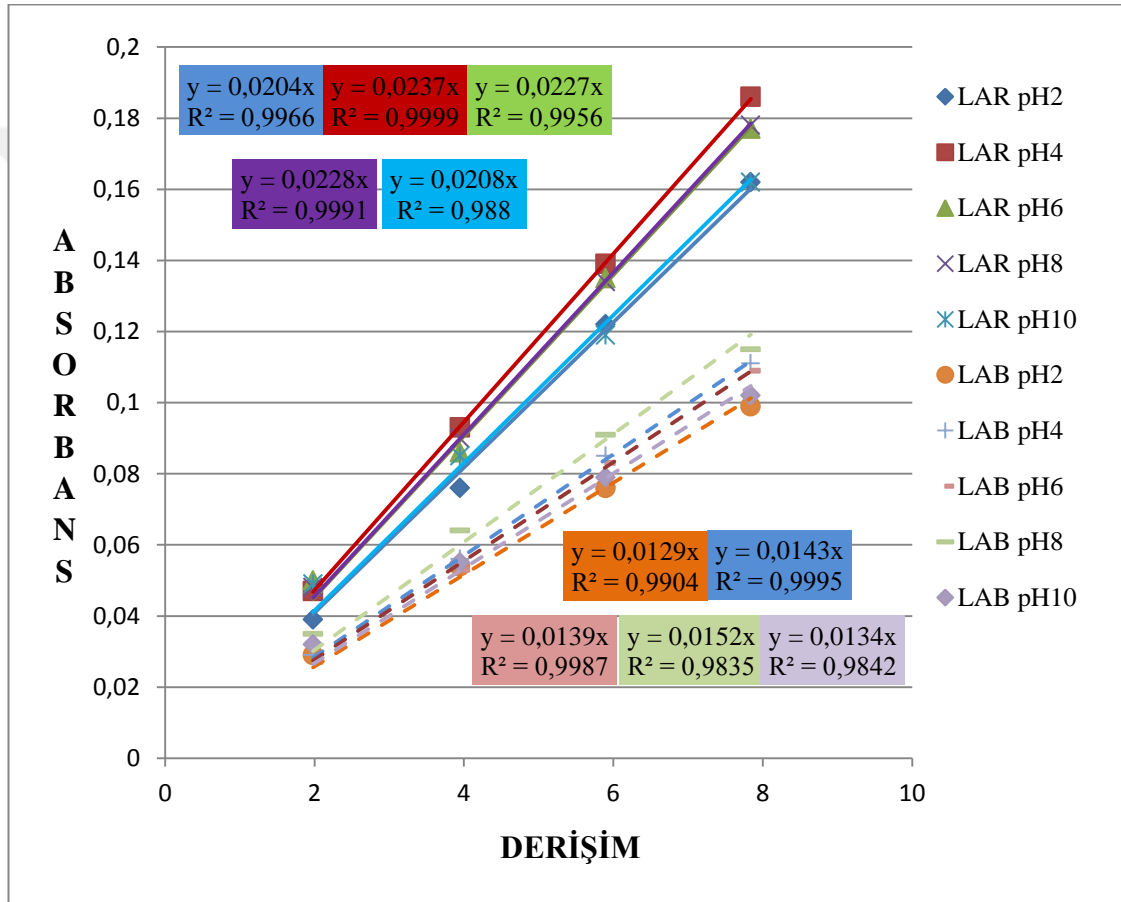
**Şekil 4.8.2.1.** pH 2 tamponlanmış ortamda LA eğrisi üzerine LB ve LR boyaalarının UV-VIS eğrileri





Şekil 4.8.2.2.'de ise UV-VIS eğrilerinden elde edilen verilerle karışım çözeltilerinin kalibrasyon grafikleri görülmektedir. LAR ve LAB karışım çözeltilerinde pH değişimine karşı maksimum dalga boyu değerlerinde bir değişim meydana gelmediği görülmektedir.

**Şekil 4.8.2.2.** Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak LA Boyar Maddesi Üzerine LR (LAR) ve LB (LAB) eklenen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri



## **4.9. Levafix Blue SL ile Levafix Red CA ve Levafix Amber CA-N Boya Karışım Çalışmaları**

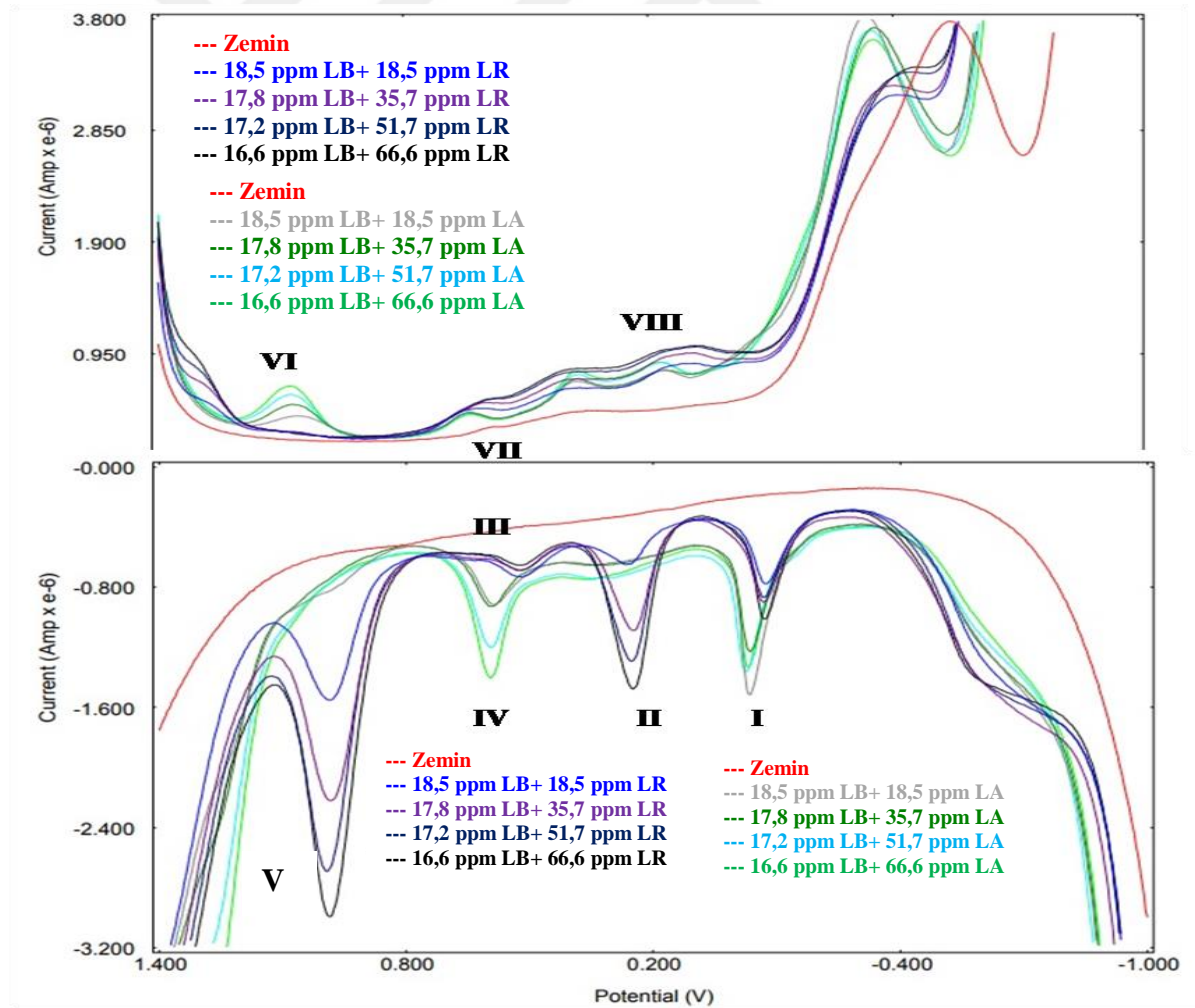
### **4.9.1. Levafix Blue SL ile Levafix Red CA ve Levafix Amber CA-N Boya Karışımı SWV Çalışmaları**

Karışımların voltametrik incelenmesi çalışmasında LB boyar maddesi için anodik yönde -1 / +1,4 V, katodik yönde +1,4 / -1,4 V ve +1 / -1 V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücrelerine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm LB stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır LB derişimi 18,5 ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine LR ve LA boyalarından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 18,5 – 35,7 – 51,7 – 66,6 ppm lik boya karışım çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9.1.1.'de pH 2 BR tamponu ortamında LB derişimi sabit tutulurken (17-19 ppm), 18-66 ppm aralığında artan derişimlerde LR veya LA eklenmesinin anodik ve katodik yöndeki SWV eğrileri üst üste çizdirilerek karşılaştırılmıştır. Ardarda çalışmalarda eklemeler nedeniyle kaçınılmaz olarak LB derişiminde sonucu etkilemeyecek küçük seyrelmeler olmuştur. Çizielge 4.8.1.1.'de boyaların tek başına ve karışım ortamındaki karakteristik pik potansiyelleri belirtilmiştir. LB boyar maddesi -0,04 V potansiyelinde I nolu pik ile anodik, +0,52 V pik potansiyelinde (VII) nolu pik ile katodik karakteristik pikini vermiştir ancak tek başına -0,11 V potansiyelindeki karakteristik piki karışım çalışmasında kaybolmuştur. LR boyar maddesi içinse II ve V nolu karakteristik pikleri oluşmuştur. Ancak tek başına -0,46 V potansiyelinde verdiği pik kaybolmuş, +0,52 V potansiyelinde III nolu karakteristik piki verdiği görülmektedir. LA boyar maddesi içinse IV ve VIII nolu karakteristik piklerin oluştuğu görülmektedir.

**Çizelge 4.9.1.1.** pH 2 tamponlanmış ortamda LB eğrisi üzerine LR ve LY boyaalarının pik potansiyellerinin karşılaştırılması

Boya Adı	Tek başına Anodik Pik Potansiyeli (V)	Karışımında Anodik Pik Potansiyeli	Tek başına Katodik Pik Potansiyeli	Karışımında Katodik Pik Potansiyeli
<b>LR</b>	+0,29 V -0,46 V +1,03 V	+0,25 V (II) +0,52 V (III) +0,98 V (V)	+0,96 V	+1,01 V (VI)
<b>LA</b>	+0,60 V (derişimle artmıyor)	+0,60 V (IV)	-0,21 V	-0,10 V (VIII)
<b>LB</b>	-0,03 V	-0,04 V (I)	+0,45 V -0,11 V	+0,52 V (VII)

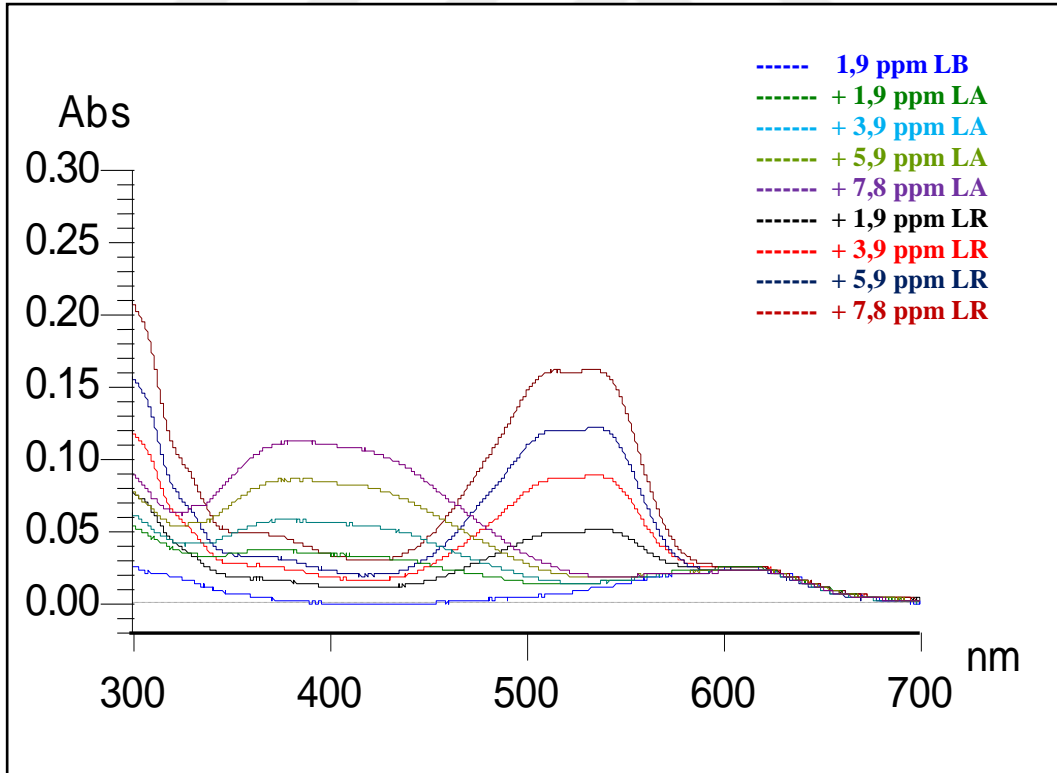
**Şekil 4.9.1.1.** pH 2 tamponlanmış ortamda LY eğrisi üzerine LB ve LR boyaalarının SWV eğrileri



#### 4.9.2. Levafix Blue SL ile Levafix Red CA ve Levafix Amber CA-N Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları

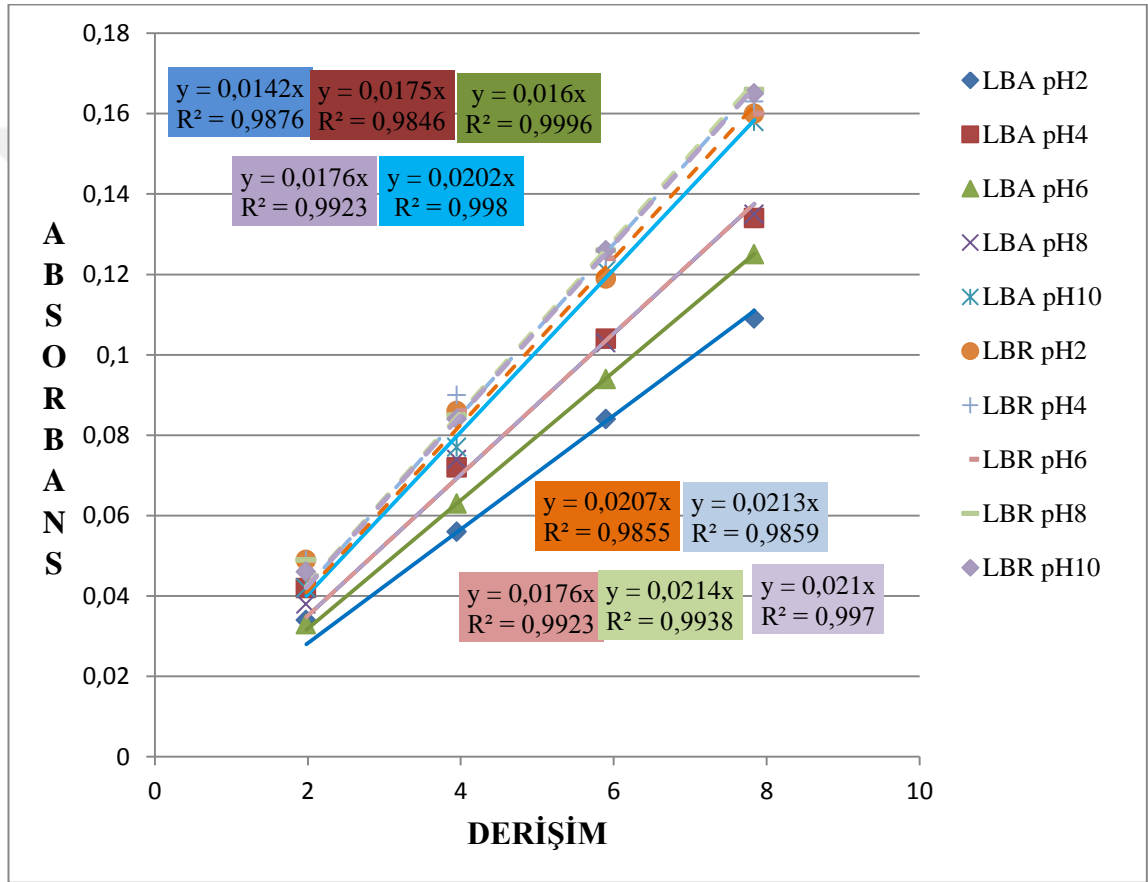
Karışımların spektroskopik incelenmesi çalışmasında LB boyar maddesinin 750 – 190 nm dalga boyu ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde UV – VIS eğrileri alınmıştır. Ölçüm hücresine alınan 2,75 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm LB stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır LB derişimi 1, ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine LR ve LA boya larından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 1,9 – 3,9 – 5,9 – 7,8 ppmlik boya karışım çözeltilerinde spektroskopik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8.2.1.'de Bu karışıma ait UV eğrisi incelendiğinde boyalara ait  $\lambda_{max}$  değerlerinin değişmediği görülmektedir.

**Şekil 4.9.2.1.** pH 2 tamponlanmış ortamda LB eğrisi üzerine LY ve LR boya larının UV-VIS eğrileri



Şekil 4.9.2.2.'de ise UV-VIS eğrilerinden elde edilen verilerle karışım çözeltilerinin kalibrasyon grafikleri görülmektedir. LBR ve LBA karışım çözeltilerinde pH değişimine karşı maksimum dalga boyu değerlerinde bir değişim meydana gelmediği görülmektedir.

**Şekil 4.9.2.2.** Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak LB Boyar Maddesi Üzerine LA (LBA) ve LR (LBR) eklenilen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri

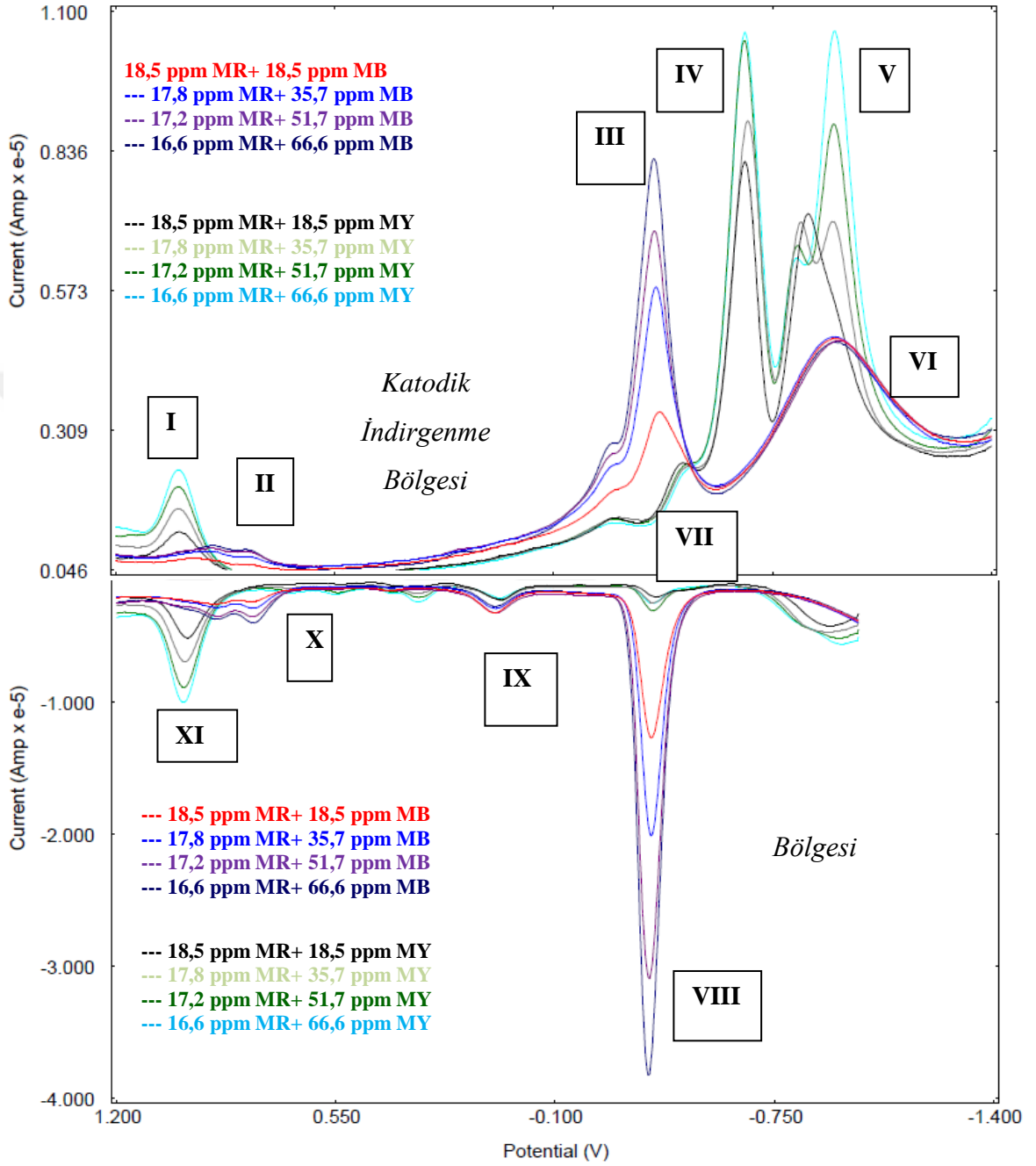


## **4.10. Maxilon Red GRL ile Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Blue SL Boya Karışım Çalışmaları**

### **4.10.1. Maxilon Red GRL ile Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Blue SL Boya Karışımı SWV Çalışmaları**

Karışımların voltametrik incelenmesi çalışmasında MR boyar maddesi için anodik yönde -1 / +1,4 V, katodik yönde +1,4 / -1,4 V ve +1 / -1 V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltiler içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücreesine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm MR stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır MR derişimi 18,5 ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine MY ve MB boyalarından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 18,5 – 35,7 – 51,7 – 66,6 ppmlik boya karışım çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10.1.1.'de pH 8 BR tamponu ortamında MR derişimi sabit tutulurken (17-19 ppm), 18-66 ppm aralığında artan derişimlerde MB veya MY eklenmesinin anodik ve katodik yöndeki SWV eğrileri üst üste çizdirilerek karşılaştırılmıştır. Ardarda çalışmalarda eklemeler nedeniyle kaçınılmaz olarak MR derişiminde sonucu etkilemeyecek küçük seyrelmeler olmuştur. Şekil 4.10.1.1.'de anodik ve katodik yönde görünen kırmızı eğri derişimi sabit tutulan MR boyar maddesine aittir. +1 V civarında MY boyar maddesine ait tersinir pik görülmektedir (I – XI). +0,7 V civarında MB boyar maddesine ait iki kademeli kısmen tersinir bir pik görülmektedir (II – X). -0,3 V civarında III ve IV numaralı pikler yarı tersinir görüntüde MB boyar maddesine ait karakteristik piklerdir ve derişimle doğru orantılı arttığı görülmektedir. Yine -0,3 V potansiyelinde görünen VII piki MY boyar maddesine ait olup tersinmez görüntüdedir. MY boyar maddesine ait olan IV-V nolu pikler -0,75 V potansiyelde iki kademeli bir indirgenme piki görüntüsündedir. Derişimi sabit tutulan MR boyar maddesinin karakteristik pikleri, +0,1 V ve -0,85 V değerlerinde görülmektedir (IX – VI).

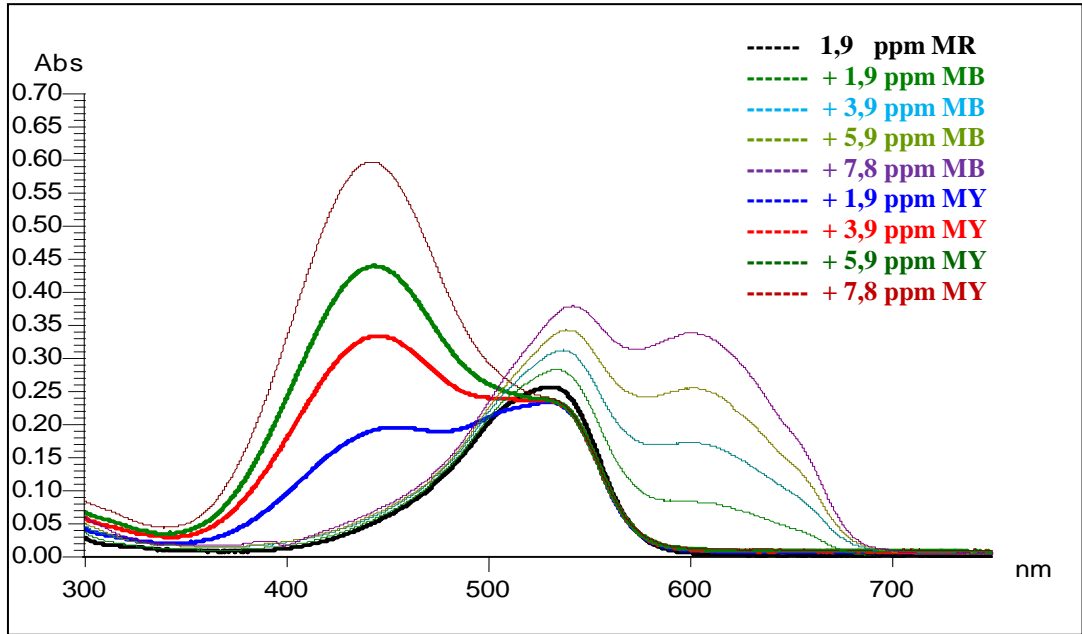
Şekil 4.10.1.1. pH 8 tamponlanmış ortamda MR eğrisi üzerine MB ve MY boyalarının SWV eğrileri



#### 4.10.2. Maxilon Red GRL ile Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Blue SL Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları

Karışımların spektroskopik incelenmesi çalışmasında MR boyar 750 – 190 nm dalga boyu ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltiler içerisinde UV-VIS eğrileri alınmıştır. Ölçüm hücresine alınan 2,75 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm MR stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır MR derişimi 1,9 ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine MY ve MB boya boyalarından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 1,9 – 3,9 – 5,9 – 7,8 ppmlik boya karışım çözeltilerinde spektroskopik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10.2.'de Bu karışıma ait UV eğrisi incelendiğinde boyalara ait  $\lambda_{max}$  değerlerinin değişmediği görülmektedir. Şekil 4.10.2.1.'de ilgi çekici olan ortamda MR boyasının sabit derişimde tutulmasına rağmen ortama MB boyasının eklendiği ölçümlerde; MB boya derişiminin artışı ile MR boyasının absorbans değerinin artışıdır. MB ve MR boya boyalarının net bir pik yerine yayvan pik görüntüsü oluşturmaları bu iki boyanın benzer fonksiyonel gruplar içerebileceğini düşündürmektedir.

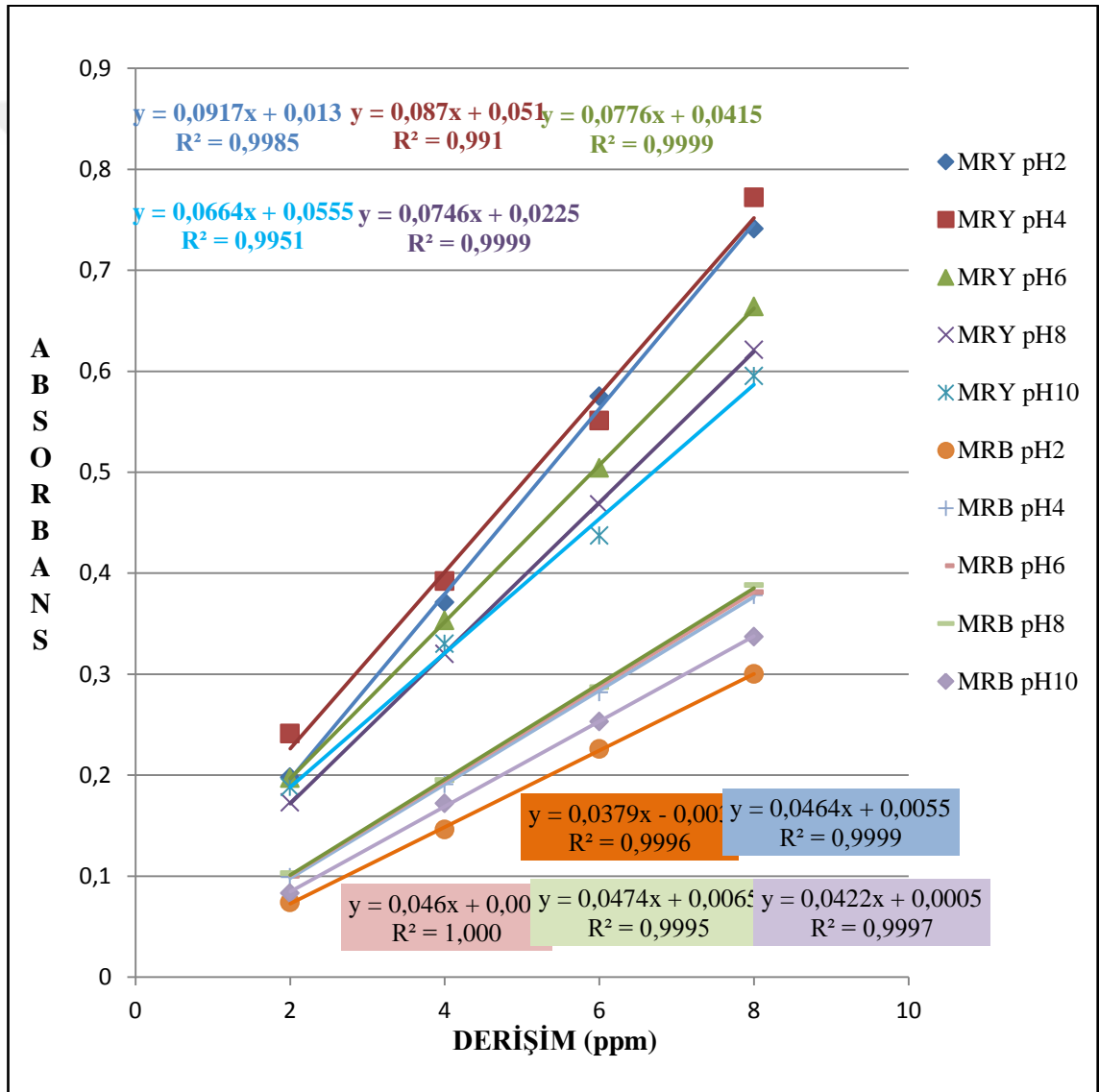
**Şekil 4.10.2.1.** pH8 tamponlanmış ortamda MR eğrisi üzerine MB ve MY boya boyalarının UV-VIS eğrileri





Şekil 4.10.2.2.'de UV-VIS eğrilerinden elde edilen verilerle karışım çözeltilerinin kalibrasyon grafikleri görülmektedir. MRY ve MRB karışım çözeltilerinde pH değişimine karşı maksimum dalga boyu değerlerinde bir değişim meydana gelmediği görülmektedir.

**Şekil 4.10.2.2.** Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak MR Boyar Maddesi Üzerine MY (MRY) ve MB(MRB) eklenen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri

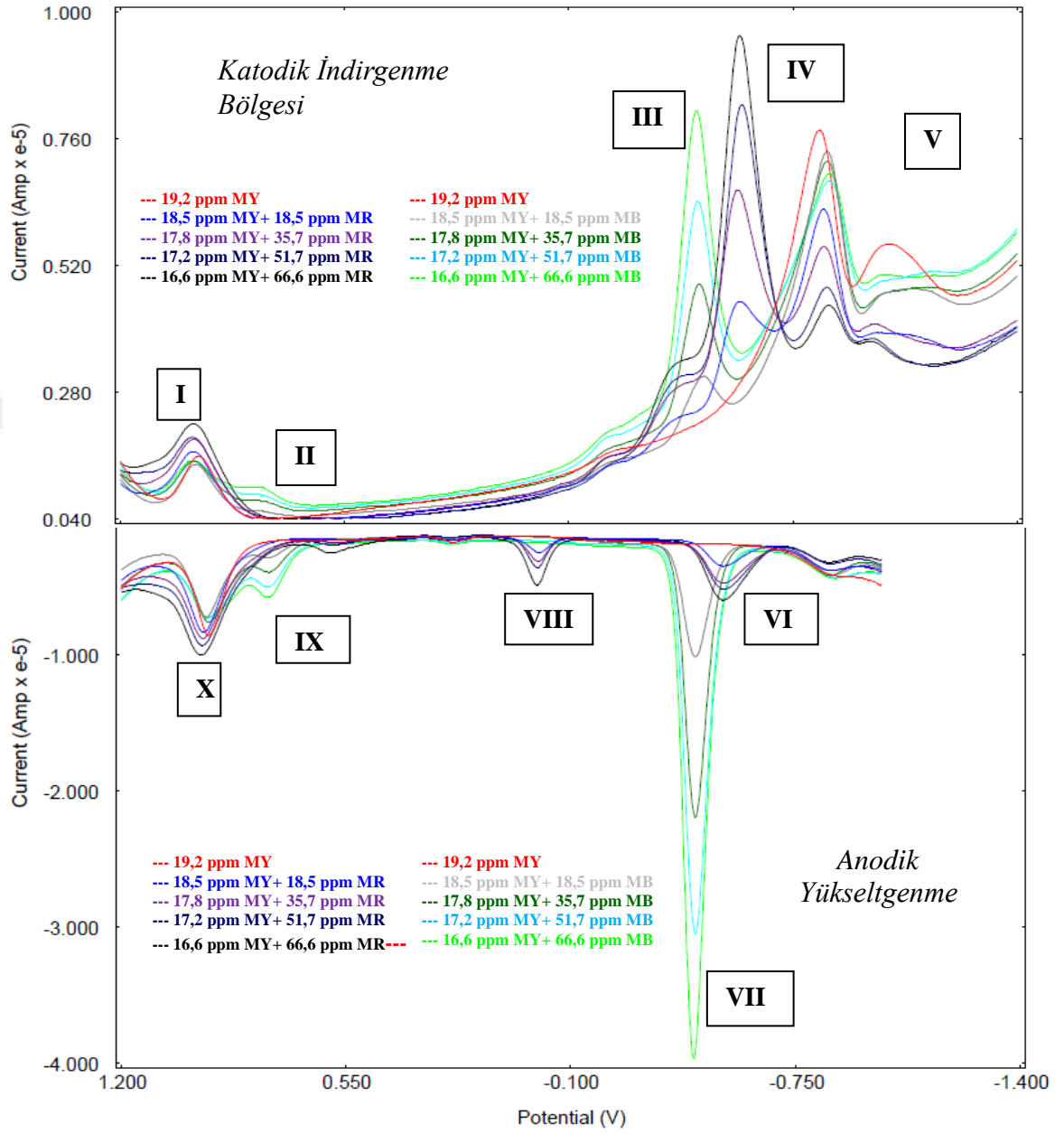


## **4.11. Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Red GRL ile Maxilon Blue SL Boya Karışım Çalışmaları**

### **4.11.1. Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Red GRL ile Maxilon Blue SL Boya Karışımı SWV Çalışmaları**

Karışımların voltametrik incelenmesi çalışmasında MY boyar maddesi için anodik yönde -1 / +1,4 V, katodik yönde +1,4 / -1,4 V ve +1 / -1V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip BR tamponu içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücresine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm MY stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır MY derişimi 18,5 ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine MR ve MB boyalarından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 18,5 – 35,7 – 51,7 – 66,6 ppmlik boya karışım çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ardarda çalışmalarda eklemeler nedeniyle kaçınılmaz olarak MY derişiminde sonucu etkilemeyecek küçük seyrelmeler olmuştur. Şekil 4.11.1.1.' de MY derişimi sabit tutulurken (17-19 ppm) 18-66 ppm aralığında artan derişimlerde MR ve MB eklenmesinin anodik ve katodik yöndeki SWV eğrileri üstüste çizdirilerek karşılaştırılmıştır. Diğer eğrilerde görüldüğü gibi bu egridede her boyanın karakteristik potansiyelinde derişimle doğru orantılı artan piklerini verdiğini görülmektedir. Eğride numaralandırılan piklerden; I ve X numaralı pik MR boyar maddesine aittir ve +1 V potansiyel değerinde karakteristik pikini verdiği görülmektedir. Hemen yanında +0,8 V değerinde MB boyar maddesinin parmak izi görülmektedir (II ve IX). Kısmen tersinir piklere sahip olan MB boyar maddesinin pikleri görülmektedir. (III ve VII). -0,6 V civarlarında yine kısmen tersinir olan MR boyar maddesinin karakteristik pikleri görülmektedir (IV ve VI), IV nolu pik iki kademeli görüntüde başlayıp artan derişimlerde net pik görüntüsünü almıştır. V nolu pik ise MR boyar maddesine ait olup tersinmez görüntü oluşturmaktadır.

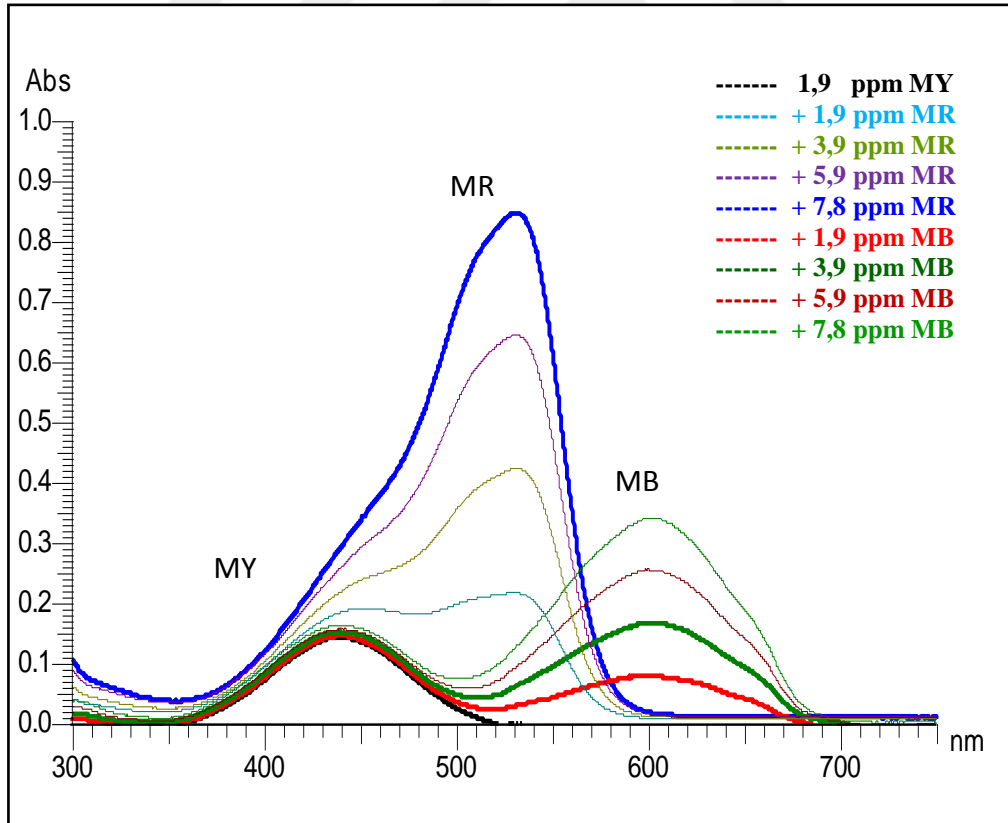
Şekil 4.11.1.1. pH 10 tamponlanmış ortamda MY eğrisi üzerine MB ve MR boyalarının SWV eğrileri



#### 4.11.2. Maxilon Golden Yellow GL EC ve Maxilon Red GRL ile Maxilon Blue SL Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları

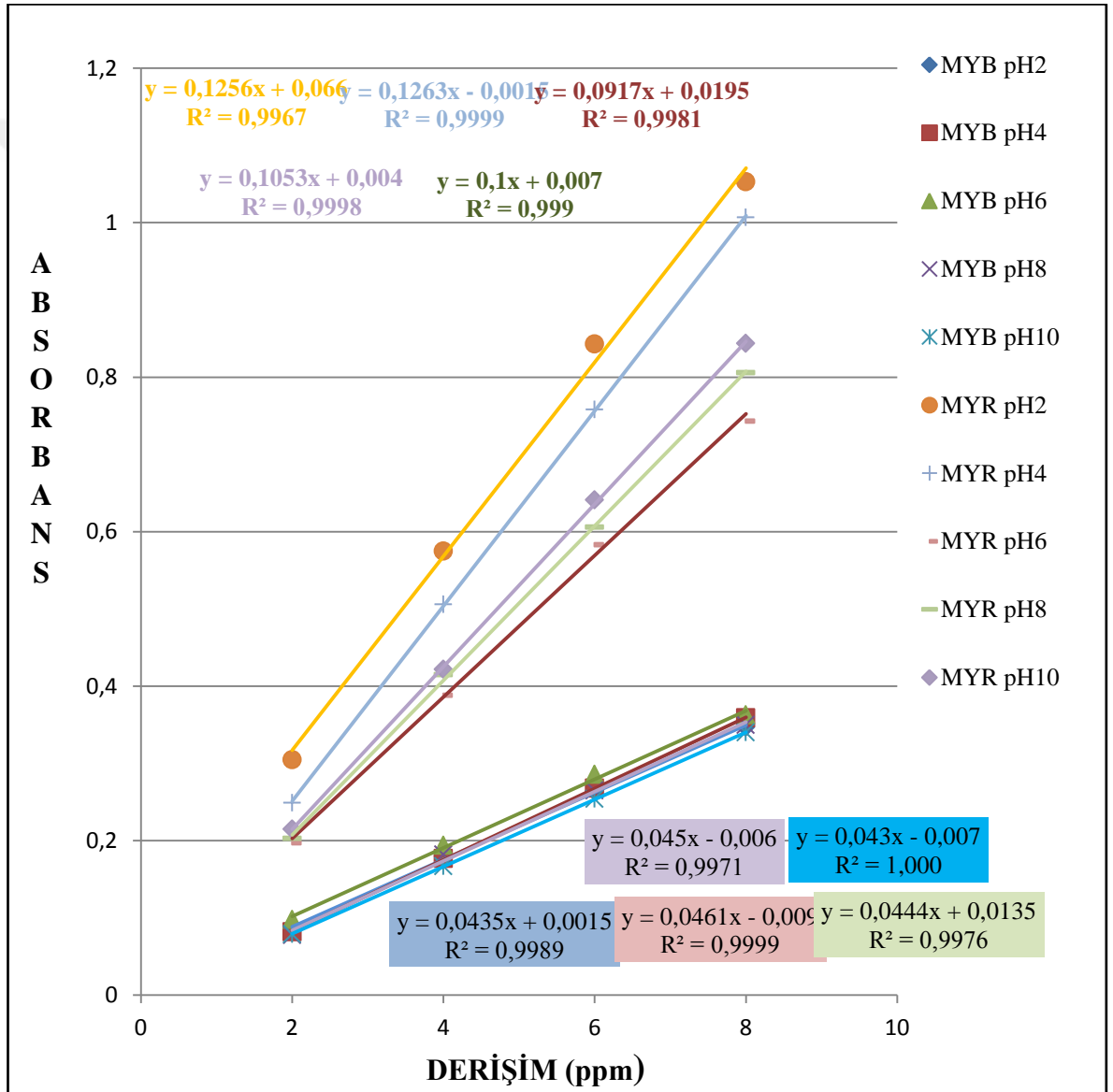
Karışımların spektroskopik incelenmesi çalışmasında MY boyar 750 – 190 nm dalga boyu ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltileri içerisinde UV-VIS eğrileri alınmıştır. Ölçüm hücresine alınan 2,75 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm MY stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır MY derişimi 1,9 ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine MR ve MB boya larından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 1,9 – 3,9 – 5,9 – 7,8 ppmlik boya karışım çözeltilerinde spektroskopik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11.2.1.'de Bu karışıma ait UV eğrisi incelendiğinde boyalara ait  $\lambda_{max}$  değerlerinin değişmediği görülmektedir.

Şekil 4.11.2.1. pH 10 tamponlanmış ortamda MY eğrisi üzerine MB ve MR boya larının UV – VIS eğrileri



Şekil 4.11.2.2.'de UV-VIS eğrilerinden elde edilen verilerle karışım çözeltilerinin kalibrasyon grafikleri görülmektedir. MYR ve MYB karışım çözeltilerinde pH değişimine karşı maksimum dalga boyu değerlerinde bir değişim meydana gelmediği görülmektedir.

**Şekil 4.11.2.2.** Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak MY boyar maddesi üzerine MR (MYR) ve MB (MYB) eklenilen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri

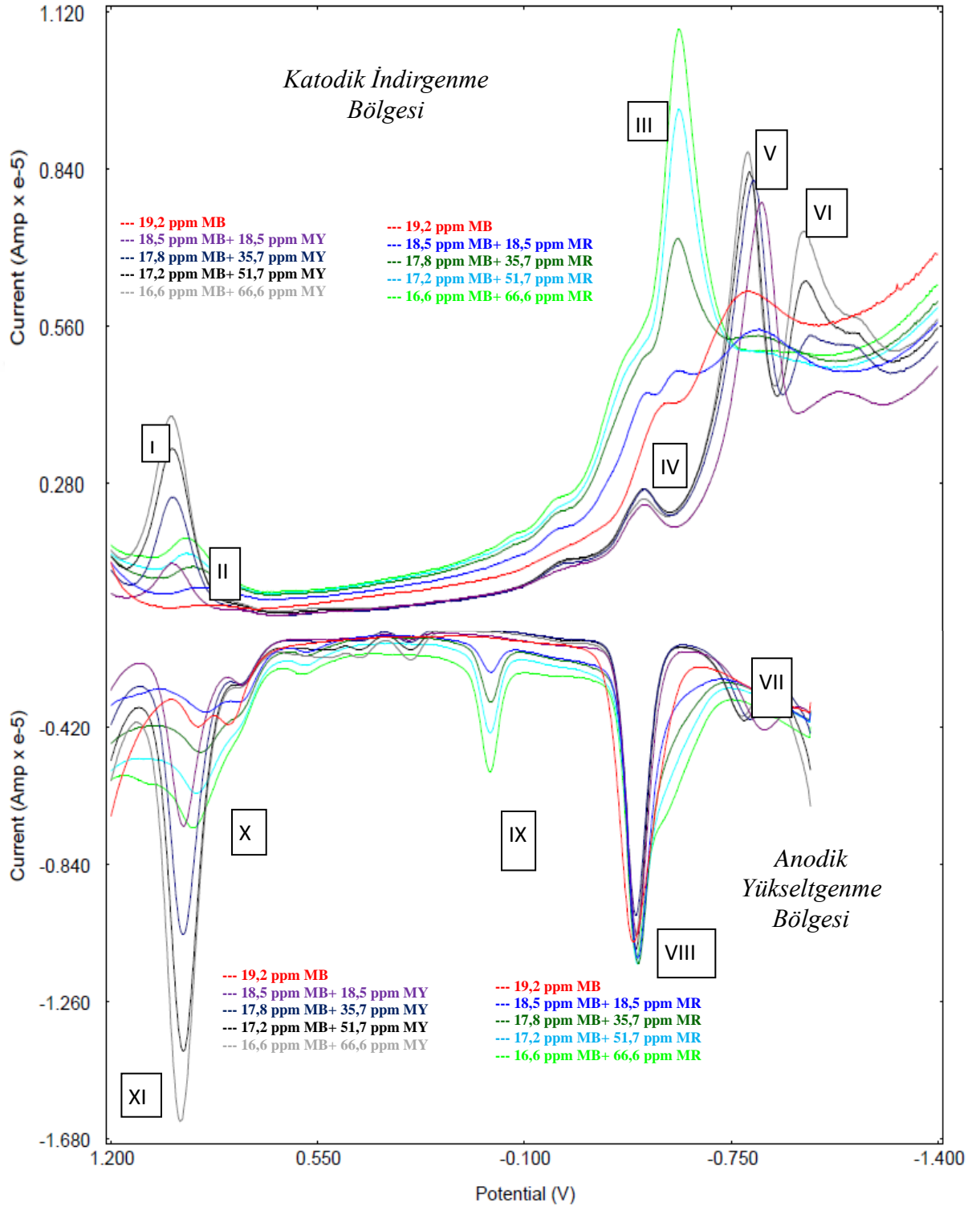


## **4.12. Maxilon Blue SL ve Maxilon Golden Yellow GL EC ile Maxilon Red GRL Boya Karışım Çalışmaları**

### **4.12.1. Maxilon Blue SL ve Maxilon Golden Yellow GL EC ile Maxilon Red GRL Boya Karışımı SWV Çalışmaları**

Karışımların voltametrik incelenmesi çalışmasında MB boyar maddesi için anodik yönde -1 / +1,4 V, katodik yönde +1,4 / -1,4 V ve +1 / -1 V potansiyel aralığında ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Rabinson tampon çözeltiler içerisinde kare dalga voltamogramları alınmıştır. Çalışma hücrelerine alınan 10 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm MB stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır MB derişimi 18,5 ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine MY ve MR boyalarından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 18,5 – 35,7 – 51,7 – 66,6 ppmlik boya karışım çözeltilerinde voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ardarda çalışmalarda eklemeler nedeniyle kaçınılmaz olarak MB derişiminde sonucu etkilemeyecek küçük seyrelmeler olmuştur. Şekil 4.12.1.1.'de kırmızı MB voltamogramı üzerine artan MY eklemelerinde MB piklerinin etkilenmediği, ancak MY piklerinin +1 V potansiyelde derişimle doğru orantılı olarak artış gösteren, kısmen tersinir karakterde olduğu söylenebilir (I ve XI). MY eklemeleri -0,9 V bölgesinde iki kademeli bir indirgen piki daha oluşturmaktadır (VI). MR eklendiğinde ise; +1 V civarında görülen II ve X nolu piklerin yarı-tersinir olarak ortaya çıktığı, IX nolu pikin tersinmez yükseltgenme, III nolu pikin ise tersinmez indirgenme piki olarak değerlendirilebileceği görülmektedir. MB ye ait IV–VIII ve V-VII piklerinin de kısmen tersinir karakterde olup, derişimi sabit tutulan bu madde için büyüklüklerinin hemen hemen aynı kaldığı, eklemelerle herhangi bir ortak veya sinerjistik etkileşim içerisinde olmadığı, bu nedenle spesifik olarak değerlendirilebileceği söylenebilir.

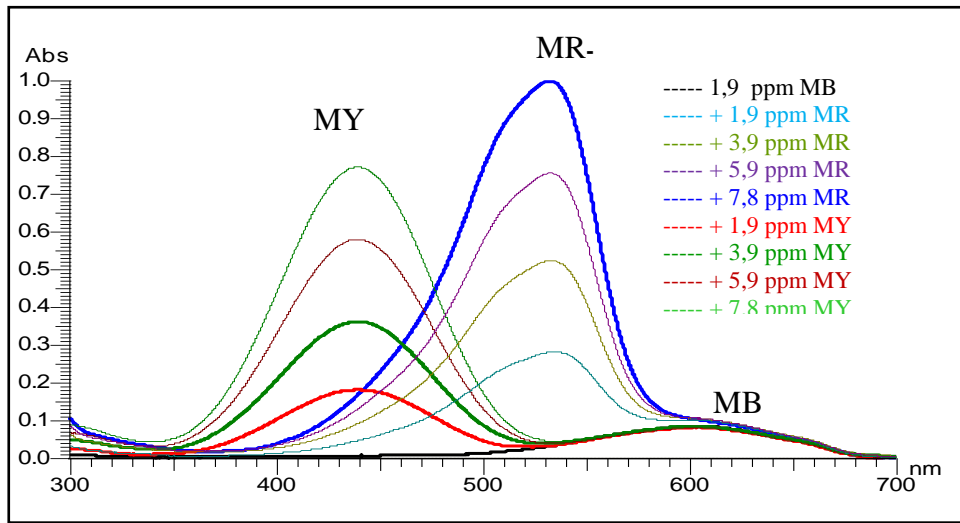
Şekil 4.12.1.1. pH 10 tamponlanmış ortamda MB eğrisi üzerine MR ve MY boyalarının SWV eğrileri



#### 4.12.2. Maxilon Blue SL ve Maxilon Golden Yellow GL EC ile Maxilon Red GRL Boya Karışımı UV-VIS Çalışmaları

Karışımların spektroskopik incelenmesi çalışmasında MB boyar 750 – 190 nm dalga boyu ve 2 – 4 – 6 – 8 – 10 pH değerine sahip Britton Robinson tampon çözeltiler içerisinde UV-VIS eğrileri alınmıştır. Ölçüm hücresine alınan 2,75 mL çalışılacak pH değerindeki tampon çözeltinin üzerine 400 µL 500 ppm MB stok çözeltisinden bir ekleme yapılmıştır MB derişimi 1,9 ppm değerinden başlamıştır. Bunun üzerine MY ve MR boylarından ayrı çalışma hücrelerine dört ekleme yapılarak 1,9 – 3,9 – 5,9 – 7,8 ppmlik boya karışım çözeltilerinde spektroskopik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12.2.'de bu karışıma ait UV eğrisi incelendiğinde boyalara ait  $\lambda_{max}$  değerlerinin değişmediği görülmektedir. pH değişiminin geniş bir aralıkta UV – VIS spektrumları üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı, nitel değerlendirmeler için tek başına değerlendirilmesinin sınırlı olacağı görülmüştür. Bu durum, karakterizasyon amaçlı çalışmaların voltametrik incelemelerle desteklenmesinin önemini ortaya koymaktadır. Eğrilerden incelendiğinde MB boyasının  $\lambda_{max}$  değerinin 620 nm, MY boyasının  $\lambda_{max}$  değerinin 430 nm, MR boyasının  $\lambda_{max}$  değerinin 540 nm olduğu görülmekte ve derişim artışıyla doğru orantılı olarak absorbans değerinin arttığı görülmektedir. Her iki eklemede de MB boyasının derişimi sabit kaldığı için absorbans değerinin de değişmediği görülmektedir.

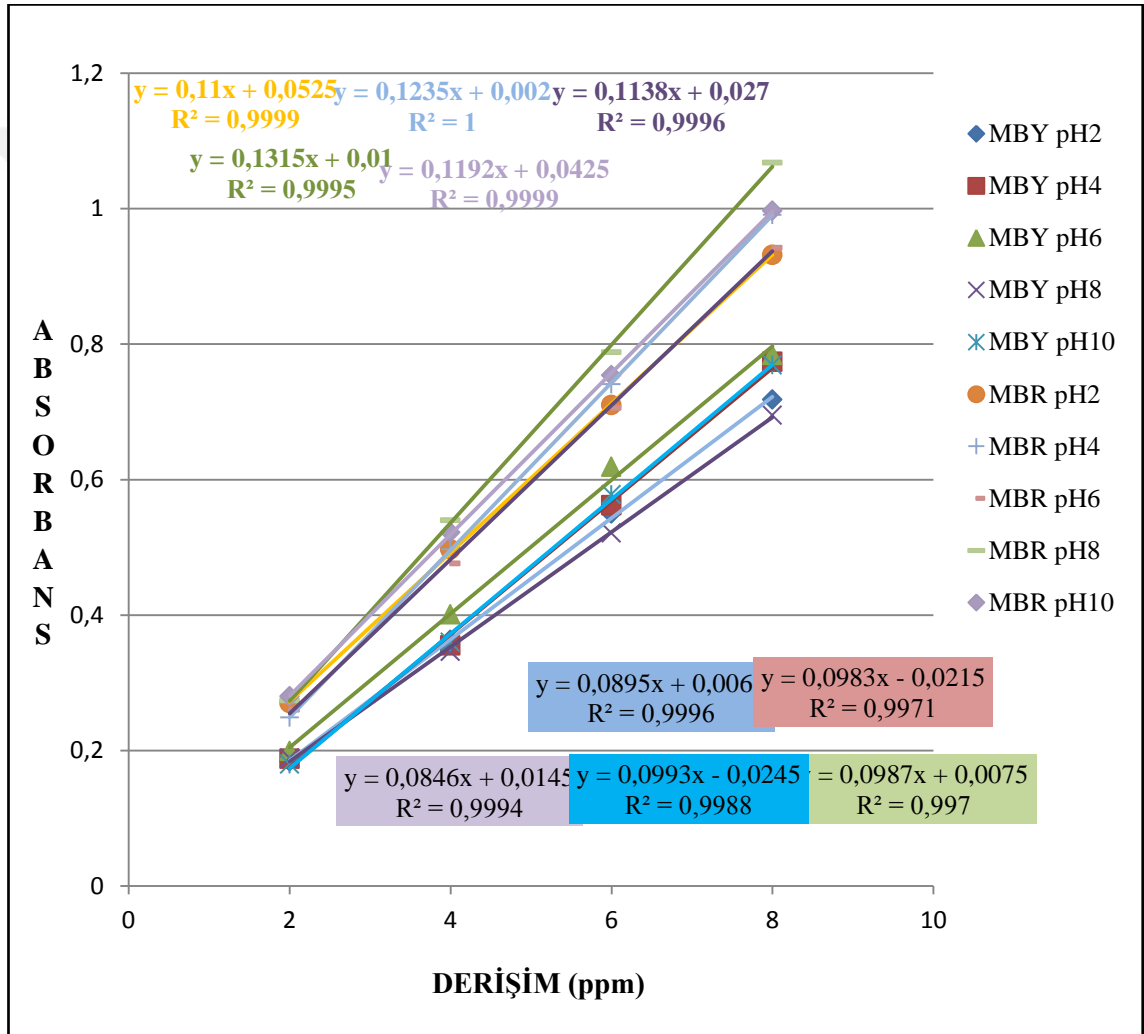
**Şekil 4.12.2.1.** pH 10 tamponlanmış ortamda MB eğrisi üzerine MR ve MY boylarının UV - VIS eğrileri





Şekil 4.12.2.2.'de UV-VIS eğrilerinden elde edilen verilerle karışım çözeltilerinin kalibrasyon grafikleri görülmektedir. MBR ve MBY karışım çözeltilerinde pH değişimine karşı maksimum dalga boyu değerlerinde bir değişim meydana gelmediği görülmektedir.

**Şekil 4.12.2.2.** Karışımların UV – VIS eğrilerinden yararlanılarak MB boyar maddesi üzerine MR (MBR) ve MY (MBY) eklenen ortamda pH değişimine karşı oluşturulan kalibrasyon grafikleri



## 5. SONUÇ

Gerçekleştirilen yüksek lisans çalışmasında, yaygın kullanılan tekstil boyası tiplerinden temel renkler gözetilerek seçilmiş üçer adet pamuk ve katyonik boyar maddeler ile yapılan voltametrik çalışmalarda; yükseltgenme ve indirgenme piklerinin pH ile değişimi kapsamlı olarak incelenmiş, pik potansiyellerindeki kaymanın, pik büyüklük ve yapılarının değişmesi, belli bir pH aralığında ortaya çıkan veya kaybolan piklerin belirlenmesinin karakterizasyon açısından önemli olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca ikili karışımlarında, katyonik boyaların SWV ile verdikleri anodik ve katodik potansiyellerinin değişmediği dolayısıyla voltametrik karakterizasyonlarının da değişmediği, ancak pamuk boyaların ikili karışımlarının SWV eğrilerinde, tek başlarına iken verdikleri piklerin yanı sıra yeni voltametrik piklerin oluştuğu veya kaybolduğu belirlenmiştir. UV eğrilerinden boyaların maksimum absorbanstı yaptığı dalga boyundaki değerlerin geniş bir aralıkta pH ile fazla değişmediği, IR eğrilerinde ise her üç boyanın da parmak izi bölgesi olan 1000 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki çok sayıda spesifik pike sahip olduğu, ancak bunların teker teker anlamlandırılmasının zor olacağı görülmüştür. Bu çalışmalarla ele alınan boyar maddelerin, voltametrik piklerinin potansiyelleri ve bu piklerin pH ile değişimleri, UV-Vis soğurum spektrumları ve IR spektrumlarının, ayırdedici yeterlilikte olabileceği gösterilmiştir. Ancak çalışılan boyalar saf madde olmadığı, ticari nitelikte çeşitli yardımcı kimyasalları içerdikleri bilindiği için, spektroskopik çalışmaları kimyasal yapıları ile eşleştirmek doğru ve yeterli bir değerlendirme olmayacaktır. Voltametrik çalışmalarda belirlenen yükseltgenme ve indirgenme özelliklerinin daha önemli bir nitelik taşıdığı görülmüştür. Çizelge 5.1. 'de çalışması yapılan tüm boyar maddelerin SWV de elde edilen anodik ve katodik pik potansiyel değerleri görülmektedir. Çizelgeden görülebileceği gibi pamuk boyar maddelerinde oluşan bazı voltametrik piklerin, derişimle değişmediği belirtilmiştir. Bu durum olasılıkla çalışma elektrodu yüzeyinde tek katmanlı bir adsorpsiyon oluşturmaları, çalışılan derişimlerde yüzeyi tamamen örttüğü ile açıklanabilir. Daha küçük derişimler veya daha büyük çalışma elektrot yüzeyleri ile bu durumun açıklanması mümkün olabilecektir. Derişimle artış göstermeyen bu voltametrik piklerin, ikili karışımlarla yapılan çalışmalarda nitelik değiştirdiği, katılanan ikinci boyar maddenin sinerjik veya rekabet edici adsorpsiyon etkisi ile derişime bağlı hale geldiği ya da küçülerek kaybolduğu gösterilmiştir.

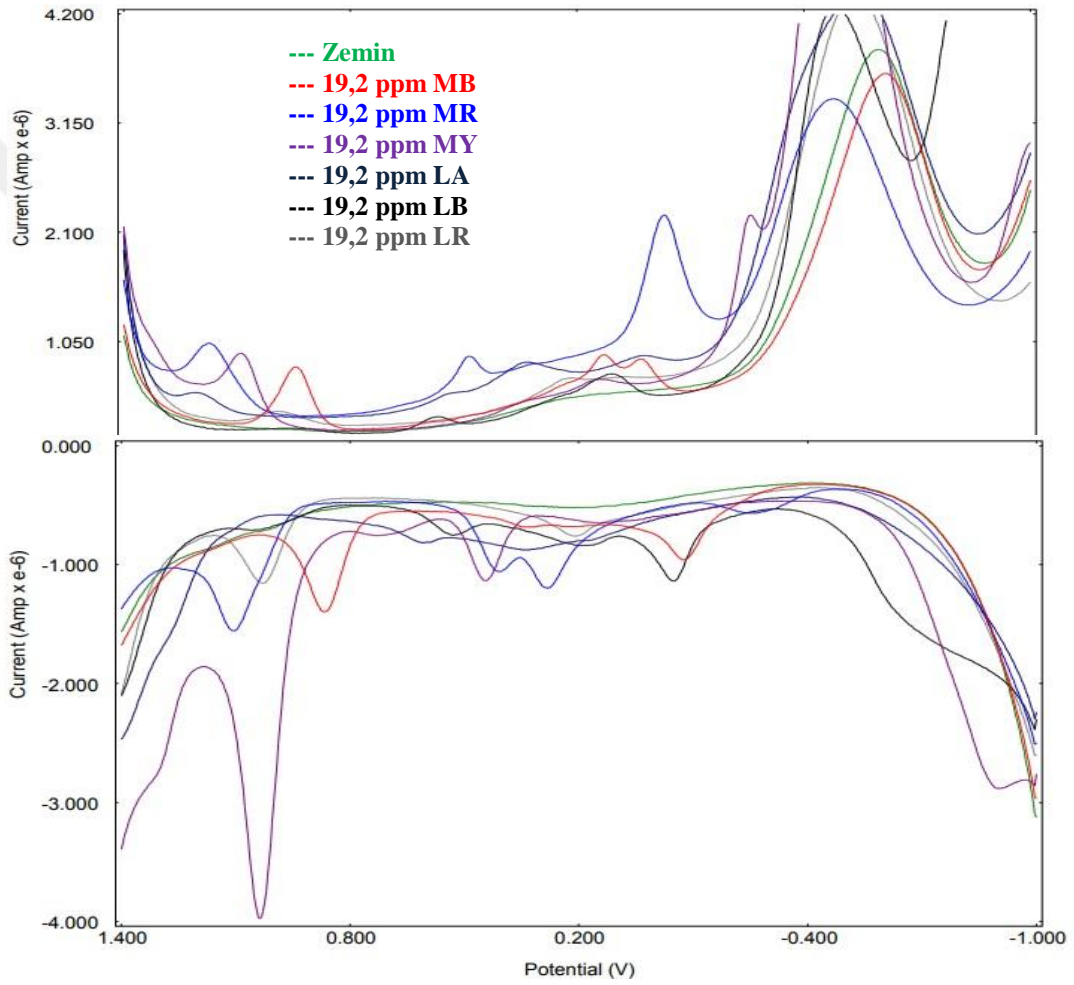
Bunların dışında; pamuk boyar maddelerine ait karakteristik SWV piklerinin bazik ortama gidildikçe küçülerek kaybolduğu, dolayısıyla karakterizasyon çalışmalarında pH 'nin çok önem kazanabildiği gösterilmiştir. Katyonik boyar maddeler ise pamuk boyar maddelere göre voltametrik incelemelerde daha elektroaktif davranmış, çalışılan tüm pH değerlerinde karakteristik pikler göstermiş, ortaya çıkan pikler derişimle orantılı olarak büyümüşür. Katyonik boyar maddelerin karakteristik pikleri pamuk boyar maddelerin aksine bazik ortama gidildikçe daha belirgin, net pikler haline gelmiştir. Karışım çalışmalarında ise pik potansiyellerinde herhangi bir kayma olmamış ve kaybolan ya da yeniden oluşan pikler görülmemiştir.

**Çizelge 5.1.** pH4 tamponlanmış ortamda LA, LB, LR, MR, MY, MB boyar maddelerinin karakteristik anodik ve katodik pik potansiyel değerleri

<b>Boya adı</b>	<b>Anodik Pik Potansiyeli</b>	<b>Katodik Pik Potansiyeli</b>
<b>LR</b>	- 0,46 V +1,03 V +0,29 V	+0,96 V +0,16 V (derişimle artmıyor)
<b>LA</b>	+0,60 V (derişimle artmıyor)	+1,18 V +0,47 V (derişimle artmıyor) +0,15 V (derişimle artmıyor), -0,21 V
<b>LB</b>	-0,03 V -0,54 V (derişimle artmıyor) +1,06 V (derişimle artmıyor)	+0,45 V -0,11 V
<b>MR</b>	-0,27 V -0,40 V +0,28 V +1,11 V	+1,14 V +0,32 V -0,29 V
<b>MY</b>	-0,84 V +0,44 V +1,04 V +1,32 V	1,03 V -0,55 V -0,80 V
<b>MB</b>	-0,07 V +0,34 V +0,87 V	0,87 V 0,44 V -0,05 V -0,21 V

Şekil 5.1.'de pH 4 tamponlanmış ortamda LA, LB, LR, MR, MY, MB boyar maddelerine ait SWV eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerden görüldüğü gibi her boya aynı pH değerinde anodik ve katodik yönde farklı pik karakteristikleri göstermiştir. Çizelge 5.1.'de de incelendiği gibi katyonik boyar maddelere ait olan piklerin pik akımı değerlerinin daha büyük olduğu şekilden görülmektedir.

**Şekil 5.1.** pH4 tamponlanmış ortamda LA, LB, LR, MR, MY, MB boyar maddelerinin SWV eğrileri



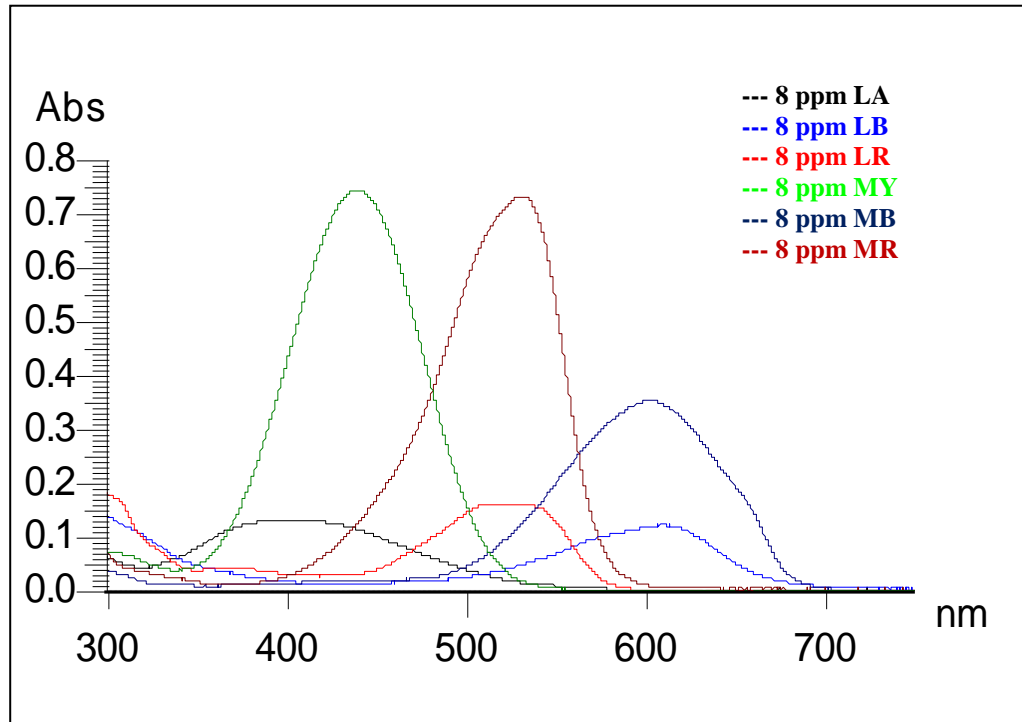
Çizelge 5.2.'de altı boyar maddeye ait  $\lambda_{max}$  değerleri absorbans değerleri görülmektedir. Katyonik boyar maddelerim aynı pH de aynı derişimde absorbanslarının daha şiddetli olduğu görülmektedir.

Şekil 5.2.'de ise boyar maddelerin UV eğrilerinden bu fark görülebilmektedir. UV eğrilerinin karakteristik olarak absorbans artışı dışında çok fazla bilgi vermediği, sarı kırmızı ve mavi boyar maddelerin katyonik pamuk farkı gözetmeksizin renklenmeden dolayı benzer dalga boyunda karakterize edilebildiği görülmektedir.

**Çizelge 5.2.** pH 4 tamponlanmış ortamda LA, LB, LR, MR, MY, MB boyar maddelerinin absorbans, maksimum dalga boyu ve sönümlenme katsayısı değerleri

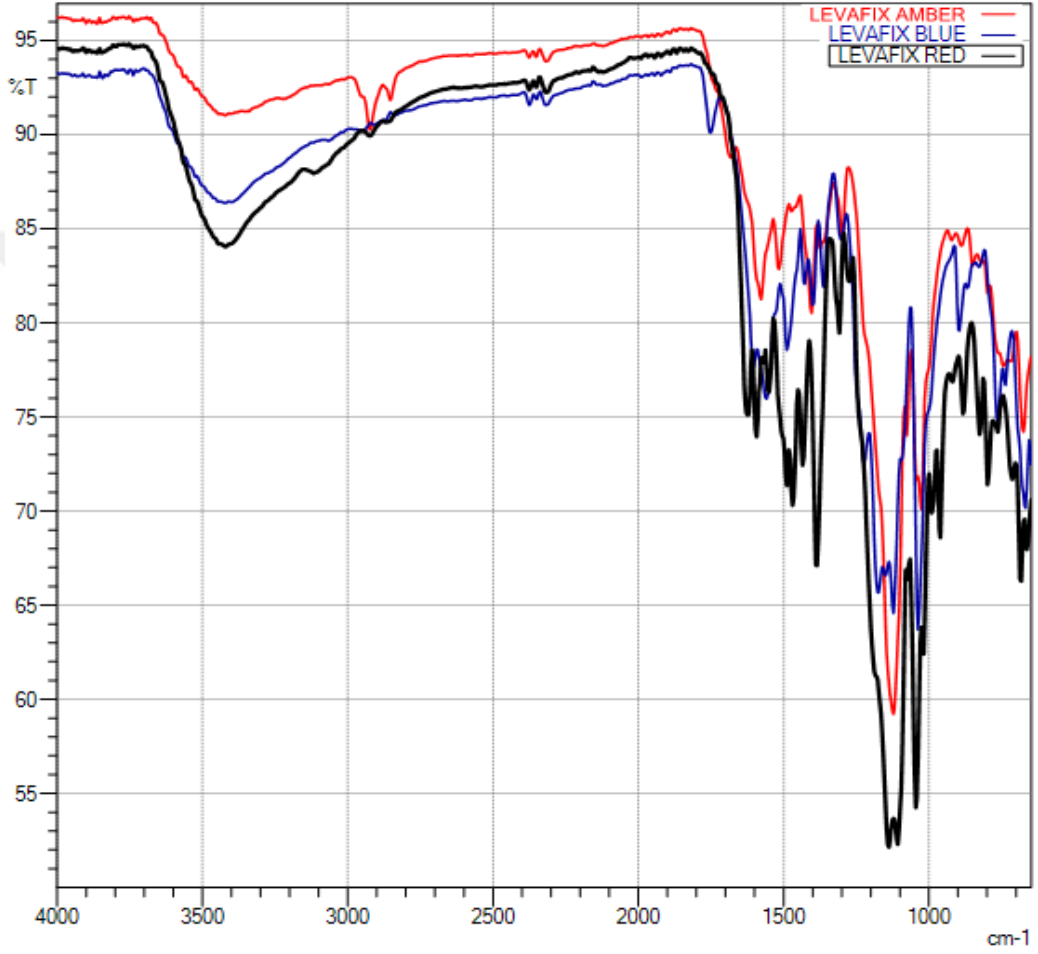
Boya adı	Absorbans	$\lambda_{\max}$	$a$ ( $Lg^{-1}cm^{-1}$ )
<b>LR</b>	0,159	523	19,87
<b>LA</b>	0,131	399	16,37
<b>LB</b>	0,120	605	15,00
<b>MR</b>	0,732	530	91,50
<b>MY</b>	0,744	439	93,00
<b>MB</b>	0,352	601	44,00

**Şekil 5.2.** pH4 tamponlanmış ortamda LA, LB, LR, MR, MY, MB boyar maddelerinin UV eğrileri

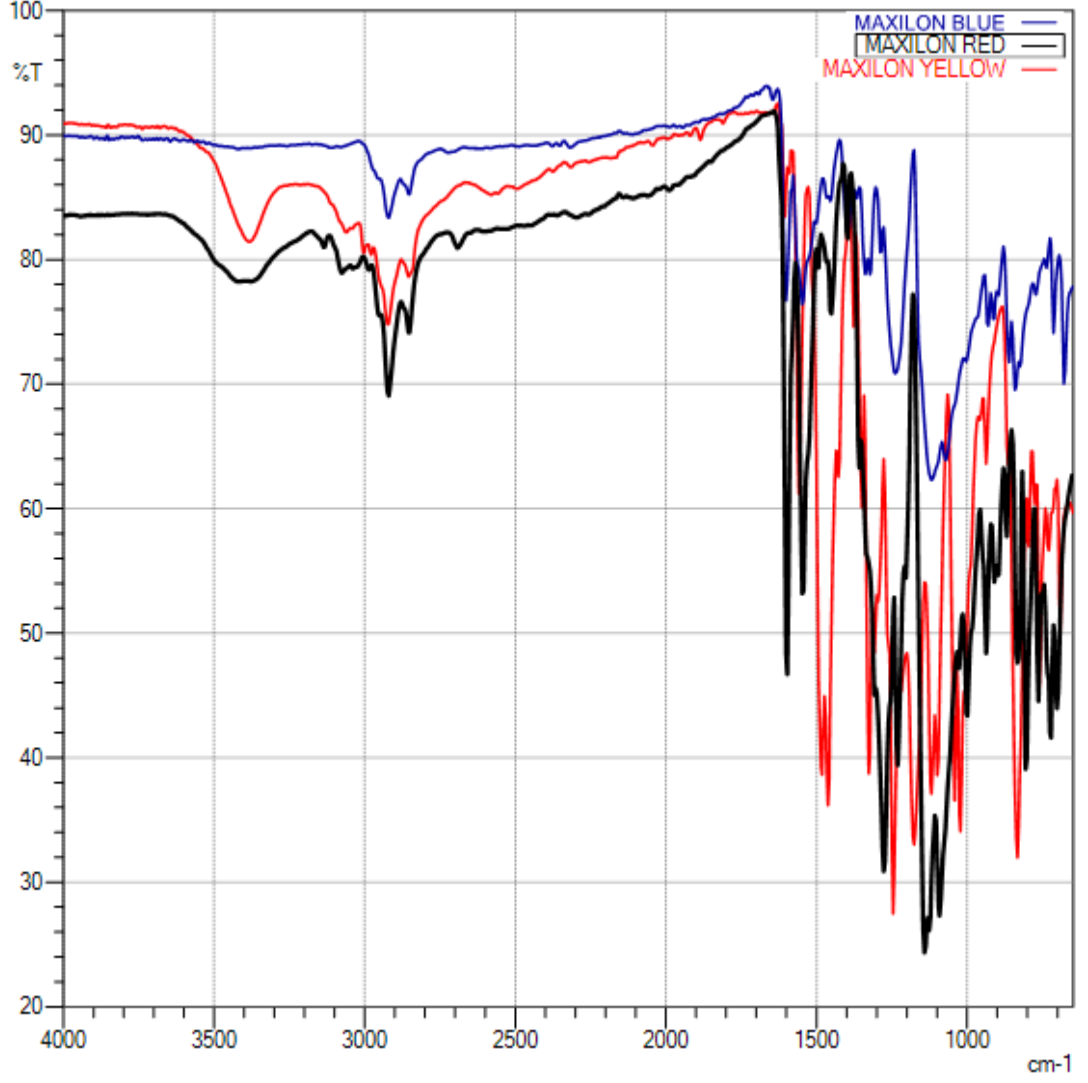


Boyar maddelere ait IR verilerinin karşılaştırılmaları Şekil 5.3.'de pamuk boyar maddeler için, Şekil 5.4.'de ise katyonik boyar maddeler için yapılmıştır. Eğriler incelendiğinde pamuk ve katyonik boyar maddeler için fonksiyonel grupların büyük oranda değişmediği görülmektedir.

**Şekil 5.3.** LA, LB, LR boyar maddelerine ait IR verilerinin karşılaştırılması



Şekil 5.4. MY, MB, MR boyar maddelerine ait IR verilerinin karşılaştırılması



Yüksek lisans çalışması boyunca ele alınan boyaların, UV-VIS spektrumlarının pH ile ayırt edici nitelikte farklılıklar göstermediği ve tek başlarına nitel/nicel değerlendirmeler için ele alınmalarının yanıltıcı veya eksik bilgiler verdiği, ancak voltametrik davranışlarının pH ile değişimlerinin çok daha karakteristik özellikler gösterdiği görülmüştür. Bu tür çalışmaların çoğalması, farklı elektrokimyasal teknikler ve farklı çalışma elektrotların kullanımı ile çeşitlendirilmesi, giderek çok kullanılan ve ekonomik değeri büyük olan boyalardan başlayarak tüm tekstil kimyasallarını kapsayacak şekilde genişletilmesi ile, Ülkemizdeki tekstil sektörüne yol gösterecek bir veri tabanı hazırlanmasına olanak sağlayacaktır. Çalışma boyunca katılım sağlanan uluslararası kongrelerdeki sunumların yayın haline getirilmesi için farklı dergilerden gelen talepler çalışma konusunun önemini ortaya koyması bakımından ilginçtir. Ülkemizde ve Dünya’da tekstil kimyasallarının elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyonu konusunda çalışma yapmaya başlanmış olsa da, henüz literatüre yansımış olan bilgiler çok sınırlıdır, bunların çoğunda spektroskopik yöntemlerle ilişkilendirme ve ortak değerlendirme yaklaşımı bulunmamaktadır. Ele alınan boyaların ilk olmasının yanı sıra, boya karışımlarının incelenmesi açısından çalışmamız bir ilk olma özelliği taşımaktadır. Ayrıca bu tekniklerin birlikte değerlendirilmesi ve her boya için, karşılaştırma amacıyla kullanılacak bir veri bankası ve/veya katalog oluşturulmasına temel oluşturacak bu birleştirilmiş bilgiler, Ülkemizde üretilecek tekstil kimyasallarının eşdeğerliklerinin ortaya konması ve ulusal tekstil proseslerine ilişkin yerli reçetelerin hazırlanması için büyük kolaylık sağlayacağı düşünülmektedir.



## KAYNAKLAR

- Almeidaa, P.J., Rodriguesa, J.A., Barrosa, A.A., Fogg, A.G. 1999.** Voltammetric studies of anthraquinone dyes adsorbed at a hanging mercury drop electrode using fast pulse techniques. *Analytica Chimica Acta*, 385: 287 – 293.
- Arat, C., 2009.** Asit kırmızısı 1'in voltametrik davranışının, ni(II) ve zn(II) iyonları ile etkileşiminin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Samsun.
- Arıcı, Y., 2000.** Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi İle Giderilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Aydoğdu, S., 2007.** Gıdalar İçindeki Maltol, Etil Maltol, Vanilin ve Etil Vanilin'in Yapay Sinir Ağları Yöntemi ile Kalibrasyonu Ve Simultane Spektrofotometrik Analizleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Başer, İ., İnanıcı, Y., 1990.** Boyar madde kimyası. Marmara Üniversitesi, 216 s.
- Bockris, J.O.M., Reddy, A., 1970.** Modern Electrochemistry Vol: 2. London, Mc Donald, Co. Ltd., 763 pp.
- Epolito, W.J., Lee, Y.H, Bottomley, L.A, Pavlostathis, S.G. 2004.** Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. *Dyes and Pigments*, 67: 35 – 46.
- Fogg, A.G., Zanonias, M.V.B., Yusoffa, A.R.H.M., Ahmadb, R., Barekc, J. Zimaa, J. 1998.** Polarographic and voltammetric determination of triazine-based reactive azo dyes with 4-carboxypyridyl and 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanyl (DABCO) leaving groups. *Analytica Chimica Acta*, 362: 23 – 240.
- Guarantinia, C.C.I., Fogg, A.G., Zanonias, M.V.B. 2001.** Assessment of the application of cathodic stripping voltammetry to the analysis of diazo reactive dyes and their hydrolysis products. *Dyes and Pigments*, 50: 211 – 221.
- Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S., Whiting, A. 1999.** UV/Visible spectroscopic studies of the effects of common salt and urea upon reactive dye solutions. *Dyes and Pigments*, 41: 137 – 142.
- Karaman, Y. 2009.** Bazı azo boyarmaddelerin farklı ortamlardaki elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. *Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Samsun.

**Karapanagiotis, I., Daniilia, Andreas Tsakalof, A., Chryssoulakis Y., 2005.** Identification of red natural dyes in post-byzantine icons by HPLC. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 28: 739–749.

**Molina, A., González, J., 2015.** Pulse Voltammetry in Physical Electrochemistry and Electroanalysis. Theory and Applications, Springer International Publishing, 671 pp.

**Menek, S., Başaran, S., Turgut, G., Odabaşoğlu, M. 2004.** Polarographic and voltammetric investigation of 3-allyl-4-hydroxyazobenzene. *Dyes and Pigments*, 61: 85–91.

**Oliveira, D.P., Carneiro, Sakagami, M.K., Zanoni, M.V.B., Umbuzeiro, G.A. 2007.** Chemical characterization of a dye processing plant effluent—Identification of the mutagenic components. *Mutation Research*, 626: 135–142.

**Radi, M.A., Mostafa, M.R., Talaat A. Hegazy, T.A. 2011.** Determination of drimarene blue x-blñ at a glassy carbon electrode by differential pulse voltammetry. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 10: 1135 – 2011119.

**Radi, A.E., Mostafa, M., Elshafey, R., Hegazy, T. 2010.** Electrochemical determination of cibacron red FN-R at glassy carbon electrode. *Analytical Chemistry An Indian Journal*, 10(4): 226 – 230.

**R., Barekc, Beranova, J., Fogg, A.G., Mejstrick, V., Moreirad, J.C., Zimaa, J. 1997.** Polarographic and voltammetric determination of Ostacetate Blue P3R. *Analytica Chimica Acta*, 356: 231 – 237.

**Surucu, O., Abaci, S., Seferoğlu, Z., 2016.** Electrochemical characterization of azo dye (E)-1-(4-((4-(phenylamino)phenyl) diazenyl)phenyl) ethanone (DPA). *Electrochimica Acta*, 195: 175–183.

**Skoog, D.A., West, M.D., Holler, J.F., Crouch, R.S., 2004.** Fundamentals of Analytical Chemistry. Thomson Learning Inc., USA, 705 pp.

**Uzlu, H., 2014.** Disodyum 4-amino-5-hidroksi-3-[(4-nitrofenil)azo]-6- (fenilazo)-naftalin-2,7-disülfonat (naphthol blue black)'ın elektrokimyasal indirgenme davranışının belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Giresun.

**Yılmaz, D., Türkdemir, H., 2016.** Electrochemical Characterization of Cotton Reactive Dyes. 10th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 Eylül – 2 Ekim 2016, Çanakkale.

**Yılmaz, D., Türkdemir, H., 2016.** A Novel Approach to Characterization and Analysis of Cationic Textile Dyes. 10th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 Eylül – 2 Ekim 2016, Çanakkale.

**Yılmaz S., 2016.** Uygulama Örnekleriyle Elektroanalitik Kimya (Genişletilmiş 4. Baskı), Gazi Kitabevi, 287 pp.

**Yıldız, A., Genç, Ö. 1993.** Enstrumental Analiz. Hacettepe Üniv. Yayınları, 1.Baskı, 352 s.

**Yazdanbakhsh, M.R., Ghanadzadeh, A., Moradi E. 2007.** Synthesis of some new azo dyes derived from 4-hydroxy coumarin and spectrometric determination of their acidic dissociation constants. *Journal of Molecular Liquids*, 136: 165–168.

**Yua, J., Jia, J., Ma, Z. 2004.** Comparison of electrochemical behavior of hydroxyl-substituted and nonhydroxyl-substituted azo dyes at a glassy carbon electrode. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 51: 1319 – 1324.

**Zollinger, H., Ryes, P., 1972.** Fundamentals of the Chemistry and Application of Dyes. *Wiley-Interscience*, London, 196 pp.

**Zanoni, M.V.B., Fogg, A.G., Barek, J., Zima, J.1997.** Electrochemical investigations of reactive dyes; cathodic stripping voltammetric determination of anthraquinone-based chlorotriazine dyes at a hanging mercury drop electrode. *Analytica Chimica Acta*, 349: 101 – 109.

**Zanoni, M.V.B., Sousaa, W.R., Limaa, J.P., Carneiroa, P.A., Fogg, A.G. 2006.** Application of voltammetric technique to the analysis of indanthrene dye in alkaline solution. *Dyes and Pigments*, 68:19 – 25.

**Zanoni, M.V.B., Carneiroa, P.A., Furlana, M., Duartea, E.S., Guarantina, C.C.I., Fogg, A.G. 1999.** Determination of the vinylsulphone azo dye, remazol brilliant orange 3R, by cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 385: 385 – 392.

**Zeyrekli, S., 2011.** Mordant, asit siyahı 1 ve direkt boya boyarmaddelerinin cıva, camısı karbon ve gümüş elektrotlarda elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. *Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Samsun.

**Wang, J., 2006.** Analytical Electrochemistry. John Wiley & Sons, Inc.,USA, 262 pp.

**Westbroek, P., Priniotakis, G., Kiekens, P., 2005.** Analytical Electrochemistry in Textiles, Woodhead Publishing, 356 pp.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Derya YILMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa 10.11.1989

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Bursa Anadolu Kız Lisesi, Bursa, 2004

Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü, Bursa, 2008

Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Bursa, 2014-2018

İletişim (e-posta) : yilmazdry@gmail.com