

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2-AMİNOTİYAZOL İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ
POLİ(GLİSİDİLMETAKRİLAT-Dİ-VİNİLBENZEN-
METİLMETAKRİLAT) MİKROKÜRELİ KARBON PASTA
ELEKTROT İLE BAZI AĞIR METALLERİN ESER
ANALİZLERİ**

Kimyager Erdem ŞAR

**FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ.....	xii
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLER.....	2
2.1 Potansiyometri.....	2
2.2 Voltametri	4
2.2.1 Polarografi.....	5
2.2.2 Puls Polarografik ve Voltametik Yöntemler.....	8
2.2.2.1 Diferansiyel Puls Polarografisi.....	10
2.2.2.2 Kare Dalga Polarografisi.....	12
2.2.2.3 Alternatif Akım Polarografisi.....	14
2.2.3 Dönüşümlü (Siklik) Voltametri.....	15
2.2.4 Kronopotansiyometri	17
2.2.5 Kronoamperometri.....	18
2.2.6 Sıyırma Voltametrisi.....	19
2.2.6.1 Adsorbsiyon Sıyırma Yöntemleri.....	23
3. ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLERDE KULLANILAN ÇALIŞMA ELEKTROTLARI	24
3.1 Cıva Elektrotlar	24
3.2 Solid Elektrotlar.....	25
3.2.1 Karbon Esaslı Elektrotlar	25
3.2.1.1 Grafit Elektrotlar.....	26
3.2.1.2 Camsı Karbon Elektrotlar (GCE)	26
3.2.1.3 Karbon Fiber Elektrotlar	27
3.2.1.4 Elek Baskı (screen printed) Elektrotlar.....	27
3.2.2 Metal Elektrotlar.....	28
3.3 Kimyasal Modifiye Elektrotlar.....	29
3.3.1 Yüzeyi Modifiye Edilen Elektrotlar	30

3.3.1.1	Modifiye Polimer Film Elektrotlar	30
3.3.1.2	Kovalent Bağlanma ile Modifiye Edilen Elektrotlar	33
3.3.1.3	Elektro Katalitik Modifiye Elektrotlar.....	33
3.3.1.4	İletken (Conducting) Polimerler.....	34
3.3.1.5	Kendiliğinden Biriken Tek Tabakalar (Self Assembled Monolayers)	36
3.3.2	Yığından (Bulk) Hazırlanan Elektrotlar.....	37
3.3.2.1	Modifiye Karbon Pasta Elektrotlar.....	37
3.4	Mikro ve Ultramikro Elektrotlar	41
4.	AĞIR METALLER	43
4.1	Ağır Metallerin Toksik Etkileri.....	43
4.2	Ağır Metallerin Genel Tayin Yöntemleri.....	47
4.3	Ağır Metal Tayinleri İçin Geliştirilen Modifiye Karbon Pasta Elektrotlar.....	50
5.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	56
5.1	Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler.....	56
5.2	Aletler ve Diğer Gereçler	58
5.3	Materyal ve Yöntem	59
5.3.1	Modifiye Karbon Pastanın Hazırlanması.....	59
5.3.2	Modifiye Karbon Pasta Elektrodunun Hazırlanması	60
5.3.3	İşlem.....	60
5.3.3.1	Elektrodun Şartlandırılması	60
5.3.3.2	Önderiştirme Basamağı.....	60
5.3.3.3	İndirgenme Basamağı	61
5.3.3.4	Sıyırma Basamağı.....	62
5.3.3.5	Elektrodun Yenilenmesi.....	63
5.3.3.6	Voltamogramların Değerlendirilmesi.....	63
6.	SONUÇLAR	64
6.1	Elektrodun Performansı	64
6.1.1	Elektrotların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Özelliklerinin Görüntülenmesi	64
6.1.2	Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ İyonlarının Dönüşümlü (Siklik) Voltametri.....	65
6.1.3	Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ İyonlarının SWAS Voltametri	67
6.1.4	Etkin Tarama Hızının Elektrot Cevabına Etkisi.....	70
6.1.5	İndirgenme Potansiyeli ve Süresinin Etkisi	73
6.1.6	Elektrot Cevabına Pasta Bileşiminin Etkisi	74
6.1.7	Elektrot Cevabına pH'ın Etkisi	74
6.1.8	Elektrot Cevabına Karıştırma Hızının Etkisi	77
6.2	Sentetik Çözeltilerle Yapılan Analizler	78
6.2.1	Sentetik Çözeltilerde Hg ²⁺ İyonu Tayini	78
6.2.2	Sentetik Çözeltilerde Cu ²⁺ İyonu Tayini.....	83
6.2.3	Sentetik Çözeltilerde Pb ²⁺ İyonu Tayini	86
6.3	Sentetik Çözeltilerle Yan Yana Yapılan Analizler.....	89
6.3.1	Cu ²⁺ - Pb ²⁺ İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar.....	89
6.3.2	Cu ²⁺ - Pb ²⁺ -Hg ²⁺ Üçlü Karışımları ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	91
6.4	Gerçek Örneklerle Yapılan Analizler	95
6.4.1	Musluk Suyunda Hg ²⁺ , Cu ²⁺ ve Pb ²⁺ İyonları Tayini.....	95
6.4.2	Atık Su Standardında Cu ²⁺ İyonu Tayini	102
6.5	Elektrodun Tekrarlanabilirliği ve Ömrü	104

7.	TARTIŞMA	106
	KAYNAKLAR.....	107
	ÖZGEÇMİŞ.....	115

SİMGE LİSTESİ

A	Yüzey alanı
$a_{\text{oks}}, a_{\text{red}}$	Sırasıyla, yükseltgenmiş ve indirgenmiş türün aktivitesi
α	Transfer katsayısı
C_{oks}	Yükseltgenmiş türlerin konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
E^0	Her bir yarı-reaksiyonun kendine özgü sabiti olan standart elektrot potansiyeli
E_{eq}	Denge Potansiyeli
$E_{1/2}$	Voltametik yarı dalga potansiyeli
E_{pc}	Katodik pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{sw}	Kare dalga büyüklüğü
F	Faraday = 96485 C (kulon)
ΔE	Puls genliği
ΔE_s	Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı
Δi	Puls başına akımdaki fark
f	Kare dalga frekansı
i_d	Difüzyon-limit akımı
i_p	Pik akımı
i_c	Katodik akım
i_a	Anodik akım
k°_f, k°_b	Sırasıyla ileri ve geri hız sabitleri
m	Kapilerden cıvanın akış hızı
n	Elektron sayısı
R	Gaz sabiti; 8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹
T	Sıcaklık, Kelvin
t	Damlama süresi
δ	Difüzyon tabakası kalınlığı
τ	Puls periyodu
W	Açısal frekans
τ	Geçiş zamanı

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
AAdSV	Anodik Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
AdSV	Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
AOAC	Analitik Kimyacılar Birliği
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
ATAL	2-aminotiyazol
BPO	Benzoil Peroksit
CA	Kronoamperometri
CAdSV	Katodik Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
CME	Kimyasal Modifiye Elektrot
CMCPE	Kimyasal Modifiye Karbon Pasta Elektrot
CPE	Karbon Pasta Elektrot
CSV	Katodik Sıyırma Voltametrisi
CTAB	Setiltrimetilamonyum Bromür
CV	Siklik Voltametri
DDK	Dietilditiyokarbamat
DIN	Alman Standartları Enstitüsü
DME	Civa Damla Elektrot
DPASV	Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi
DPCSV	Diferansiyel Puls Katodik Sıyırma Voltametrisi
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
DVB	Di-vinilbenzen
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FDA	Gıda ve İlaç Dairesi
GCE	Camsı Karbon Elektrot
GMA	Glisidilmetakrilat
HMDE	Asılı Civa Damla Elektrot
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
ISFET	İyon Seçici Alan Etkili Transistör
ISO	Uluslararası Standartlar Organizasyonu
LOD	Belirtme Sınırı
LSASV	Doğrusal Taramalı Anodik Sıyırma Voltametrisi
LSCSV	Doğrusal Taramalı Katodik Sıyırma Voltametrisi
MMA	Metilmetakrilat
MS	Kütle Spektroskopisi
PSA	Potansiyometrik Sıyırma Analizi
SAM	Kendiliğinden Biriken Tek Tabakalar
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SPCE	Screen-Printed Karbon Elektrot
SWASV	Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisi
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
TS	Türk Standartları
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 pH ölçümü için bir iyon seçici alan etkili transistör (Skoog vd., 1998).....	3
Şekil 2.2 Cıva damla elektrodu (Skoog vd., 1998).....	5
Şekil 2.3 Tipik bir polarogram (Skoog vd., 1998).....	6
Şekil 2.4 Tipik bir voltamogram (Eggins, 2000).....	7
Şekil 2.5 Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (Skoog vd., 1998).....	9
Şekil 2.6 Diferansiyel Puls Polarografisi için uyarma sinyalleri (Wang, 2000)	10
Şekil 2.7 Tetrasiklin'in (a) Diferansiyel puls polarogramı - (b) Doğrusal taramalı polarogramı (Flato, 1972)	11
Şekil 2.8 Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu, E_{sw} ; kare dalga büyüklüğü, ΔE ; kare dalga periyodu, τ ; puls periyodu (Skoog vd., 1998)	13
Şekil 2.9 Tersinir bir reaksiyona ait polarogram (Skoog vd., 1998)	14
Şekil 2.10 (a) Doğru akım polarogramı, (b) Alternatif akım polarogramı (Tural, 1981).....	14
Şekil 2.11 Dönüşümlü voltametri için potansiyel – zaman eğrisi (Skoog vd., 1998)	15
Şekil 2.12 Dönüşümlü voltamogram örneği (Skoog vd., 1998).....	16
Şekil 2.13 Kronopotansiyometri için uygulanan akımın zamanla değişimi (Yamazoe, 1991)	17
Şekil 2.14 Tipik bir kronopotansiyogram (Mann ve Barnes, 1970)	17
Şekil 2.15 Kronoamperometri için uygulanan potansiyelin zamanla değişimi (Eggins, 2000).....	18
Şekil 2.16 Tipik bir kronoamperogram (Eggins, 2000).....	18
Şekil 2.17 Cd^{2+} ve Cu^{2+} 'nin sıyırma ile tayini için (a) uyarma sinyali, (b) voltamogram (Skoog vd., 1998).....	21
Şekil 3.1 Polimer filmiyle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi (Çelikkan, 2001).	30
Şekil 3.2 Polimer zincirine modifiye ajanların tutturulmasıyla filmin fonksiyonellik kazanması (Guadaloupe, 1984).....	31
Şekil 3.3 Yaygın olarak kullanılan bazı polimer kaplamaları: (a) Nafion, (b) Polivinilferrosen, (c) Polivinilpiridin (Wang, 2000)	32
Şekil 3.4 Elektrot yüzeyinde analit molekülü ile aracı (mediator) arasında gerçekleşen reaksiyon (Wang, 2000)	34
Şekil 3.5 Polimer bileşiklerinin iletkenlik aralığı ve bunların kimyasal yapısı (Wang, 2000)	35
Şekil 3.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenen polianalin bağlı modifiye elektrot (Wang, 2000)	36
Şekil 3.7 Tipik bir karbon pasta elektrot (Gang, 1991)	39
Şekil 5.1 Poli(glisidilmetakrilat-di-vinilbenzen-metilmetakrilat) (GMA-DVB-MMA) mikro kürelerinin sentezi ve 2-aminotiyazol (ATAL) ile kimyasal olarak modifikasyonu	57
Şekil 5.2 Radiometer marka Voltalab 50 (PST050) Analitik Potansiyostat ve Radiometer marka MDE150 Polarografik Stand.....	59
Şekil 5.3 Çalışmalarda kullanılan ön deriştirme düzeneği.....	61
Şekil 6.1 Elektrotların farklı oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri. a, b, c) Modifiye edilmemiş elektrot yüzeyi; d, e, f) % 30 fonksiyonel polimer ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyi.	64
Şekil 6.2 Hg^{2+} iyonu için alınan siklik voltamogram ve zemin voltamogramı	66
Şekil 6.3 Cu^{2+} iyonu için alınan siklik voltamogram ve zemin voltamogramı	66
Şekil 6.4 Pb^{2+} iyonu için alınan siklik voltamogram ve zemin voltamogramı.....	67
Şekil 6.5 Hg^{2+} iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki SWAS voltamogramları. Hg^{2+} (μgL^{-1}): 1203,5; ön deriştirme süresi: 10 dk.....	68
Şekil 6.6 Cu^{2+} iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki SWAS voltamogramları. Cu^{2+} (μgL^{-1}): 127,1; ön deriştirme süresi: 10 dk.....	68

Şekil 6.7 Pb ²⁺ iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki SWAS voltamogramları. Pb ²⁺ (µgL ⁻¹): 415; ön deriştirme süresi: 10 dk	69
Şekil 6.8 Cu ²⁺ iyonu için tarama hızının voltamogramlar üzerine etkisi. Cu ²⁺ (µgL ⁻¹): 635; ön deriştirme süresi: 5 dk; basamaklı sinyalin büyüklüğü: 10 mV	71
Şekil 6.9 Pb ²⁺ iyonu için tarama hızının voltamogramlar üzerine etkisi. Pb ²⁺ (µgL ⁻¹): 415; ön deriştirme süresi: 5 dk; basamaklı sinyalin büyüklüğü: 10 mV	71
Şekil 6.10 Hg ²⁺ iyonu için 5 dakika ön deriştirme süresinde 20 ve 100 mV/s tarama hızlarındaki elektrot cevabı.	72
Şekil 6.11 Hg ²⁺ iyonu için 10 dakika ön deriştirme süresinde 20 ve 100 mV/s tarama hızlarındaki elektrot cevabı.	73
Şekil 6.12 Hg ²⁺ iyonu için pH'nın elektrot cevabına etkisi, Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 200,6; ön deriştirme süresi: 10 dk.....	75
Şekil 6.13 Cu ²⁺ iyonu için pH'nın elektrot cevabına etkisi, Cu ²⁺ (µgL ⁻¹): 127,1; ön deriştirme süresi: 5 dk.....	76
Şekil 6.14 Pb ²⁺ iyonu için pH'nın elektrot cevabına etkisi, Pb ²⁺ (µgL ⁻¹): 207,2; ön deriştirme süresi: 5 dk.....	76
Şekil 6.15 Hg ²⁺ iyonu için karıştırma hızının elektrot cevabına etkisi Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 200,6; ön deriştirme süresi: 10 dk	77
Şekil 6.16 Hg ²⁺ iyonu için 20 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 40,12; 401,2; 802,4; 4011,8; 6017,7; 12035,4; 24070,8	78
Şekil 6.17 Hg ²⁺ iyonu için 20 mV/s tarama hızında 10 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 40,12; 2005,9; 4011,8; 8023,6; 16047,279	
Şekil 6.18 Hg ²⁺ iyonu için 20 mV/s tarama hızında 20 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 40,12; 401,2; 802,4; 3209,6; 4011,8 .	79
Şekil 6.19 Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 10,03; 20,06; 40,12; 100,3; 401,2; 2005,9.....	80
Şekil 6.20 Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 10 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 10,03; 40,12; 100,3; 200,6; 401,2; 1203,5.....	80
Şekil 6.21 Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 15 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 10,03; 20,06; 40,12; 100,3; 802,4; 1203,5.....	81
Şekil 6.22 Hg ²⁺ iyonu için 20 mV/s tarama hızında farklı ön deriştirme süreleri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	82
Şekil 6.23 Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı ön deriştirme süreleri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	82
Şekil 6.24 Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Cu ²⁺ (µgL ⁻¹): 6,35; 12,71; 31,77; 127,1; 254,2.....	84
Şekil 6.25 Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 10 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Cu ²⁺ (µgL ⁻¹): 3,18; 31,77; 63,55; 127,1; 254,2	84
Şekil 6.26 Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 15 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Cu ²⁺ (µgL ⁻¹): 1,27; 3,18; 12,71; 127,1; 381,3	85
Şekil 6.27 Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı ön deriştirme süreleri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	85
Şekil 6.28 Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Pb ²⁺ (µgL ⁻¹): 10,36; 41,44; 103,6; 207,2; 414,4; 828,886	

Şekil 6.29 Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Pb ²⁺ (µgL ⁻¹): 10,36; 41,44, 103,6; 207,2; 414,4.....	87
Şekil 6.30 Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 10 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Pb ²⁺ (µgL ⁻¹): 10,36; 20,72; 41,44; 103,6; 414,4.....	87
Şekil 6.31 Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı ön deriştirme süreleri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	88
Şekil 6.32 6,35 µgL ⁻¹ Cu ²⁺ iyonu varlığında Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları Pb ²⁺ (µgL ⁻¹): 20,72; 41,44; 103,6; 207,2; 621,6. “a” Pb ²⁺ içermeyen 6,35 µgL ⁻¹ Cu ²⁺ iyonu içeren çözelti için elde edilen voltamogramı göstermektedir.	90
Şekil 6.33 6,35 µgL ⁻¹ Cu ²⁺ iyonu varlığında Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	90
Şekil 6.34 12,71 µgL ⁻¹ Cu ²⁺ ve 41,44 µgL ⁻¹ Pb ²⁺ iyonu varlığında Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 40,12; 100,3; 200,6; 802,4; 1203,5	91
Şekil 6.35 25,42 µgL ⁻¹ Cu ²⁺ ve 82,88 µgL ⁻¹ Pb ²⁺ varlığında Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 20,06; 40,12; 200,6; 401,2; 802,4; 1203,5	92
Şekil 6.36 12,71 µgL ⁻¹ Cu ²⁺ ve 41,44 µgL ⁻¹ Pb ²⁺ iyonu varlığında Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	92
Şekil 6.37 25,44 µgL ⁻¹ Cu ²⁺ ve 82,88 µgL ⁻¹ Pb ²⁺ varlığında Hg ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	93
Şekil 6.38 63,55 µgL ⁻¹ Cu ²⁺ ve 207,2 µgL ⁻¹ Pb ²⁺ varlığında Hg ²⁺ 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresinde ve -500 mV indirgenme potansiyeli uygulandıktan sonra alınan SWAS voltamogramları Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 10,03; 20,06; 40,12; 100,3; 200,6; 401,2.....	94
Şekil 6.39 63,55 µgL ⁻¹ Cu ²⁺ ve 207,2 µgL ⁻¹ Pb ²⁺ varlığında Hg ²⁺ 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi ve -500 mV indirgenme potansiyeli uygulandıktan sonra ölçülen pik şiddetlerinin konsantrasyon ile değişimi.....	94
Şekil 6.40 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Hg ²⁺ iyonu katılması sonucu 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda alınan SWAS voltamogramları Hg ²⁺ (µgL ⁻¹): 20,06; 40,12; 100,3; 200,6; 802,4.....	96
Şekil 6.41 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Hg ²⁺ iyonu katılarak 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda elde edilen pik şiddetlerinin konsantrasyon ile değişimi	97
Şekil 6.42 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Cu ²⁺ iyonu katılması sonucu 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda alınan SWAS voltamogramları Cu ²⁺ (µgL ⁻¹): 3,18; 12,71; 31,77; 63,55; 254,2; 381,3; 889,6	98
Şekil 6.43 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Cu ²⁺ iyonu katılarak 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda elde edilen pik şiddetlerinin konsantrasyon ile değişimi.	98
Şekil 6.44 Musluk suyu örneğinde Cu ²⁺ tayini için elde edilen standart katma ölçü eğrisi	99
Şekil 6.45 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Pb ²⁺ iyonu katılması sonucu 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda alınan SWAS voltamogramları Pb ²⁺ (µgL ⁻¹): 20,72; 103,6; 207,2; 414,4; 1243,2.....	100

Şekil 6.46 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Pb^{2+} iyonu katılarak 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda elde edilen pik şiddetlerinin konsantrasyon ile değişimi	100
Şekil 6.47 $10 \mu gL^{-1} Cu^{2+}$ iyonu içeren atık su standardına 0, 5, 20 ve $40 \mu gL^{-1} Cu^{2+}$ standartları katıldıktan sonra alınan SWAS voltamogramları	103
Şekil 6.48 Atık su standardında Cu^{2+} tayini için elde edilen standart katma ölçü eğrisi.....	103
Şekil 6.49 Cu^{2+} iyonu için aynı konsantrasyonlarda farklı iki seri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi	104

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 Değişik karbon elektrot metaryallerinin özellikleri (Bernsteiner, 1991).....	28
Çizelge 4.1 İçme suyundaki ağır metaller için kabul edilebilir metal içerikleri (Mayr, 2002)	44
Çizelge 4.2 Ağır metallerin standart analiz yöntemleri	49
Çizelge 4.3 Ağır metal tayinleri için kullanılan modifiye karbon pasta elektrotlar	51
Çizelge 5.1 Kullanılan karbon pasta bileşimleri.....	59
Çizelge 5.2 Kronoamperometride kullanılan parametreler	62
Çizelge 5.3 Kare dalga voltametrisinde kullanılan parametreler	62
Çizelge 6.1 Siklik voltametrik çalışma için analiz koşulları	65
Çizelge 6.2 Hg ²⁺ iyonu için farklı tarama hızlarında elde edilen sonuçlar	83
Çizelge 6.3 Cu ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama için elde edilen sonuçlar	86
Çizelge 6.4 Pb ²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama için elde edilen sonuçlar.....	89
Çizelge 6.5 Poli(GMA-DVB-MMA)-ATAL ile modifiye edilen karbon pasta elektrot ile Cu ²⁺ - Pb ²⁺ -Hg ²⁺ üçlü karışımlarında Hg ²⁺ tayini ile ilgili çalışmalara ait bazı analitik ve istatistiksel sonuçlar. Önderiştirme süresi tüm örnekler için 5 dakika, etkin tarama hızı 100 mv/s'dir.....	95
Çizelge 6.6 Modifiye karbon pasta elektrotla musluk suyu örneğinde Hg ²⁺ , Cu ²⁺ ve Pb ²⁺ tayinine ait bazı analitik ve istatistiksel sonuçlar. Önderiştirme süresi tüm musluk suyu örnekleri için 10 dakika, etkin tarama hızı 100 mV/s'dir.	101
Çizelge 6.7 Atık su standardının içerdiği metal iyonları ve konsantrasyonları.....	102

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca bana her konuda yardımcı olan, bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüsnü Cankurtaran'a, tecrübesi ve bilgi birikimi ile tezin hazırlanması aşamasında önerileriyle bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sıdıka Sungur'a, polimerlerin hazırlanmasında emeği geçen Sayın Prof. Dr. Hüseyin Yıldırım, Arş. Gör. Dr. Bürge Aşçı ve Arş. Gör. Hale Berber'e, SEM analizini yapan Kimya-Metalürji Fakültesinden Uzm. Polat Topuz'a, laboratuvar çalışmalarım süresince bana daima destek olan çalışma arkadaşlarıma ve benim bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan çok değerli aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Erdem Şar

**2-AMİNOTİYAZOL İLE FONKSİYONLANDIRILMIŞ
POLİ(GLİSİDİLMETAKRİLAT-Dİ-VİNİLBENZEN-METİLMETAKRİLAT)
MİKROKÜRELİ KARBON PASTA ELEKTROT İLE BAZI AĞIR
METALLERİN ESER ANALİZLERİ**

ÖZET

Bu çalışmada, süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanan poli(glisidilmetakrilat-di-vinilbenzen-metilmetakrilat) (GMA-DVB-MMA) mikrokürelerinin 2-aminotiyazol (ATAL) ile kimyasal olarak modifiye edilmesiyle elde edilen fonksiyonel polimerle oluşturulan karbon pasta elektrot kullanılmıştır. Elektrot üzerinde Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} iyonlarının akım yokken biriktirilmesinden sonra kare dalga anodik sıyırma voltametri (SWASV) ile analizleri yapılmıştır. Çalışmada pasta bileşimi, önderiştirme süresi, etkin tarama hızı ve karıştırma hızı gibi parametrelerin elektrot cevabı üzerine etkisi incelenmiştir. Türlerin tayinlerinde en duyarlı ve en güvenilir sonuçları almak için uygulanan işlem optimize edilmiştir. Sentetik çözeltilerde optimum deneysel ve aletsel koşullar altında 10 dakika ön deriştirme süresi için cıva, bakır ve kurşunun belirtme sınırları (LOD) sırasıyla 12,3, 2,8 ve 4,3 μgL^{-1} olarak bulunmuştur. Belirtme sınırları ön deriştirme süresinin artırılması ile geliştirilebilir. Örnek olarak 15 dakika ön deriştirme süresi için cıva ve bakır iyonları için belirtme sınırları sırasıyla 4,9 ve 1,0 μgL^{-1} bulunmuştur. Modifiye polimerin miktarının azaltılması ile daha iletken bir elektrot elde edilerek uygun elektrot bileşiminin bulunmasıyla alt-ppb düzeyde ağır metal iyonları için duyarlılık artırılabilir. Optimize edilen yöntem musluk suyu ve atık su örneklerinde bakır iyonu miktarlarının standart katma yöntemi ile analizine başarıyla uygulanmıştır. Sertifikalı atık su örneğinde tayin edilen bakır içeriği verilen değerle uygunluk göstermiştir. Cıva ve kurşun eklenmiş gerçek örneklere ait kalibrasyon eğrileri de çizilmiştir.

Anahtar Kelimeler: 2-aminotiyazol, karbon pasta elektrot, kare dalga anodik sıyırma voltametri, ağır metaller, musluk suyu, atık su

**DETERMINATION OF SOME HEAVY METAL IONS WITH A CARBON PASTE
ELECTRODE MODIFIED BY POLY(GLYCIDYLMETHACRYLATE -
METHYLMETHACRYLATE - DI-VINYLBENZENE) MICROSPHERES
FUNCTIONALIZED BY 2-AMINOTHIAZOLE**

ABSTRACT

A carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole functionalized poly(glycidylmethacrylate-methylmethacrylate-divinylbenzene) microspheres was used for trace determination of mercury, copper and lead ions. After the open-circuit accumulation of the heavy metal ions onto the electrode, the sensitive anodic stripping peaks were obtained by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV). Many parameters such as the composition of the paste, pH, preconcentration time, effective potential scan rate and stirring rate influence the response of the measurement. The procedures were optimized for most sensitive and reliable determinations of the desired species. For a 10-minute preconcentration time in synthetic solutions at optimum instrumental and experimental conditions, the detection limit (LOD) was 12,3, 2,8 and 4,3 μgL^{-1} for mercury, copper and lead, respectively. The limit of detections may be enhanced by increasing the preconcentration time. For example, LOD of mercury and copper was 4,9 and 1,0 μgL^{-1} for fifteen minutes preconcentration time. The sensitivity may also considered to be increased by using a more suitable electrode composition targeting the more conductive electrode with lesser amount of modified polymer for sub-ppb levels of heavy metal ions. The optimized method was successfully applied to the determination of copper in tap water and waste water samples by means of standard addition procedure. The copper content found was comparable with the certified concentration of the waste water sample. The calibration plots for mercury and lead spiked real samples were also drawn.

Keywords: 2-aminothiazole, carbon paste electrode, square wave anodic stripping voltammetry, heavy metals, tap water, waste water

1. GİRİŞ

Son yıllarda analitik kimyada, elektrokimyasal yöntemler duyarlık, seçicilik ve tekrarlanabilirlik açısından oldukça kullanılır yöntemler haline gelmişlerdir. Özellikle eser analizlerde elektrokimyasal yöntemlerin ve buna bağlı olarak modifiye elektrotların öneminin daha da artmakta olduğu görülmektedir (Moses vd., 1975; Redepenning, 1987; Wang, 2000; Zen vd., 2003).

Elektrokimyasal yöntemlerde kullanılan cıva esaslı elektrotlar, anodik bölgede kullanımının sınırlı olması yanında yüksek yükseltgenme potansiyeline sahip bileşikler için uygun değildirler. Ayrıca cıvanın kirlenmesi, yan yana yapılan tayinlerde girişimlere neden olması ve bazı toksik etkilerinin olması cıva elektrotların kullanımını kısıtlamaktadır. Bu durum modifiye elektrotların gelişmesinde önemli bir faktör olmuştur. Elektrotlar çeşitli şekillerde modifiye edilerek, kullanılan yöntemin duyarlığı ve seçiciliği arttırılabilmektedir. Modifiye elektrotlar arasında karbon esaslı olanlar özel bir yer tutar. Bunlardan biri olan, grafit ve modifiye edici kimyasalın parafin ya da silikon yağı gibi bir bağlayıcı ile karıştırılması ile elde edilen ve “modifiye karbon pasta elektrot” olarak isimlendirilen elektrotların birçok üstünlüğü vardır (Svancara vd., 2001; Canpolat vd., 2007).

Teknolojinin ve sanayinin son yıllarda hızla gelişmesi çevre kirliliğinin ve insan ihtiyaçlarının hızla artmasına sebep olmuştur. Bu artış ile meydana gelen kimyasal değişimleri ve ürünleri sürekli olarak izleme ihtiyacı doğmuştur. Çevremiz inorganik, organik ve organik metal bileşikleriyle sürekli olarak kirlenmekte ve bunların arasında ağır metaller önemli bir yer tutmaktadır. Bu metaller ve bileşikleri çeşitli yollarla su kaynaklarına ve gıdalara bulaşmaktadır. Bunlar vücutta biyodegradasyona uğramadıklarından bazı hayati organlarda birikmekte ve toksik etki yaratmaktadır (Friberg, 1979; Runnels, 1992). Bu sebeple bu metallerin miktarlarının kabul edilebilir değerler altında olması ve belirlenmesi istenir (Salam, 2003).

Analizi hedeflenen metal iyonu için seçici olan malzemelerin geliştirilmesi ve herhangi bir ön ayırma işlemine gerek kalmadan analiz edilebilmesi açısından elektrokimyasal analiz yöntemleri spektroskopik yöntemlere alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Son yıllarda, anodik ya da katodik sıyırma analizlerine dayanan elektrokimyasal teknikler, metallerin yerinde tayini için ilgi çekmektedir. Özellikle eser metal türlerin analizlerinin yapılabilmesi için analiz yöntemlerinin belirtme ve saptama alt sınırlarının iyileştirilmesine yönelik çabalar büyük bir hızla gelişmektedir.

Bu amaçla yeni yöntemler geliştirilmekte ve var olanlara da kimi modifikasyonlar uygulanmaktadır (Thongngamdee, 2006).

Bu çalışmada, süspansiyon polimerizasyonu ile hazırlanan poli(glisidilmetakrilat-di-vinilbenzen-metilmetakrilat) (GMA-DVB-MMA) mikro kürelerinin 2-aminotiyazol (ATAL) ile kimyasal olarak modifiye edilmesiyle elde edilen fonksiyonel polimerle oluşturulan karbon pasta elektrot ile elde edilen sonuçlar verilecektir.

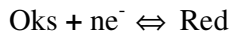
2. ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLER

Elektroanalitik yöntemler; analizi hedeflenen çözelti içerisinde meydana gelen akım, potansiyel ve yük değişimlerini ve bunların birbirleriyle olan bağıntılarını inceler. Analitik amaçla kullanılan elektriksel ölçümler, son yıllarda özellikle eser maddelerin tayinlerinde geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Çevre analizleri, endüstriyel kalite kontrol ve bazı biyomedikal analizler elektriksel ölçümlerin kullanıldığı alanlar olarak söylenebilir (Wang, 2000; Harvey 2000; Bard ve Faulkner 2001).

Aşağıda en çok bilinen elektroanalitik yöntemlerden olan potansiyometri ve voltametriden söz edilecektir.

2.1 Potansiyometri

Potansiyometri, sıfır akımda iki elektrot arasında hücre potansiyelini ölçmeye dayanan bir yöntemdir. Genel olarak bir elektrokimyasal hücrede elektrot – elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen redoks reaksiyonu dengesi, konsantrasyona bağlı olarak değişir. Bu potansiyelin konsantrasyona bağlılığı *Nernst eşitliği* ile verilir.



Reaksiyonu için Nernst eşitliği;

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{oks}}}{a_{\text{red}}} \right) \quad (2.1)$$

E° = Her bir yarı-reaksiyonun kendine özgü olan standart elektrot potansiyeli

R = Gaz sabiti ; $8,3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = Mutlak sıcaklık (Kelvin)

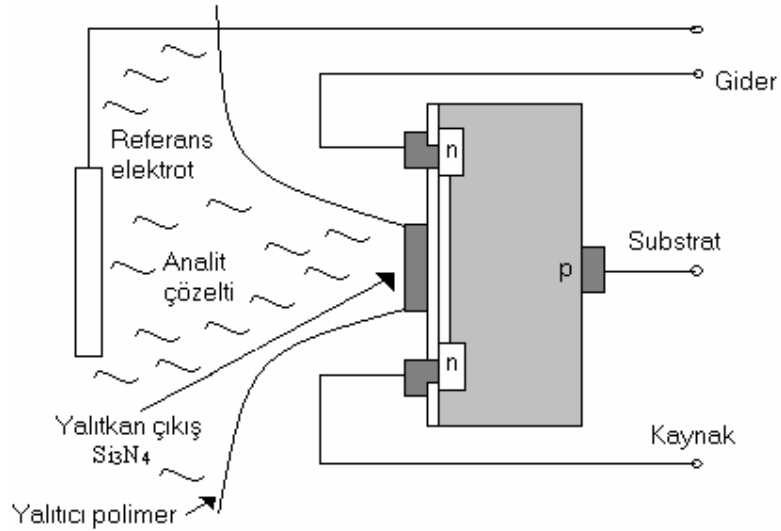
n = Elektrot yarı-reaksiyonunda yer alan elektron sayısı

F = Faraday sabiti = 96485 C (kulon)

$a_{\text{oks}}, a_{\text{red}}$ = Sırasıyla yükseltgenmiş ve indirgenmiş türün aktivitesi

Potansiyometrik ölçüm sisteminde potansiyel bir referans elektroda karşı ölçülür. Referans elektrodun potansiyeli değişmediğinden ölçülen potansiyel analitin miktarı ile orantılıdır. Potansiyometride en çok kullanılan elektrot tipi iyon seçici elektrotlardır. Bu elektrotlar iki çözelti arasına uygun biçimde bir zar, kristal, katı ya da sıvı faz yerleştirilmesiyle oluşturulur. Zardaki potansiyelin büyüklüğü iki karşılaştırma elektrodu ile ölçülür. İyon seçici elektrotlarda seçici elemanlar zarı oluşturan maddelerin türüne göre cam membran, katı-hal, sıvı zar ve gaza duyarlı membranlar olabilir. Cam membranlar için bilinen en iyi örnek pH ölçümlerinde kullanılan cam elektrottur.

Potansiyometrinin diğer bir sınıfını da ISFET (iyon seçici alan etkili transistör) ler oluşturmaktadır. ISFET' lerin çıkışı yalıtılmış bir silisyum oksit tabakası ile kaplanmıştır ve analit çözeltisi bu tabaka ve referans elektrot ile temas halindedir. Analit molekülleri silisyum oksit tabakası üzerine adsorblanır ve derişimlerdeki ufak bir değişim çıkış ile kaynak arasında elektrokimyasal potansiyelin değişimini arttırır bu da ISFET kanalının iletkenliğini değiştirir. Kanalın iletkenliği bir sinyal alınmak üzere elektronik olarak izlenebilir. Bu sinyal çözeltideki analit iyonunun derişiminin logaritması ile doğru orantılıdır (Skoog vd., 1998).



Şekil 2.1 pH ölçümü için bir iyon seçici alan etkili transistör (Skoog vd., 1998)

ISFET' ler membran elektrotlara göre dayanıklılık, küçük boyut, dış çevreden etkilenmeme, hızlı cevap ve düşük elektriksel direnç gibi bir dizi önemli üstünlüğe sahiptir. Membran elektrotların aksine, ISFET' lerin kullanılmadan önce hidratlaştırılması gerekmez ve bunlar kuru iken süresiz saklanabilir. Cam elektrotlara göre ISFET' lerin küçük boyutu (yaklaşık 1–2 mm²) hızlı cevabı ve dayanırlıkları ISFET' lerin birçok uygulamada geleceğin iyon detektörleri haline getirebilir (Skoog vd., 1996).

2.2 Voltametri

Voltametri, çalışma elektrodunun polarize olduğu koşullar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden yararlanılarak analit hakkında bilgi edinmemizi sağlayan bir elektroanalitik yöntemdir (Flato, 1972; Wang, 2000). Voltametrde ölçüm, içerisinde iletkenliği sağlayan destek elektrolitin bulunduğu bir elektrokimyasal hücre içerisinde gerçekleşir. Hücre içerisine yerleştirilen bir çalışma elektrodu ile bir referans elektrot arasına doğrusal olarak değişen potansiyel uygulanarak yükseltgenme/indirgenme olayları incelenebilir. Genel olarak, voltametrde polarizasyonu arttırmak için yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetre kare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometre kare veya daha küçük olan mikro çalışma elektrotları kullanılmaktadır (Aycan, 1994; Skoog vd., 1996).

Eğer elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği uygun potansiyel biliniyorsa, doğrudan o potansiyel değeri uygulanır ve akım gözlenir. Bu işlem amperometri olarak adlandırılır. Amperometrde voltaj sabitken akım şiddeti ile madde konsantrasyonu arasındaki değişimler incelenir.

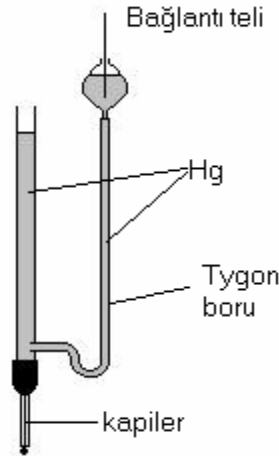
Tarihsel olarak, Voltametri Nobel ödüllü Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan, voltametrinin özel bir tipi olan polarografi'den geliştirilmiştir. Keşfedilişinin ilk zamanlarında voltametri ve özelliklede klasik polarografi sulu çözeltilerdeki inorganik iyonların ve bazı organik türlerin tayinleri için sıklıkla kullanılan bir yöntemdi. Ancak 1950'lerin sonu ve 1960'ların başında voltametri yerini spektroskopik yöntemlere bıraktı ve çözeltilerdeki moleküler oksijenin tayini gibi bazı özel uygulamalar dışında daha az kullanılan bir analitik yöntem haline geldi. 1960'lı yıllarında sonlarına doğru klasik voltametrik tekniklerde elde edilen gelişmeler sayesinde, yöntemin duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda artırıldı ve özellikle eser analizler için vazgeçilmez bir yöntem haline geldi (Bard ve Faulkner 2001).

Modern voltametri, halen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin yanı sıra, yüzeydeki adsorbsiyon işlemlerinin incelenmesi ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde meydana gelen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması gibi analitik olmayan amaçlar için de oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Skoog vd., 1998).

2.2.1 Polarografi

Polarografi, voltametrinin ilk bulunan ve kullanılan çeşididir. Voltametrinde kullanılan mikro elektrot iç çapı 0,03 – 0,05 mm olan cam bir kapiler borudan akarak büyüyen ve belli bir büyüklüğe geldiği zaman koparak düşen bir cıva damlasıysa, yöntem Polarografi olarak adlandırılır.

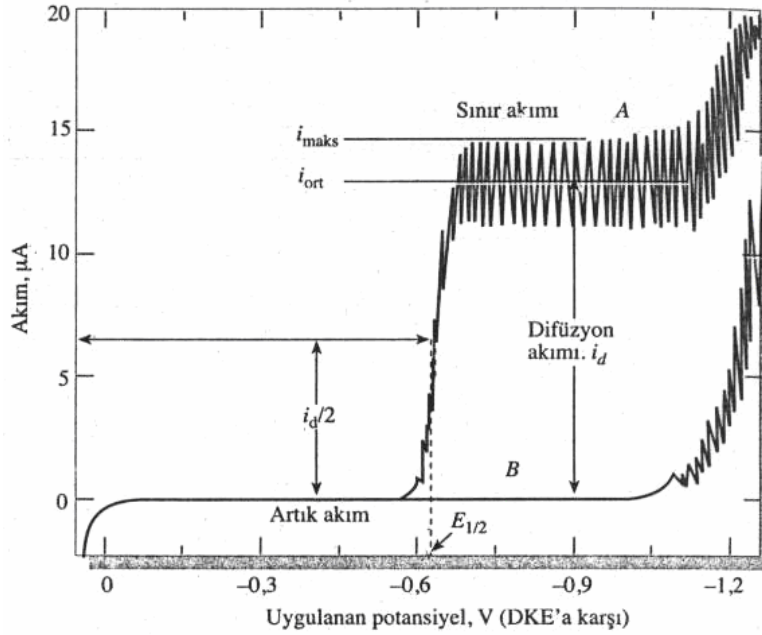
Polarografik analiz yöntemi, iki elektrottan birinin (referans elektrodu) potansiyelini sabit tutup, elektroliz voltajını değiştirerek diğer elektrodun (indikatör elektrodu) polarizasyon eğrisini çizmek esasına dayanır. Voltametrinin hala önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikro elektrodu olarak bir cıva damla elektrodu kullanılması bakımından farklılık gösterir. Cıva damla elektrodu, özellikle yenilenebilir yüzeye ve geniş katodik potansiyel alanına sahip olmasından dolayı polarografide kullanılır. Birçok önemli indirgenbilir grubun saptanmasında ve analizinde önemli yer tutar.



Şekil 2.2 Cıva damla elektrodu (Skoog vd., 1998)

Damlayan cıva elektrodu içeren bir hücredeki akım, damlama hızına bağlı bir sıklık ile periyodik iniş çıkışlar gösterir. Damla kapilerden kopunca akım sıfıra düşer. Daha sonra yeni bir damlanın yüzey alanı büyüdükçe akım hızlı bir artış gösterir.

Ortalama akım hipotetik olarak sabit bir akım olup, bu akım t damlama süresi içinde inişli çıkışlı akımın oluşturduğu yükü aynı miktarda yük oluşturur. Ortalama akımı tayin etmek için, bu büyük iniş çıkışları süzecek elektronik bir filtre kullanmak veya akımın zamanla değişiminin nispeten küçük olduğu damla süresinin sonunda akımı ölçmek gerekir. Şekil 2.3'deki A eğrisi, düşük geçişli filtrenin osilasyonunun kabul edilebilir bir sınıra düşürdüğünü göstermektedir. Böylece, damla süresi t 'nin tekrarlanabilir olması kaydıyla ortalama akım (veya maksimum akım) kolaylıkla tayin edilebilir. A eğrisinin üst kısmında, muhtemelen aletin ölçüm yaparken titretilmesinden kaynaklanan düzensiz damlaların etkisi görülmektedir.



Şekil 2.3 Tipik bir polarogram (Skoog vd., 1998)

Şekil 2.3'de iki polarogram görülmektedir. Bunlardan birisi (A eğrisi) hidroklorik asit yönünden 1,0 M ve kadmiyum iyonu yönünden 5×10^{-4} M olan bir çözeltime, ikincisi ise (B eğrisi) sadece 0,1 M asit çözeltilisine aittir. A eğrisindeki polarografik dalga,



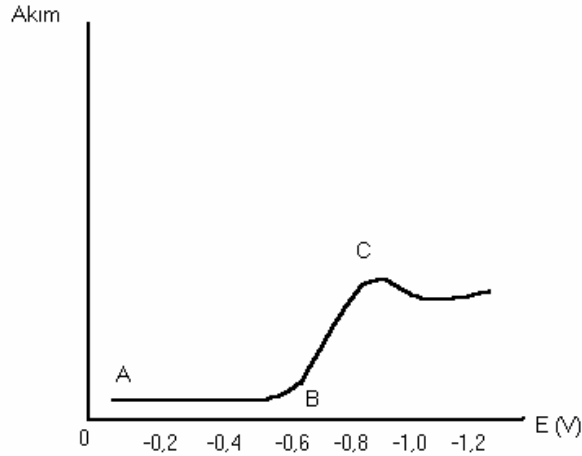
reaksiyonundan oluşur. Burada Cd(Hg) bir amalgam oluşturacak şekilde cıvada çözülmüş elementel kadmiyumu gösterir. Her iki polarogramda akımda gözlenen -1000 mV civarındaki keskin artışın sebebi, hidrojen iyonlarının hidrojene indirgenmesidir. Sadece destek elektrolitle ilgili polarogramın incelenmesi kadmiyum iyonları yokken bile hücrede artık akım adı verilen küçük bir akımın mevcut olduğunu gösterir. Akımın büyüklüğü analitin elektrot yüzeyine taşınma hızı ile sınırlı olduğu zaman, sınır akımları gözlenir.

Ancak polarografideki tek aktarım şekli difüzyondur. İşte bu sebepten polarografik sınır akımlarına genellikle *difüzyon akımları* denir. Cıva damla elektrot için difüzyon akımının konsantrasyona bağımlılığı İlkoviç eşitliği (2.3) ile verilir.

$$(\dot{I}_d)_{\text{ort}} = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.3)$$

Polarografik difüzyon akımları ile ilgili bir eşitliğin türetilmesi için, ilk önce elektrodun büyüme hızını hesaba katmak gereklidir. Bu hız saniye olarak, damla ömrü (t), mg/s olarak kapilerden civanın akış hızı (m) ve cm^2 olarak analitin difüzyon katsayısı (D) ile ilgilidir. Bu değişkenler İlkoviç eşitliğinde hesaba katılmıştır. Burada $(\dot{I}_d)_{\text{ort}}$ mikroamper olarak ortalama akım, C litrede milimol olarak analit konsantrasyonudur. Kantitatif polarografide ortalama ya da maksimum akımdan herhangi birinin kullanılabileceğine dikkat etmek gerekir.

Potansiyelin doğrusal olarak arttığı ve polarogramın bir yokuşa benzediği konvansiyonel polarografiye doğrusal taramalı polarografi denir. Doğrusal taramalı polarografide genellikle mikroamper cinsinden akım, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Buna voltamogram denir. Voltametrde, hücreden geçen akım devamlı olarak gözlenir (Skoog vd., 1998).



Şekil 2.4 Tipik bir voltamogram (Eggins, 2000)

Şekil 2.4'de görülen voltamograma göre, başlangıçta (A noktasında) akım çok düşüktür. Safsızlık ve çift tabaka yükleme (elektrot çözeltisi yüzeyi kondansatör gibi davrandığından) sebebiyle A ve B noktaları arasında akım yavaşça yükselir. Bu genellikle zemin akımı olarak adlandırılır. B noktasında potansiyel, yükseltgenmiş türlerin indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır. Potansiyel artışı elektronların, elektrottan yükseltgenmiş türe doğru artan bir hızla göç etmesine sebep olur.

Bu olay aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir:



İndirgenmedeki hız artışı hücredeki akımı da artırır. Bu da bu bölgedeki net hücre akımının, katodik (indirgeme) akım (i_c) ve anodik (i_a) akımın matematiksel toplamına eşit olduğunu gösterir:

$$i_{\text{net}} = i_c + i_a \quad (2.5)$$

$$i_c = n F A k_f^{\circ} C_{\text{oks}} \exp[-\alpha n F (E - E_{\text{eq}}) / RT] \quad (2.6)$$

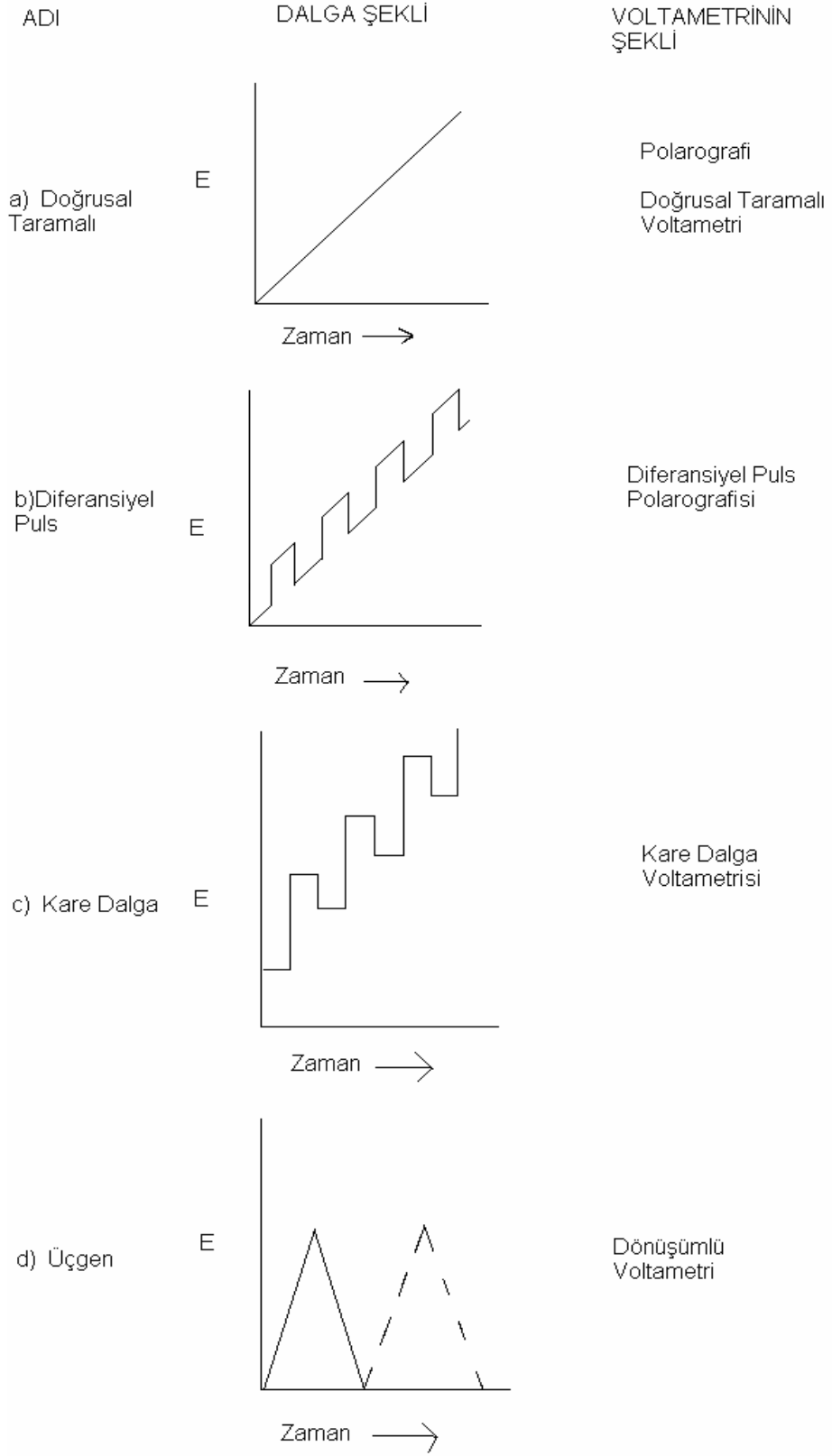
$$i_a = - n F A k_b^{\circ} C_R \exp[(1-\alpha) n F (E - E_{\text{eq}}) / RT] \quad (2.7)$$

E_{eq} : dengedeki potansiyel, k_f° ve k_b° sırasıyla ileri ve geri hız sabitleri, α da transfer katsayısıdır. E (uygulanan potansiyel) artarken, i_c artar ve i_a azalır. Bunun sebebi voltametik dalgalanmanın artmasıdır. Bu yükseliş sürekli devam etmez. Şekil 2.4'de görüldüğü gibi C noktasında bir pik ile sonuçlanır.

2.2.2 Puls Polarografik ve Voltametik Yöntemler

1960'larda, doğrusal taramalı polarografi laboratuvarlarda analitik amaç olarak önemini kaybetti. Bunun en önemli sebebi, çok daha kullanışlı spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasının yanı sıra bu yöntemin yavaş, kullanımı zor ve en önemlisi belirtme sınırının oldukça kötü olmasıydı (1×10^{-5} M). Bu sınırlamalar, puls yöntemlerinin gelişmesiyle büyük ölçüde aşılmıştır (Aycan, 1994; Winefordner, 1996; Wang, 2000).

Puls voltametik teknikler, Barker ve Jenkin tarafından ortaya atılmıştır. Barker ve Jenkin, çalışmalarını voltametik ölçümlerin belirtme sınırının düşürülmesi üzerinde gerçekleştirilmiştir (Wang, 2000). Faradik ve faradik olmayan akımlar arasındaki oranın artmasıyla, bu yöntemlerle 10^{-8} M gibi düşük miktarlarda çalışma olanağı olur. Gelişmiş performansları nedeniyle modern puls yöntemleri, analitik çalışmalarda klasik polarografik yöntemlerin yerini almışlardır. Çeşitli puls yöntemlerinin temeli, akım potansiyel basamakları sırasında çalışma elektroduna 50 mili saniye gibi bir süreyle bir puls uygulaması şeklindedir. Bütün puls polarografik yöntemlerin arkasındaki fikir, istenen faradik eğri ile girişim yapan yükleyici akım arasındaki farkın büyük olduğu andaki akımın ölçülmesidir (Skoog vd., 1998). Şekil 2.5'de voltametride en çok kullanılan dört uyarma sinyalinin dalga şekli gösterilmektedir.

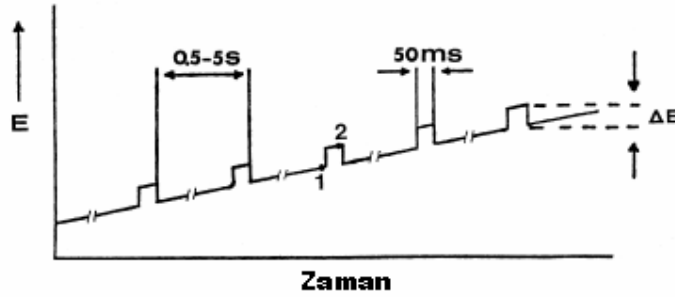


Şekil 2.5 Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (Skoog vd., 1998)

Klasik voltametrik uyarma sinyali şekil 2.5 a'da olduğu gibi doğrusal taramalıdır. Burada daha önce bahsedildiği gibi hücreye uygulanan doğru akım potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır. Bu sırada, hücrede oluşan akım zamanın (dolayısıyla uygulanan potansiyelin) fonksiyonu olarak kaydedilir. Şekil 2.5 b ve c'de iki tane puls tipi uyarma sinyali görülmektedir. Akımlar bu pulsun ömrü süresince, çeşitli anlarda ölçülür. Potansiyel d'de görülen üçgen şeklindeki dalgayı vererek iki değer arasında devreder, ilkinde; bir maksimuma kadar doğrusal olarak artar ve aynı mutlak sayısal eğilimle gerçek değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilen akımla defalarca tekrarlanır. Tam bir devir yüz veya daha fazla saniye sürebildiği gibi bir saniyeden daha az sürede de tamamlanabilir (Skoog vd., 1998).

2.2.2.1 Diferansiyel Puls Polarografisi

Diferansiyel puls polarografisi, organik ya da inorganik grupların eser miktardaki analizleri için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Diferansiyel puls yönteminde damlamadan hemen önceki anda çalışma elektrodu üzerine sabit büyüklükte pulslar uygulanır. Burada da bir puls ile basamaklı sinyal üst üste bindirilir. Her iki durumda da cıva damlasının ömrünün son 50 mili saniyesi içinde 50 mV' luk bir puls uygulanır. Burada damla ile puls arasında uyum sağlamak için, damla belli bir anda mekanik olarak düşürülür (Wang, 2000).



Şekil 2.6 Diferansiyel Puls Polarografisi için uyarma sinyalleri (Wang, 2000)

Şekil 2.6'de görüldüğü gibi iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan birincisinde pulstun sonundan 16,7 ms önce diğeri ise pulstun sonundan 16,7 ms sonra yapılır. Puls başına akımdaki fark (Δi) doğrusal olarak artan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir.

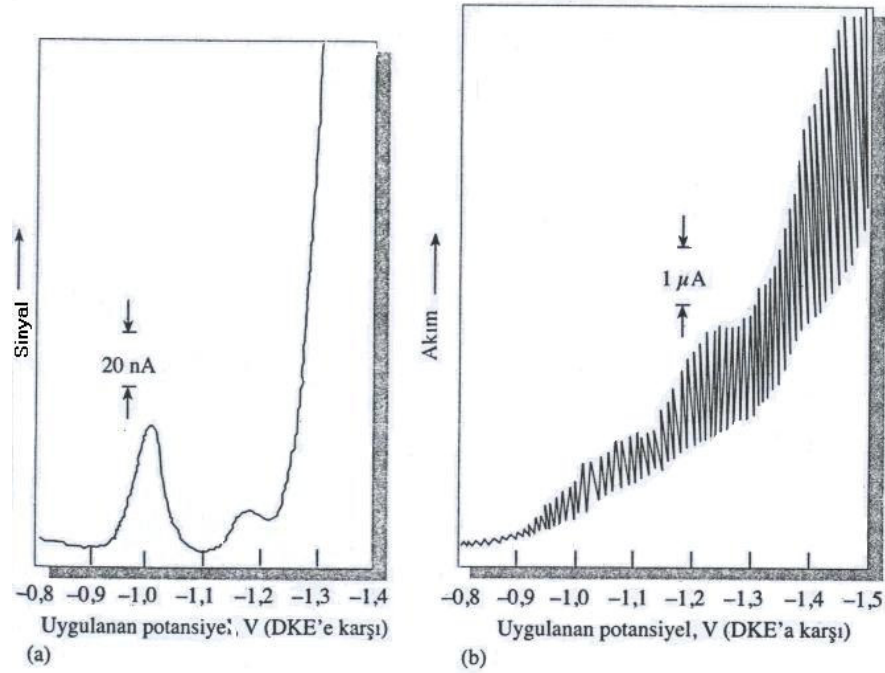
Akım farkı: $\Delta i = i(t_2) - i(t_1)$ olarak verilir.

Elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği konsantrasyonla doğru orantılıdır.

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi\omega_m}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad (2.8)$$

Burada; $\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E/2)]$ ve ΔE , puls genliğidir. $(1 - \sigma) / (1 + \sigma)$ oranının geniş bir aralıktaki puls genlikleri için maksimum bir değeri vardır. Tersine bir reaksiyonda pik potansiyeli yarı-reaksiyonun standart potansiyeline yaklaşık eşittir.

$$E_p = E_{1/2} - \Delta E / 2 \quad (2.9)$$



Şekil 2.7 Tetrasiklin'in (a) Diferansiyel puls polarogramı - (b) Doğrusal taramalı polarogramı
(Flato, 1972)

Şekil 2.7'de görüldüğü gibi 180 ppm antibiyotik (tetrasiklin) içeren bir çözeltinin klasik voltamogramı iki tane zor fark edilen dalga içerirken, 2×10^{-3} M veya 0,36 ppm antibiyotik içeren bir çözeltinin diferansiyel puls polarografisi çok iyi tanımlanmış pikler vermektedir (Flato, 1972). Ayrıca, görüldüğü gibi Δi için akım nA (nanoamper) olarak verilmektedir.

Diferansiyel yöntemin en büyük üstünlüğü yarı-dalga potansiyelleri 40 ile 50 mV kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumları elde edilmesidir. Hâlbuki klasik ve normal puls polarografisi için, yarı-dalga potansiyel farkı en az yaklaşık 200 mV olmalıdır. Aksi takdirde ardışık dalgalarda iyi bir çözünürlük elde edilemez. Ancak daha da önemlisi, diferansiyel puls polarografisi polarografik yöntemin duyarlılığını artırır. Diferansiyel puls polarografisinin yüksek duyarlılığı iki şekilde açıklanabilir. Bunlardan birincisi, faradik akımın artması ikincisi ise faradik olmayan yükleme artık akımının azalmasıdır. Diferansiyel akıma katkıda bulunan yükleme akımı ihmal edilebilecek düzeydedir. Aynı zamanda faradik olmayan yükleme artık akımının büyük oranda azaltılması sinyal/gürültü oranını da artırır. Bunun sonucunda duyarlılık artar ve voltametrik yöntemin belirtme sınırı 10^{-8} M'a kadar düşer. Genellikle diferansiyel puls polarografisinin belirtme sınırı klasik polarografinin sınırlarından 100 – 1000 kat daha düşüktür (Skoog vd., 1998).

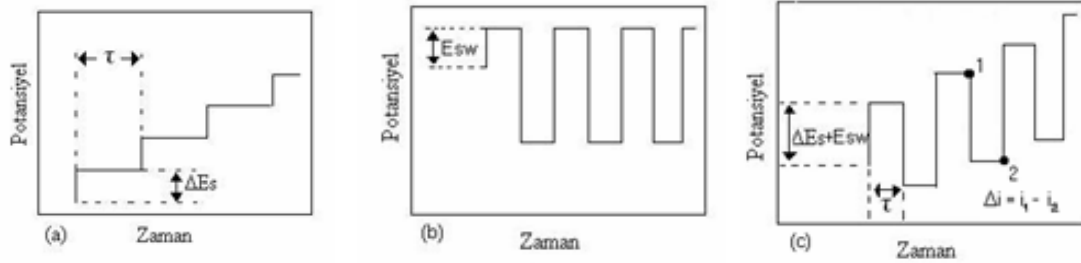
Diferansiyel puls ölçüm sonuçlarının pik şeklinde olması, birbirlerine yakın redoks potansiyeline sahip grupların ayrılmasına da olanak sağlar. Çeşitli durumlarda, pikler 50 mV'luk ölçümlerle ayrılabilir. Ayrıca puls genliği seçimi ve potansiyel taraması diferansiyel puls yöntemi ile hassas ve hızlı ayırmalar yapılmasına olanak sağlar. Genellikle, 5 mV/s tarama hızı ile eşleştirilen 25 – 50 mV'luk puls genlikleri kullanılır. Bu avantajları bakımından diferansiyel puls polarografi yöntemi günümüzde en yaygın kullanılan analitik polarografik yöntem haline gelmiştir (Wang, 2000).

2.2.2.2 Kare Dalga Polarografisi

Kare dalga polarografisi son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls polarografi yöntemidir (Barker, 1958). Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha az sürede elde edilir. Damlayan cıva elektrodu ile tarama, bir damla ömrünün son birkaç saniyesi içinde yükleme akımı hemen hemen sabitken gerçekleştirilir. Kare-dalga voltametri asılı cıva damla elektrodu ve kromatografik dedektörler ile kullanılmaktadır.

Kare dalga yönteminde potansiyel, üst üste bindirilmiş basit basamaklar şeklinde uygulanır. Basamaklı sinyalde her basamağın boyu ve puls periyodu (τ)' da eşittir ve yaklaşık 5 ms civarındadır. Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı ΔE_s genellikle 10 mV' dur. Akım, kare dalganın her bir devri sırasında iki kez ölçülür. Bunların ilki ileri pulsun sonunda (i_1), ikincisi ise geri pulsun sonundadır (i_2).

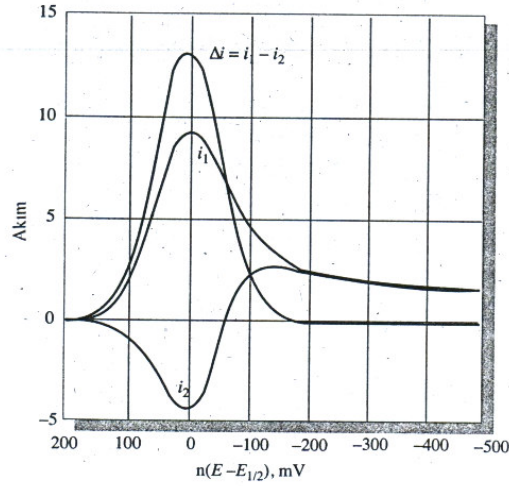
Genellikle voltamogramları elde etmek için bu akımların farkı Δi grafiğe geçirilir. Elde edilen bu fark konsantrasyonla doğru orantılıdır; pik potansiyeli de polarografik yarı-dalga potansiyeline karşılık gelir.



Şekil 2.8 Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu, E_{sw} ; kare dalga büyüklüğü, ΔE ; kare dalga periyodu, τ ; puls periyodu (Skoog vd., 1998)

Şekil 2.8 de (a)'daki uyarma sinyali (b)'deki puls taraması ile (c)'deki kare-dalga uyarma sinyalini verecek şekilde toplanmaktadır. Akım cevabı Δi , 1 potansiyelindeki akımdan 2 potansiyelindeki akımı çıkarılarak bulunur. Kare dalgada ölçüm son derece hızlı yapıldığından, birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini arttırmak mümkündür (Barker, 1958; Turner, 1977). Bu yöntem diferansiyel puls yöntemine göre çok daha duyarlıdır. Kare dalga voltametrisinin belirtme sınırları 10^{-7} ile 10^{-8} M arasındadır. Yükleme artık akımı ihmal edilebilecek seviyeye düşer ve 1×10^{-8} M gibi düşük belirtme sınırlarına ulaşılabilir. Kare dalga ve diferansiyel puls yöntemlerinin karşılaştırılması sonucu, kare dalga akımlarının analog diferansiyel puls yönteminin 3-4 kat daha yüksek olduğu görülmüştür (Skoog vd., 1998).

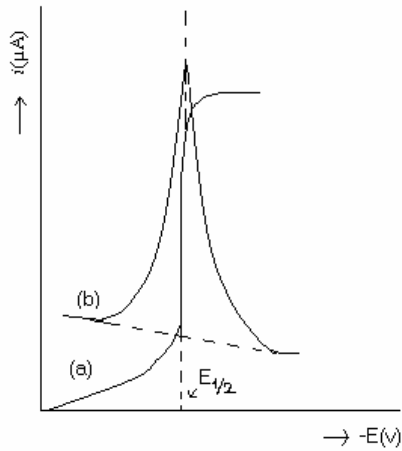
Kare dalga voltametrisinin en önemli avantajı hızlı olmasıdır. Etkin tarama hızı $f \Delta E_s$ olarak verilir. f , kare dalga frekansı (Hz) ve ΔE_s ise her bir basamağın yüksekliğidir. Örneğin, $\Delta E_s = 10$ mV ve $f = 50$ Hz ise etkili tarama değeri $0,5 \text{ Vs}^{-1}$ olur. Tersinir bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun boyutu, ileri tarama sırasında oluşan ürünün geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlamaya yetecek kadar büyüktür. Sonuç olarak, analiz süresi kısalmış ve voltamogramın tamamı birkaç saniye içerisinde elde edilmiş olur. Buna karşılık diferansiyel puls yönteminde bu işlem 2-3 dakikayı bulur. Analitik işlemlerde kare dalga voltametrisinin hızlı olması bir defada çok sayıda veri elde edilmesini sağlar (Wang, 2000).



Şekil 2.9 Tersinir bir reaksiyona ait polarogram (Skoog vd., 1998)

2.2.2.3 Alternatif Akım Polarografisi

Alternatif akım polarografisi bir frekans yöntemi olup, potansiyel tarama işleminde doğru akım ile küçük genlikli bir alternatif akımın üst üste bindirilmesi esasına dayanır. Bir doğru akım polarografinin devresine 1 – 30 mV düzeyinde bir alternatif akım uygulanırsa, polarografik devreden geçen akımın yalnızca alternatif bileşeni saptanmış olur (Velghe ve Claeys, 1972; Krause ve Ramaley, 1969). Bu yöntemle elde edilen eğriler, dalga biçiminde olmayıp pik biçimindedirler (Şekil 2.10). Bir çözültiden alternatif akımın geçmesi aynı elektrotta hem yükseltgenebilen hem de indirgenebilen maddelerin var olmasıyla olasıdır.



Şekil 2.10 (a) Doğru akım polarogramı, (b) Alternatif akım polarogramı (Tural, 1981)

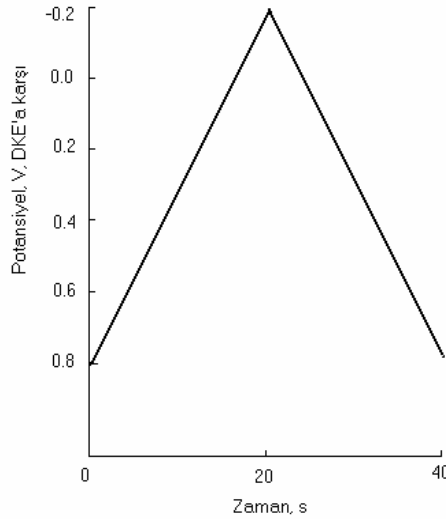
Alternatif akım polarogramının tepe noktasına karşılık gelen potansiyele yarı-dalga potansiyelinden farklı olduğundan *pik potansiyeli* denir. Eğer elektrot reaksiyonu tersinir ise yarı-dalga potansiyeli ile pik potansiyeli aynı değerde olur. Alternatif akım polarogramında yarı dalga potansiyeline eşdeğer potansiyelde bir pik görülür (Şekil 2.10). Tersinir sistemlerde cevap doğru akım polarografik cevabının türevine eşittir. Alternatif akım polarogramının pik yüksekliği analit konsantrasyonu ve frekansın karekökü ile orantılıdır. Tersinir reaksiyonlar için pik akımı:

$$i_p = (n^2 F^2 A V W^{1/2} D^{1/2} C) / 4 RT \quad (2.10)$$

Eşitliği ile verilir. Eşitlikteki W açısal frekansı, V uygulanan alternatif akımın genliğini, i_p ise pik akımını yani alternatif akım polarogramlarında tepe noktasına karşı gelen akımını verir. Pik akımı reaksiyonun tersinir olmasına ya da olmamasına bağlıdır. Tüm den tersinmez olan reaksiyonlarda bir pik dolayısıyla pik akımı elde edilemez. Alternatif akım polarografisinde yavaş elektron transferi olduğunda hassasiyette önemli bir düşüş olur. Bu durum hızlı elektron transferi gerçekleşen türlerin ölçümünde avantaj sağlamaktadır. Tersinir reaksiyonlarda belirtme sınırı 5×10^{-7} M dır (Skoog vd., 1998; Wang, 2000).

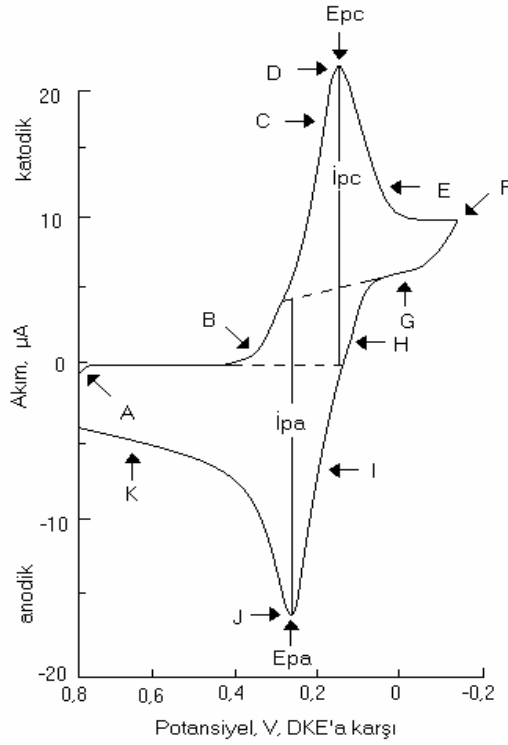
2.2.3 Dönüşümlü (Siklik) Voltametri

Dönüşümlü voltametri, bir elektrokimyasal reaksiyon hakkında kalitatif olarak bilgi edinmemizi sağlayan en geniş kullanım alanına sahip bir elektroanalitik yöntemdir (Wang, 2000).



Şekil 2.11 Dönüşümlü voltametri için potansiyel – zaman eğrisi (Skoog vd., 1998)

Özellikle dönüşümlü voltametri, elektroaktif türlerin redoks potansiyellerinin belirlenmesini ve ortam koşullarının redoks üzerindeki etkisini araştırmak için uygundur. Dönüşümlü voltametri, sabit çalışma elektrotlarının doğrusal olarak taranmış potansiyellerinden ve üçgen şeklinde eğrilerden meydana gelir (Şekil 2.11). Potansiyel salınımları sırasında uygulanan potansiyele karşılık gelen akım ölçülür. Potansiyele karşı elde edilen akımların oluşturduğu bu eğriye dönüşümlü (siklik) voltamogram denir. Elektroanalitik çalışmalarda genellikle ilk olarak dönüşümlü voltametri uygulaması yapılır.



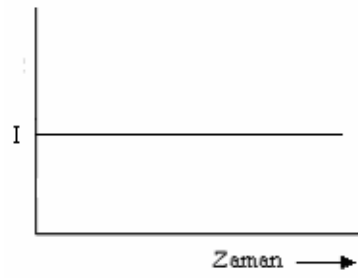
Şekil 2.12 Dönüşümlü voltamogram örneği (Skoog vd., 1998)

Dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri, katodik potansiyeli E_{pc} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı i_{pc} ve anodik pik akımı i_{pa} 'dır. Bu parametreler yukarıdaki şekilde gösterilmektedir. Tersine bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık eşittir fakat zıt işaretlidir ve pik potansiyellerinin farkı $0,0592/n$ 'dir. Burada n , yarı-reaksiyonda yer alan elektron sayısıdır.

Dönüşümlü voltametri, rutin kantitatif analizlerde kullanılmadığı halde, özellikle organik ve metal organik sistemlerde yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizma ve hız çalışmaları için önemli bir araçtır (Skoog vd., 1998). Bu yöntem, genel olarak bir elektrokimyasal sistemin araştırılması için en çok kullanılan yöntemlerden biridir.

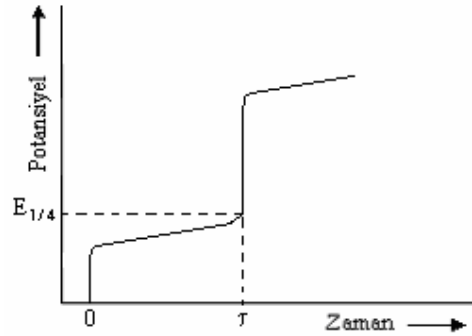
2.2.4 Kronopotansiyometri

Kronopotansiyometri, iki elektrot arasına uygulanan sabit ve küçük bir akımda, çözelti durgun iken, çalışma elektroduna kontrol edilebilen sabit bir akım uygulanarak potansiyel-zaman değişiminin incelenmesidir. Şekil 2.12’de uygulanan akımın zamanla değişimi görülmektedir (Aycan, 1994).



Şekil 2.13 Kronopotansiyometri için uygulanan akımın zamanla değişimi (Yamazoe, 1991)

Kronopotansiyometride, potansiyelin bir seviyeden diğer bir seviyeye geçmesi için geçen süre ölçülür. Buradan elde edilen kronopotansiyogramlar aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.14 Tipik bir kronopotansiyogram (Mann ve Barnes, 1970)

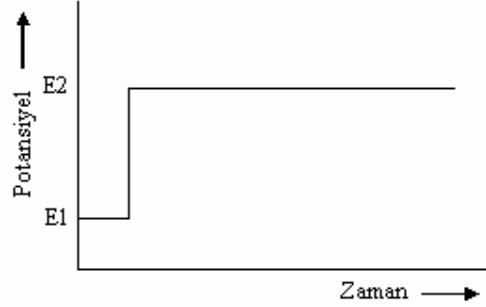
Geçiş zamanı ile konsantrasyon arasındaki ilişki *Sand eşitliği* ile verilir.

$$\tau^{1/2} = \pi^{1/2} n F C^0 D^{1/2} / 2i_0 \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte τ , geçiş zamanı; i_0 , uygulanan akım; n , elektron sayısı; F , Faraday sayısı = 96485 C (kulon); D , difüzyon katsayısı; C reaktantların konsantrasyonudur. Burada, kronopotansiyogramı etkileyen en büyük parametre τ , geçiş zamanı değeridir.

2.2.5 Kronoamperometri

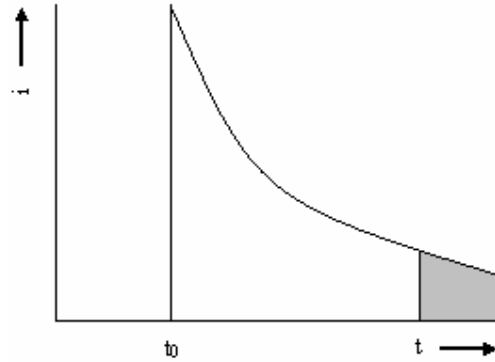
Çalışma elektrotuna kontrol edilebilen sabit bir potansiyel uygulanarak akımın zamanla değişimi incelenir. Şekil 2.15’de kare dalga şeklinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi, şekil 2.16’de ise elde edilen kronoamperomogramlar görülmektedir.



Şekil 2.15 Kronoamperometri için uygulanan potansiyelin zamanla değişimi (Eggins, 2000)

$$i_d = n F A D C_{oks} / \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (2.12)$$

Burada i_d , difüzyon-limit akımı; C_{oks} , yükseltgenmiş türlerin konsantrasyonu; A , yüzey alanı; t ise zamanı göstermektedir. Diğer semboller eşitlik 2.11’de açıklandığı gibidir.



Şekil 2.16 Tipik bir kronoamperomogram (Eggins, 2000)

Kronoamperometrik yöntemin daha genel olarak uygulanan şekli, amperometrik yöntemdir. Elektroda uygulanan potansiyel altında akımdaki azalma belli bir süre sonra durağan hale gelmektedir. Bu durum, Şekil 2.16’deki taralı alanla gösterilmektedir. Burada akım, zamandan bağımsızdır ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$i = n F A D^{1/2} C_{oks} / \delta \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte i , akım şiddeti; δ , difüzyon tabakası kalınlığı ile ilgili bir değerdir. Diğer terimler eşitlik 2.12’de açıklandığı gibidir.

2.2.6 Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma yöntemleri, elektroaktif türlerin eser miktarlarının tayinlerinde oldukça duyarlı bir yöntemdir. Sıyırma voltametrisi ana olarak iki basamaktan oluşur. İlk basamakta analit genellikle karıştırılan bir çözeltide çalışma elektrodu üzerinde biriktirilir (Ellis, 1973; Bond, 1980). Hassas olarak ölçülen bir süre sonunda, elektroliz ve karıştırma durdurularak elektrot çözeltiden çıkarılır. Analizin ikinci basamağında elektrot yüzeyinde birikmiş analit yüzeyden sıyırılır ve voltametrik yöntemlerden biriyle tayin edilir (Wang, 1985). *Anodik sıyırma* yöntemlerinde elektrot biriktirme basamağı sırasında bir katot olarak; analitin ilk haline tekrar yükseltgendiği sıyırma basamağında ise, anot olarak davranır (Heineman, 1981; Heineman, 1984). *Katodik sıyırma* yönteminde, mikro elektrot biriktirme sırasında bir anot, sıyırma sırasında da bir katot gibi davranır. Biriktirme basamağında, analit elektrokimyasal olarak bir önderiştirilme işlemine uğrar; yani çalışma elektrodunun yüzeyindeki analit konsantrasyonu yığın çözeltideki konsantrasyondan yaklaşık 1000 kat daha büyüktür. Çalışma elektrodu olarak asılı cıva damla ya da cıva film elektrot kullanıldığı gibi istenilen analite karşı seçici olan kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrotlar da kullanılmaktadır.

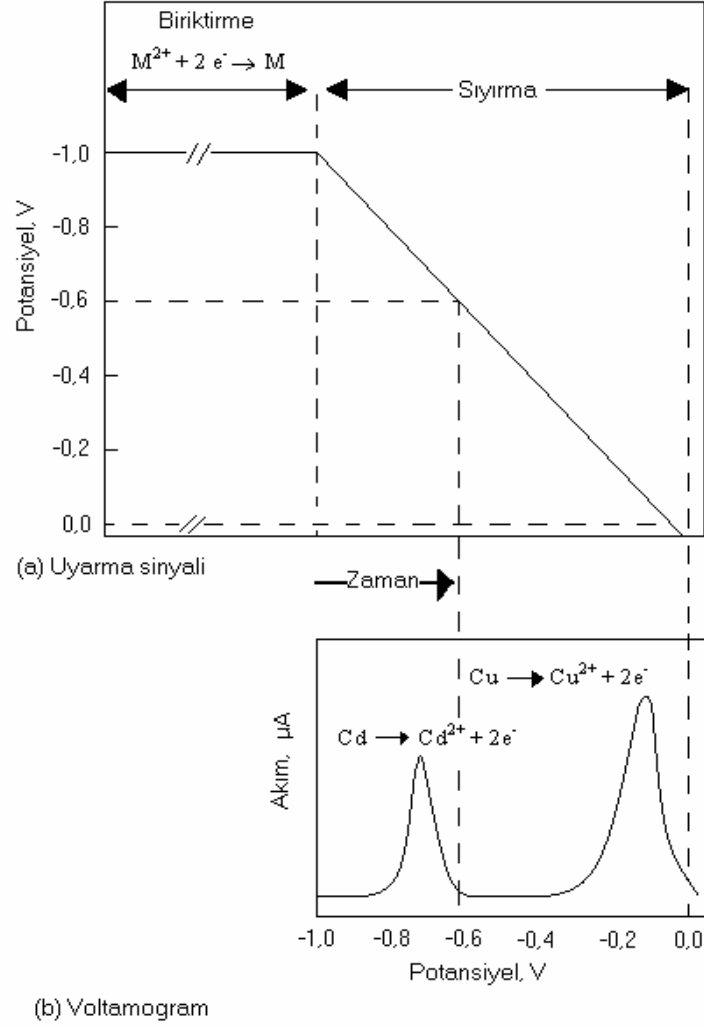
Sıyırma voltametrisi şu aşamalardan oluşur:

a) Şartlandırma: Şartlandırma işlemi elektrot yüzeyinin elektrolitik olarak temizlenmesi işlemidir. Sıyırma basamağı süresince elektrot yüzeyinden uzaklaşmayan kirlilikleri gidermek için elektroda belli bir süre belirli bir potansiyel uygulanır. Bu işlem asılı cıva damla elektrodu için gerekmez çünkü her bir analiz için yeni bir damla kullanılır. İnce film elektrotlar için de şartlandırma gereklidir çünkü aynı elektrot yüzeyi sonraki analizler için kullanılacaktır. Metal analizleri için ince film cıva elektrot kullanıldığı zaman, çözelti içerisindeki metallerin yükseltgenbilmesi için şartlandırma potansiyeli pozitif seçilmelidir. Eğer elektrot yüzeyi cıva film ile kaplanmak isteniyorsa elektrot cıvanın yükseltgenme potansiyelinden daha pozitif bir potansiyelde şartlandırılır. Çözelti şartlandırma süresince karıştırılır. Genelde bir şartlandırma işlemi 60–120 saniyedir (Peterson, 1981).

b) Biriktirme: Analizlenecek örnek uygun bir potansiyelde elektroliz edilir. İndirgenebilen bir metalin elektrot yüzeyinde toplanabilmesi için seçilen potansiyel, metalin yarı dalga potansiyelinden 20-30 mV daha negatif seçilmelidir. Yükseltgenebilen metaller için de, biriktirme potansiyeli yarı dalga potansiyeline göre pozitif olmalıdır. Çalışma elektroduna biriktirme potansiyelinin uygulanması, maddenin elektrot yüzeyinde birikmesine neden olur (Heineman, 1984). Analit-elektrot temasını en yüksek derecede yapabilmek için biriktirme işlemi karıştırılarak yapılır.

Biriktirme işlemi 10^{-7} M çözeltiler için bir dakika ya da daha az süreden 10^{-9} M çözeltiler için 30 dakika veya daha fazla süre ile elektrot üzerinde yapılır. Biriktirme zamanı sıyırma voltametrisinde önemli bir parametredir ve seçilecek yöntemin duyarlılığını belirler. Eğer çözeltide çok sayıda eser miktarda metal varsa biriktirme zamanı arttırılarak daha fazla hassasiyet sağlanabilir. Önderiştirme derecesindeki bu artış, sıyırma basamağı süresince elektrotta bırakılan mevcut analit miktarını önemli oranda arttırır. Bazı durumlarda analit, elektrik akımı altında olmadan da seçici elektrotlar üzerinde biriktirilebilir.

Şekil 2.17 a'da, sulu çözeltide bir anodik sıyırma metoduyla kadmiyum ve bakır tayininde izlenen bir potansiyel uyarma programı görülmektedir. Analizi tamamlamak için, voltametrik metotlardan birisi kullanılır. Başlangıçta, mikro elektroda -1000 mV civarında sabit bir katodik potansiyel uygulanarak her iki iyonun da elektrot üzerine metal olarak birikmesi sağlanır. Elektrotta iki metalin de yeterince toplanmasını sağlamak amacıyla elektrot birkaç dakika bu potansiyelde tutulur. 30 saniye sonra potansiyeli -1000 mV' ta tutmak suretiyle, karıştırma durdurulur. Daha sonra hücredeki akım zamanın veya potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilirken, elektrot potansiyeli daha az negatif değerlere doğrusal olarak düşürülür. Şekil 2.17 b, bu şekilde elde edilen voltamogramı göstermektedir. -600 mV'dan biraz daha negatif bir potansiyelde, kadmiyum yükseltgenmeye başlar ve akımda keskin bir artış gözlenir. Birikmiş tüm kadmiyum tükenince, akım yine başlangıç değerine düşer. Sonra potansiyel yaklaşık -100 mV' a düşünce bakırın yükseltgenmesiyle ilgili ikinci bir pik gözlenir. Bu piklerin yükseklikleri birikmiş metallerin kütleleri ile orantılıdır (Skoog vd., 1998).



Şekil 2.17 Cd²⁺ ve Cu²⁺,nın sıyırma ile tayini için (a) uyarma sinyali, (b) voltamogram
(Skoog vd., 1998)

c) Denge: Bu işlemden önce karıştırma durdurulur ve çalışma elektroduna biriktirme potansiyeli uygulanır. Bu aşamada, cıva elektrot kullanılması durumunda amalgamın daha kararlı olmasını sağlar.

d) Sıyırma: Sıyırma basamağı anodik potansiyel taramasını içerir. Uygulanan potansiyel, bir metal-metal iyonu çiftinin standart potansiyeline ulaştığında, incelenen metal tekrar yükseltgenerek çözüme geçer ve buna bağlı olarak bir akım gözlenir. Bu basamak sırasında kaydedilen voltamogram (akım potansiyel eğrisi) bize gerekli analitik bilgiyi verir. Şekil 2.17(b)

Sıyırma akımı, metalin yükseltgenmesi nedeniyle, elektrot yüzeyinde ya da içindeki metalin dolayısıyla örneğin konsantrasyonu ile orantılıdır. Sıyırma basamağı süresince hem doğru akım hem de diferansiyel-puls dalga biçimi kullanılabilir. Ancak polarografideki gibi puls yöntemleri kullanıldığında hassasiyette önemli bir artış gözlenmektedir (Peterson vd., 1981). Sıyırma işlemi sırasında oksijenin suda 10^{-3} M kadar çözünüyor olması bazı durumlarda sıkıntı yaratabilir. Çünkü çözelti içerisindeki oksijen amalgam elektrottaki metali yükseltgeyebilir. Oksijenin indirgenmesi ile oluşan OH^- iyonları çalışma elektrodunun çevresindeki metal iyonlarını çöktürebilir. Bunun için çözülden elektro-inaktif gaz (N_2) geçirilerek bu sorun ortadan kaldırılır (Wang, 1985; Aycan, 1994).

Voltametik anodik ve katodik sıyırma yöntemlerinin dışında potansiyometrik sıyırma yöntemleri özellikle duyarlıkları açısından son yıllarda ilgi çekmektedir (Labar, 1993). Potansiyometrik Sıyırma Analizinin (PSA) temel prensibi; karıştırılmakta olan çözelti içindeki metal iyonlarının uygun bir negatif potansiyelde indirgenerek elektrot yüzeyinde toplanması, ardından kimyasal yolla yükseltgenerek elektrot yüzeyinden durgun çözelti ortamına çözündürülmesi ve bu olay sırasında çalışma elektrodunun potansiyelindeki değişimin zamana karşı kaydedilmesidir (Morrison, 1965; Winefordner, 1996). Çözelti içindeki türün yüzde birinden az bir kısmı elektrot yüzeyinde toplandığı halde metal taneciklerin bir araya geldiği hacim çok küçük olduğundan önderiştirme gerçekleştirilmiş olur. Bu nedenle belirtme sınırı çok düşüktür. PSA ile eşzamanlı olarak birden fazla metal optimum bir potansiyel seçilerek eşzamanlı olarak tayin edilebilmektedir.

Sıyırma yöntemleri, eser element tayininde önemli yer tutar, çünkü elektrolizdeki ön deriştirme basamağı sayesinde eser miktardaki bir analit makul bir doğrulukla tayin edilebilir. Böylece basit ve hızlı yöntemlerle 10^{-6} – 10^{-9} M aralığında çözeltilerin analizi yapılabilir. Aynı zamanda iz element analizleri AAS veya ICP cihazının maliyetine oranla çok daha küçük bir bedelle, aynı veya daha yüksek duyarlılıkta gerçekleştirilebilir.

İz elementlerin analizinde voltametik sıyırma yöntemlerin getireceği üstünlükler; oldukça düşük belirtme sınırları sağlaması, elde edilen dar pikler sayesinde karışımların analizinde büyük kolaylık sağlaması, yüksek tuz derişimlerinin sorun yaratmaması, türlendirme çalışmaları için ideal olması, otomasyona yatkınlığı, özel laboratuvar tasarımı gerektirmemesi ve ekonomik olması biçiminde sıralanabilir (www.metrohm.com).

2.2.6.1 Adsorbsiyon Sıyırma Yöntemleri

Adsorbsiyon sıyırma yöntemleri, bazı eser ve ultra eser türlerin anodik ve katodik sıyırma yöntemleri ile tayin edilemedikleri durumlarda kullanılır. Bu yöntemde, asılı cıva damla elektrot analitin karıştırılan bir çözeltisine birkaç dakika süreyle daldırılır. Yüzeyde yeterince analit biriktikten sonra karıştırma kesilir ve birikmiş madde doğrusal taramalı veya puls voltametik ölçümlerle tayin edilir. Buradaki fark, analitin yüzeyde birikmesinin elektrolitik olarak değil fiziksel adsorbsiyonla meydana gelmesidir. Kantitatif analiz, örneklerle aynı şekilde işlemlere tabi tutulan standart çözeltilerle yapılan kalibrasyona dayanır.

Klinik ve farmasötik önemi olan pek çok organik molekül, özellikle cıva yüzeyi, cıva üzerindeki yükün sıfır olduğu yaklaşık -400 mV'a (DKE'ye karşı) ayarlanırsa, sulu çözeltilerden cıva yüzeyine kuvvetle adsorblanırlar. İyi bir karıştırma ile adsorbsiyon hızlanır ve analiz için yeterli miktarda analit biriktirmek için 10^{-7} M çözeltilerde sadece 1-5 dakika; 10^{-9} M çözeltilerde 10-20 dakika gerekir.

Adsorbsiyon sıyırma voltametri, çok düşük derişimlerdeki çeşitli inorganik katyonların tayininde de kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda, katyonlar genellikle dimetilglioksim, kateşol ve bipiridin gibi kompleksleştiricilerle kompleksleri haline dönüştürülür. Yöntemin belirtme sınırı 10^{-10} – 10^{-11} M aralığındadır (Skoog vd., 1998).

3. ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLERDE KULLANILAN ÇALIŞMA ELEKTROTLARI

Elektrokimyasal yöntemlerde kullanılan ve daha önceki bölümlerde anlatılan birçok elektrot türü bilinmektedir. Potansiyometrik yöntemlerle kullanılan çok sayıda iyon seçici elektrot olmasına rağmen bu bölümde voltametrik ölçümlerde kullanılan elektrot türleri verilecektir.

Voltametrik yöntemin performansı çalışma elektrotlarının yapıldığı materyale bağlıdır. Aynı zamanda kullanılan çalışma elektrodunun düşük gürültü sinyaline sahip ve cevabının tekrarlanabilir olması istenir (Freiha, 1986). Potansiyel aralığı, elektriksel iletkenlik, yüzeyin tekrarlanabilirliği, mekanik özellikler, maliyet ve toksik etkiler gibi faktörler de elektrot seçiminde önemlidir. En çok kullanılanlar cıva, karbon, platin ve altın gibi soy metal elektrotlardır (Wang, 2000). Bunların dışında son yıllarda geniş bir uygulama alanı bulan kimyasal modifiye elektrotlar da bu bölümde incelenecektir.

3.1 Cıva Elektrotlar

Cıva elektrotlar yüksek hidrojen aşırı gerilimi nedeniyle solid elektrotlarla karşılaştırıldıklarında geniş bir katodik potansiyel aralığına sahiptirler. Aynı zamanda yüzeylerinin kolayca yenilenebilir ve pürüzsüz olması nedeniyle cıva, elektrot materyali için çok iyi bir seçimdir. Aynı geometrik yapıda ve aktif yüzeylerin elde edilmesi mümkündür. Cıva elektrotlarının pek çok çeşidi bulunmaktadır. Cıva Damla elektrot (DME, dropping mercury electrode), Asılı Cıva Damla Elektrot (HMDE, hanging mercury drop electrode) ve Cıva Film Elektrot (MFE, mercury film electrode) en çok kullanılan cıva esaslı elektrot tipleridir (Wang, 2000).

Cıva elektrotların polarografide büyük önemi olmasına karşın bazı sınırlamaları vardır. Özellikle cıva damla elektrodunun en büyük sakıncası, cıvanın kolayca yükseltgenmesidir; bu özelliğinden dolayı bu metalin anot olarak kullanılması son derece sınırlıdır. Yaklaşık + 400 mV'dan daha yüksek potansiyelerde cıva (I) oluşumu, diğer yükseltgenebilir türlerin dalgalarını kapatan büyük bir dalga verir. Cıva (I) ile kompleks veya çökelek oluşturan iyonlar varsa, bu davranış daha düşük potansiyelerde görülür. Cıva damla elektrodunun başka bir önemli sakıncası ise, klasik yöntemin duyarlılığını yaklaşık 10^{-5} M'a sınırlayan faradik olmayan artık akım veya yükleme akımıdır. Daha düşük konsantrasyonlarda artık akım difüzyon akımını aşabilir ki bu da difüzyon akımının doğru ölçümünü engeller.

Bu nedenle cıva damla elektrodunun kullanımı son derece zahmetli olup, kapiler tıkanmasından dolayı çalışmayabilir. Bunun yanında toksik olması nedeniyle cıva elektrotların kullanımı gün geçtikçe azalmakta ve alternatif elektrotlar araştırılmaktadır (Aycan, 1994).

3.2 Solid Elektrotlar

Cıva elektrotların anodik potansiyel aralığının dar olması nedeniyle oksitlenebilen bileşiklerin incelenmesi güçleşir. Bu durum son yıllarda daha geniş bir anodik potansiyel aralığında kullanılabilmesi açısından solid elektrotları ön plana çıkarmaktadır. Özellikle karbon, platin ve altın solid materyal çalışma elektrodu olarak kullanıldığı gibi gümüş, nikel ve bakır elektrotlar da bazı özel durumlarda kullanılmaktadır. Elektrodun yüzey özellikleri ve aktivitesi solid elektrot kullanımında önemli bir faktördür. Bu sebeple, elektrodun performansını arttırmak ve tekrarlanabilirliğini sağlamak için bazı elektrotlar kullanım öncesi ön işlemlere ihtiyaç duyar.

Elektrot yüzeyinin mekanik olarak parlatılması ve potansiyel tarama işlemleri metal elektrotlar ve karbon esaslı elektrotların aktivasyonu için uygundur. Cıva elektrotların tersine, solid elektrotlarda elektrokimyasal aktiviteye sahip heterojen yüzeyler mevcuttur. Bu yüzey heterojenliği homojen yüzeylerden beklenen davranışlardan sapmaya neden olur. Solid elektrotlar sabit veya döner elektrotlar olarak kullanılabilen genellikle düzlemsel diskler halindedir. Böylece elektrotlar yalıtkan bir tüpün içine gömülmüş kısa silindirik bir çubuktan oluşurlar. Elektrot malzemesi ile uç arasında oluşabilecek çatlaklardan kaçınılması gerekir (Wang, 2000).

3.2.1 Karbon Esaslı Elektrotlar

Karbon günümüzde solid elektrotların hazırlanmasında analitik çalışmalar için son derece önemli bir elektrot malzemesi haline gelmiştir. Karbon esaslı solid elektrotlar; geniş bir potansiyel aralığına (-1600 ile 1700 mV arası), düşük zemin akımına, etkin bir yüzeye sahip olması, kimyasal olarak inert ve ucuz olması gibi avantajlarından dolayı elektroanalizlerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Bernsteiner, 1991). Farklı uygulamalar için seçici ve uygundur. Metal elektrotlarla karşılaştırıldıklarında, karbon yüzeydeki elektron transfer hızı daha küçüktür. Bu özellik elektron transfer etkinliğini önemli bir şekilde etkiler.

Bu açıdan elektrotların elektron-transfer hızlarının yüksek olması istenir (Freiha, 1986; Wang, 2000). Kullanılan karbonun cinsi analitik performans ve yöntem üzerinde büyük etki yapar. Karbon esaslı elektrotlara camsı karbon, karbon pasta, karbon fiber, karbon nanotüp, elek baskı (screen printed) karbon şeritler, karbon filmler ve diğer karbon kompozitler örnek verilebilir. Karbon pasta elektrotlar modifiye elektrotlar bölümü altında ayrı olarak verilecektir.

3.2.1.1 Grafit Elektrotlar

Grafit son derece yüksek iletkenliği ve hidrofobik oluşu nedeniyle elektrot malzemesi olarak kullanılması oldukça uygundur. Voltametrde ilk kez Rogers ve Lord grafiti çalışma elektrodu olarak kullanmışlardır (Gaylor, 1953). Spektroskopik saflıktaki grafit çubuğun vaks ile kaplanması ile spektroskopik grafit elektrotlar hazırlanabilir. Ancak bu elektrot, oksijenin ya da çözeltinin elektroda penetrasyonu nedeniyle yinelenemeyen artık akım verir. Spektroskopik grafitten kaynaklanan bu problemleri gidermek için Morris ve Schempf (1959) vaks ile emperye edilmiş grafit elektrodu önermişlerdir. Bu elektrotta; grafitin gözenekleri, grafit çubuğun sıvılaştırılmış vaks daldırılması ile doldurulur (Aycan, 1994). Gözeneklerin doldurulması, artık akımı azaltır, elektrodun yinelenabilirliğini artırır. Grafitin vakum altında emperye edilmesi daha iyi sonuçlar verir. Son yıllarda ise grafit tozunun mineral yağı ile karıştırılmasıyla hazırlanan karbon pasta elektrotlar ile yapılan analitik çalışmalar giderek artmaktadır (Wang, 2000). Bu elektrotlar son derece düşük artık akım verirler (Çizelge 3.1).

3.2.1.2 Camsı Karbon Elektrotlar (GCE)

Camsı karbonun kusursuz mekanik ve elektriksel niteliği, geniş potansiyel aralığı, kimyasal inertliği (solvent direnci) ve tekrarlanabilirlik performansı nedeniyle son yıllarda çok popüler hale gelmiştir. Elektrot, bir cam tüpün ucuna küçük bir camsı çubuğun eklenmesi ile hazırlanır. Karbon çubuk cam yerine teflon tüpe de bağlanabilir. Elektrodun analitik performansını geliştirmek, aktifliği arttırmak ve tekrarlanabilirlik elde edebilmek için yüzey küçük alümina parçacıkları ile parlatılır. Camsı karbon elektrotlar çözünmüş oksijen ve hidrojen için yüksek aşırı gerilime sahip oluşları nedeniyle siklik voltametik çalışmalarda çok kullanılırlar. Çeşitli redoks çiftleri ve proton transfer reaksiyonları camsı karbon elektrotta daha reversibl davranır. Bu elektrot, erimiş tuzların incelenmesinde de önemli bir elektrottur (Aycan, 1994).

Son yıllarda camsı karbon elektrotlar ile özellikle metaller üzerine yapılan çalışmalar giderek artmaktadır. Örneğin yapılan bir çalışmada 2-merkaptobenzimidazol ile modifiye edilen camsı karbon elektrot ile sulu ortamda Hg^{2+} tayini yapılmış ve 5 dakika ön deriştirme işleminden sonra Hg^{2+} iyonları için belirtme sınırı 5×10^{-7} M olarak bulunmuştur. (Sousa ve Bertazzoli, 1996).

3.2.1.3 Karbon Fiber Elektrotlar

Bu materyaller dayanıklılığı yüksek kompozitlerin yüksek sıcaklıkta polimer ipliklerinden pirolizi veya katalitik kimyasal buhar depozisyonu yoluyla elde edilirler. Karbon fiberler düşük, orta ve yüksek modül tipleri olmak üzere 3 ana grupta toplanırlar. Yüksek modül tipi grafitte benzeyen düzenli yapısı ve düşük gözenekli olması nedeniyle elektrokimyasal işlemler için uygundur. Gelişmiş elektron transfer performansı elektrotların ön hazırlık aşamasında elektrokimyasal aktivasyonu sağlarlar. Karbon fiber mikro elektrotların en büyük avantajı küçük boyutlarıdır. Birçok elektroanalitik uygulama 5-20 μm çapında fiberle gerçekleşir. Fiber, epoksi yapıştırıcı ile cam kapilere silindirik ya da disk şeklinde monte edilmiştir. Karbon yüzey epoksiden kesinlikle kontaminasyona maruz kalmamalıdır. Nano boyutlardaki karbon fiberler alev ya da iyon ışınla ile kazınmasıyla (etching) da hazırlanabilirler (Wang, 2000).

3.2.1.4 Elek Baskı (screen printed) Elektrotlar

Bu tip elektrotlarda poliester, teflon, polikarbonat gibi malzemeler kullanılır. Çalışma elektrodu grafit tozunun uygun bir polimer ve solvent içinde hazırlanmış çözeltisinin bu malzemeler üzerine screen printing tekniği ile basılmasıyla hazırlanır. Bu teknik aynı zamanda entegre baskı devrelerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır (Eggins, 2000). Referans elektrot olarak da genellikle Ag/AgCl içeren gümüş mürekkepler kullanılır. Çalışma elektrodundaki grafit elektriksel iletkenliği sağlar. Bunlar amaca uygun olarak modifiye edilebilirler (Kevin vd., 2001). Mesela karbon yüzeyinde elektrolitik olarak cıva, altın gibi metaller ince film oluşturacak biçimde kaplanabilir. Ayrıca elektrot kompleks yapıcı bileşikler, enzimler, elektron transferini katalizleyen mediatörler ve iyon değiştirici reçineler katılarak da modifiye edilebilirler. Screen printed elektrotların en büyük avantajları küçük boyutlarda, çok sayıda ve daha az malzeme ile hazırlanabilmeleridir.

Çizelge 3.1 Değişik karbon elektrot materyallerinin özellikleri (Bernsteiner, 1991)

Elektrot Materyali	Çalışma Aralığı (Ag/AgCl)	Artık Akım	Susuz Ortamda Stabilite
Spektroskopik Grafit	-1350 ile +1600 mV	Çok yüksek	Evet
Vaks ile emperye edilmiş grafit	-1430 ile +1310 mV	Yüksek	Hayır
Karbon Pasta	-1650 ile +1660 mV	Düşük	Hayır
Camsı Karbon	-850 ile 1160 mV	Orta	Evet
Karbon Fiber	-650 ile 1160 mV	Düşük	Evet

3.2.2 Metal Elektrotlar

Soy metaller içinden altın ve platin en geniş kullanım alanına sahip metal elektrotlardır. Bu elektrotlar çok uygun elektron transfer kinetiğine ve geniş anodik potansiyel aralığına sahiptir. Buna zıt olarak, düşük hidrojen aşırı gerilimine sahiptirler. Yüksek zemin akımı yüzey oksidasyonu veya adsorplanmış hidrojen tabakası oluşumuyla ilişkilidir. Bazı filmler tekrarlanabilirliğin yok olmasıyla beraber elektrot reaksiyon kinetiğini oldukça fazla değiştirebilir. Altın ve platin elektrotlar karşılaştırıldıklarında altın elektrodun platine göre daha inert olduğu görülmüştür. Bu sebeple altın kararlı film oluşumuna ya da yüzey kirlenmesine daha az yatkındır. Altın elektrotlar organosülfür mono moleküler tabaka oluşturmak için ya da metaller için eser sıyırma ölçümlerinde substrat olarak daha fazla kullanılırlar. Nikel, bakır, gümüş gibi diğer metallerde bazı özel uygulamalarda elektrot malzemesi olarak kullanılırlar (Wang, 2000).

3.3 Kimyasal Modifiye Elektrotlar

Modifikasyon işlemi elektrotların seçiciliğinin ve duyarlılığının artırılması için oldukça çok başvurulan bir tekniktir. Bu sayede istenilen analite karşı yüksek seçicilik sağlanmış olur. Bu amaç için geliştirilen kimyasal modifiye elektrotlar (CME) son yıllarda elektrot sistemlerine yeni bir bakış açısı getirmiştir (Zen vd., 2003). Bu tip elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi önceden var olan bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçimlilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir. Elektrot yüzeyine tutunan maddelerin, elektrodun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bunun gereği olarak ya modifiye edici madde iletken olmalıdır ya da elektrodun iletkenlik özelliklerini yitirmeyeceği derecede ve biçimde kaplanmalıdır (Çelikkan, 2001).

Yüzeydeki bu değişiklik sayesinde, farklı duyarlığa sahip cihazlar geliştirilebilir. Kimyasal modifiye elektrotların analitik uygulamalarda birçok avantajı vardır. Bunlar;

- Elektron transfer reaksiyonunu hızlandırmak
- Öncelikli olarak biriktirmeyi sağlamak
- Seçici membran geçişini sağlamaktır

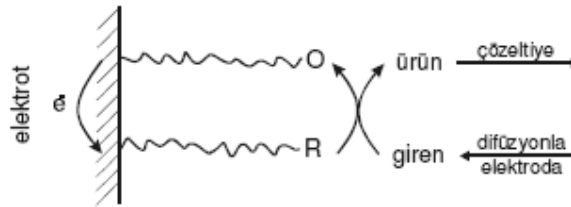
Bu basamaklar, elektrokimyasal aygıtlara yüksek seçicilik, duyarlık ve stabilite özellikleri katar (Wang, 2000; Svancara, 2001).

Kimyasal modifiye elektrotlar genel olarak yüzeyi modifiye edilmiş elektrotlar ve bulk (yığın) modifiye elektrotlar olarak iki farklı şekilde modifiye edilebilirler. Yüzeyi modifiye edilmiş elektrotlar fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon, kovalent bağlanma ve polimer filmin yüzeye eklenmesi gibi yöntemlerle elde edilebilir. Diğer bir modifiye elektrot türü bir bulkten (yığın) hazırlanan elektrotlardır. Bu elektrotlara en iyi örnek çalışmamızda da kullanılan kimyasal modifiye karbon pasta elektrotlardır (Khoo ve Guo, 1999). Aşağıda bu elektrot türleri hakkında bilgiler ve bazı analitik çalışmalar verilecektir.

3.3.1 Yüzeyi Modifiye Edilen Elektrotlar

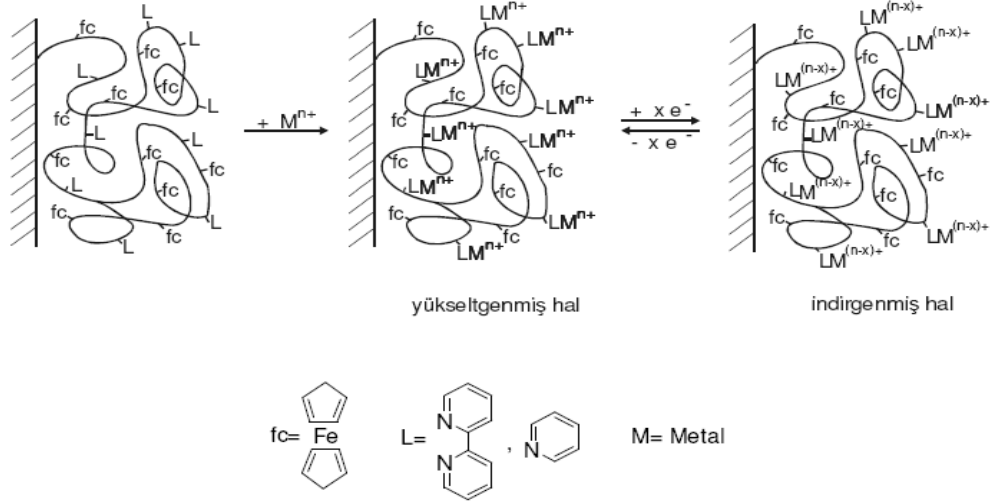
3.3.1.1 Modifiye Polimer Film Elektrotlar

Modifiye yüzeyler elde etmek için en genel yaklaşım elektrodu uygun bir polimer film ile kaplamaktır. Çünkü polimer film bağlı elektrotların diğer modifikasyon yöntemlerine (adsorbsiyon, kovalent bağlanma v.b.) göre avantajı polimer filmlerin çoklu tabaka özelliklerinden dolayı elektrokimyasal aktif merkezler içeriyor olmalarıdır (Bernsteiner, 1991). Elektrokimyasal aktif merkezler, elektrot ile substrat arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını yürütürler. Elektrot yüzeyi belirli bir kalınlıktaki polimer filmi ile kaplanmış bu tip bir elektrot, elektrokimyasal bir sisteme sahiptir. Bu durum polimerik filmlerin daha geniş bir analitik sinyal almasına olanak sağlar ve kendisine büyük bir uygulama alanı bulur.



Şekil 3.1 Polimer filmiyle modifiye edilmiş bir elektrottaki yük alışverişi (Çelikkan, 2001)

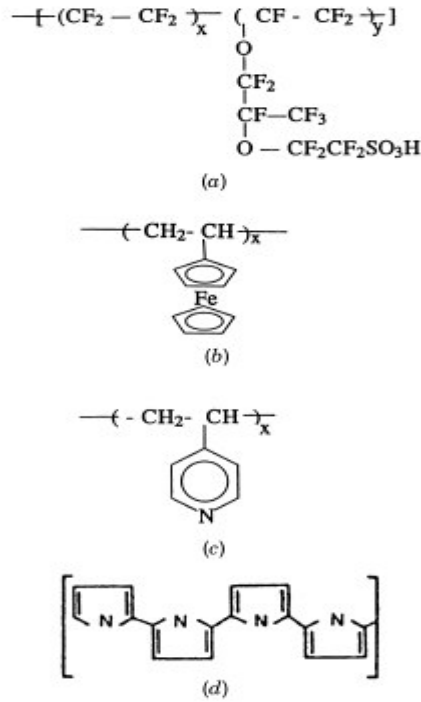
Modifiye elektrot yüzeyleri, analit türlerinin veya bazı ürünlerin toplandığı önderiştirici yüzeyler olarak da rol alabilir. Analiz edilecek maddenin toplanması, elektrot yüzeyindeki kimyasal bir reaksiyonla gerçekleşir. Seçilen bir ajanla elektrodun modifikasyonu gerçekleştirilir. Bu ajan genelde bir ligand ya da iyon değiştiricidir. Ajan, polimer zincirinin kendisi olabileceği gibi elektro-biriktirme, daldırma veya spin kaplama gibi bir yolla gerçekleştirilmiş polimer kaplamasına sonradan kazandırılmış ya da ilave edilmiş bir yapı da olabilir (Guadaloupe ve Abruña, 1984; Murray, 1984).



Şekil 3.2 Polimer zincirine modifiye ajanların tutturulmasıyla filmin fonksiyonellik kazanması (Guadaloupe, 1984)

Polimer zincirine tutturulmuş ajanlara örnek olarak Cu(I)'e yüksek seçicilik gösteren ligandın Cu(I) ile verdiği kompleksteki Cu(I)'in, Cu(II)'e yükseltendiğinde, kompleksin bozulması verilebilir. Bunun anlamı, elektrodun anodik yönde potansiyel taraması sırasında analitten temizlenmesidir. Böylece aynı elektrot defalarca kullanılabilir. Ayrıca farklı ligandların yüzeyde tutulmasıyla, başka metal iyonlarının tayini de aynı polimer elektrodunda gerçekleştirilebilir (Çelikkan, 2001).

Polimerik modifiye film elektrotların hazırlanması çeşitli yollarla yapılabilir. Uygun bir çözücüde çözülmüş polimer, çözücünün elektrot yüzeyinde buharlaştırılmasıyla veya monomerin elektropolimerizasyonu ile hazırlanabilir. Genel olarak polimerik kaplama ile modifiye edilen solid elektrotlar üstün seçicilik, iyon değişimi ve kirlenmeme özelliklerine sahiptir. Örneğin Nafion adıyla bilinen ve sülfolandırılmış florohidrokarbon yapısındaki polimer ile kaplanmış elektrot perm-selektif ve iyon değiştirme özellikleri kazanır ve elektrot kirlenmez. Ayrıca polimerik modifiye film elektrotları ile metal iyonları için önderiştirme işlemi ile yüksek seçicilik sağlanabilir ve voltametrik tayinleri yapılabilir. Ancak burada iki büyük problemden söz edilebilir. Birincisi polimer zincirindeki fonksiyonel grupların çokluğundan dolayı analite karşı yüksek ilgi göstermeleri ve elektrodun bir sonraki analiz için temizleme işleminin zor olmasıdır. Bu nedenle her bir denemeden sonra yüzeyin tekrar modifiye edilmesi gerekebilir. İkinci olarak da polimer bağlı elektrotların zayıf iyonik iletkenlik göstermeleridir (Wang, 2000).



Şekil 3.3 Yaygın olarak kullanılan bazı polimer kaplamaları: (a) Nafion, (b) Polivinilferrosen, (c) Polivinilpiridin (Wang, 2000)

Polimerik modifiye film elektrotların hazırlanmasında bazı modifikasyon yöntemlerinden yararlanılır. Aşağıda bu yöntemler hakkında bazı bilgiler verilecektir.

Reaktif Türlerin Sol-Jel İçinde Tutulması

Elektrot yüzeyini modifiye etmek için uygulanan modifikasyon yöntemlerinden biri de reaktif türlerin sol – jel film içine düşük sıcaklıkta sokulması yöntemidir. Bu tipteki seramik filmler, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 'nin asidik ve bazik hidrolizini takiben hidroksilli monomerin üç boyutlu yapıda gözenekli bir ağ yapı oluşturmak üzere polikondenzasyona uğraması ile hazırlanır. Gözenekli cama benzer materyalin oluşması sonucu, modifiye edici fiziksel olarak alıkonabilir ama matrise difüze olmuş analit ile etkileşimine engel olmaz. Modifiye edicinin yakalanmasının yanında, sol-jel işlemi ile fiziksel özellikler ayarlanarak termal kararlılık ve mekanik sertlik sağlanabilir. Örneğin poli-3-metiltiyofenin sol-jel yöntemi ile modifiye edilmiş film elektrodunun Hg^{2+} iyonlarına karşı son derece seçici ve duyarlı olduğu görülmüştür. Hg^{2+} iyonları için belirtme sınırı $1,4 \mu\text{gL}^{-1}$ olduğu saptanmıştır (Zejli vd., 2005).

Permselectif Kaplamalar

Permselectif kaplama, elektrokimyasal aygıtlar için yüksek seçicilik ve stabilite imkânı sağlar. Bu sistemin özelliği, hedef analitin geçişine izin verilirken bilinmeyen matris bileşenlerinin yüzeyin dışında tutulmasına dayanır. Yüzeydeki geçişin kontrolü için farklı yollar vardır. Bu kontrol molekülün büyüklüğüne göre seçici geçirgenlik gösteren (size-exclusion) poli(1,2-diaminobenzen) gibi polimerik filmler, yük engelleyici (charge-exclusion) iyonomerik nafion gibi kaplamalar, hidrofobik lipid veya alkiltiyol tabakalar ya da çift fonksiyonlu (karışım) kaplamalarla sağlanabilir. Bu girişim engelleyici kademeler etkili bir ayırım sağlar ve makro moleküllerin adsorpsiyonunu engeller. Böylece girişim yapması istenmeyen veya analitik sinyali analit sinyali ile çakışan elektroaktif maddelerin yüzeyde toplanması engellenmiş olur (Wang, 2000). Örnek olarak, poli(1,2-diaminobenzen) kaplanmış akış dedektörü hızlı bir şekilde küçük hidrojen peroksit moleküllerine cevap verirken, daha büyük askorbik asit, ürik asit veya sistein gibi türlere cevap vermez. Bunun gibi büyüklüğe bağlı engelleyici özellikler elektro polimer filmlerin morfolojinden ileri gelir. Benzer olarak, nafion kaplanmış mikro elektrotlar katyonik nörotransmitterlerin (dopamin gibi) askorbik asit gibi girişim yapan maddeler yanında ölçümlerinde kullanılırlar. Burada, anyonik yapıdaki türün (askorbik asit) yüzeydeki negatif yüklü sulfo grupları tarafından elektrostatik olarak itilmesi etkisi söz konusudur.

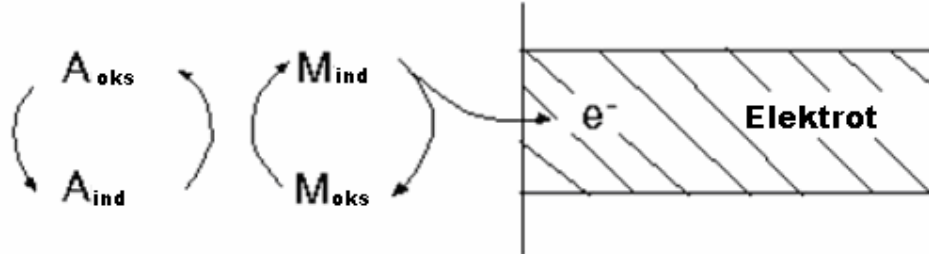
3.3.1.2 Kovalent Bağlanma ile Modifiye Edilen Elektrotlar

Bu tip elektrotlar karbon - grafit yüzeyine kimyasal reaksiyon ile bazı fonksiyonel grupların (Hidroksil, Karbonil, Karboksil v.b gibi) immobilize edilmesiyle modifiye edilirler (Bernsteiner, 1991). Modifikasyon işleminden sonra elektrot yüzeyinde çok sayıda fonksiyonel grup bulunduğundan analite karşı yüksek seçicilik sağlanmış olur. Ancak modifikasyon aşamasının oldukça yavaş olması ve kimyasal reaksiyonun kontrol edilememesi kovalent bağlanma ile modifiye edilen elektrotlara bazı sınırlamalar getirmektedir.

3.3.1.3 Elektro Katalitik Modifiye Elektrotlar

Modifiye edilmemiş elektrotlar için gerçekleşen redoks reaksiyonları, yavaş elektron transfer kinetiği nedeniyle termodinamik redoks potansiyelinden daha yüksek bir potansiyele ihtiyaç duyarlar.

Böyle durumlarda elektrot yüzeylerine uygun elektron transfer aracıları (mediator) eklenerek reaksiyonlar katalizlenebilir. Homojen çözeltinin kinetiğinden yararlanılarak yüzeye bağlı katalizör seçilebilir. Aracının buradaki fonksiyonu analit ile elektrot arasındaki yük transfer geçişini kolaylaştırmaktır. Birçok olaydaki reaksiyon aracılığı şu şekilde tanımlanır.

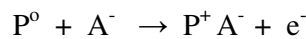


Şekil 3.4 Elektrot yüzeyinde analit molekülü ile aracı (mediator) arasında gerçekleşen reaksiyon (Wang, 2000)

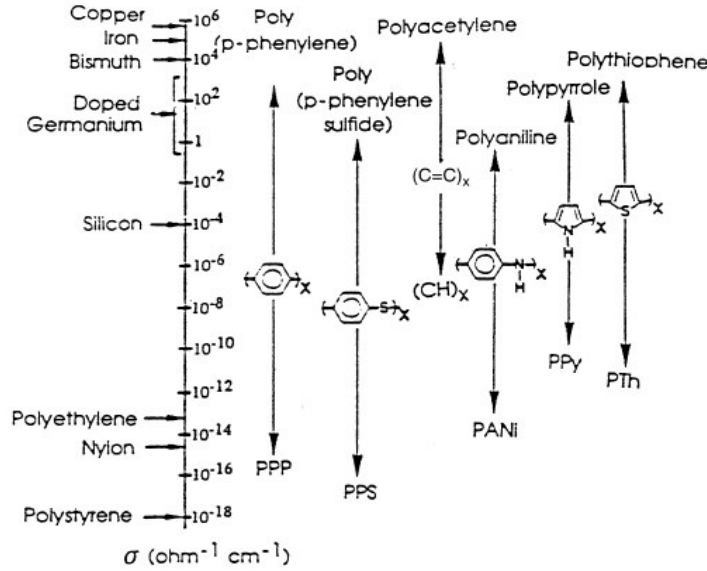
Burada M aracıyı temsil eder, A ise analittir. Bu nedenle, elektron transferi elektrotla aracı arasında gerçekleşir ve elektrotla analit arasında direk şekilde olmaz. Elektrot yüzeyine tutturulan aracının indirgenmiş formu reaksiyon sonunda oksitlenerek diğer reaksiyon için hazır hale gelir. Burada modifiye edici harcanmış değildir sadece çevrimin sağlanması için redüksiyonun devamını sağlar. Böylece katalizörün aktif formu elektrokimyasal olarak yenilenmiş olur. Elektron çevrimi sonucunda aşırı gerilim, aracının formal potansiyeline doğru düşer ve akım yoğunluğunu artırır. Böylece redoks reaksiyonu çok daha hızlı ve çok daha düşük potansiyelde gerçekleşmiş olur. Elektro katalitik modifiye elektrotlarda kobalt ftalosiyanın ve metilen mavisi gibi bileşikler elektron transfer aracı olarak kullanılmaktadır (Wang, 2000).

3.3.1.4 İletken (Conducting) Polimerler

Polikonjuge, poli aromatik ve poliheterosiklik moleküllerden oluşan ve dop edilmiş hallerinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Elektronik olarak iletken polimerler (polipirol, politiyofen, polianilin vb.) pozitif yüklü hali ile yalıtkan hali arasında tersinir bir dönüşümün olması ve yükseltgenmesi veya indirgenmesine bağlı olarak çözeltideki anyonik türleri yapısına alması ya da çıkartması özellikleri nedeniyle ilgi çekmektedirler.



Yukarıda görülen eşitlikte P polimeri ve A “dopant” anyonunu simgelemektedir. Dopant terimi elektriksel nötralliğin sürmesi yani polimer iskeletindeki artı yüklerin denkleşmesi anlamına gelir. Bu filmlerin elektriksel iletkenliği polimer iskeletinin yapısından kaynaklanır. Elektriksel iletkenlik polimer zincirindeki delokalize π elektronlarına uygulanan potansiyele göre değişir. En çok bilinen bazı iletken polimerlerinin yapısı ve iletkenlik aralıkları Şekil 3.5’te gösterilmiştir.

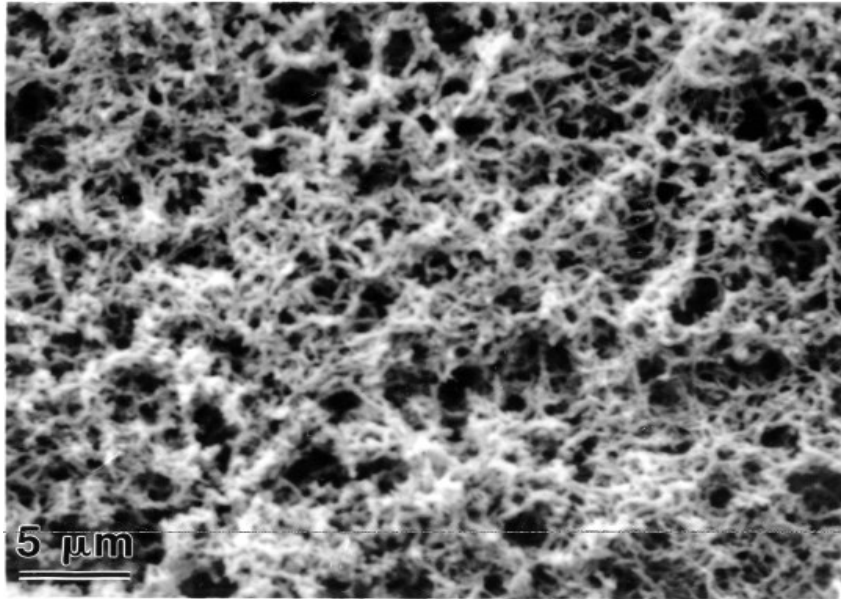


Şekil 3.5 Polimer bileşiklerinin iletkenlik aralığı ve bunların kimyasal yapıları (Wang, 2000)

Polimerin özellikleri çeşitli kimyasal veya biyolojik fonksiyonlu grupların polimerizasyondan önce monomere eklenmesiyle değiştirilebilir. Moleküler tanıma veya elektro katalitik etkiye sahip fonksiyonel dopantın eklenmesi de mümkündür.

Bu nedenle, iletken polimerler tanıma elemanı ve elektrot transduseri arasında etkili bir moleküler ara yüzey gibi bir rol oynayabilirler. İletken polimerlerin modifiye elektrot olarak kullanılmasında polipiroler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi polipirolün sulu ortamda ve nötral pH'ta elektropolimerizasyonunun mümkün olmasıdır. Böylece polipirollere çok çeşitli dopantlar katılabilmektedir. Diğer filmler bu bakımdan daha sınırlıdır. Örnek olarak tiyofen sadece organik solventlerde, anilin ise asidik ortamda çözünür. İletken polimerler ile yapılan çalışmalara örnek olarak poli(pirol-malonik asit) ile modifiye edilen film elektrot ile Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Hg^{2+} tayini verilebilir. Bu iyonların tayini için musluk suyunda 10 dakika önderiştirme yapıldıktan sonra SWASV ile yapılan analizlerinde belirtme sınırları sırasıyla 0,5, 5 ve 50 nM olarak bulunmuştur (Heitzmann, 2005).

İletken polimerlerin kendine özgü fiziksel ve kimyasal özellikleri, kontrol edilebilen elektriksel iletkenlikleri ve dop edilmiş iyonun yer değiştirebilmesi pil, yakıt hücreleri (fuel cells), korozyon önleme ve kimyasal algılama gibi birçok elektrokimyasal uygulamalarda önemini arttırmaktadır (Wang, 2000). Özellikle kimyasal sensörlerdeki uygulamaları arasında elektroaktif olmayan iyonların amperometrik akış analizi, katı hal gaz sensörleri, biyolojik maddelerin eklenmesi ve stabilizasyonu ile biyolojik etkileşimlerin doğrudan izlenmesi, membran geçirgenliğinin elektrokimyasal kontrolü, çoklu filmler üzerindeki sensör düzenekleri, potansiyometrik iyon analizleri, önderiştirme/sıyırma eser metal analizleri ve kimyasalların kontrollü salımı gibi geniş bir alanda uygulamaları bulunmaktadır.



Şekil 3.6 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenen polianalin bağlı modifiye elektrot (Wang, 2000)

3.3.1.5 Kendiliğinden Biriken Tek Tabakalar (Self Assembled Monolayers)

Altın ve kükürt arasındaki güçlü etkileşim sayesinde altın yüzey üzerine n-alkantiyol mono moleküler tabakasının kendiliğinden adsorplanması, ara yüzeyin reaktifliğini etkiler. Mono moleküler tabakalar altın elektrodun bir gece boyunca milimolar konsantrasyonda alkantiyol içeren etanol çözeltisinde bekletilmesiyle elde edilebilir.



Bu tip organik-sülfür monomoleküler tabakaların (SAM) önemli bilimsel ve teknolojik uygulamaları vardır. SAM kullanının en büyük avantajı, yüzeyin daha ileri düzeyde kimyasal veya biyolojik reaktif yüzey tabakaları ile modifiye edilebilmeleridir. Çeşitli fonksiyonel grupların bağlandığı SAM'lar spesifik etkileşimlerin olduğu durumlarda duyarlı sensörlerin elde edilmesine olanak sağlar. Alkil siloksan gibi diğer yüksek düzenlilikteki filmler metal oksit (özellikle SiO₂) yüzeylerde oluşturulabilir (Wang, 2000).

SAM' lar son yıllarda kimyasal sensör ve biyosensör uygulamalarında, bilgi depolama aygıtlarında ve litografide kullanılmaktadır. Örneğin ultra eser miktarda bakırın tayini için yapılan bir çalışmada, SAM yöntemi kullanılarak 3 – merkaptopropiyonik asit ile modifiye edilen elektrot için bakırın belirtme sınırı 10 dakika ön deriştirme işleminden sonra $1,8 \times 10^{-14}$ M olarak bulunmuştur (Freire, 2004).

3.3.2 Yığından (Bulk) Hazırlanan Elektrotlar

3.3.2.1 Modifiye Karbon Pasta Elektrotlar

Karbon pasta elektrotlar ilk olarak Adams (1958) tarafından ortaya atılmıştır. Modifiye karbon pasta elektrotlar suyla karışmayan çeşitli organik bağlayıcılarla grafit tozunun karıştırılmasıyla hazırlanırlar. Bu sayede kolayca yenilenebilir modifiye yüzeyler elde edilebilir.

Modifiye edici ajan genellikle tek bir maddeden oluşurken pasta iki ya da daha fazla bileşen içerebilir. Modifiye edici madde basitçe grafit ve pasta karışımıdır. Modifiye edicinin pasta içerisindeki bileşimi genellikle % 10 ile 30 arasında değişmektedir. Bu durum modifiye edici maddenin pasta yüzeyindeki aktif kısımlarının kapasitesine bağlıdır. Modifiye karbon pasta elektrotların hazırlanması oldukça kolaydır ve modifiye elektrodun hazırlanması için birden çok yöntem bulunmaktadır (Svancara vd., 2001, Canpolat vd., 2007). Modifiye edicilerin fonksiyonu 4 farklı sınıfta toplanabilir.

- Arzu edilen türlerin seçimli tuzaklaması
- Bazı moleküllerin immobilizasyonu ile elektrot reaksiyonuna aracılık kazandırılması
- Katalitik reaksiyonda rol oynaması
- Karbon pasta elektrodun yüzey özelliklerinin değişimi

Modifiye edici madde olarak analite karşı duyar kimyasal bileşikler (Ni^{2+} /Dimetilgloksim v.b. gibi), iyon değiştiriciler, zeolit ve benzer materyaller ve silika ile silika içeren matrisler kullanılabilir. Aşağıda karbon pasta elektrot hazırlanmasında kullanılan bazı modifiye edici türler verilecektir (Svancara vd., 2001).

Kimyasal bileşikler ve analitik belirteçler: HgO tozu ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotlar ile ağır metallerin anodik sıyırma voltametriyi ile başarılı uygulamaları bulunmaktadır. Ayrıca cıva film yüzeyin yenilenebilir olması nedeniyle elektrot defalarca kullanılabilir. Analitik belirteçlerle (dimetilglioksim, 8-hidroksikinolin (Cai vd. 1995) ya da 2-naftol'n türevleri, vb.) istenilen iyonlara karşı seçici elektrotlar yapılabilmektedir. Dezavantajları ise bu bileşikler ile hazırlanan karbon pastaların az da olsa suda çözünebilme eğilimi göstermeleridir.

İyon Değiştiriciler: Modifiye karbon pasta elektrotlar arasında iyon çiftleşmeleri son derece önemli bir yer tutmaktadır. Özellikle iyon değiştirici olarak setiltrimetilamonyom bromürün (CTAB) kullanıldığı modifiye elektrotlar bulunmaktadır (Stadlober vd. 1997). Bu sayede benzer metal iyonlarının tayini mümkündür. Piyasada ise ‘‘Amberlite IRC-718’’ gibi iyon değiştiriciler özellikle kromatografik kolonlarda kullanılmaktadır (Agraz vd. 1993a).

Zeolitler (Killer): Bu maddeler hem doğal hem de sentetik olabilirler ve yapılarında hidrate kristalimsi almnosilikat grupları barındırırlar. Bu gruplar aynı zamanda değişik büyüklüklerde iyon türlerini tutacak iyon değiştiriciler ve iyon tuzaklayıcılar gibi hareket ederler. Bunlara rnek olarak montmorrillonite ve vermicullite verilebilir (Svegl Grabec vd., 1998). Bu zeolitler ayrıca kuvvetli katyon değiştirici olup adsorblayıcı özellikleri bulunmaktadır. Zeolitler ile modifiye edilmiş karbon pastalar özellikle evre örnekleri ile ilgili analizlerde son yıllarda sıklıkla kullanılmaktadır. Örneğin sodyum montmorrillonite (SWy-2) ile modifiye edilmiş bir karbon pasta elektrot ile eser miktardaki Hg^{2+} iyonlarının tayininde belirtme sınırı 10^{-10} M'a kadar inilebilmiştir (Huang vd., 2002).

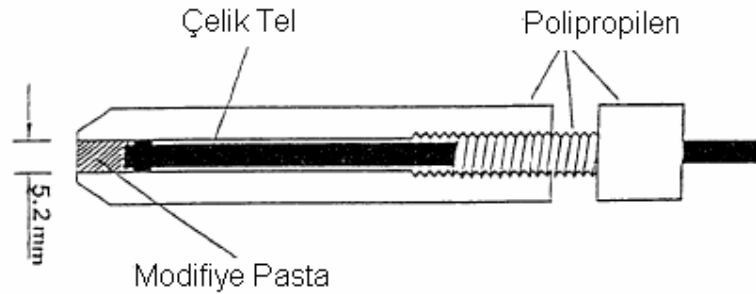
Humik Asit: Humik asit moleküllerinin son derece hacimli yapıları onları oldukça etkileyici birer doğal ‘‘iyon değiştirici’’ yapmaktadır (Jeong vd., 1994). Humik asit ile modifiye edilmiş karbon pastaların özellikle soy metallere karşı ilgili oldukları görülmüş ve yapılan çalışmalarda Hg^{2+} iyonlarının tayini için 10^{-10} M belirtme sınırı saptanmıştır.

Silika ve silika içeren matrisler: Silika ile modifiye edilmiş karbon pasta ile elektrot yüzeyine inorganik filmlerin ya da organik grupların immobilizasyonu mümkündür (Walcarius, 1999).

Bu sayede değişik türlerin seçici önderiştirmesine ya da o türlerin katalitik cevabı yolu ile tespit edilmelerine imkan sağlarlar. Örneğin, 2,5-dimerkapto-1,3,4-thiadiazole ile fonksiyonelleştirilmiş silika jel ile modifiye edilen karbon pasta elektrot ile yapılan bir çalışmada doğal sularda Hg^{2+} iyonlarının belirtme sınırı $2 \mu gL^{-1}$ olarak saptanmıştır (Dias Filho vd., 2005a).

Canlı Organizmalar: Karbon pastalar modifiye edilirken bazen seçici biyolojik metaryallerden de yararlanır. Özellikle Algler, bakteriler ve kitinler ile elektrotlar modifiye edilerek istenilen analite karşı son derece seçici modifiye karbon pastalar elde edilebilir (Bae vd., 1995). Son yıllarda enzim ile modifiye edilmiş karbon pastalar da hızlı yanıt verebilen spesifik biyosensörlerde kullanılmaktadır (Eggins, 2000).

Modifiye karbon pasta elektrotların hazırlanmasında en büyük kolaylık pasta bileşiminin istenildiği gibi kontrol edilebiliyor olmasıdır. Tipik bir karbon pasta bileşimi % 2-15 modifiye edici ajan, % 63-50 grafit tozu ve % 35 mineral yağından oluşur (Gang, 1991).



Şekil 3.7 Tipik bir karbon pasta elektrot (Gang, 1991)

Karbon pastada kullanılan bağlayıcı sıvının seçiminde de düşük uçuculuk, saflık ve ekonomik olma özellikleri belirleyici olur ve bu nedenle sınırlı sayıda bağlayıcı kullanılabilir. Bunlar nujol (mineral yağ), parafin, silikon yağı ve bromonaftalen gibi organik bağlayıcılardır. Pastadaki sıvı içeriğinin yükselmesine bağlı olarak elektron-transfer hızının düşmesiyle birlikte elektrodun etkinliği azalabilir. Pasta kompozisyonundaki sıvının azalması ile birlikte kuru grafit elektrodun elektron-transfer hızı hızlı bir şekilde yükselir (metalik yüzey özelliklerine yaklaşır). Ancak bu durumda elektrodun mekanik dayanıklılığı azalır. Elektrodun performansı ticari olarak satılan farklı tipteki karbon/grafitlere bağlı olarak da değişmektedir. Elektroaktif zerreler tarafından bağlayıcı sıvı tabakasında sızmalar (solvent ekstraksiyonu) olabilmektedir. Karbon pasta modifiye kısımların bir arada tutulması için oldukça uygun bir matristir (Svancara vd., 2001).

Modifiye karbon pasta elektrotlar yüzeyi modifiye edilen elektrotlar ile karşılaştırıldıklarında özellikle hazırlanmasının kolay oluşu ve istenilen analit molekülüne karşı seçici olarak modifiye edilebilmeleri açısından oldukça avantajlıdır (Svancara vd., 2001).

Genel olarak modifiye karbon pasta elektrotların avantajları şöyle sıralanabilir.

- Elektrodun yüzeyi pastanın küçük bir kısmının sıyrılması ile periyodik olarak yenilenebilir.
- Düşük maliyet ve çok düşük zemin akım özellikleri vardır.
- Düşük direnç göstermelerinden dolayı son derece yüksek iletkenliğe sahiptirler.
- Yüzey yenileme işlemi gerektirmeden uzun süre seçici ve tekrarlanabilir sonuçlar alınabilir.

Karbon pasta elektrotlara son yıllarda artan ilgiye rağmen davranışları tam anlamıyla anlaşılmış değildir. Karbon pastanın bir dezavantajı da organik bağlayıcının organik solvent içeren çözeltilerde çözünme eğilimi göstermesidir (Guadaloupe, 1984; Agraz, 1993a). Bu nedenle elektrot ile sulu ortamda iyi sonuç alınmasına karşın, susuz çözücülerde pasta dağılıp bozulabilir (Wang, 2000). Son yıllarda modifiye karbon pasta elektrotlar ile analit çözeltisi içersinde ön deriştirme yapılarak herhangi bir akım uygulanmadan biriktirme işlemi yapılabilmektedir. Aşağıda, çalışmamızda da kullanılan bu işlem hakkında bazı bilgiler verilecektir.

Ön Deriştirme (Preconcentrating) Elektrotları

Yüzeyin analitle reaksiyon vermesi ve bağlanması için düzenlenmiş bu tip elektrotlar kimyasal sensörlerin önemli bir sınıfıdır. Buradaki yaklaşım, sıyırma voltametrisinde olduğu gibi, çözeltide seyreltik halde bulunan hedef analiti yüzey tabakasında biriktirmek ve daha sonra potansiyel taraması ile indirgemek ya da yükseltgemektir. Bu tip elektrotların diğer klasik sıyırma analizlerinden farkı, önderiştirme basamağının elektrolitik olmamasıdır. Birçok CME'lerde analitin biriktirilmesi elektrostatik ya da kompleks oluşum reaksiyonu ile gerçekleşmektedir. Lipid kaplama içine hidrofobik dağılma ya da kovalent reaksiyonlara dayanan türde olanları da bilinmektedir. Önderiştirme belirteci karbon pasta matrisin içine, fonksiyonel polimer veya alkantiyol filmi içine alınabilir. Bu elektrotlarla başarılı analitik çalışmalar yapabilmek için başlıca gereksinimler, seçici ve güçlü bağlayıcı kuvvetlerin olması, yüzey doyunluğunun önlenmesi, yüzeyin uygun bir şekilde rejenere edilebilmesidir.

Biriktirme işlemi tamamlandıktan sonra elektrot, ölçüm ve temizlik basamaklarının yapıldığı daha uygun bir çözeltiliye alınabilir (Wang, 2000).

Örnek olarak 2,9 dimetil-1,10-fenantrolin ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrot ile Cu(I) iyonu 5 nM'a kadar tayin edilebilmiştir. Örneğin anodik sıyırma yönteminde, önce Cu(I) fenantrolin türevi ile ligand yaparak tutulmuştur. Negatif bir akım ile Cu(I), Cu⁰'a indirgendikten sonra pozitif yönde potansiyel taraması yapılarak anodik sıyırma piki elde edilmiştir (Eggins, 2000).

Demirin voltametrik ölçümleri için kil içeren karbon pastalar, çok yüklü metal komplekslerinin poli elektrolit kaplamalarda biriktirilmesi ve voltametrik analizi, kurşunun eser analizi için yüzeye bağlı crown eterlerin kullanılması, lantanit iyonlarının iyon değişimi ile voltametrik ölçümleri için nafion ile kaplanmış elektrot, merkaptokarbosilik asit tek tabakası üzerinde kadmiyumun biriktirilmesi ve nikelin analizi için porfirin kaplanmış elektrotlar ön deriştirme elektrotlarına diğer örnekler olarak gösterilebilir (Wang, 2000).

3.4 Mikro ve Ultramikro Elektrotlar

Boyutları 25 mikrometreden büyük olmayan elektrotlar mikro elektrotlar olarak bilinmektedirler. Son yıllarda küçük boyutlardaki cihazların üretilmesi analitik kimyanın genel ilgi alanlarından birisi olmuştur. Elektrotları minyatürize etmek sadece pratik açıdan değil analitik olarak bazı olanakların ortaya çıkmasını sağlamaktadır (Cattrall, 1997; Eggins, 2000). Mikro elektrotların küçük boyutları, yerel konsantrasyon profillerinin ölçümü, mikro akış sistemlerinde ya da dar elektroforez kapiler kolonlarda ve çok küçük numune hacimlerinde (mikro litre) analiz imkânı sunarak çeşitli analitik avantajlar sağlar. Son zamanlarda gelişmekte olan hücre içindeki dinamik proseslerin zaman – çözümlü izlenmesi, nörokimyasal olayların in-vivo gözlenmesi, nanoskopik elektrotlar kullanılarak tek molekül algılanması veya yüzeyin yüksek çözünürlüklü karakterizasyonu gibi uygulamalar mikro elektrotların önemini ortaya koymaktadır.

Mikro elektrotların elektrokimyasal olarak öne çıkan önemli özellikleri şunlardır:

Bu elektrotlar limit difüzyon akımı bakımından farklı özelliktedir. Makro elektrotlarda difüzyon geniş bir yüzeye, mikro elektrotlarda ise bir noktaya olur. Bu sayede pikoamper ile nanoamper arasında akım ölçülebilir ve durağan hal akımına çok kısa sürede ulaşılabilir.

Mikro elektrottan çok düşük akım geçmesi nedeniyle, konvansiyonel elektrotlarda ohmik düşüğe neden olan yüksek dirençli çözeltilerde çalışmak mümkündür. Ohmik distorsiyonun düşüşü ile makroskobik elektrotlarla çalışılması mümkün olmayan farklı kimyasal ortamlarda ölçümlere izin verir.

Mikro elektrot deneyleri göstermiştir ki, düşük dielektrik çözücülerde (benzen, toluen), donmuş asetonitrilde, düşük sıcaklık camlarında, gaz ve solid fazda, süper kritik karbon dioksitte, iyonik iletken polimerlerde, yağ bazlı yağlayıcılarda ve sütte çalışmalar yapılabilir. Buna ek olarak, daha az eklenmiş destek elektroliti veya destek elektrolitsiz ortamlarda ve iki elektrot sistemiyle birlikte çalışılabilir. Elektrolitin kullanılmadığı organik ortamlarda çalışılabilecek elektrokimyasal potansiyel aralığı genişler ve çok yüksek oksidasyon potansiyeline sahip türlerin incelenmesi mümkün olur.

Mikro elektrotların yüzeyleri küçük olduğundan çift tabaka kapasitansı düşük olur ve sinyal/gürültü oranı (S/N) artar. Kapasitif akımın azalmasıyla hızlı tarama yapmak, hızlı elektron transfer kinetiklerini ve eşleşmiş reaksiyonlarını incelemek mümkün olur. Tarama hızı 10^6 Vs^{-1} gibi seçilerek analiz süresi oldukça kısa tutulabilir. Bu sayede pik şiddeti artar.

Elektroaktif türlerin kütle taşınım hızı mikro elektrotta radyal difüzyon nedeniyle çoğalır. Bu etki difüzyon akımına önemli bir şekilde katkıda bulunur. Elektrottaki kütle taşınım hızı elektrot boyutunun küçülmesiyle artar. Kütle taşınım hızının yükselişine ve yükleme akımının azalmasına bağlı olarak, mikro elektrotlar daha büyük olanlarla karşılaştırıldığında, mükemmel sinyal / zemin akımı özelliği sergilerler (Wang, 2000).

Son yıllarda boyutları mikro elektrotların boyutlarının onda biri veya daha küçük olan ultra mikro elektrotlar ile voltametrik çalışmalar da yapılabilmektedir. Boyutları $20 \mu\text{m}$ 'den daha küçük olan bu elektrotların bazı analitik uygulamalarda üstünlükleri saptanmıştır. Genellikle, ultra mikro elektrotlarla çalışılırken voltametriye kullanılan üç elektrotlu sisteme ihtiyaç duyulmaz. Çünkü akımlar o kadar düşüktür ki (piko amperden nanoampere kadar), IR düşmesi mikroamper akımlarda olduğu gibi voltametrik dalgaları bozmaz. Düşük akımlar, normal faz yüksek-performanslı sıvı kromatografide karşılaşılan yüksek dirençli, susuz çözücülerde voltametrik ölçümler yapmayı da mümkün kılar (Skoog vd., 1998).

4. AĞIR METALLER

Gerçekte ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'den daha büyük olan metaller için kullanılır. Bu grupta yer alan kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko başta olmak üzere altmıştan fazla metal doğaları gereği, yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde kararlı bileşikleri halinde veya silikatlarla birlikte bulunurlar (Mayr, 2002).

Ağır metallerin ekolojik sistemde dağılımları doğal çevrimlerden çok insanın neden olduğu etkiler nedeniyle olmaktadır. Ayrıca kazalar sonucu da ağır metallerin çevreye yayılımı önemli miktarlara ulaşabilmektedir (Friberg vd., 1979; Nürnberg; 1984; Runnells vd., 1992). Yıllık olarak doğal çevrimler sonucu 7600 ton kadmiyum, 18800 ton arsenik, 3600 ton cıva, 332000 ton kurşun atmosfere salınmaktadır. İnsan aktivitelerinin katkısıyla bu miktarlar selenyum için 19 kat; kadmiyum için 8 kat; cıva, kurşun ve kalay için 6 kat; arsenik, nikel ve krom için 3 kat artmaktadır (Kahvecioğlu vd., 2002).

4.1 Ağır Metallerin Toksik Etkileri

Zehirli ve tehlikeli kirletici olarak tanımlanan ağır metaller, çevresel önemleri bakımından pestisidlerden sonra ikinci sırayı alırlar. Bunların en büyük özelliği, diğer toksik kirleticilerden farklı olarak bozulmaya uğramamalarıdır (Friberg, 1979; Stoeppler, 1992). Ağır metaller; azot, kükürt ve oksijen içeren biyolojik maddelerin ligandları başta olmak üzere, kompleks oluşturmaya büyük bir eğilim göstermektedir. Zehirli etkiler bu etkileşim tarafından açıklanabilir. Bunlar; proteinlerin moleküler yapısındaki değişiklikler, hidrojen bağlarının kırılması veya enzimlerin inhibisyonu olarak ortaya çıkabilir (Duffus ve Worth, 1996). Metal ve metal bileşikleri toksik etkileri bakımından üç sınıfa ayrılabilir. Birinci grupta yer alan kurşun, kadmiyum, cıva gibi metaller her konsantrasyonda toksik olarak bilinir ve herhangi bir biyolojik etkisi yoktur. İkinci grupta yer alan arsenik, bizmut, indiyum, antimon, talyum gibi metallerin de biyolojik fonksiyonları olmamasına rağmen eser miktarlardan daha fazla olmaları durumunda toksik etki göstermektedirler. Ancak birinci gruptaki metallerden daha az toksiktirler. Üçüncü gruptaki bakır, çinko, mangan, kobalt, nikel, kalay, selenyum, demir gibi metallerin ise biyolojik ve fizyolojik işlemlerde yer aldığı bilinmektedir. Solunum, biyosentez ve diğer metabolik olaylar gibi biyokimyasal reaksiyonlar için amino asit, yağ asitleri ve vitaminler ile birlikte bu elementler de gereklidir. Bunların ihtiyacın altında olması eser metal eksikliğine yol açarken, ihtiyaçtan fazla olması da zehirli etki yaratır.

Bu metallerin toksisiteleri ile ilgili veriler, bilimsel çalışmalar ve WHO (Dünya Sağlık Örgütü) ve Avrupa Su Kalite Yönergesi'nin önerdiği standartlara göre, örneğin; içme sularında kabul edilebilir ağır metal içerikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 İçme suyundaki ağır metaller için kabul edilebilir metal içerikleri (Mayr, 2002)

Metal	WHO (mgL ⁻¹)	Avrupa Su Kalite Yönergesi (mgL ⁻¹)
Cd	0,003	0,05
Cu	2	2
Pb	0,01	0,01
Hg	0,006	0,001
Ni	0,07	0,02

Çalışmamızda modifiye karbon pasta elektrotu ile incelediğimiz ve toksik etki açısından önemli olan kurşun, bakır ve cıva metallerinin toksik etkileri ile ilgili detaylı bilgi aşağıda verilecektir.

KURŞUN

Kurşun, yer kabuğunda küçük miktarlarda maviye yakın renkte bir metal olarak bulunur. Kendine has bir kokusu veya tadı yoktur. Çevremizde birçok yerde bulunabilir. Kurşun genellikle madencilik, fosil yakıtların yanması ve endüstriyel proseslerle çevreye yayılır. Sülfürik asit üretimi, petrol rafinerizasyonu, halojenasyon, sülfonasyon, ekstraksiyon ve kondenzasyonda kullanılan ekipman için yapı maddesi olarak kullanılmaktadır.

İnsan vücudundaki kurşun miktarı ortalama olarak 125-200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1-2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Birçok kişinin etkisinde kaldığı günlük miktar 300-400 mg'ı geçmemektedir. Buna karşın çok eski iskeletler üzerinde yapılan kemik analizleri günümüz insanı kemiklerinde, atalarımızdakinin 500-1000 katı kadar fazla kurşun bulunduğunu göstermektedir (Pais ve Jones, 1997; WHO, 2006).

Kurşunun vücutta adsorbsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla beraber normalde % 5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir. Bu oran dahi kalsiyum ve demir gibi gerekli birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve diğer dokulara gitmekte ya da dışkı ve böbrekler yoluyla vücuttan atılmaktadır. Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak (yarılanma ömrü yaklaşık 20 yıl) çözünerek böbreklerde tahribata neden olur.

Kurşun bir tür nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına sebep olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça IQ seviyesinin düştüğü tespit edilmiştir. Diğer taraftan kurşun nörotoksik özelliğinden dolayı sinir sisteminde iletimin azalmasına da yol açmaktadır. Çoğu kemiklerde depolanmakla birlikte kurşun beyne, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. Bebekler ve çocuklarda düşük olan kurşun oranı, ilerleyen yaşla beraber, kurşundan etkilenmeye başlamasıyla artış göstermektedir. Kanda 40 mg/L düzeyini aşınca tansiyon artırıcı etkisi de ortaya çıkmaktadır. Çevre Koruma Ajansı (EPA)'na göre havadaki kurşun miktarı, ortalama üç ayda $1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ 'ü aşmamalıdır. İçme suyundaki sınır ise $15 \mu\text{g L}^{-1}$ 'dir (WHO, 2006).

BAKIR

Bakır çevremizde en çok kullanılan metallere biridir. Elektrik ve termal iletkenliği nedeniyle endüstride kullanımı oldukça yaygındır. Bakırın endüstriyel metaller arasında en iyi elektrik iletkenliğe sahip olmasından dolayı (en iyi iletken olan gümüşünün 95%'ne eşit) elektrik kablolarının, elektrikli cihazlarının yapımında kullanılır. Çok iyi ısıl iletkenliği nedeniyle de kazan, imbik, mutfak takımları ısı değiştirgeci ve benzeri yerlerde bakırdan yararlanır. Atmosferik korozyona karşı yeterli kimyasal ve mekanik dayanıklılık nedeniyle kanalizasyon ve çatı levhası gibi yerlerde de kullanılır. Bunların dışında kimya, boya, tekstil, cam, seramik, çimento, kâğıt endüstrilerinde ve ahşap koruyucu olarak kullanıldığı gibi insektisit, fungusit, herbisit, algisit amaçlarla da kullanılmaktadır.

Organizmada temel element olarak bulunmasına karşın; bakır bileşikleri, ağız, solunum ve deri yoluyla yüksek dozda maruz kalındığında toksik etki görülmesine neden olabilir (Gagneten, 2001). En çok ağız yoluyla vücuda alınır ve $150 \mu\text{g dl}^{-1}$ nin üzerindeki serum bakır düzeyleri toksiktir. Bakır vücuttan atılmadığı takdirde Wilson hastalığına sebep olmaktadır. Bakırın neden olduğu bu hastalık, birçok organda ve dokuda özellikle de karaciğerde, beyinde ve gözde toksik seviyelerde bakır depolanması ile karakterize edilir.

Bakırın emilimi ve karaciğere taşınımı ilgili başlangıç basamakları normaldir. Fakat emilen bakır, seruloplazmin şekilde dolaşıma giremez ve bakırın safraya atılımı belirgin olarak azalır. Bakır'ın karaciğerde birikimi hızla artarak toksik karaciğer hasarına yol açar. Bu hasar bakırın serbest radikal oluşumunu arttırıcı etkisiyle hücre proteinlerinin sülfhidril gruplarına bağlanmasıyla ve hepatik metaloenzimlerden diğer metalleri ayırmasıyla oluşur.

Genelde beş yaşına gelen bir hastada, seruloplazmine bağlı olmayan bakır dolaşıma yayılarak hemolize uğrar ve beyin, kornea, böbrekler, kemik eklemler, paratiroidler gibi bölgelerde patolojik değişimlere neden olur (WHO, 2006).

CİVA

Cıva doğada birçok şekilde bulunabilir. Metalik cıva parlak, gümüş beyazı renkte, kokusuz bir sıvıdır. Isıtıldığında kokusuz bir gaz halini alır. İnorganik tuzları oluşturmak üzere klor, kükürt ve oksijenle bileşik oluşturabilir. Metalik cıva; klor gazı ve sodyum hidroksitin yapımında ve ayrıca termometrelerde, amalgamlarda (diş dolgularında) ve pillerde kullanılır. Cıva tuzları; cilt zayıflatıcı kremlerde, antiseptik kremlerde ve merhemlerde kullanılır. İnorganik cıva, metalik cıva ve inorganik cıva bileşikleri; maden yataklarından, yakılan kömürden ve atıklardan havaya geçer. Doğal atıklardan suya ve toprağa geçer. Metil cıva ise en çok bilinen organik cıva bileşiğidir. Metil cıva bakteriler aracılığı ile su ve yağda şekil değiştirerek balık veya diğer organizmaların dokularında birikebilir.

Cıvanın akut toksisitesi, alınma şekline bağlı olarak farklı olabilir. Cıvanın yüksek oranda solunması, solunum sisteminin ciddi bir şekilde tahriş olmasına, sindirim sistemi rahatsızlıklarına ve belirgin biçimde böbrek hasarına neden olur. Uzun süre cıva buharının etkisinde kalmak, merkezi sinir sistemi için oldukça zehirlidir. Bazı formlar diğerlerinden daha zararlı olsa da, sinir sistemi cıvanın tüm formlarına karşı çok hassastır. Cıva buharının ve metil cıvanın solunması veya ağızdan alınması çok zararlıdır. Çünkü bu formdaki cıva beyine kadar ulaşır. Yüksek seviyede metalik, inorganik veya organik cıva zehirlenmeleri cenin gelişimine, beyine ve böbreklere zarar verir. Beyin fonksiyonlarına etkisi; görme ve duymada değişiklikler, kızgınlık, çekingenlik, titreme ve hafıza problemleri şeklinde sonuçlanır. Metil cıva, çocukları yetişkinlere oranla daha çok etkiler (WHO, 2006).

Yüksek konsantrasyonların solunması; şiddetli akciğer ödemi, akciğerlerin iltihaplanması ve hatta ölümlerle sonuçlanabilir. Ölümle sonuçlanmadığı zaman, nefes darlığı ve öksürük kalıcı olabilir. Cıva buharı "Kawasaki" hastalığına yol açabilir.

Bu hastalığın bağışıklık sistemi ile dolaylı olarak ilişkisi vardır ve “Pink” hastalığına benzer. Cıvaya maruz kalan kadınlarda hamilelik ve doğumdaki komplikasyonları; menstrual rahatsızlık, çocuk düşürme, erken doğum ve sakat doğumlarda artış olarak görülür. Sağlık Bakanlığı, Kanser Araştırma Ajansı ve EPA insanlar ve laboratuvar hayvanları üzerinde yeterli çalışma yapılmadığından cıvayı kansere yol açan maddeler sınıfına almamıştır. EPA’ya göre içme suyundaki cıva sınırı $2 \mu\text{L}^{-1}$ ’dir. FDA’na göre deniz ürünlerinde izin verilebilir metil cıva seviyesi 1 mgL^{-1} ’dir (www.tuberose.com).

4.2 Ağır Metallerin Genel Tayin Yöntemleri

Çizelge 4.1’de verilen konsantrasyon aralıklarındaki ağır metal türlerinin tayini analitik kimyanın temel uğraş alanlarından biridir. Ayrıca bu metallerin kimyasının benzer olması, farklı örneklerdeki girişim etkileri gibi problemler tayin yönteminin performansı açısından zorluklar çıkarmaktadır. Bu metallerin analizi için birçok analitik yöntem bilinmesine rağmen rutin analizlerde bunlardan bazıları ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Fotometrik yöntemler
- Alev veya grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)
- İndüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES)
- İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS)
- X-ışını floresans spektroskopisi (XRF)
- X-ışınları foto elektron spektroskopisi (XPS)
- Nötron aktivasyon analizleri (NAA)
- Cıva için soğuk buhar atomik floresans spektrometrisi (CVAFS)
- Termal iyonlaşma kütle spektrometrisi (TIMS)
- Çözülebilir metaller için iyon kromatografisi
- Kalitatif analizler için elektron mikroskopisi
- Elektrokimyasal yöntemler (voltametrik, amperometrik, konduktometrik)

Bu yöntemlerin hepsi düşük konsantrasyon aralığındaki metallerin tayini için uygun olmakla birlikte en yaygın şekilde kullanılanları ICP-MS, ICP-AES ve AAS yöntemleridir. Ancak bu tür yöntemler yüksek maliyetli cihazlar ve donanımlı laboratuvarlar gerektirmektedir (EPA, 1998).

Örneklerin toplanıp analize gönderilmesi ve ön işlemlerden geçirilmesi zaman almaktadır. Bu durum ise analizlerdeki hata kaynaklarından biri olmaktadır. Ayrıca bu yöntemler doğal sulardaki eser metallerin kimyasal formlarını birbirinden ayırmak için uygun değildir. Genel olarak eş zamanlı analizler kromatografiye dayalı olarak yapılır (Nagaosa, 1995; Zolotov, 1995). Tanıma sistemi olarak sprektroskopi, anodik sıyırma voltametrisi veya potansiyometrik sıyırma gibi yöntemler kullanılır.

Kromatografik yöntemler başarılı olarak kullanılmalarına rağmen, oldukça zaman alıcı yöntemlerdir ve bu yüzden hızlı analizlere ihtiyaç duyulduğunda, büyük miktarda örnek takımlarının rutin analizlerinde uygun değildirler. Son yıllarda elektroanalitik yöntemler, düşük maliyet ile birlikte hatasız ve kesin sonuç vermesi ve yüksek seviyede hassaslığı sayesinde eser metallerin tayininde ilgi çekmektedir (Berg, 1991; Panelli, 1993). Bu yöntemlerle, özellikle iyon seçici elektrotlarla potansiyometri ve anodik sıyırma voltametrisinde önceden ayırma işlemleri yapılmadan türlendirme çalışmaları uygulanabilir. Sıyırma voltametrisi atomik spektrometri ile karşılaştırıldığında, voltametrinin örnekleme hızı daha yavaş olmasına rağmen türlendirme ve multielementel analiz yeteneği bakımından atomik spektroskopiden üstün olduğu görülür.

Son yıllarda, sıyırma analizlerine dayanan elektrokimyasal yöntemler, seçilen metallerin yerinde tayini için ilgi çekmektedir (Fleet, 1992; Tercier, 1993; Olsen, 1994). Örneğin, sıyırma potansiyometrisine (eser miktarda bakır, kadmiyum, kurşun ve çinko için) ve adsorptif sıyırma voltametrisine (eser miktarda krom için) dayalı bir yöntem, tehlikeli atık bölgelerindeki toprak ve tortulardaki metal kirliliklerinin incelenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Olsen, 1994). Bu yerinde ölçümlerde, sıyırma analizleri ile ölçülen konsantrasyon değerlerinin, EPA tarafından elde edilenlerle yakın çıktığı görülmüştür. Anodik sıyırma voltametrisi (ASV) ile ulaşılan çok düşük belirtme sınırları, biriktirme basamağı süresince örnek çözeltisindeki analitin deriştirilmesi nedeniyle. Sadece toplam metal konsantrasyonunu tayin eden atomik absorpsiyon spektrometrisi ve ICP emisyon spektrometrisi gibi tekniklerden farklı olarak ASV, sadece toplam metal konsantrasyonunu değil toplam metal konsantrasyonunun bir fraksiyonu olan reaktif metali de tayin eder. Yüksek duyarlık, taşınabilirlik ve düşük maliyet, kirlenmiş bölgelerin belirlenmesi ve ıslah edilmeleri süresince seçilen metallerin yerinde analizleri için sıyırma analizlerini cazip hale getirmektedir. Çizelge 4.2'de bazı toksik metallerin değişik örneklerde tayini için kullanılan bazı standart yöntemler verilmiştir.

Çizelge 4.2 Ağır metallerin standart analiz yöntemleri

Metal	Kullanılan yöntem	Referans no.
Fe¹	1,10 fenantrolin fotometrik yöntem	ISO 5517:1978
	1,10 fenantrolin fotometrik yöntem	TS 8132 /Aralık 1988
	Alevli AAS	ISO 9526:1990
Fe²	Spektrometrik yöntem	TS 5698 / Nisan 1988
Fe³	Grafit fırın AAS	TS ISO 8294 / Nisan 1997
Cd¹	Alevsiz AAS	ISO 6561:1983 ve TS 7572 Kasım 1989
Cd³	AAS	TS 3606 / Nisan 1997
Cd⁴	Voltametrik yöntemler	DIN 38406-16
Cd⁵	Alevli AAS ve polarografik yöntem	ISO 3856-4
Pb¹	Alevsiz AAS	ISO 6633:1984 ve TS 6182 /Aralık 1988
Pb³	Grafit fırın AAS	TS ISO 12193 / Nisan 1999
Pb⁶	Polarografik yöntem	AOAC 972.24
Pb⁴	Voltametrik yöntemler	DIN 38406-16
Hg¹	Alevsiz AAS	ISO 6637:1984 ve TS 6396 /Ocak 1989
Hg⁴	Anodik sıyırma voltametri	EPA 7472
Cu¹	Alevli AAS	ISO 7952:1994 ve TS ISO 7952/1997
Cu²	Fotometrik yöntem	TS 7436 / Eylül 1989
Cu³	Grafit fırın AAS	TS ISO 8294 / Nisan 1997

Metal	Kullanılan yöntem	Referans no.
Zn¹	Polarografik yöntem	ISO 6636-1:1986
	AAS	ISO 6636-2:1981
	Ditizon spektrometrik yöntem	ISO 6636-3:1983
Zn⁴	Voltametik yöntemler	DIN 38406-16
As¹	Ag-DDK–spektrofotometrik yöntem	ISO 6634:1982
As⁴	Anodik sıyırma voltametri	EPA 7063
Ni³	Grafit fırın AAS	TS ISO 8294 / Nisan 1997
Ni⁴	Voltametik yöntemler	DIN 38406-16
Ag¹	DDK–spektrofotometrik yöntem	TS 6474/ Şubat 1989
Cr⁴	Polarografi	EPA 7198
Sn¹	Alevli AAS	TS 6065 ISO 2447 / Nisan 2001

(1) Meyve, sebze ve bunlardan yapılan ürünler, (2) Süt ve süt ürünleri, (3) Hayvansal ve bitkisel yağlar, (4) Su örnekleri, (5) Boya ve vernikler, (6) Balık

4.3 Ağır Metal Tayinleri İçin Geliştirilen Modifiye Karbon Pasta Elektrotlar

Metal iyonlarının cıva esaslı elektrotlar veya altın, gümüş gibi inert elektrotlarla tayini bilinmesine rağmen, gerek civanın toksik özellikte olması gerekse de civanın +400 mV ‘tan daha pozitif potansiyelerde yükseltgeniyor olması bu tip elektrotlara bazı sınırlamalar getirmiştir. Bu nedenle eser örneklerde yüksek seçiciliğe olan ihtiyaç modifiye elektrotların ortaya çıkmasına sebep olmuştur.

Aşağıdaki çizelgede çalışmamızda da kullanılan modifiye karbon pasta elektrotlar ile metal iyonları üzerine yapılan çalışmalar ile ilgili bir literatür özeti verilmektedir.

Çizelge 4.3 Ağır metal tayinleri için kullanılan modifiye karbon pasta elektrotlar

ANALİT	MODİFİYE ELEKTROT	YÖNTEM	BELİRTME SINIRI	TAYİN SÜRESİ	ÖRNEK CİNSİ	KAYNAK
Pb(II) Cu(II) Hg(II)	Hümik asit ile modifiye karbon pasta elektrot	CV, DPV	$5 \times 10^{-9} - 8 \times 10^{-9}$ M	20 dakika	İdrar	Jeong v.d. 1994
Pb (II)	Benzoin oksim ile modifiye karbon pasta elektrot	DPV	8×10^{-9} M	10 dakika	Atık su	Peng vd. 1994
Ag(I)	2,9- di-kloro-1,10 fenantrolin ile modifiye karbon pasta elektrot	Voltametrik ölçüm	8×10^{-10} M	--	Atık su	S Hunag v.d. 1994
Ta (III)	Fenantren ile modifiye karbon pasta elektrot	Voltametrik ölçüm	$10 \mu\text{g kg}^{-1}$	--	İki farklı halojen kompleksi	Diewald v.d. 1994
Cu(I) Cu(II)	Karbon pasta elektrot	CV	--	--	Pas	Lakshminarayanan -V v.d. 1994
Fe	Karbon pasta elektrot	DPCSV	3×10^{-7} M	--	Aminoizoftalik asit (AIPA)	Komersová v.d.1998
Ta (III)	Amberlite LA-2 ile modifiye karbon pasta elektrot	DPV	0,1 – 100 mgL^{-1}	--	Sulu amonyak solüsyonu	Diewald v.d. 1993
Hg (II)	3-(2- tiyobenzimidazolil) propil ile modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	0,013 mgL^{-1}	5 dakika	--	Aleixo v.d. 1993

ANALİT	MODİFİYE ELEKTROT	YÖNTEM	BELİRTME SINIRI	TAYİN SÜRESİ	ÖRNEK CİNSİ	KAYNAK
Cr (VI) Cr (III)	Difenilkarbazid ile modifiye karbon pasta elektrot	Voltametik yöntemler	--	--	Toprak	Paniagua v.d. 1993
Pb, Cd, Cu	Civa film kaplı karbon pasta elektrot	PSA	μgL^{-1}	--	--	Konvalina-J v.d. 2000
Pb(II)	N-p-klorofenilsinamo- hidroksamik asit ile modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	$1 \times 10^{-8} \text{ M}$	14 dakika	İçme suyu	Degefa-TH v.d. 1999
Cu(II)	Değişik toprak örnekleriyle modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	--	--	Toprak	Svegi-IG v.d. 2000
Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Fe(II)	Taç eterleri ile modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	$0,05 \text{ mgL}^{-1}$	--	Alkollü içecekler	Ijeri-VS v.d. 2000
Zn, Cd, Pb, Cu, Hg	Amberlite IRC-718 şelat reçinesi ile modifiye karbon pasta elektrot	DPV	μgL^{-1}	--	--	Agraz vd. 1993a
Cu	Amberlite IRC-718 reçine ile modifiye karbon pasta elektrot	CV	$0,5 \mu\text{gL}^{-1}$	--	--	Agraz vd. 1993b
Cu	N-fenilsinamo hidroksamik asit ile modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	$5 \times 10^{-10} \text{ M}$	--	--	Alemu vd. 1998

ANALİT	MODİFİYE ELEKTROT	YÖNTEM	BELİRTME SINIRI	TAYİN SÜRESİ	ÖRNEK CİNSİ	KAYNAK
Pb, Cu, Hg	Kaliksaren ile modifiye karbon pasta elektrot	ASV	--	--	--	Arrigan vd. 1994
Ni	Dowex 50W x 12 katyon değiştirici ile modifiye karbon pasta elektrot	AAAdSV	0,005 μgL^{-1}	--	--	González vd. 2002
Pb	Ditizon ile modifiye karbon pasta elektrot	ASV	16,7 μgL^{-1}	--	--	Holgado vd. 1995
Pb, Cd	Diasetil-dioksim ile modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	1×10^{-8} – 4×10^{-8} M	--	--	Hu vd 2003
Au(III)	Humik asit + etilendiamin ile modifiye karbon pasta elektrot	CV,DPSV	1×10^{-8} M	--	--	Wang vd. 1998
Ag(I)	Trikrizil fosfat ve heptil sülfonik asit ile modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	3×10^{-12} M	--	Musluk Suyu	Svancara vd. 1996
Hg(II)	Vermisilit ile modifiye karbon pasta elektrot	SWASV	6×10^{-8} M	--	--	Svegl Grabec vd. 1998
Cu(I)	Chelite P ile modifiye karbon pasta elektrot	DPSV	2×10^{-6} M	--	Nehir Suyu	Agraz vd. 1996
Cu(II)	Alge anabaena + Nafion film ile modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	8×10^{-5} M	--	--	Bae vd. 1995

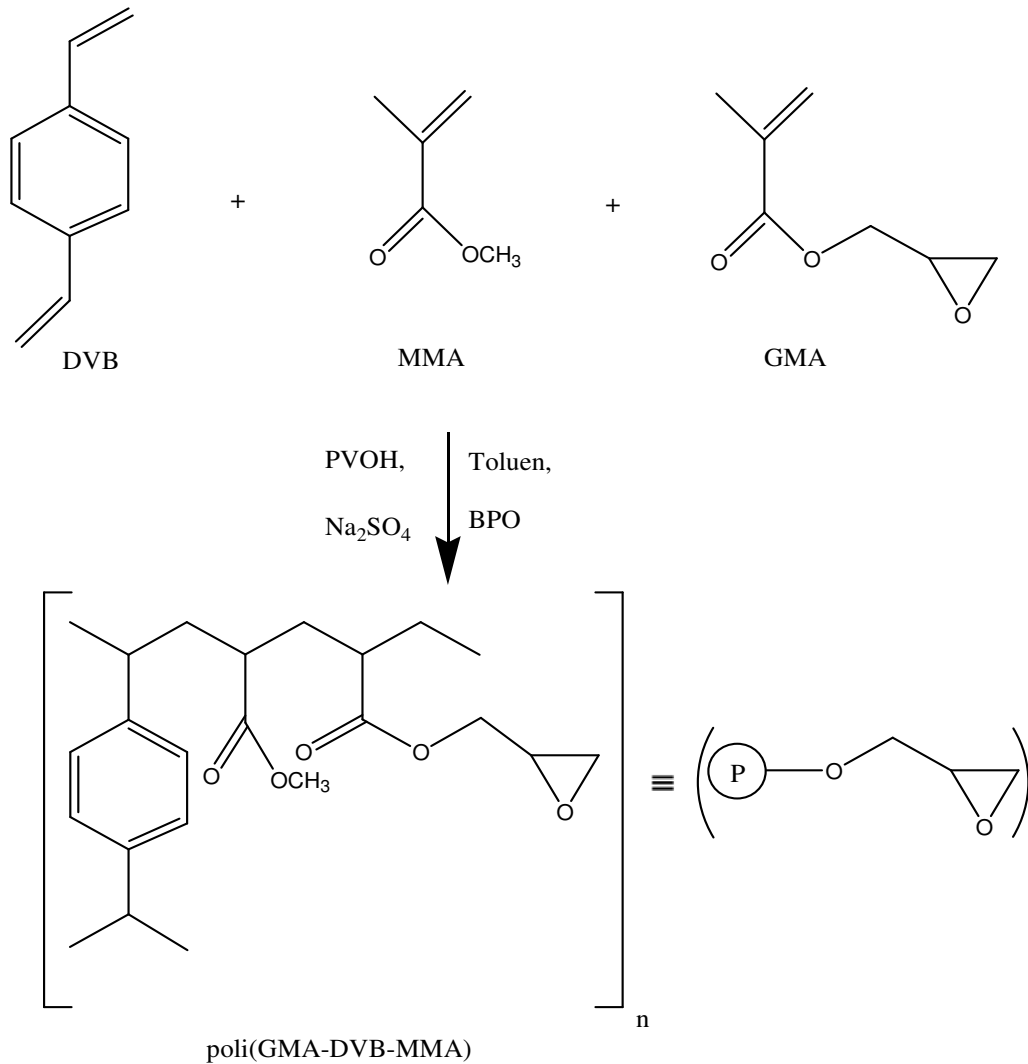
ANALİT	MODİFİYE ELEKTROT	YÖNTEM	BELİRTME SINIRI	TAYİN SÜRESİ	ÖRNEK CİNSİ	KAYNAK
As(III), As(V)	Altın film ile kaplanmış modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	1 µgL ⁻¹	--	Musluk Suyu	Chadim vd. 2000
Bi(III)	Bismuthol II ile modifiye karbon pasta elektrot	LSCSV	2x10 ⁻⁸ M	--	--	Ferri vd. 1996
Pb(II)	Taç eterler ile modifiye karbon pasta elektrot	CSV	3x10 ⁻⁹ M	--	Toprak, bitkiler, su, hava	Shaidarova vd. 1995
Pb(II), Cd(II)	Tributilfosfat + pyrazolone türevi ile modifiye karbon pasta elektrot	DPCSV	3x10 ⁻⁹ – 2x10 ⁻⁸ M	--	Su, atık su, İnsan saç	Huang vd. 1998
Tl(I), Tl(III)	8 – hidroksikinolin + gliserin ile modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	5x10 ⁻⁹ M	--	--	Cai vd. 1995
Ni(II)	Aza-taç-eterleri ile modifiye karbon pasta elektrot	DPCSV	4x10 ⁻⁸ M	--	--	Shaidarova vd. 1996
Co(II)	N-p-klorofenilsinnamo-hidroksamik asit ile modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	3x10 ⁻⁷ M	--	Vitamin	Refera vd. 1998
Co(II), Mn(II)	[1-(2-piridil-azo)-2-naftol] ile modifiye karbon pasta elektrot	DPCSV	7x10 ⁻⁹ – 6x10 ⁻⁹ M	--	İnsansaçı, karaciğer, ıspanak, deniz suyu	Khoo vd. 1997
Zr(IV)	(1-nitrozo-2-naftol) ile modifiye karbon pasta elektrot	Potansiyometri	1x10 ⁻⁶ M	--	Seramik camı	Wu vd. 1995

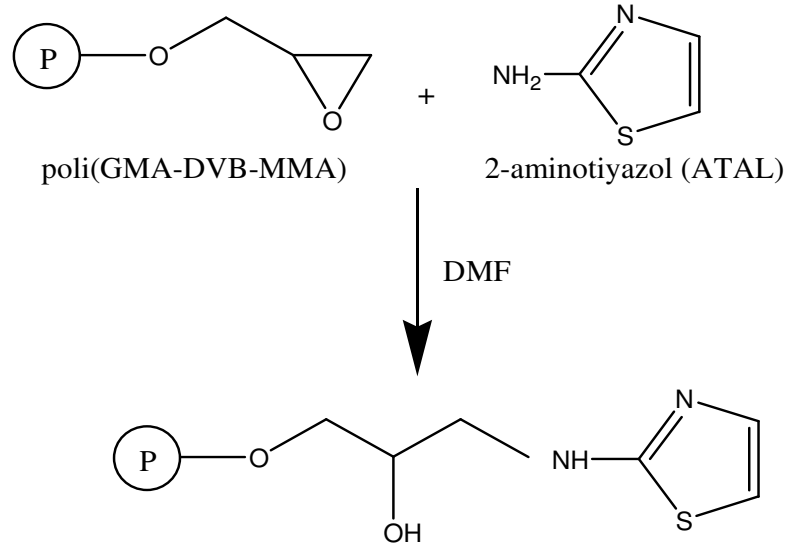
ANALİT	MODİFİYE ELEKTROT	YÖNTEM	BELİRTME SINIRI	TAYİN SÜRESİ	ÖRNEK CİNSİ	KAYNAK
Ti(IV), V(V), Mo(VI)	Setiltrimetilamonyum bromür ile modifiye karbon pasta elektrot	DPASV	0,04 – 0,1 μgL^{-1}	--	Alaşım	Stadlober vd. 1997
W(VI)	8-Merkaptokinolin ile modifiye karbon pasta elektrot	ASV	1 μgL^{-1}	--	--	Shumilova vd. 1997
U(VI)	Propil gallat ile modifiye karbon pasta elektrot	DPV	1 μgL^{-1}	--	Kaynak Suyu	Wang vd. 1995
Pd(II)	Sodyum Humat ile modifiye karbon pasta elektrot	LSASV	5×10^{-7} M	--	Çevre Örnekleri	Sun vd. 1999
Cu(II)	Zeolit ile modifiye karbon pasta elektrot	SWV	0,074 μgL^{-1}	--	--	Chen vd. 1997

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

- Spektroskopik saflıkta grafit (Fluka, ≤ 100 m μ)
- Parafin yağı (Fluka)
- Bu çalışmada, süspansiyon polimerizasyonu ile sentezlenen poli(glisidilmetakrilat-divinilbenzen-metilmetakrilat) (GMA-DVB-MMA) mikro kürelerinin 2-aminotiyazol (ATAL) ile kimyasal olarak modifiye edilmesiyle elde edilen fonksiyonel polimer ile oluşturulan karbon pasta elektrot kullanılmıştır. Aşağıdaki reaksiyonlarda fonksiyonel polimerin sentezi ve 2-aminotiyazol (ATAL) ile modifikasyonu görülmektedir. Modifiye edilmiş ve edilmemiş polimer karakterize edilmiştir (Berber vd., 2007).





Şekil 5.1 Poli(glisidilmetakrilat-di-vinilbenzen-metilmetakrilat) (GMA-DVB-MMA) mikro kürelerinin sentezi ve 2-aminotiyazol (ATAL) ile kimyasal olarak modifikasyonu

- HCl (Merck)
- HNO₃ (Merck)
- NaOH (Riedel-de Haën)
- Pb(NO₃)₂ (Merck)
- CuCl₂ (Merck)
- HgCl₂ (Riedel-de Haën)
- Diklormetan (CH₂Cl₂) (Merck)
- KCl
- Ultra saf su (Milli Q Water)

Stok Çözeltilerin Hazırlanması:

- 0,1 M HCl çözeltisi:

% 37'lik HCl çözeltisinden 8,29 mL HCl bir balon jøjeye alındı ve hacmi suyla 1 litreye tamamlandı.

- 0,1 M NaOH çözeltisi:

4 g NaOH tartıldıktan sonra bir miktar suyla çözüldü. Balon jøjeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 1 litreye tamamlandı.

- 1×10^{-3} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi:

0,3312 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tartıldı ve bir miktar suyla çözüldü. Balon jojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 1 litreye tamamlandı.

- 1×10^{-3} M CuCl_2 çözeltisi:

0,1340 g CuCl_2 tartıldı ve bir miktar suyla çözüldü. Balon jojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 1 litreye tamamlandı.

- 1×10^{-3} M HgCl_2 çözeltisi:

0,2705 g HgCl_2 tartıldı ve bir miktar suyla çözüldü. Balon jojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 1 litreye tamamlandı.

5.2 Aletler ve Diğer Gereçler

- PST050 Radiometer Analitik Potansiyostat
- MDE 150 Radiometer Polarografik Stand
- Referans elektrot – Çalışmalarda cihazın orijinal elektrodu olan Ag/AgCl TR020 referans elektrodu kullanılmıştır.
- Yardımcı elektrot – Çalışmalarda cihazın orijinal elektrodu olan platin TM020 elektrot kullanılmıştır.
- Yellowline MSH Hotplate Basic Magnetik karıştırıcı
- Millipore milli-Q water ultra saf su cihazı (Elix 10)
- Sartorius Analitik terazi
- WTW inolab pH 720 pH-metre
- pH-metrenin kalibrasyonunda pH 4,01 (Potasyum hidrojen ftalat, 25 °C, Merck); pH 7,00 (Potasyum dihidrojen fosfat / di-Sodyum hidrojen fosfat, 25 °C, Merck) tampon çözeltileri kullanılmıştır.
- Jeol JSM – 5410 LV Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- Philip Harris etüv (20-240 °C)
- Eppendorf Research (10-100 μ L) mikro pipet
- Minisart RC 15 0,45 μ m polipropilen filtre
- 50 mL'lik polipropilen balon joje ve beher



Şekil 5.2 Radiometer marka Voltalab 50 (PST050) Analitik Potansiyostat ve Radiometer marka MDE150 Polarografik Stand

5.3 Materyal ve Yöntem

5.3.1 Modifiye Karbon Pastanın Hazırlanması

Bu çalışmada modifiye edici eleman olarak kullanılan fonksiyonel polimerin değişik oranlarına sahip (Çizelge 5.1) pasta karışımlarından modifiye karbon pasta elektrotları hazırlanmıştır. Bu elektrotların performanslarını kıyaslamak amacıyla fonksiyonel polimer içermeyen karbon pasta elektrodu da hazırlanmıştır. Modifiye edilmemiş karbon pasta elektrot % 80 Grafit (45 μm 'lik elekten geçirilen) ve % 20 parafin yağı içermektedir. Aşağıdaki çizelgede modifiye edilmiş ve edilmemiş karbon pasta elektrotların bileşimleri görülmektedir.

Çizelge 5.1 Kullanılan karbon pasta bileşimleri

%	E-1	E-2	E-3
Modifiye Polimer	20	30	-
Grafit	60	50	80
Parafin	20	20	20

Örneğin E-2 ile gösterilen pastayı hazırlamak için; 0,0306 g fonksiyonel polimer (150-300 μm) havanda iyice toz haline getirildikten sonra üzerine 0,0520 g grafit ile 0,0210 g parafin yağı ilave edilerek homojenlik sağlanana kadar 10-15 dakika mekanik olarak karıştırıldı.

5.3.2 Modifiye Karbon Pasta Elektrodunun Hazırlanması

1 mL'lik polipropilen insülin şırıngasının alt ucu bir maket bıçağı yardımıyla kesilerek yüzeyi zımpara kâğıdı ile düzeltildi. Daha sonra yüzeye aydıngeçer kâğıdı ile pürüzsüz bir görünüm kazandırıldı. Hazırlanan karbon pasta şırınganın kesilen ucu ile pistonu arasına yüksekliği 0,5-0,6 cm olacak şekilde dolduruldu ve basınç uygulanarak sıkıştırıldı. Paslanmaz bir çelik tel ile yaklaşık 1-2 mm'lik kısmı pistonla pasta arasında kalacak biçimde elektriksel temas sağlandı. Çelik telin pastanın dış yüzeyine çıkmamasına dikkat edildi. Bütün bu işlemlerden sonra, pistonun üst kısmından bir miktar basınç uygulanarak pasta yüzeyi parlak ve pürüzsüz bir hale gelene dek aydıngeçer kâğıdı ile parlatıldı. Elektrodun yüzey alanı yaklaşık 0,14-0,15 cm^2 olarak hesaplandı. Bir miktar pastanın yüzeyden sıyırılması ile yeni bir yüzey elde edilerek, tek bir elektrodun çok sayıda ölçüm için kullanılması uygun olmuştur.

5.3.3 İşlem

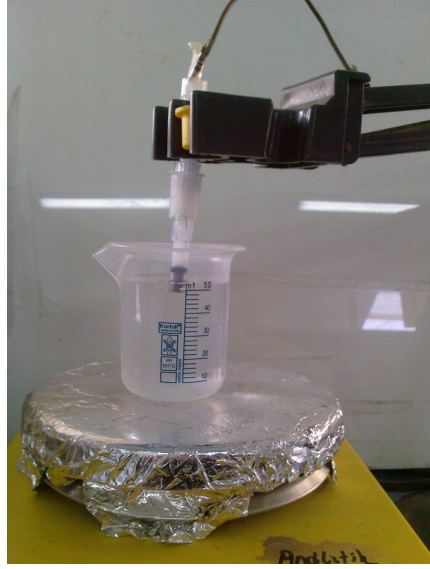
5.3.3.1 Elektrodun Şartlandırılması

Yeni hazırlanan ya da yüzeyi yenilenen elektrodun destek elektroliti içinde -1000 – 700 mV arasında SWAS voltomogramları alınmıştır. Bu işlem tekrarlanabilir zemin akımları elde edilene kadar tekrarlanmıştır. Daha sonra metal iyonu içeren çözeltide önderiştirme yapılarak aynı işlemler benzer pik büyüklükleri elde edilene kadar tekrarlanmıştır. SWAS voltamogramı alınmadan önce kronoamperometrik yöntem (CA) uygulanarak elektrot 30 saniye süreyle başlangıç potansiyeli altında (-1000 mV) tutulmuştur. Bu işlemler 5.3.3.3 ve 5.3.3.4 bölümlerinde anlatılan indirgeme ve sıyırma basamaklarında olduğu gibidir.

5.3.3.2 Önderiştirme Basamağı

Stok metal iyonu çözeltileri (1×10^{-3} M) kullanılarak hazırlanan 1×10^{-5} M metal iyonu çözeltisi ilavesi ile polipropilen balon jöjelerde 50 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler 50 mL'lik polipropilen beherlere aktarıldı ve elektrot bu çözeltiliye yaklaşık 5 mm batırıldı.

Çözelti 15 x 4,5 mm boyutunda silindirik bir magnet yardımıyla belirli bir sabit hızda karıştırıldı. Bu süre sonunda elektrot kaptan çıkarılarak saf su ile yıkandı. Şekil 5.3 de önderiştirme düzeneği görülmektedir.



Şekil 5.3 Çalışmalarda kullanılan ön deriştirme düzeneği

Sentetik çözeltilerde yapılan çalışmalarda standart metal iyonu çözeltisinden belirli miktarlarda saf suya ilaveler yapılarak hacim 50 mL'ye tamamlanmış ve doğrudan ön deriştirme işlemi yapılmıştır. Gerçek örneklerde ise 50 mL örnek çözelti üzerine ilaveler yapılarak elde edilen çözeltiler kullanılmıştır. İlave edilen standart hacmi en fazla 500 μ L olduğundan hacim değişimi önemsizdir.

5.3.3.3 İndirgenme Basamağı

Önderiştirme işleminden sonra elektrot devreye bağlanılarak, destek elektroliti olarak 0,1 M HCl içeren hücreye yerleştirildi. Elektrot çözeltiye batırılmadan hemen önce kronoamperometrik yöntem başlatılarak, elektroda metal iyonunun indirgenmesi sağlayacak bir potansiyelin uygulanması sağlandı. Uygulanan potansiyelin, modifiye karbon pasta elektrodu destek elektrolit içerisine batırılmadan önce başlatılmasına dikkat edildi. Aksi halde elektrotta tutulan metal iyonunun, çözeltiye geçtiği ve elde edilen pik akımlarının küçüldüğü gözlemlendi. Aşağıdaki çizelgede kronoamperometrik yöntemde kullanılan parametreler görülmektedir.

Çizelge 5.2 Kronoamperometride kullanılan parametreler

Potansiyel	-1000 mV
Süre	30 s
Ölçüm periyodu	0,06 s
D/A Çıkış başlangıç	0 mV
D/A Çıkış bitiş	0 mV
A/D	Hayır
Tarama sonunda açık devre	Hayır
Noktaların saklanması	Hayır

5.3.3.4 Sıyırma Basamağı

İndirgeme işleminden sonra -1000 – 700 mV arasında anodik yönde tarama yapılarak SWAS voltametri ile sıyırma pikleri elde edildi. Cihaz kronoamperometrik yöntemden sonra otomatik olarak SWAS voltamogramını almaktadır. Puls potansiyeli 50 mV olarak seçilerek farklı puls periyodu ve basamaklı sinyal potansiyel büyüklüğü değerleri ile çalışılarak en uygun piklerin elde edilmesine çalışılmıştır. Puls periyodu ve büyüklüğü etkin tarama hızını, dolayısıyla pik büyüklüklerini etkilemektedir. Aşağıda örnek olarak Hg^{2+} tayininde uygulanan yöntemle ait parametreler gösterilmektedir.

Çizelge 5.3 Kare dalga voltametrisinde kullanılan parametreler

Potansiyel 1	- 1000 mV
Potansiyel 2	700 mV
Süre	0,1 s
Basamak	10 mV
Tarama hızı	100 mV/s
Puls	50 mV
Maksimum aralık	1 A
Minimum aralık	1 μ A
D/A Çıkış başlangıç	0 mV
D/A Çıkış bitiş	0 mV
A/D	Hayır
Tarama sonunda açık devre	Hayır
Ham veri kaydı	Hayır
Diferansiyel veri kaydı	Evet

5.3.3.5 Elektrodun Yenilenmesi

Elektrodun bir sonraki ölçümde kullanılabilmesi için, üzerinde birikmiş ve anodik sıyırma sonunda iyonik hale geçmiş metal iyonlarından temizlenmesi gerekir. Çalışmamızda anodik sıyırmanın tamamlandığı pozitif potansiyelde elektrodun destek elektroliti içerisinde belli bir süre bekletilmesi metal iyonlarının elektrottan uzaklaştırılması için yeterli olmuştur. Bu aşamadan sonra destek elektroliti içerisinde alınan polarogramda metal iyonuna ait pik gözleendiğinde bu işlemler tekrarlanmıştır. Özellikle Hg^{2+} iyonları ile çalışıldığında bu işlemin birkaç kez tekrarlanması gerektiği görülmüştür.

5.3.3.6 Voltamogramların Değerlendirilmesi

Pik şiddetlerinin ölçülmesinde pik yükseklikleri kullanıldı. Cihaz ve yazılım pik şiddetlerini otomatik ya da manuel olarak yapabilmektedir. Pik yükseklikleri ya da pik alanları gerek pik limitleri arasındaki zemin sinyali çizgisi, gerekse de destek elektrolitinde alınan zemin sinyali çizgisine göre ölçülebilmektedir. İstendiğinde zemin sinyali akım değerleri voltamogramlarından çıkarılarak (background subtraction) daha duyarlı ölçümler yapılabilir.

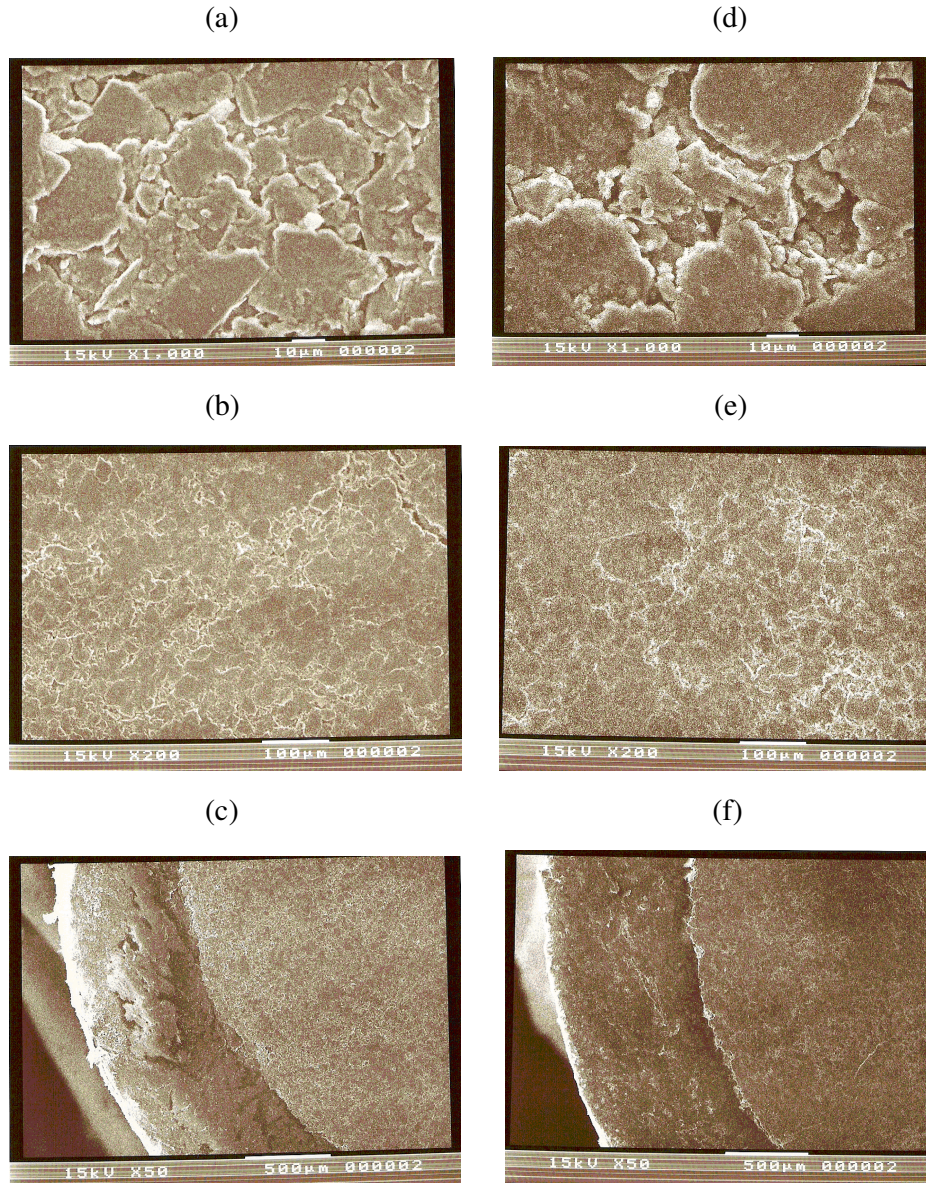
Hg^{2+} iyonuna ait sıyırma piklerinin ortaya çıktığı potansiyellerde küçük zemin sinyali akımı ve nispeten simetrik ve tekli pikler elde edilmesi nedeniyle, pik limitleri arasında çizilen zemin sinyali çizgisine göre ölçülen pik yüksekliklerinden yararlanılmıştır. Pb^{2+} iyonu durumunda ise omuz veren pikler gözlenmiştir. Pb^{2+} iyonu için seyreltik çözeltilerde - 460 mV civarında pik gözlenirken daha derişik çözeltilerde pik potansiyeli -510 mV'a kadar düşmektedir. Pik alanlarının ölçülmesinin daha uygun olabileceği düşünölmüş, ancak kalibrasyon eğrilerinin uygun olmadığı görölmüştür. Bu nedenle destek elektroliti içinde alınan zemin sinyali voltamogramlardan çıkarılarak, pik limitleri arasındaki maksimum pik yüksekliği ölçölmüştür. Cu^{2+} iyonu durumunda ise -120 mV ve -140 mV arasında görölen pikin yanında -450 mV civarında ortaya çıkan ve şiddeti bakır iyonu konsantrasyonuyla fazla değişmeyen ikinci bir pik gözlenmiştir. -120 mV ve -140 mV arasında gözlenen pik yükseklikleri pik limitleri arasında çizilen zemin sinyali yardımıyla ölçölmüştür.

6. SONUÇLAR

6.1 Elektrodun Performansı

6.1.1 Elektrotların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile Yüzey Özelliklerinin Görüntülenmesi

Aşağıdaki şekillerde modifiye edilmiş ve edilmemiş elektrodun taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile farklı oranlarda büyütülerek elde edilen görüntüleri görülmektedir.



Şekil 6.1 Elektrotların farklı oranlarda büyütülmüş SEM görüntüleri. a, b, c) Modifiye edilmemiş elektrot yüzeyi; d, e, f) % 30 fonksiyonel polimer ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyi.

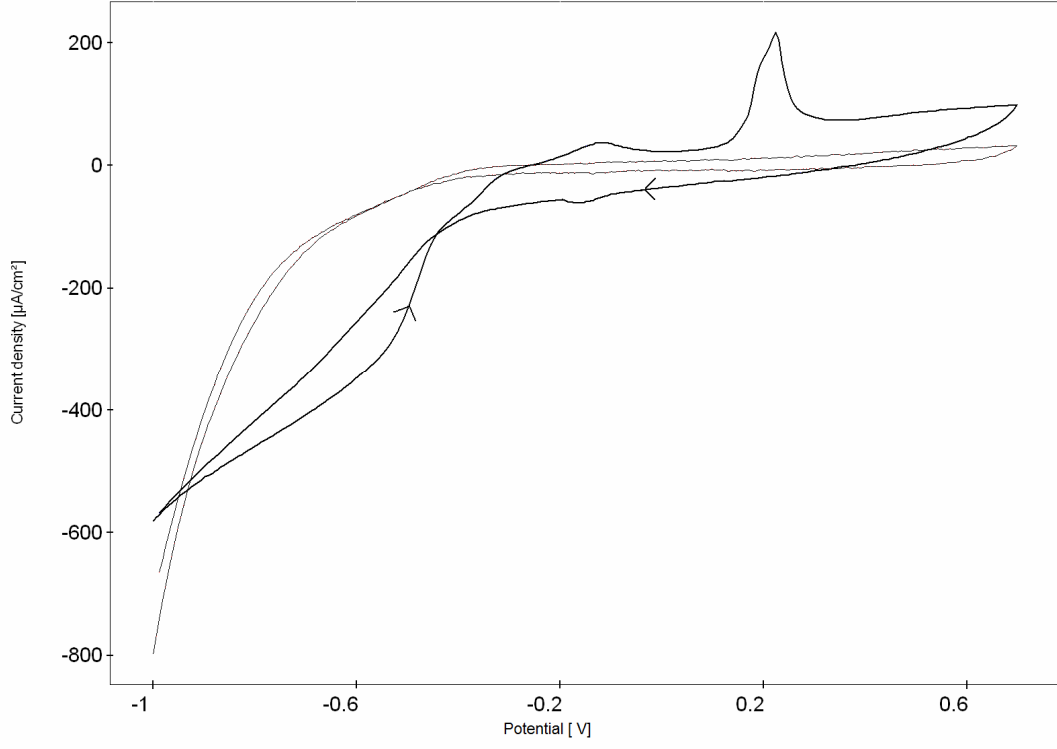
SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, modifiye edilmemiş elektrot yüzeyinde 45 μm 'den büyük olmayan grafit partikülleri düzenli bir şekilde dağılırken modifiye elektrot yüzeyinde daha büyük ve rastgele dağılmış küresel bölgeler gözlenmektedir. Elektrot yüzeylerinin parlatılması nedeniyle muhtemelen grafit partikülleri modifiye polimer üzerine kaplanmakta ve yüzey özelliklerinde beklenen fark ayrıntılı bir şekilde gözlenmemektedir. Ancak voltametrik çalışmalardan da görüleceği gibi metal iyonlarının yüksek derecede biriktirilebilmesi elektrot yüzeyinin fonksiyonel polimer ile modifiye edildiğini desteklemektedir.

6.1.2 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} İyonlarının Dönüşümlü (Siklik) Voltametri

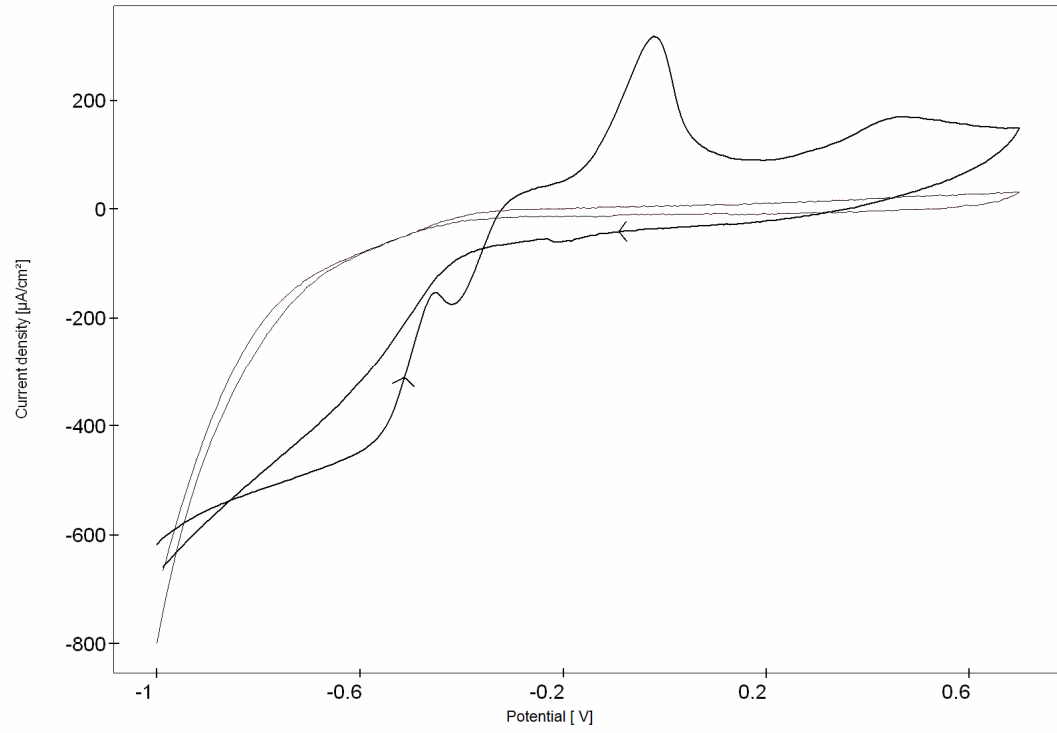
Şekil 6.2, 6.3 ve 6.4'de Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} iyonlarının elektrot üzerinde biriktirilmesi ve 1000 mV da kronoamperometrik yöntem uygulanarak indirgenmesinden sonra alınan siklik voltamogramları görülmektedir. Çizelge 6.1'de siklik voltametrik çalışmada uygulanan analiz koşulları gösterilmektedir. Anodik yönde tarama sırasında Hg^{2+} iyonu için 206 mV, Cu^{2+} iyonu için -20 mV, Pb^{2+} iyonu için -400 mV da yükseltgenme pikleri elde edilmiştir. Piklerin gözlenebilmesi için nispeten yüksek olan (600 mV/s) tarama hızları ile çalışıldığından katodik yönde tarama sırasında indirgenme pikleri gözlenememiştir. Bunun nedeni anodik yönde tarama sırasında yükseltgenmiş metal iyonunun çözeltiye geçmesi ve katodik yönde tarama sırasında indirgenmesine karşı gelen pik akımının iyonun difüzyon hızına bağlı olmasıdır. Anodik yönde taramada gözlenen şiddetli sıyırma piki, metal iyonunun taramanın başlangıcında kronoamperometrik yöntem ile indirgenmesinden ileri gelmektedir. Modifiye edilmemiş elektrot ile yapılan çalışmalarda metal iyonlarına ait pikler gözlenememiştir.

Çizelge 6.1 Siklik voltametrik çalışma için analiz koşulları

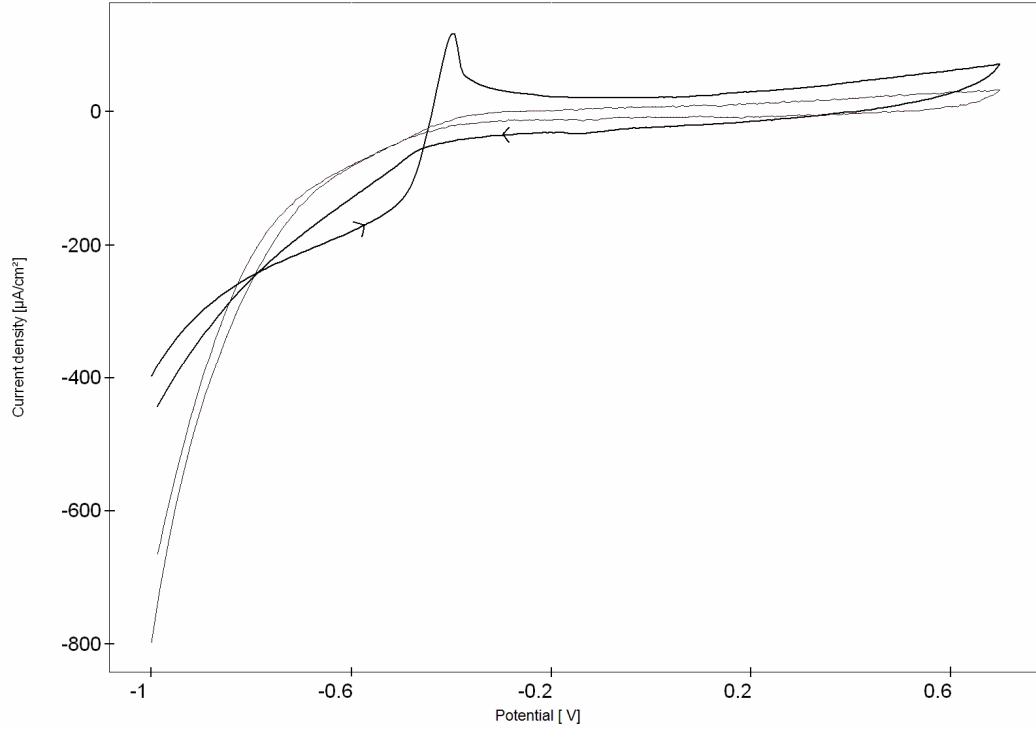
Metal İyonu	Konsantrasyon (mol/L)	Ön deriştirme süresi (dk)	İndirgenme süresi (s)
Hg^{2+}	4×10^{-6}	10	30
Cu^{2+}	4×10^{-6}	10	30
Pb^{2+}	4×10^{-6}	10	60



Şekil 6.2 Hg^{2+} iyonu için alınan siklik voltamogram ve zemin voltamogramı



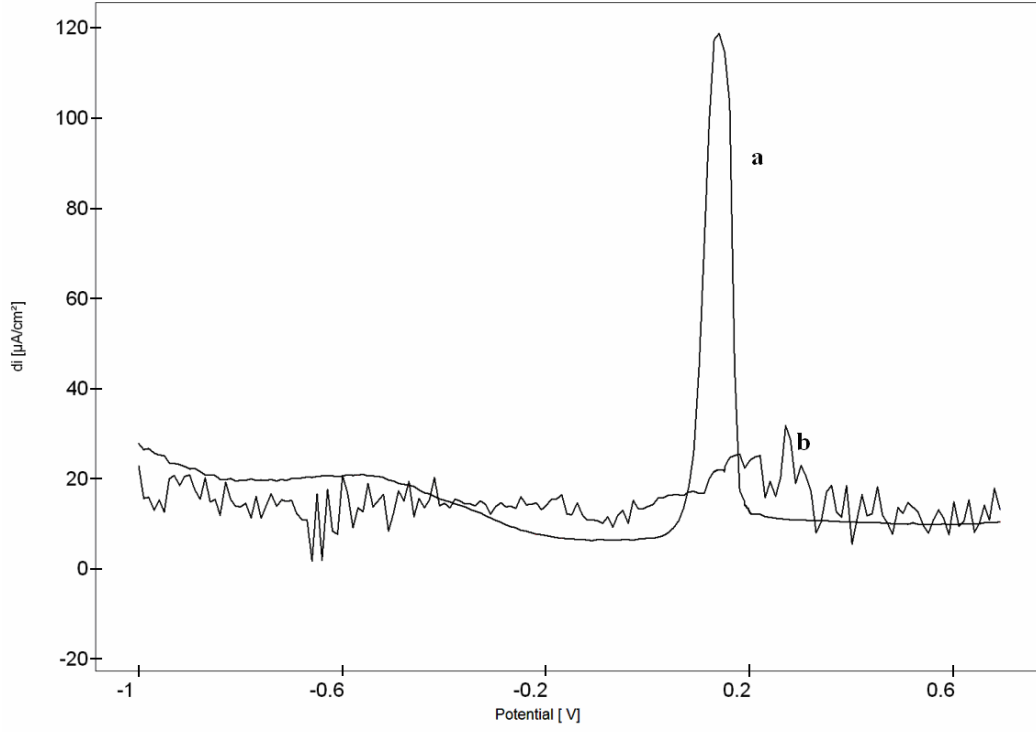
Şekil 6.3 Cu^{2+} iyonu için alınan siklik voltamogram ve zemin voltamogramı



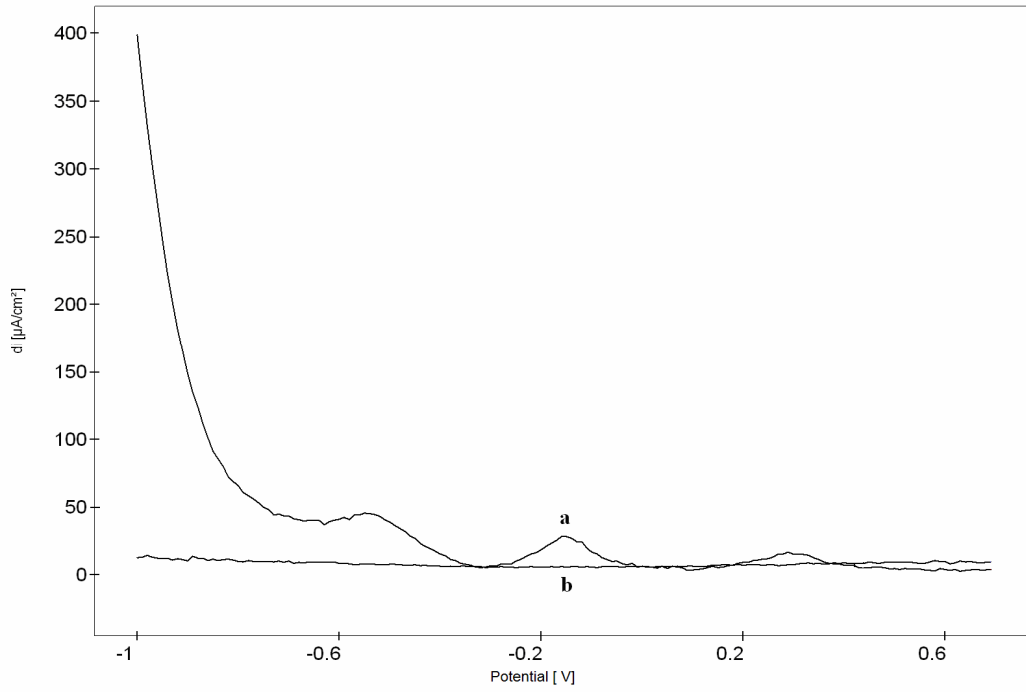
Şekil 6.4 Pb^{2+} iyonu için alınan siklik voltamogram ve zemin voltamogramı

6.1.3 Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} İyonlarının SWAS Voltametri

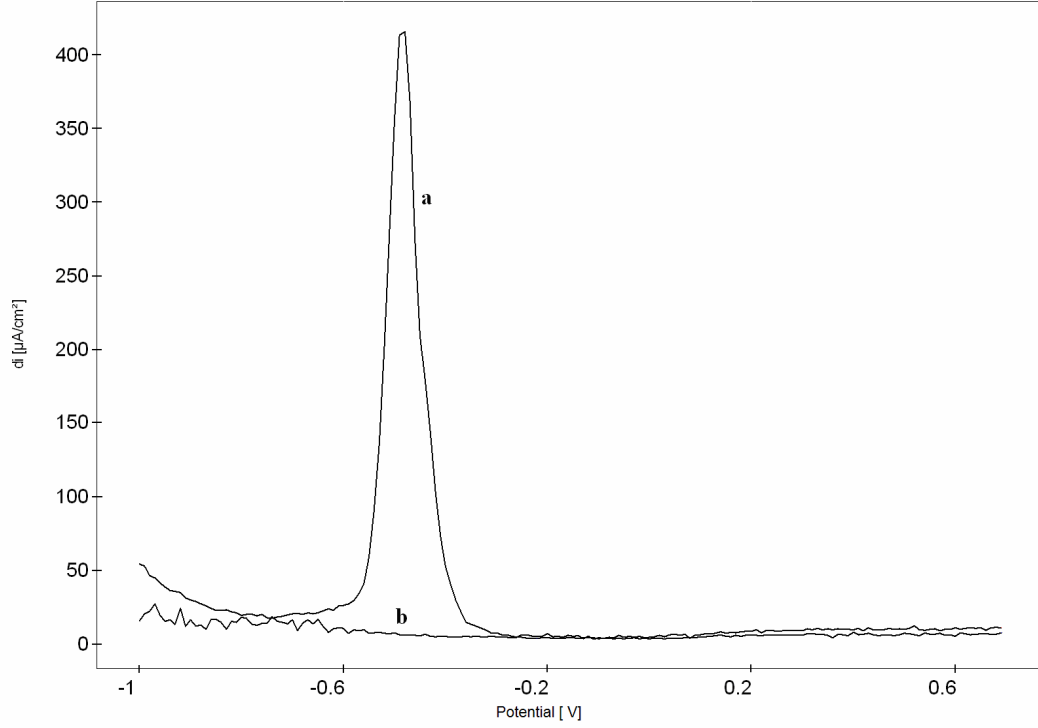
Modifiye elektrot Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} iyonlarının tayininde kullanılmıştır. Elektrot yüzeyinde elektrik akımı altında olmadan biriktirilen metal iyonu miktarına ve tarama hızına bağlı olarak Hg^{2+} iyonu için +100 – (+160) mV , Cu^{2+} için -120 – (-140) mV ve Pb^{2+} için -460 – (-510) mV civarında sıyırma pikleri elde edilmiştir. Bu değerler aynı tür elektrot sistemlerinde elde edilen potansiyel değerleri ile uyum içerisindedir (Agraz vd., 1993a; Holgado vd., 2004). Şekil 6.5, 6.6 ve 6.7 de 6×10^{-6} M Hg^{2+} ve 2×10^{-6} M Cu^{2+} ve Pb^{2+} içeren çözeltilerinde 10 dakikalık önderiştirme işleminden sonra elde edilen SWAS voltamogramları görülmektedir. Şekillerde, modifiye edilmemiş karbon pasta elektrotla aynı koşullarda yapılan çalışmalar sonucu elde edilen sıyırma voltamogramları da verilmiştir.



Şekil 6.5 Hg^{2+} iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki SWAS voltamogramları. Hg^{2+} (μgL^{-1}): 1203,5; ön deriştirme süresi: 10 dk



Şekil 6.6 Cu^{2+} iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki SWAS voltamogramları. Cu^{2+} (μgL^{-1}): 127,1; ön deriştirme süresi: 10 dk



Şekil 6.7 Pb^{2+} iyonu için modifiye edilmiş (a) ve modifiye edilmemiş (b) elektrottaki SWAS voltamogramları. Pb^{2+} (μgL^{-1}): 415; ön deriştirme süresi: 10 dk

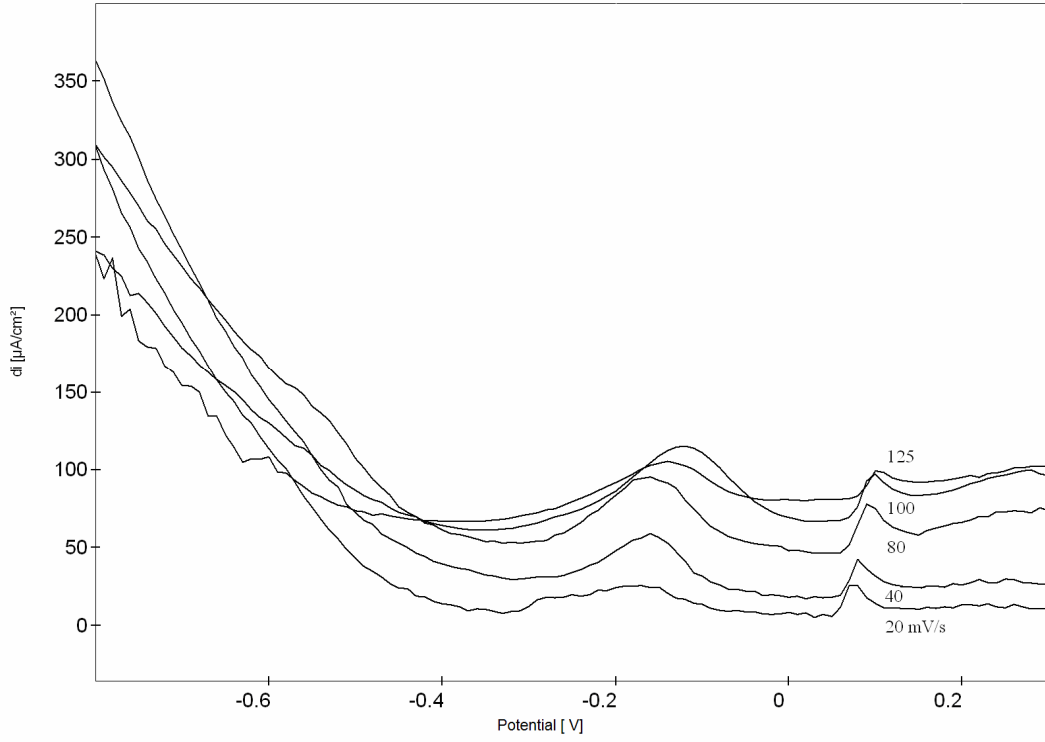
Görüldüğü gibi modifiye edilmemiş elektrotla Pb^{2+} ve Cu^{2+} için herhangi bir ölçülebilir pik elde edilememiş, Hg^{2+} iyonu içinse gürültüsü nispeten yüksek bir zemin sinyali çizgisi içinde şiddeti yüksek olmayan bir yükselti gözlenmiştir. Bu yükselti değişik koşullarda elektrodun kendi zemin sinyali voltamogramlarında da ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, oldukça derişik metal iyonu içeren bu çözeltilerde ve 10 dakika gibi uzun bir sürede, modifiye edilmemiş elektrodun bu iyonların biriktirilmesinde etkin olmadığı görülmektedir. Bu sonuçlara göre, modifiye elektrot bu iyonların önderiştirilmesinde oldukça etkindir. Önderiştirme, indirgeme ve sıyırma basamakları aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



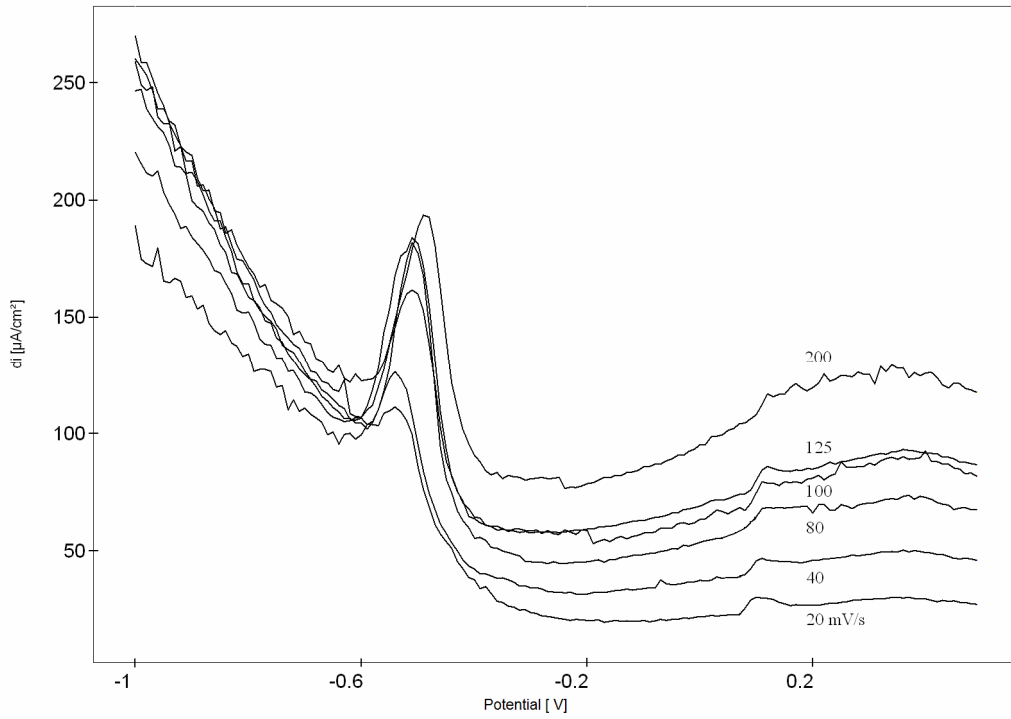
Şekil 6.6'deki SWAS voltamogramında ve şekil 6.3'deki dönüşümlü voltamogramda görüldüğü gibi -450 mV civarında genel olarak Cu^{2+} iyonu konsantrasyonuna bağlı olarak düzenli değişmeyen bir pik ve konsantrasyon artışı ile birlikte artan ve -120 – (-140) mV aralığında gözlenen bir pik ortaya çıkmaktadır. Bu durum basamaklı bir yükseltgenme olduğunu göstermektedir. -450 mV civarındaki pikin, Cu^{2+} iyonunun bir elektronlu yükseltgenmesi ya da çözünmüş oksijenin Cu^{2+} iyonu tarafından katalizlenen katodik indirgenmesine karşı gelen spesifik bir akım nedeniyle ortaya çıktığı düşünülmektedir. Elektrot reaksiyonunda bunun gibi bir katalitik çevrim söz konusu olduğunda, kare dalga taramasında elde edilen net akımın diferansiyel puls taramasındakine oranla daha küçük olduğu belirtilmektedir (Baomin, 1999). Gerçekten, Cu^{2+} iyonu için elde edilen SWAS pik akımları (en fazla $50\text{-}60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ olmaktadır) Hg^{2+} iyonuna oranla çok daha küçük olarak gözlenmektedir. Akımdaki bu sınırlamanın oksijenin elektrot yüzeyine taşınma hızındaki yavaşlıktan ileri geleceği düşünülebilir. -120 – (-140) mV civarında ortaya çıkan pikin Cu^{+} 'nın Cu^{2+} 'ya yükseltgenmesine karşı geldiği söylenebilir. Çalışmalarda analitik olarak bu pik değerlendirilmiştir. Literatürde bazı tiyoüre ve türevleri ile yapılan çalışmalarda Cu^{2+} iyonları ile aralarında bazı spesifik etkileşimlerin olduğu, Cu^{2+} iyonunun ligandı yükseltgemesi ile kararlı Cu^{+} komplekslerinin oluştuğu belirtilmektedir (Bozlan vd., 2000; Upadhyay vd., 2001).

6.1.4 Etkin Tarama Hızının Elektrot Cevabına Etkisi

Bölüm 5.3.3.4 de belirtildiği gibi tarama hızı pik büyüklükleri üzerinde etkili olmaktadır. Tersinir ve yarı tersinir elektrot reaksiyonlarında basamaklı sinyalin büyüklüğünden çok basamaklı sinyalin süresi pik büyüklükleri üzerinde tarama hızının etkisini belirlemektedir (Kefala vd., 2004). Elde edilen sonuçlar bunu doğrulamıştır. Tarama hızı basamaklı sinyal şiddeti sabit tutulup basamaklı sinyal süresi arttırılarak değiştirildiğinde pik akımları 100 – 125 mV/s tarama hızına kadar düzenli olarak artmıştır. Şekil 6.8 ve 6.9'da sırasıyla Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için tarama hızının voltamogramlar üzerindeki etkisi görülmektedir. 10 mV'luk sabit sinyal büyüklüğünde $635 \mu\text{gL}^{-1}$ Cu^{2+} iyonu içeren çözeltilerde 20, 40, 80, 100 ve 125 mV/s tarama hızlarında pik yükseklikleri sırasıyla 18, 35, 46, 50 ve $31 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bulunmuştur. $415 \mu\text{gL}^{-1}$ Pb^{2+} iyonu içeren çözeltilerde yapılan çalışmada ise 20, 40, 80, 100, 125 ve 200 mV/s tarama hızlarında sırasıyla 30, 45, 55, 73, 101 ve $92 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pik yükseklikleri elde edilmiştir.

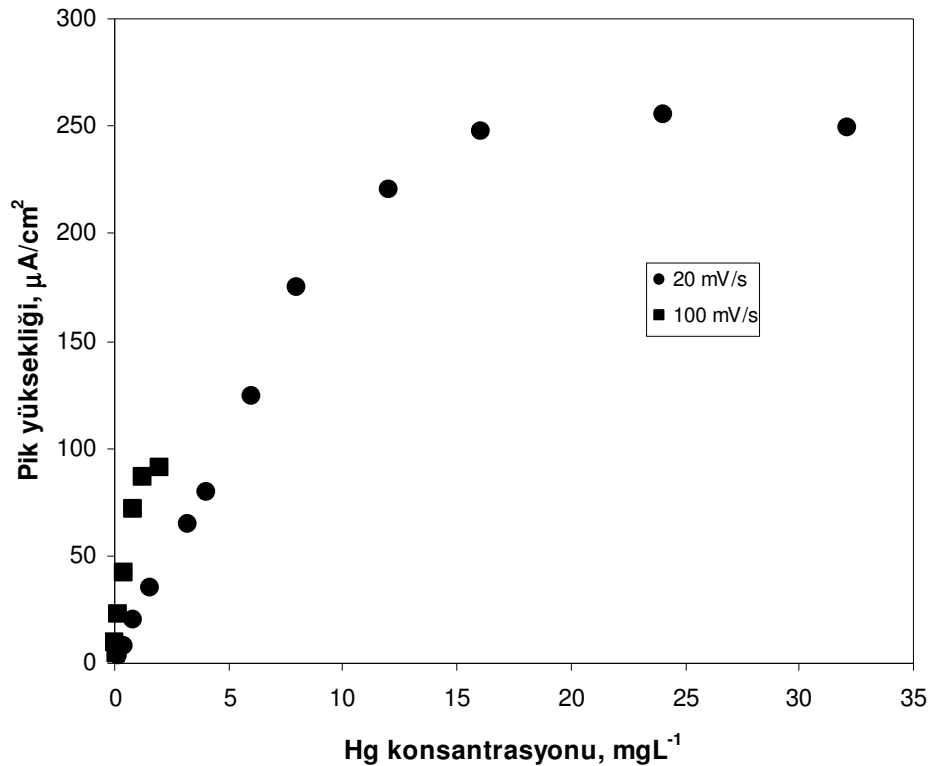


Şekil 6.8 Cu²⁺ iyonu için tarama hızının voltamogramlar üzerine etkisi. Cu²⁺ (μg L⁻¹): 635; ön deriştirme süresi: 5 dk; basamaklı sinyalin büyüklüğü: 10 mV

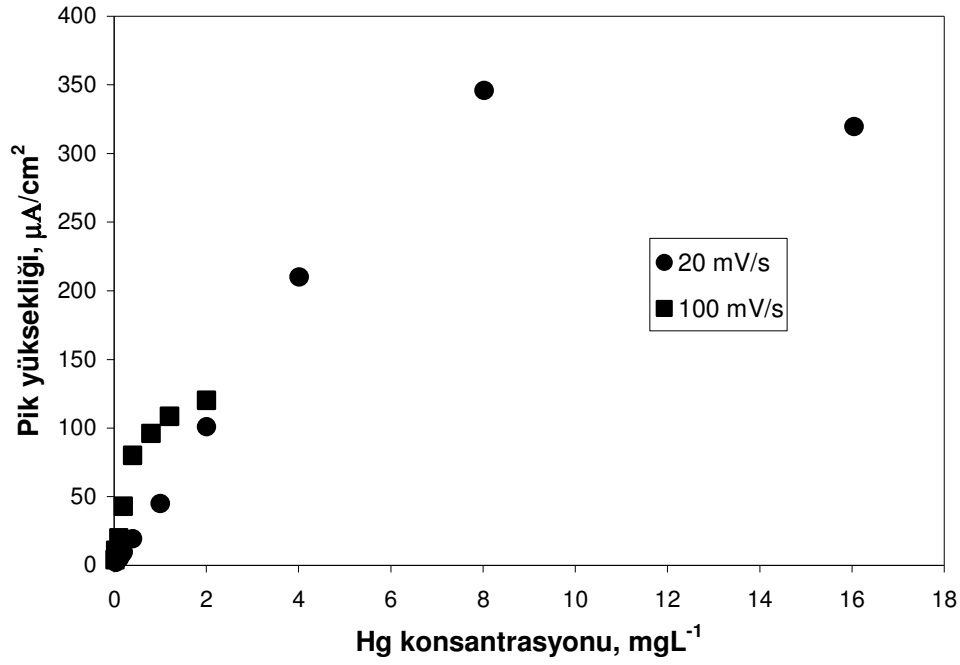


Şekil 6.9 Pb²⁺ iyonu için tarama hızının voltamogramlar üzerine etkisi. Pb²⁺ (μg L⁻¹): 415; ön deriştirme süresi: 5 dk; basamaklı sinyalin büyüklüğü: 10 mV

Diğer yandan tarama hızı basamaklı sinyal şiddeti (sinyal süresi 0,1 s olarak sabit tutularak) değiştirilerek ayarlandığında (tarama hızı 10-120 mV/s) pik büyüklüklerinde önemli ölçüde ve düzenli bir değişim elde edilememiştir. Yüksek tarama hızlarında yüksek salınımlı ve bozulmuş voltamogramlar ortaya çıkmıştır. Ancak pik büyüklüklerinin yüzeydeki metal konsantrasyonu ile sınırlanabileceğini belirtmek gerekir. Yüzey konsantrasyonu çok yüksek ve yığın elektrodun elektriksel iletkenliği yük transferi için gerekenden daha düşük olduğunda metalin puls periyodu içinde yükseltgenmesi ya da indirgenmesi için yeterli zaman kalmamakta ve pik yükseklikleri daha fazla artmamaktadır. Bu yüzeyin doygunluğa ulaşması olarak da görülebilir. Yüzey konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda 100 mV/s tarama hızı ile daha duyarlı analizlerin yapılabileceği görülmüş ve daha sonraki çalışmalarda bu hız seçilmiştir. Cıva iyonu için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Cıva iyonu için 20 ve 100 mV/s tarama hızlarında 5 dakika ön deriştirme süresi için elde edilen SWASV voltamogramları şekil 6.16 ve 6.19 da verilmiştir. Şekil 6.10 ve 6.11 da daha belirgin bir şekilde görüldüğü gibi, doğrusal konsantrasyon aralığı daralmasına rağmen 100 mV/s tarama hızında düşük konsantrasyonlarda 20 mV/s hıza oranla daha büyük pikler elde edilmektedir.



Şekil 6.10 Hg²⁺ iyonu için 5 dakika ön deriştirme süresinde 20 ve 100 mV/s tarama hızlarındaki elektrot cevabı.



Şekil 6.11 Hg²⁺ iyonu için 10 dakika ön deriştirme süresinde 20 ve 100 mV/s tarama hızlarındaki elektrot cevabı.

Hg²⁺ iyonu için 20 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında farklı ön deriştirme sürelerine ait sonuçlar ve bunlara ait bazı analitik parametreler bölüm 6.2.1 de daha detaylı olarak verilecektir.

6.1.5 İndirgenme Potansiyeli ve Süresinin Etkisi

Ön deriştirme işlemi ile elektrot üzerinde biriktirilen metal iyonları metalik hale indirgenmesi için değişik potansiyel değerleri ve süreleri uygulandı. İncelenen metal iyonları için -1000 mV'luk bir potansiyelin uygun olduğu görüldü. Cd²⁺ ve Zn²⁺ gibi iyonların optimum şekilde indirgenmesi için daha negatif bir potansiyelin uygulanması gerekebileceği düşünülse de çalışılan metal iyonları ile girişim yapmasının önlenmesi açısından -1000 mV'luk bir potansiyelin uygun olacağı anlaşılabilir. Bunun yanında bu tip elektrotlarda daha negatif potansiyellerde hidrojen gazı çıkışı nedeniyle elektrot yüzeyinde bozulma ve tekrarlanabilirlikte azalma görülmektedir. Bu nedenle özellikle Pb²⁺ iyonu varlığında -1000 mV'luk indirgenme potansiyelinin uygun olduğu görülmüştür. Elektrot yüzeyinde belirgin bir gaz çıkışı gözlenmemiş, tekrarlanabilir sonuçlar elde edilmiştir.

Bazı çalışmalarda özellikle elektrot üzerinde biriktirilen Pb^{2+} iyonunun indirgenmeden çözeltiliye geçmesini sağlamak ve Cu^{2+} ve Hg^{2+} iyonları ile girişimini önlemek için daha pozitif indirgenme potansiyelleri de denenmiş ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Bununla ilgili daha detaylı sonuçlar bölüm 6.3.2’de verilmektedir.

İndirgenme süresi de elektrot cevabı üzerinde etkilidir. Elektrot üzerinde biriktirilen metal iyonlarının tamamen indirgenmesini sağlayacak ancak, elektrot yüzeyinde bozulmaya neden olmayacak bir sürenin belirlenmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmalarda 30 saniyelik bir indirgenme süresinin uygun olduğu, oldukça geniş bir metal iyonu konsantrasyonu aralığında konsantrasyon ile pik büyüklükleri arasında düzgün bir ilişki olduğu saptanmıştır. Bu nedenle 30 saniyelik indirgenme süresinin uygun olduğu görülmüş ve daha başka bir sistematik çalışma yapılmamıştır.

6.1.6 Elektrot Cevabına Pasta Bileşiminin Etkisi

Elektrodun hazırlanmasında kullanılan grafit, fonksiyonel polimer ve parafin miktarları elektrodun fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Grafit miktarı arttırıldıkça elektrot elektriksel iletkenliği bakımından daha iyi olmaktadır. Buna karşın modifiye edici elemanın elektrot yüzeyindeki miktarı azalacağından metal iyonlarının birikmesi için yeterli aktif alan azalmaktadır. Bu nedenle grafit ve modifiye edici elemanın miktarlarının optimum cevaplar alacak şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Laboratuvarımızda aynı grafit ile daha önce yapılan çalışmalarda kütlece % 50-60 grafit ve % 20-30 parafin yağı içeren pastaların uygun olduğu saptanmıştır (Canpolat vd., 2007).

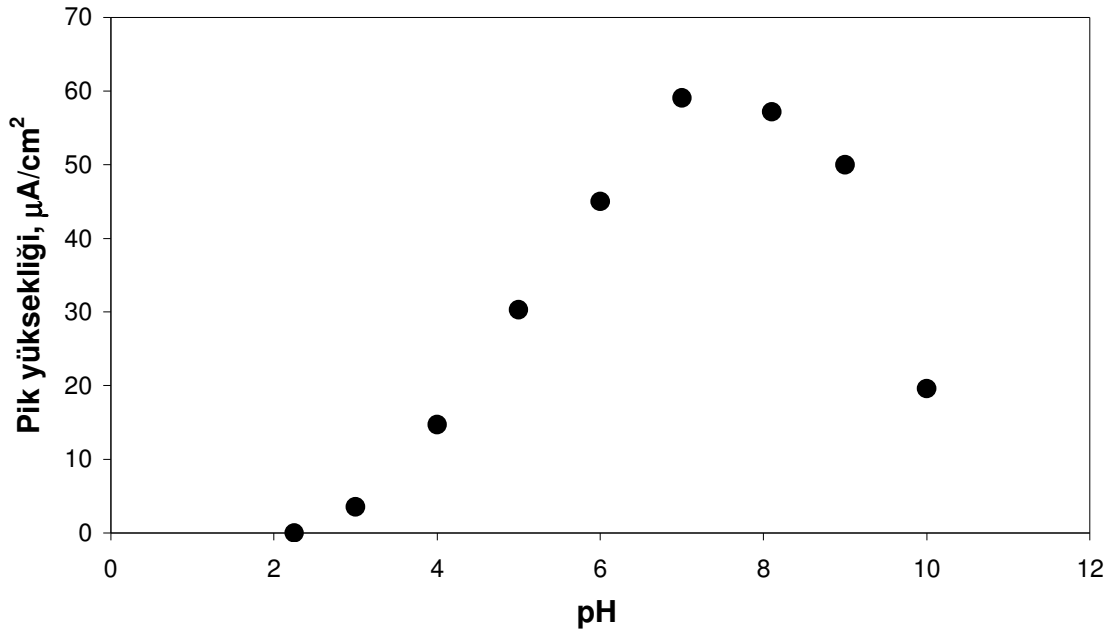
Bu çalışmada % 20 ve 30 fonksiyonel polimer ve % 20 parafin yağı içeren karbon pasta elektrotlarla çalışmalar yapılmıştır. % 20 fonksiyonel polimer içeren pasta 8 mgL^{-1} gibi yüksek konsantrasyonda Hg^{2+} iyonu içeren çözeltilerde dahi ön deriştirme için yeterli olduğundan çalışmaların büyük bir bölümü bu elektrotla gerçekleştirilmiştir. Sertifikalı atık su standardı ile çalışılırken yüksek iyon konsantrasyonu nedeniyle % 30 fonksiyonel polimer içeren elektrot kullanılmıştır. İki elektrot da düşük ve benzer bir zemin akımına sahip olup iyi bir elektriksel iletkenliğe sahiptirler.

6.1.7 Elektrot Cevabına pH’ın Etkisi

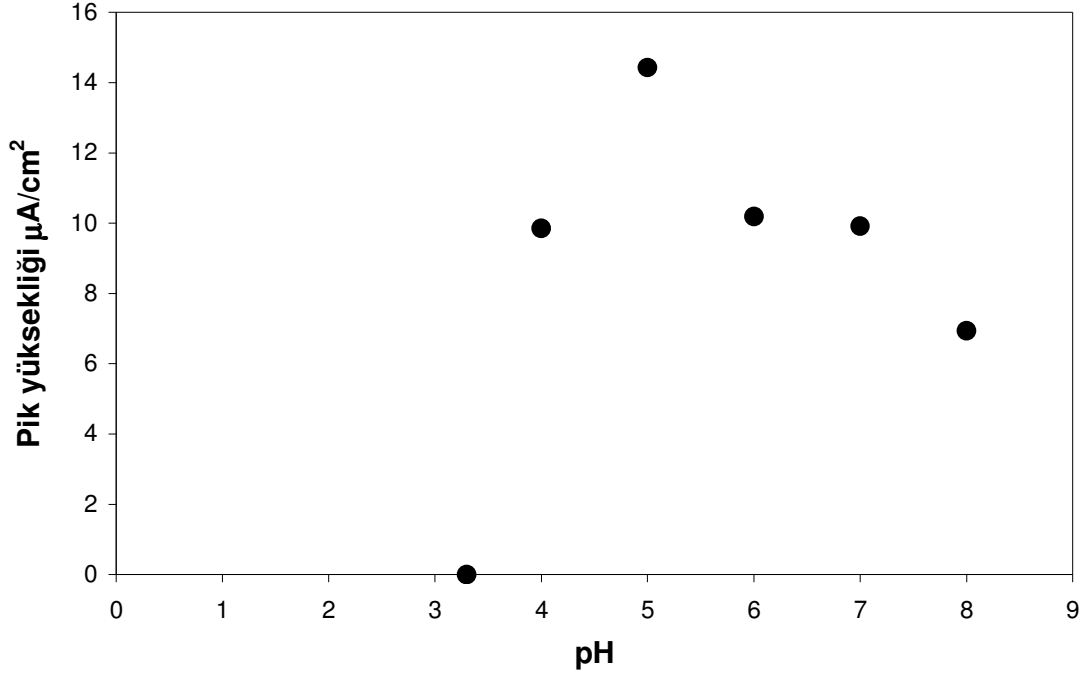
Ön deriştirme aşamasında optimum pH değerlerinin belirlenmesi için çözeltilerin pH’sı seyreltik HCl veya NaOH çözeltileri ilavesi ile istenilen değere ayarlanmıştır.

Şekil 6.12, 6.13 ve 6.14 de Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için elektrot cevaplarının pH ile değişimi görülmektedir. Yapılan ölçümlerde $pH \leq 2-3$ olan asidik çözeltilerde Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için herhangi bir pik gözlenememiştir. Bu iyonlar için elde edilen maksimum pik şiddetleri pH 4-7 aralığında olduğu gözlenmiştir.

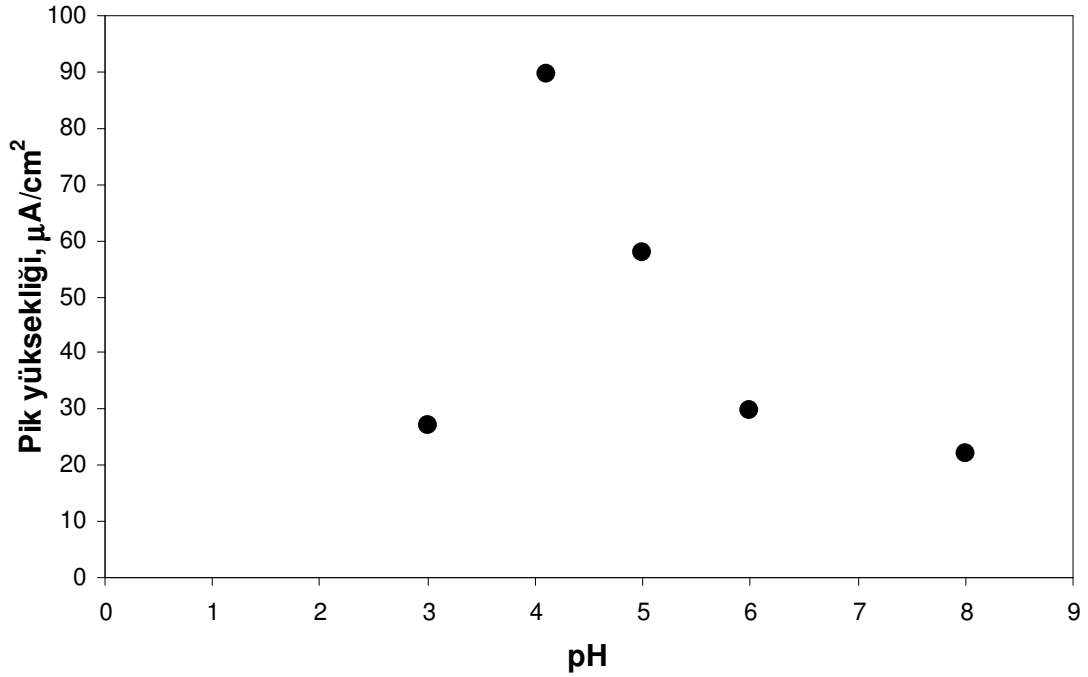
Elektrodun bu davranışı ligandın enol – imin tautomerik formuna bağlanabilir. Komşu hidroksil grubuna sahip olmayan bazı 2-aminotiyazol bileşiklerinde ağır metal iyonları ile kompleks oluşumu daha asidik pH değerlerinde olmaktadır. 2-aminotiyazol ile modifiye silikajel – karbon pasta elektrotta cıva için optimum pH değeri 3 iken kurşun ve bakır pH 5'in üzerinde tutulmaktadır (Dias Filho vd., 2006). Bu çalışmada cıva dışındaki iyonların tutulması bu iyonların hidrolizine bağlanmıştır. Bizim çalışmamızda ise komşu hidroksil grubu muhtemelen kompleks oluşumuna katılmakta ya da metal iyonlarının aminotiyazol grubuna koordinasyonu etkilemektedir. Daha bazik çözeltilerde pik şiddetlerinin azalması metal iyonlarının hidrolizlenmesine bağlanabilir. Ayrıca metal iyonu çözeltilerinin pH'ları ayarlanırken seyreltik HCl veya NaOH çözeltileri kullanıldığından her bir çözeltinin farklı iyonik şiddete sahip olabileceği ve iyonların birikmesini etkileyebileceği düşünülmüş, bu nedenle sentetik çözeltilerle yapılan çalışmalarda pH ayarlaması yapılmamıştır. Bu sentetik çözeltilerin pH değerleri optimum pH değerleri civarındadır.



Şekil 6.12 Hg^{2+} iyonu için pH'nın elektrot cevabına etkisi, Hg^{2+} (μgL^{-1}): 200,6; ön deriştirme süresi: 10 dk



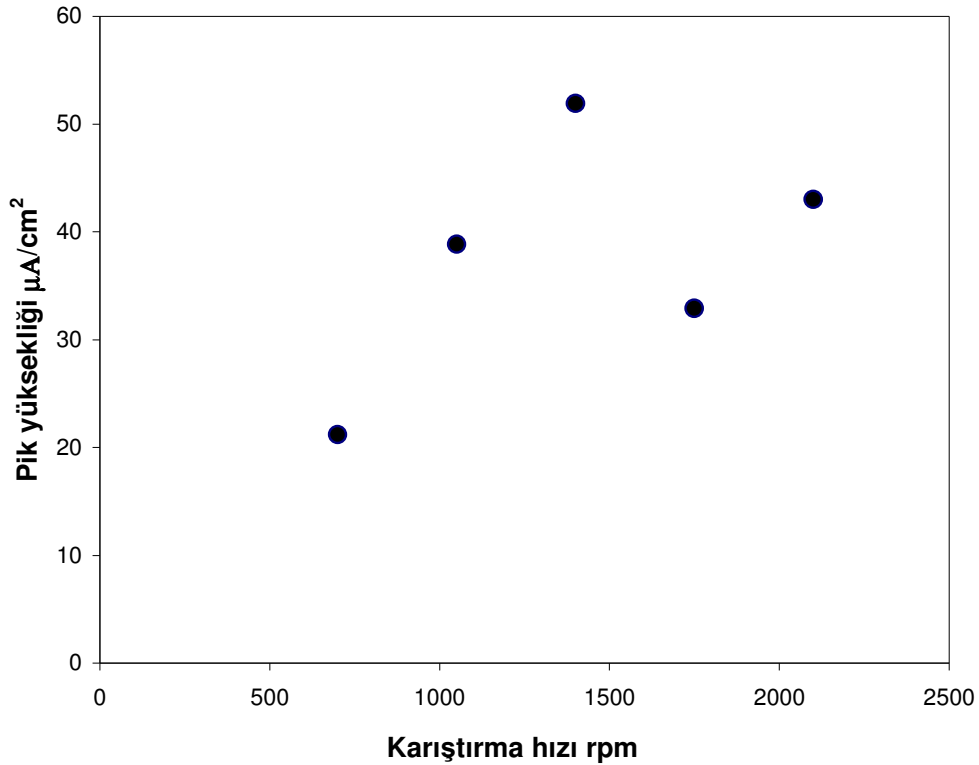
Şekil 6.13 Cu^{2+} iyonu için pH'nın elektrot cevabına etkisi, Cu^{2+} (μgL^{-1}): 127,1; ön deriştirme süresi: 5 dk



Şekil 6.14 Pb^{2+} iyonu için pH'nın elektrot cevabına etkisi, Pb^{2+} (μgL^{-1}): 207,2; ön deriştirme süresi: 5 dk

6.1.8 Elektrot Cevabına Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızı, önderiştirme işleminde metal iyonlarının elektrot yüzeyinde toplanması için önemli bir parametredir. Elektrottan maksimum cevap alabilmek için karıştırma hızının optimum değerinde olması önemlidir. Karıştırma hızı arttıkça elektrot yüzeyine taşınan metal iyonu miktarı ve buna bağlı olarak sıyırma piklerinin şiddeti artar. Bunun yanında çok yüksek karıştırma hızları, pastanın mekanik dayanıklılığını etkilemekte ve pik şiddetlerinin azalmasına neden olmaktadır. Karıştırma hızı için optimum koşulları belirlemek açısından, Hg^{2+} iyonu içeren çözeltide farklı karıştırma hızlarında bir seri deneme yapılmıştır. Şekil 6.15 de $200,6 \mu\text{gL}^{-1}$ Hg^{2+} iyonu içeren çözeltilerde farklı karıştırma hızlarına ait pik şiddetleri görülmektedir. Buna göre pik akımı 1400 devir/dakika karıştırma hızına doğru düzenli bir artış göstermekte, ancak daha yüksek karıştırma hızlarında tekrarlanabilir sonuçlar almak zorlaşmaktadır. Daha önce yaptığımız çalışmada da aynı koşullarda benzer sonuçlar elde edilmiştir (Canpolat vd., 2007). Bu nedenle, yüksek karıştırma hızlarında elektrot yüzeyinin bozunmasından kaynaklanan etkiyi azaltmak için karıştırma hızı yaklaşık 1400 devir/dakika olarak seçilmiş ve çalışmalara bu karıştırma hızında devam edilmiştir.



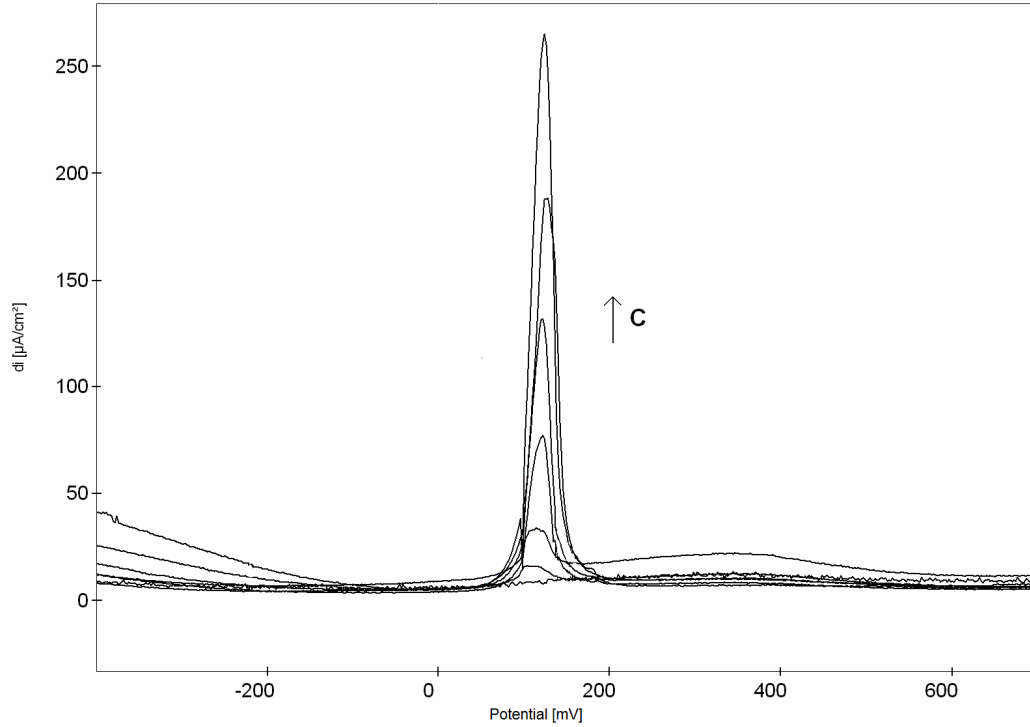
Şekil 6.15 Hg^{2+} iyonu için karıştırma hızının elektrot cevabına etkisi Hg^{2+} (μgL^{-1}): 200,6; önderiştirme süresi: 10 dk

6.2 Sentetik Çözeltilerle Yapılan Analizler

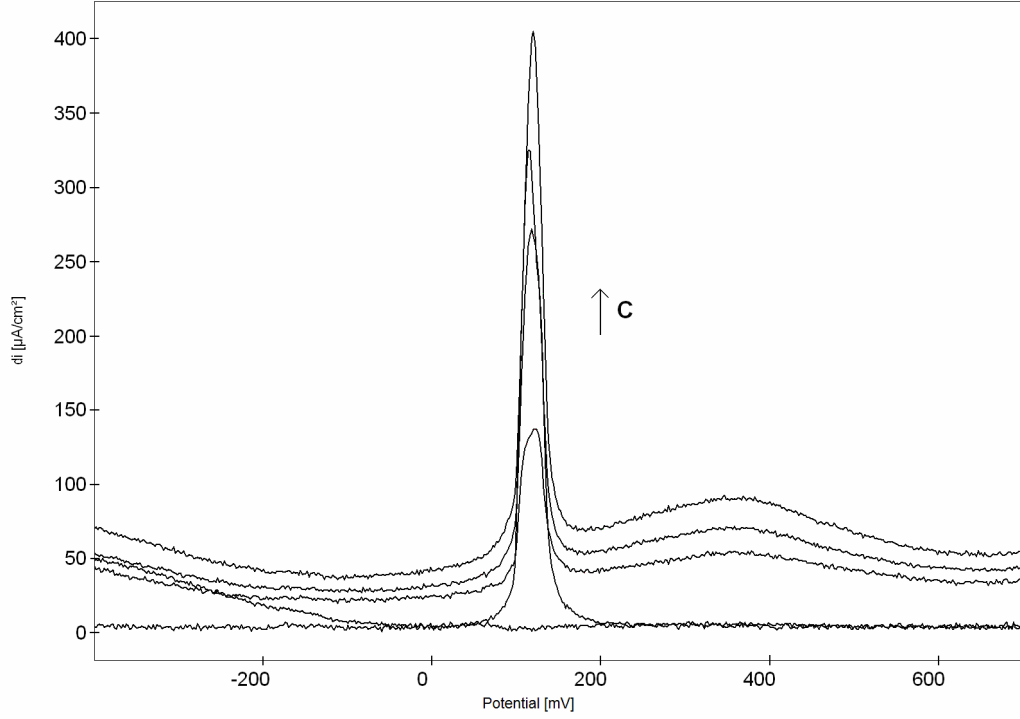
Bölüm 5.3.3 de belirtilen şekilde saf suda hazırlanan standart çözeltilerle her bir iyonun tekli çözeltilerinde ölçümler yapılmıştır. Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının yan yana tayinlerini incelemek amacıyla bazı ikili ve üçlü karışımlarda da denemeler yapılmıştır. Aşağıda bu çalışmalarla ilgili sonuçlar verilecektir.

6.2.1 Sentetik Çözeltilerde Hg^{2+} İyonu Tayini

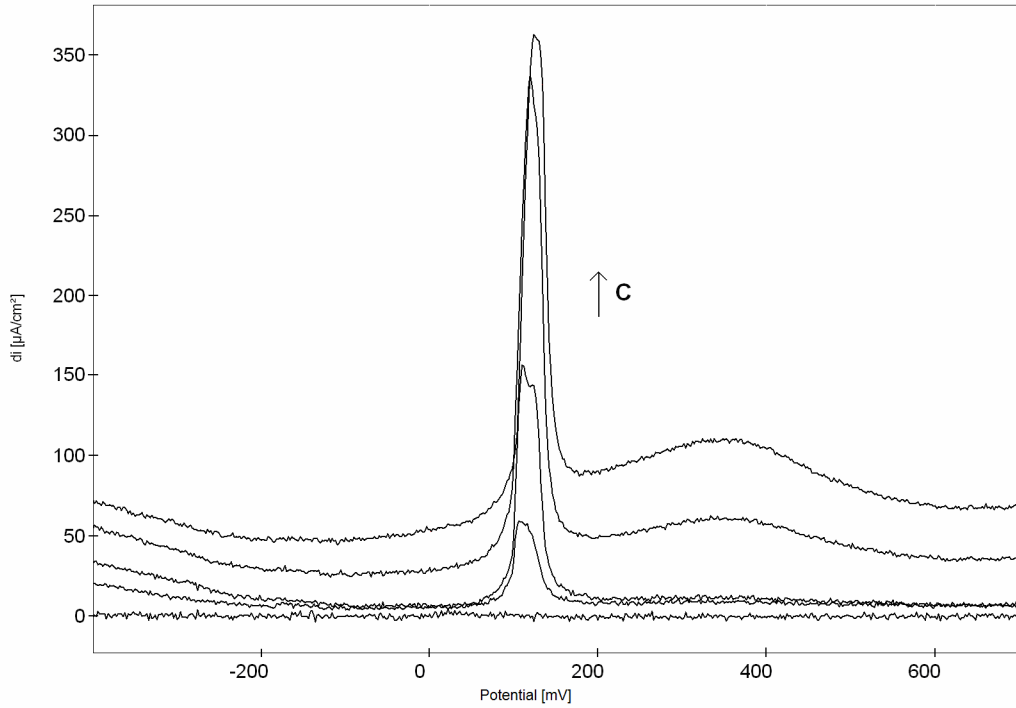
Hg^{2+} iyonu ile ilgili bazı sonuçlar tarama hızları ile ilgili bölümde (Bölüm 6.1.4) görülmektedir. Şekil 6.16, 6.17 ve 6.18 de 20 mV/s tarama hızında 5, 10 ve 20 dakika ön deriştirme süresi, şekil 6.19, 6.20 ve 6.21 de ise 100 mV/s tarama hızında 5, 10 ve 15 dakika ön deriştirme süresi için elde edilen SWAS voltamogramları görülmektedir.



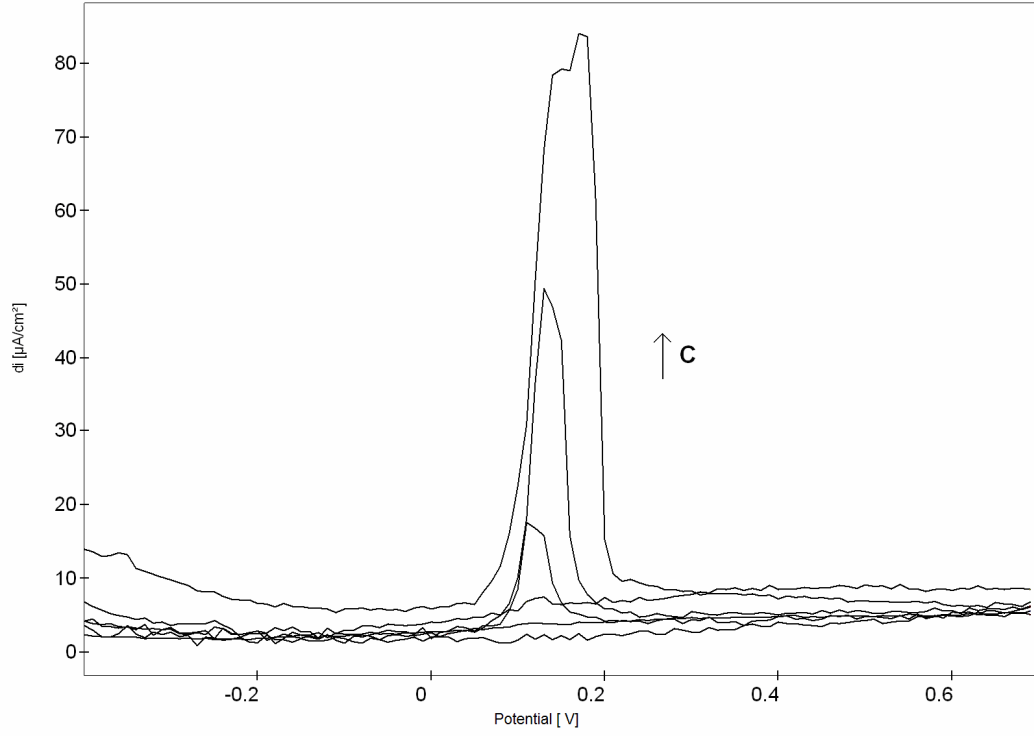
Şekil 6.16 Hg^{2+} iyonu için 20 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg^{2+} ($\mu\text{g}/\text{L}^{-1}$): 40,12; 401,2; 802,4; 4011,8; 6017,7; 12035,4; 24070,8



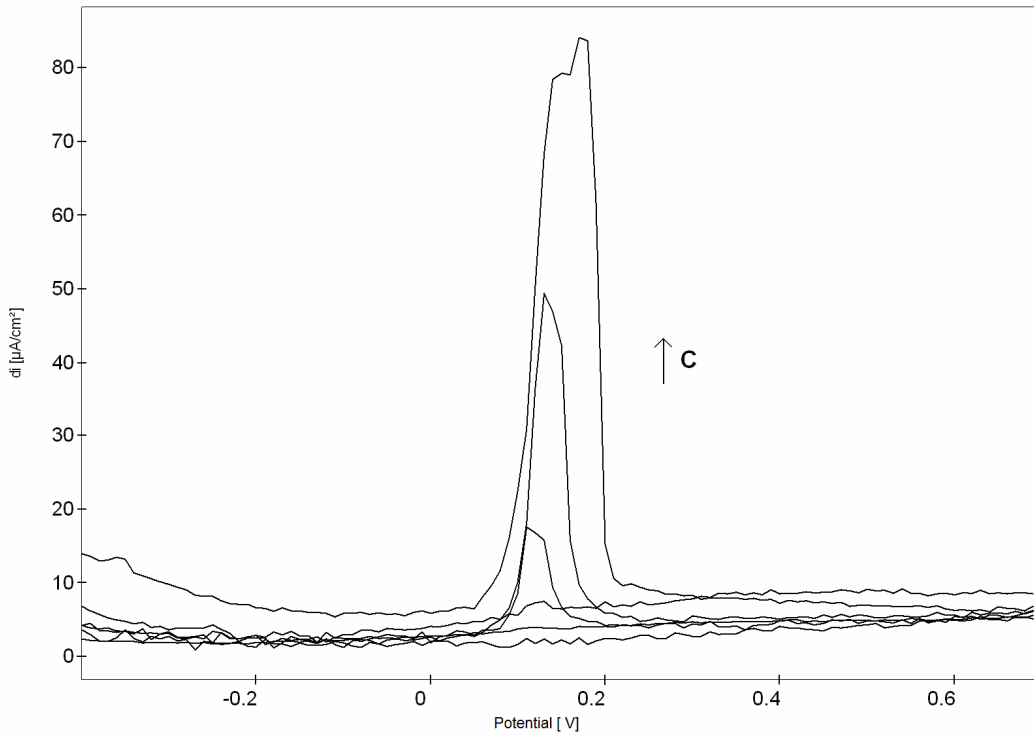
Şekil 6.17 Hg^{2+} iyonu için 20 mV/s tarama hızında 10 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg^{2+} (μgL^{-1}): 40,12; 2005,9; 4011,8; 8023,6; 16047,2



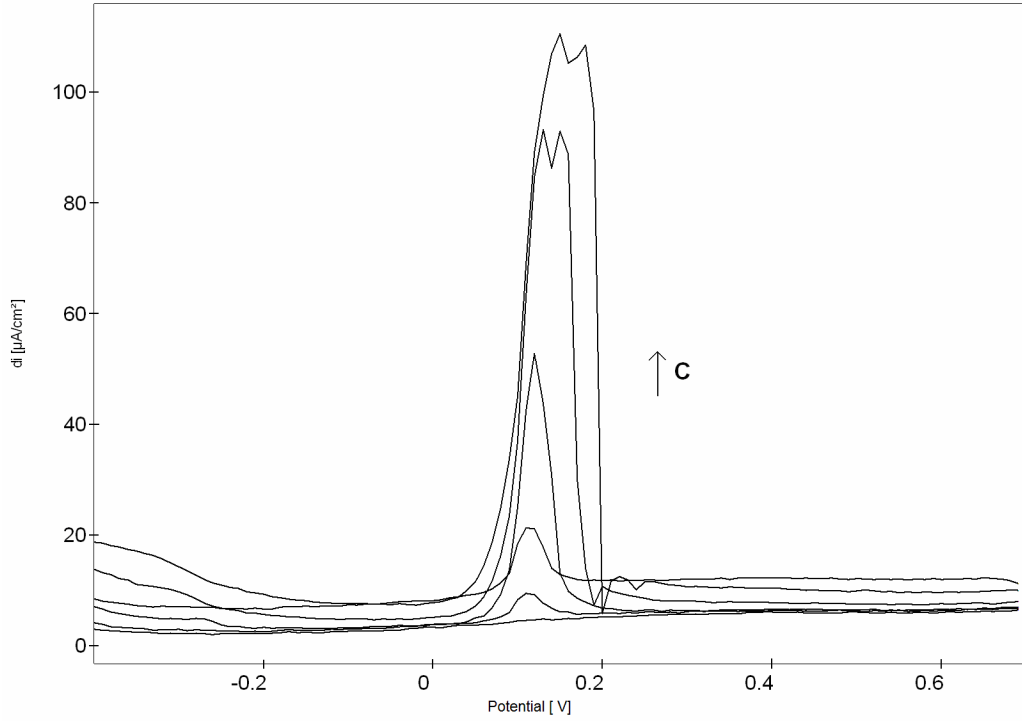
Şekil 6.18 Hg^{2+} iyonu için 20 mV/s tarama hızında 20 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg^{2+} (μgL^{-1}): 40,12; 401,2; 802,4; 3209,6; 4011,8



Şekil 6.19 Hg^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg^{2+} (μgL^{-1}): 10,03; 20,06; 40,12; 100,3; 401,2; 2005,9

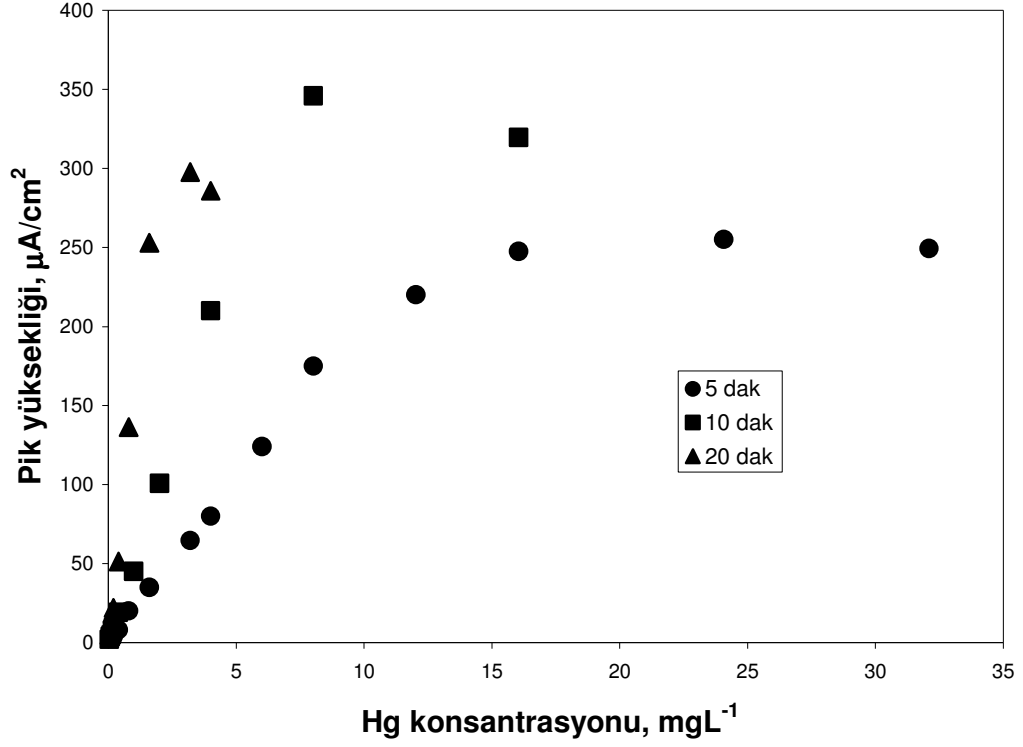


Şekil 6.20 Hg^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 10 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg^{2+} (μgL^{-1}): 10,03; 40,12; 100,3; 200,6; 401,2; 1203,5

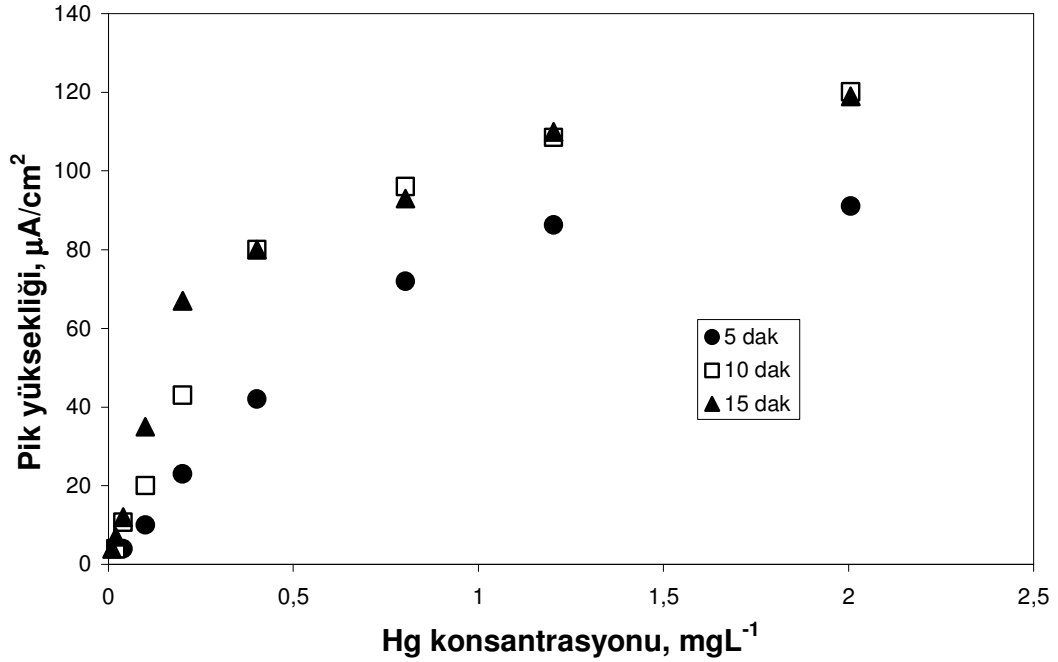


Şekil 6.21 Hg^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 15 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Hg^{2+} (μgL^{-1}): 10,03; 20,06; 40,12; 100,3; 802,4; 1203,5

20 mV/s hızda 5, 10 ve 20 dakika ve 100 mV/s hızda 5, 10 ve 15 dakika önderiştirme süresi için Hg^{2+} iyonuna ait pik şiddeti - konsantrasyon ilişkisini gösteren grafikler Şekil 6.22 ve 6.23 de görülmektedir. Buna göre; tarama hızının daha yavaş olarak seçilmesi (Şekil 6.22) daha geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal bir kalibrasyon eğrisinin elde edilmesini sağlarken hızlı tarama daha düşük Hg^{2+} konsantrasyonlarında daha büyük sinyaller oluşturmaktadır (Şekil 6.23).



Şekil 6.22 Hg²⁺ iyonu için 20 mV/s tarama hızında farklı ön deriştirme süreleri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi



Şekil 6.23 Hg²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı ön deriştirme süreleri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi

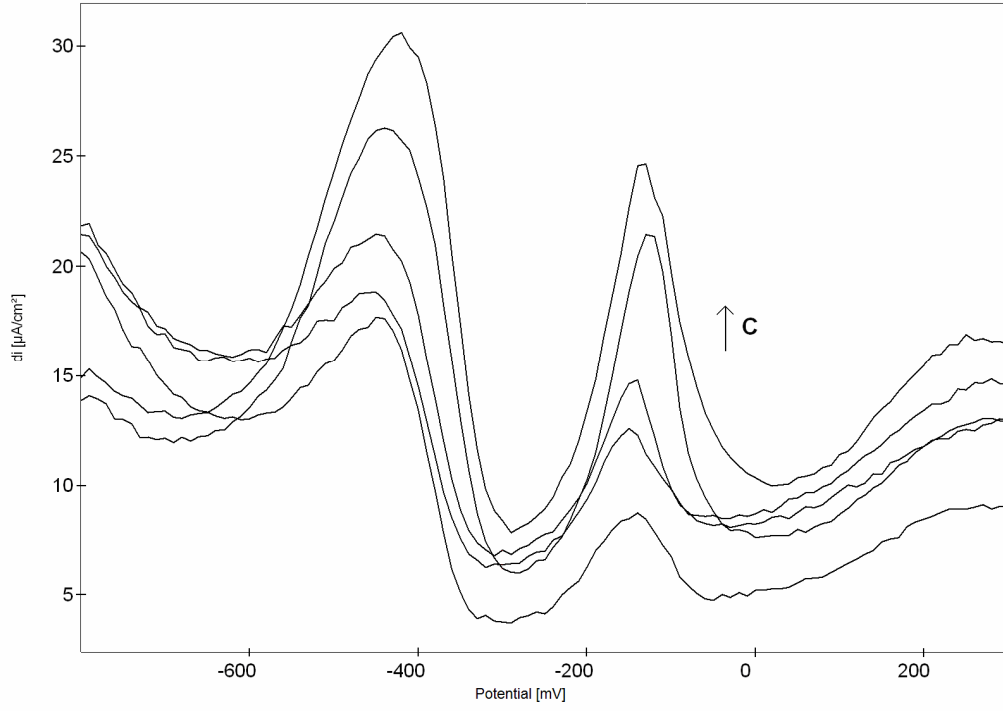
Çizelge 6.2 de iki farklı tarama hızı ve değişik önderiştirme sürelerinde pik şiddetinin konsantrasyon ile doğrusal olarak değiştiği aralık için elde edilen kalibrasyon denklemleri verilmektedir. Çizelgede verilen belirtme sınırları (limit of detection, LOD) doğrusal kalibrasyon denkleminde ($y = mx + b$) blank değerinin standart sapmasının 3 katı alınarak ($3S_b$) hesaplanmıştır (Chen vd., 1999).

Çizelge 6.2 Hg²⁺ iyonu için farklı tarama hızlarında elde edilen sonuçlar

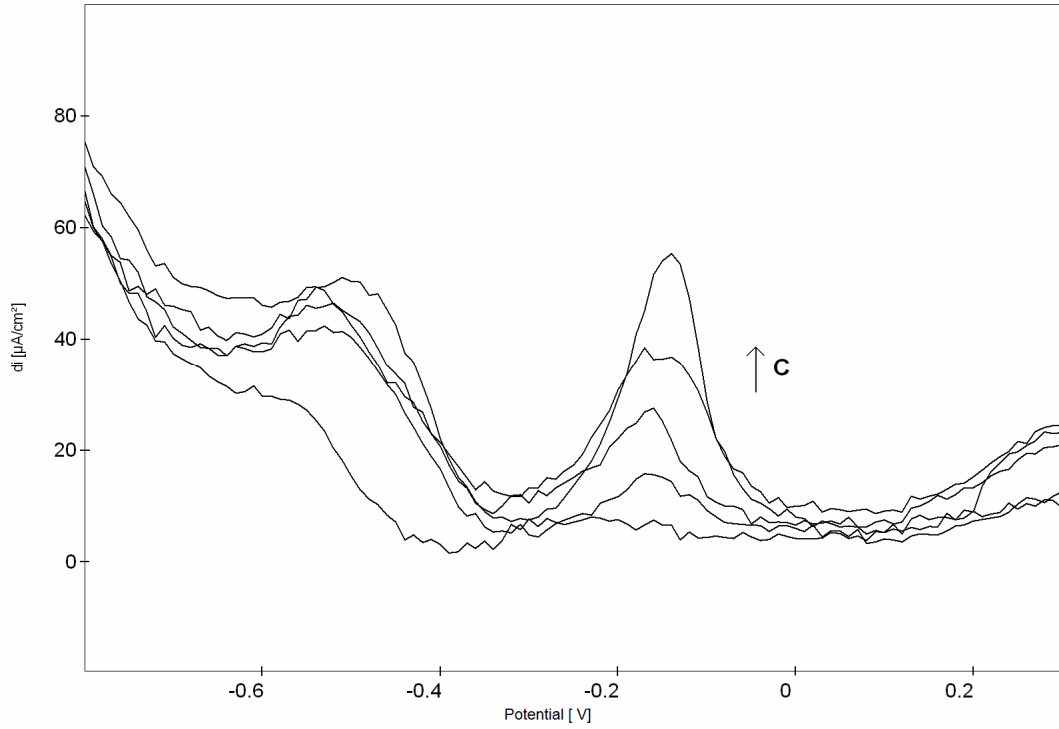
Tarama Hızı (mV/s)	Ön Deriştirme Süresi (dakika)	Doğrusal Konsantrasyon Aralığının Üst Sınırı, µgL ⁻¹	Belirtme Sınırı, µgL ⁻¹	Kalibrasyon Denklemi	Korelasyon Katsayısı, R ²
20	5	6000	118	$y = 0,0202x + 1,1169$	0,9981
20	10	1000	17,3	$y = 0,0448x + 0,4061$	0,9987
20	20	200	6,4	$y = 0,1107x + 0,0824$	0,9954
100	5	400	20	$y = 0,1060x + 0,0736$	0,9956
100	10	400	12,3	$y = 0,1978x + 1,385$	0,9975
100	15	200	4,9	$y = 0,335x + 0,1238$	0,9984

6.2.2 Sentetik Çözeltilerde Cu²⁺ İyonu Tayini

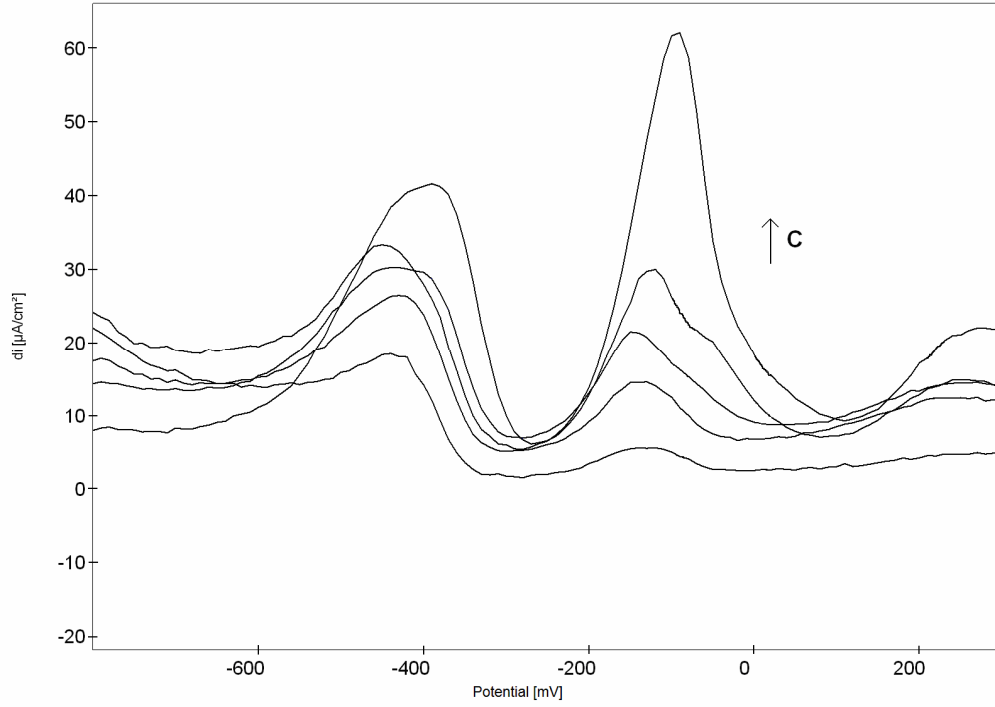
Cu²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5, 10 ve 15 dakika ön deriştirme sürelerinde elde edilen SWAS voltamogramları şekil 6.24, 6.25 ve 6.26 de görülmektedir.



Şekil 6.24 Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Cu^{2+} (μgL^{-1}): 6,35; 12,71; 31,77; 127,1; 254,2

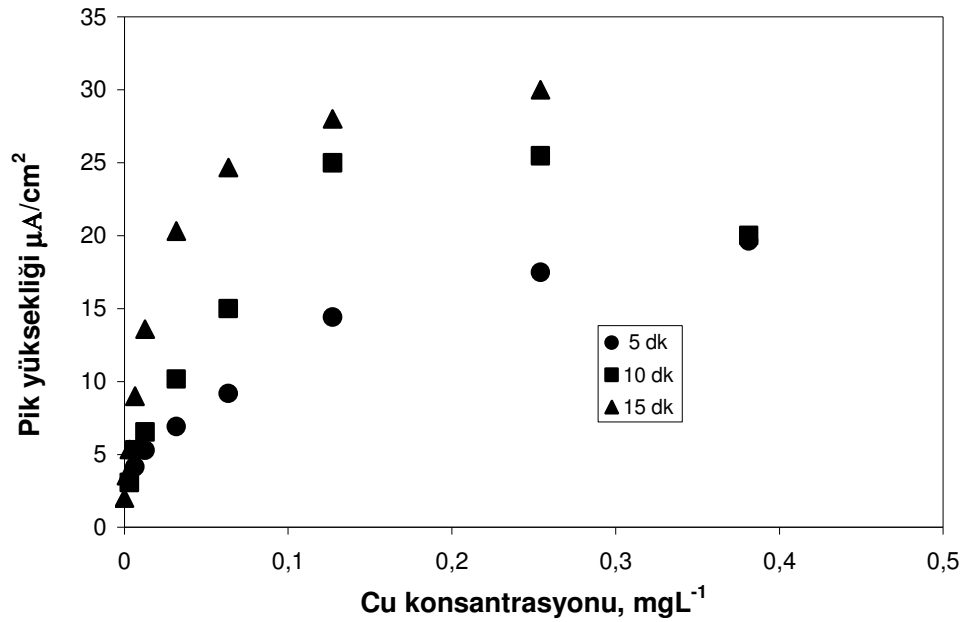


Şekil 6.25 Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 10 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Cu^{2+} (μgL^{-1}): 3,18; 31,77; 63,55; 127,1; 254,2



Şekil 6.26 Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 15 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Cu^{2+} (μgL^{-1}): 1,27; 3,18; 12,71; 127,1; 381,3

Cu^{2+} iyonuna ait 100 mV/s tarama hızında 5,10 ve 15 dakika ön deriştirme süreleri için pik şiddeti - konsantrasyon ilişkisini gösteren grafikler de şekil 6.27 de verilmektedir.



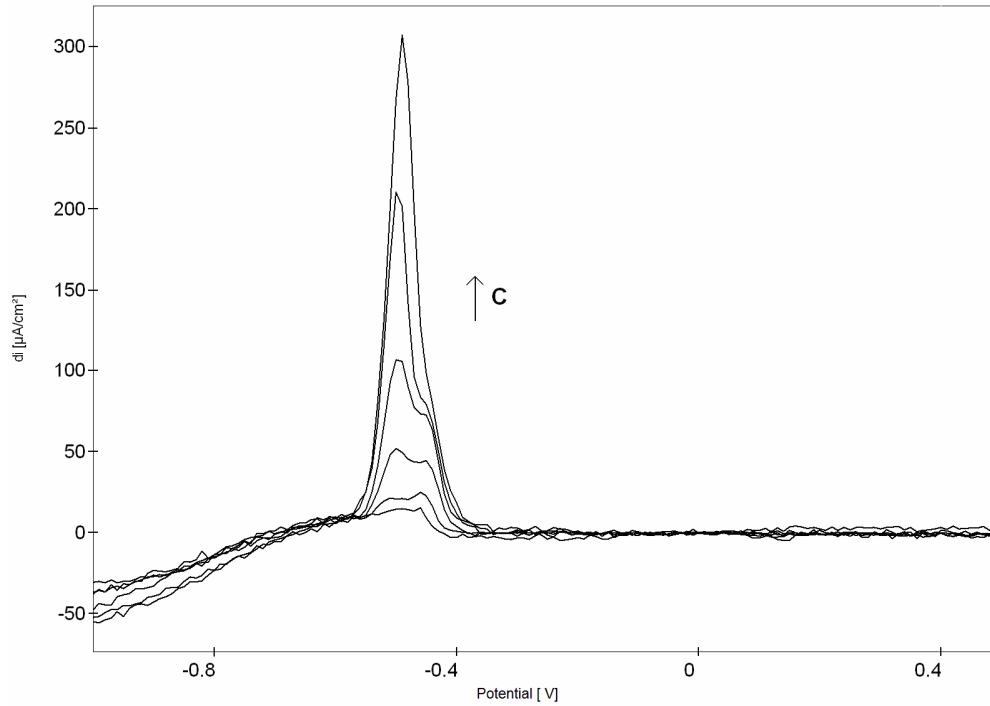
Şekil 6.27 Cu^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı ön deriştirme süreleri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi

Çizelge 6.3 Cu²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama için elde edilen sonuçlar

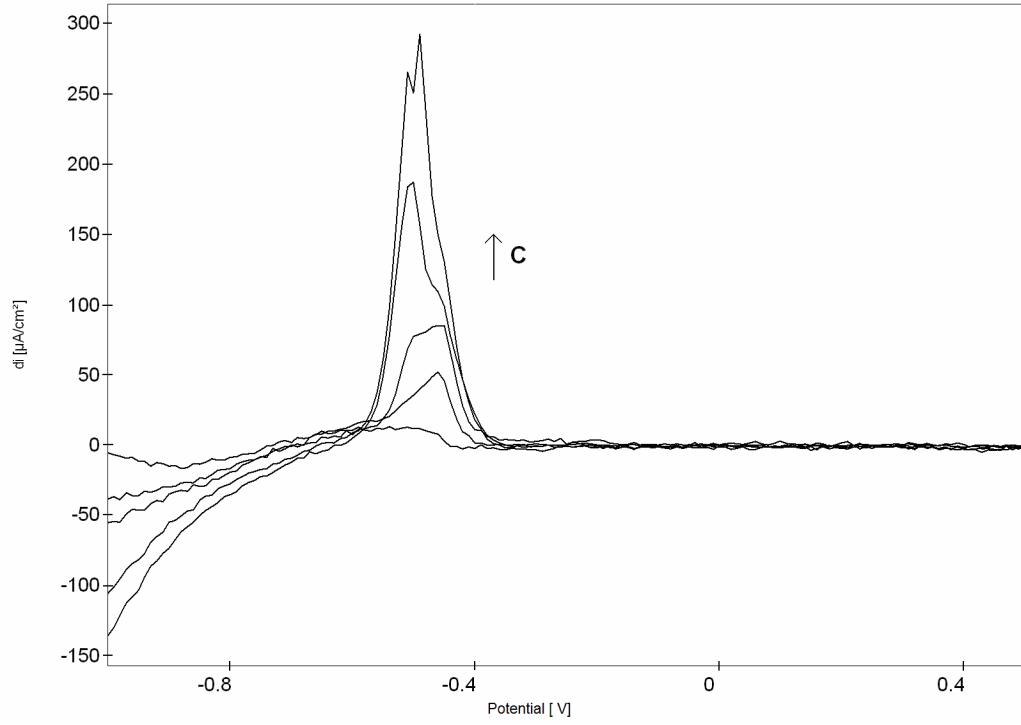
Önderiştirme Süresi (dakika)	Doğrusal Konsantrasyon Aralığının Üst Sınırı, µgL ⁻¹	Belirtme Sınırı, µgL ⁻¹	Kalibrasyon Denklemi	Korelasyon Katsayısı, R ²
5	127	5,2	y = 0,0823x + 4,0128	0,9957
10	127	2,8	y = 0,1618x + 4,5958	0,9987
15	12,7	1,0	y = 0,8807x + 2,6954	0,9885

6.2.3 Sentetik Çözeltilerde Pb²⁺ İyonu Tayini

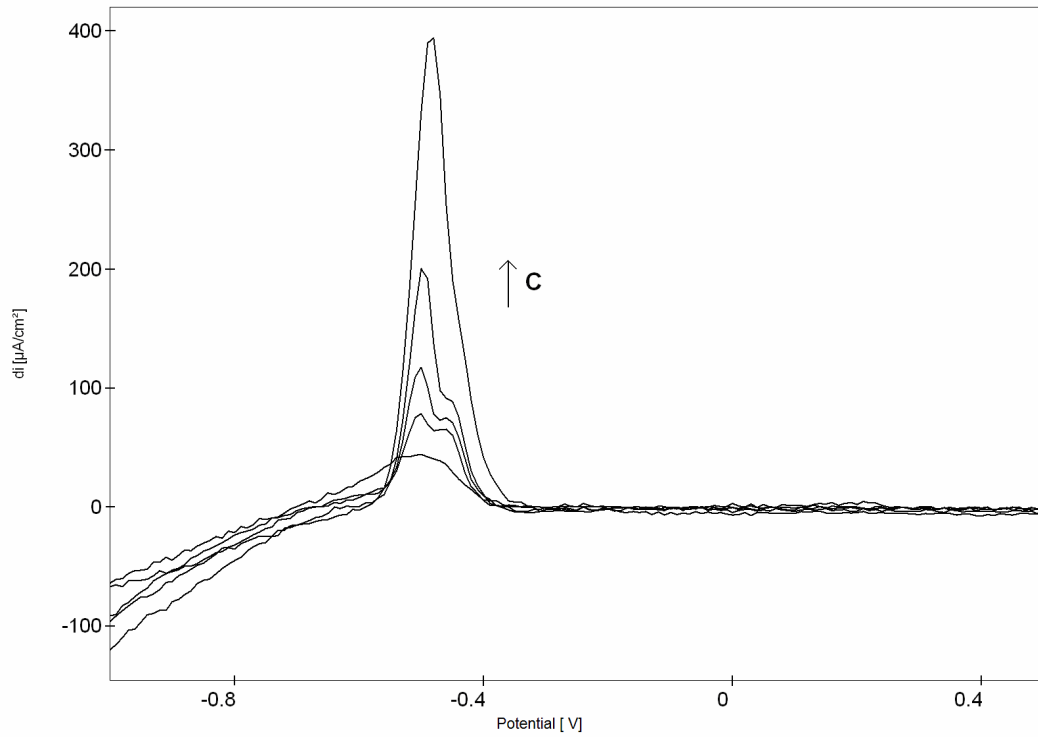
Pb²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3, 5 ve 10 dakika ön deriştirme sürelerinde elde edilen SWAS voltamogramları şekil 6.28, 6.29 ve 6.30 de görülmektedir. Şekillerden anlaşılacağı gibi Pb²⁺ iyonu konsantrasyonu arttıkça pik şiddetleri de büyümektedir.



Şekil 6.28 Pb²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 3 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Pb²⁺ (µgL⁻¹): 10,36; 41,44; 103,6; 207,2; 414,4; 828,8

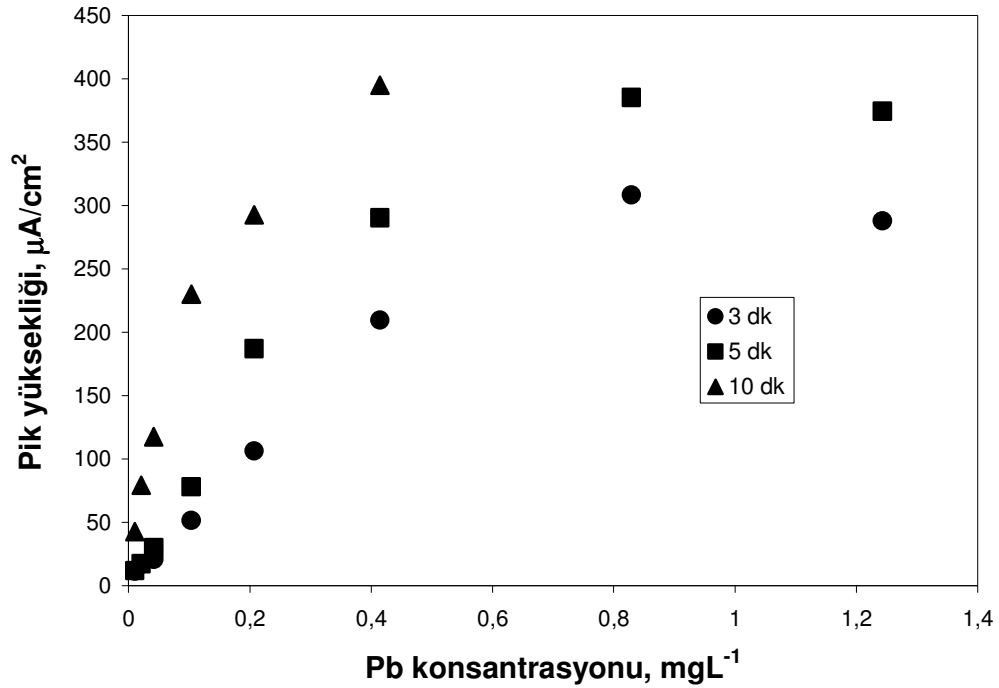


Şekil 6.29 Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Pb^{2+} (μgL^{-1}): 10,36; 41,44, 103,6; 207,2; 414,4



Şekil 6.30 Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 10 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları. Pb^{2+} (μgL^{-1}): 10,36; 20,72; 41,44; 103,6; 414,4

Pb^{2+} iyonuna ait 100 mV/s tarama hızında 3, 5 ve 10 dakika ön deriştirme süreleri için pik şiddeti - konsantrasyon ilişkisini gösteren grafikler ise şekil 6.31 de verilmektedir. Buna göre 3 ve 5 dakika ön deriştirme sürelerinde Pb^{2+} iyonu için geniş bir doğrusal aralık elde edilirken, 10 dakika ön deriştirme süresinde maksimum pik şiddetlerine daha çabuk ulaşıldığından daha dar bir doğrusal aralık elde edilmiştir. Bölüm 6.1.3 de de belirtildiği gibi, pik şiddetlerinin konsantrasyon ile orantılı olarak değişme özelliği belirli tarama hızları için yüzey konsantrasyonu belli bir değere ulaştıktan sonra kaybolmaktadır. Kalibrasyon denklemlerinin eğimi ön deriştirme süresinin artması ile birlikte artmaktadır. Buna rağmen ön deriştirme süresinin artışı ile belirtme sınırlarında bir azalma elde edilememiştir. Bunun nedenlerinden biri yüksek ön deriştirme sürelerinde kalibrasyon eğrisi ve kör çözeltisi sinyali için nispeten büyük standart sapma değerlerinin elde edilmesidir.



Şekil 6.31 Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında farklı ön deriştirme süreleri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi

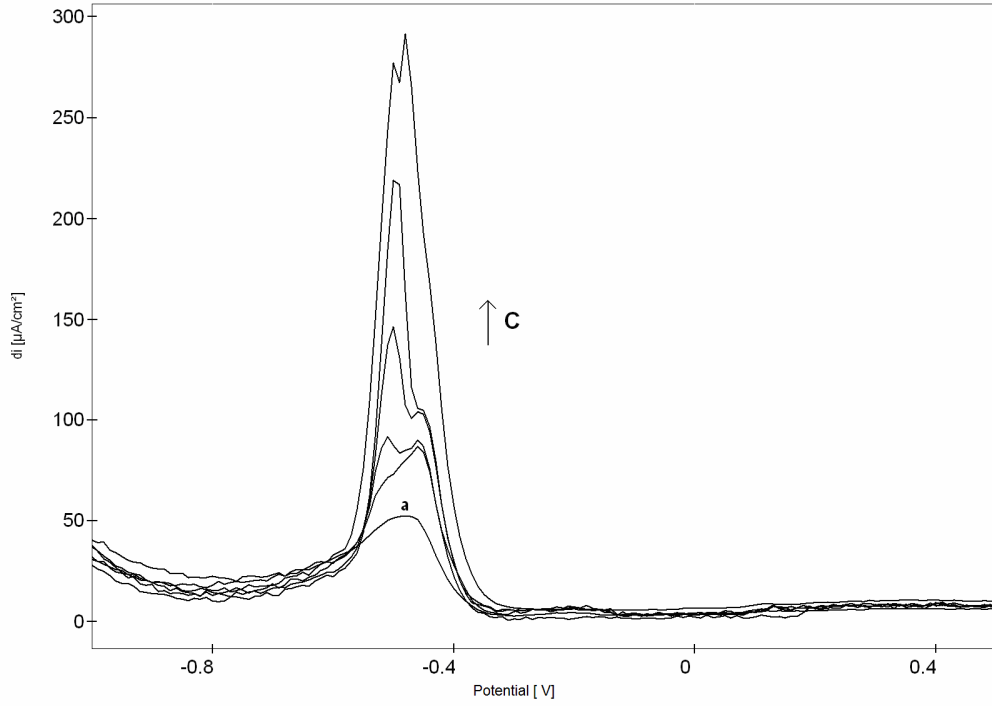
Çizelge 6.4 Pb²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama için elde edilen sonuçlar

Önderiştirme Süresi (dakika)	Doğrusal Konsantrasyon Aralığının Üst Sınırı, µgL ⁻¹	Belirtme Sınırı, µgL ⁻¹	Kalibrasyon Denklemi	Korelasyon Katsayısı, R ²
3	415	8	y = 0,4949x + 3,6284	0,9987
5	104	4,5	y = 0,7211x + 2,5755	0,9963
10	104	4,3	y = 0,7268x + 10,849	0,9963

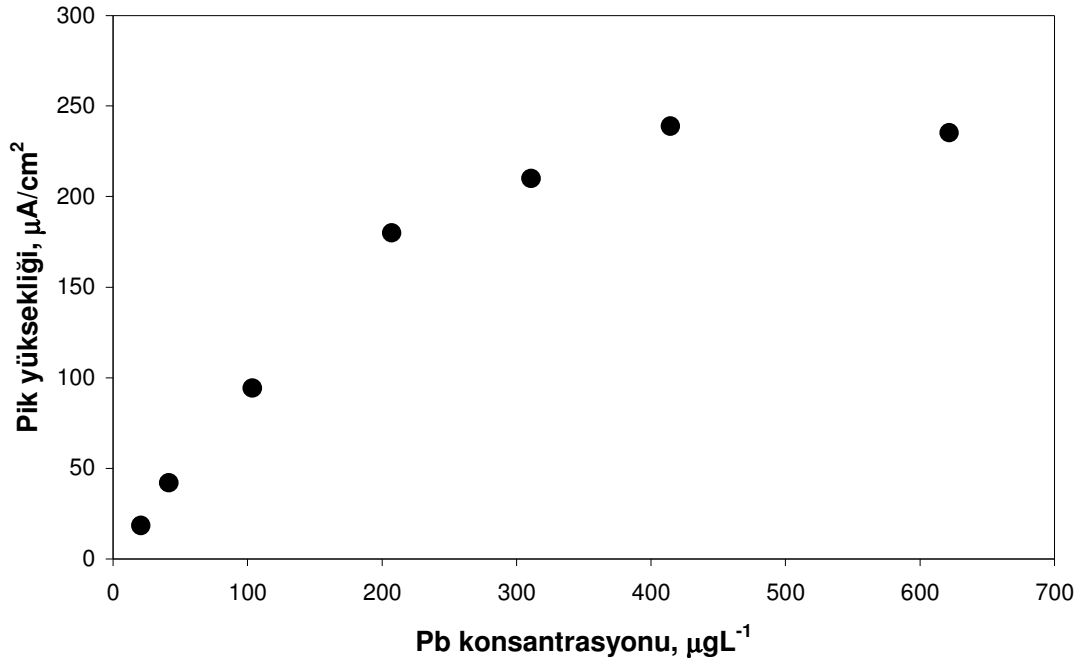
6.3 Sentetik Çözeltilerle Yan Yana Yapılan Analizler

6.3.1 Cu²⁺- Pb²⁺ İkili Karışımları ile Yapılan Çalışmalar

Gerçek örnekler için bir model oluşturması açısından bahsedilen iyonların ikili ve üçlü karışımlarında yan yana tayinleri ile ilgili bazı denemeler yapılmıştır. Özellikle Cu²⁺ iyonu için -450 mV civarında ortaya çıkan pikin Pb²⁺ tayinine etkisi olacağı düşünüülerek Cu²⁺- Pb²⁺ ikili karışımlarında tayinler yapılmıştır. Bunun için Cu²⁺ iyonu konsantrasyonu sabit tutulup (6,35 µgL⁻¹) Pb²⁺ miktarı artırılarak ölçümler yapılmıştır. Şekil 6.32’de bu ikili karışımlara ait voltamogramlar görülmektedir. Şekilde “a” ile gösterilen voltamogram Pb²⁺ içermeyen Cu²⁺ çözeltisine aittir. Bu nedenle Pb²⁺ iyonu konsantrasyonuna göre çizilen kalibrasyon eğrisi büyük bir kör sinyali vermektedir. İkili karışımlarında elde edilen pik yüksekliklerinden Cu²⁺ iyonuna ait bu sinyal çıkarıldığında 20,72 – 207,2 µgL⁻¹ aralığında kurşun için orjine daha yakın geçen bir kalibrasyon eğrisi (y = 0,8547x + 3,9863; R² = 0,9986) elde edilmektedir (Şekil 6.33). Gerçek örneklerde bakırın kurşun üzerine etkisinin belirlenmesi zor olacağından Cu²⁺- Pb²⁺ ikili karışımlarında Pb²⁺ tayini için daha fazla bir çalışma yapılmamıştır. Sentetik çözeltilerde Pb²⁺ iyonu varlığında Cu²⁺ iyonu tayini için de daha detaylı bir çalışma yapılmamıştır. Ancak, -120- (-140) mV civarında ortaya çıkan bakır piki kurşun pikinden kolaylıkla ayırt edilebildiğinden, elektrodun aktif yüzeyinin ön deriştirme sırasında doygunluğa ulaşmasına neden olmayacak Pb²⁺ iyonu konsantrasyonlarında Cu²⁺ iyonu tayininin yapılabileceği görülmektedir. Ayrıca Pb²⁺ iyonunun belirtme sınırlarının altında olduğu musluk suyu ve atık su örneklerinde elektrodun Cu²⁺ iyonu tayininde kullanılabileceği görülmüştür (Bkz. Bölüm 6.4.1 ve 6.4.2).



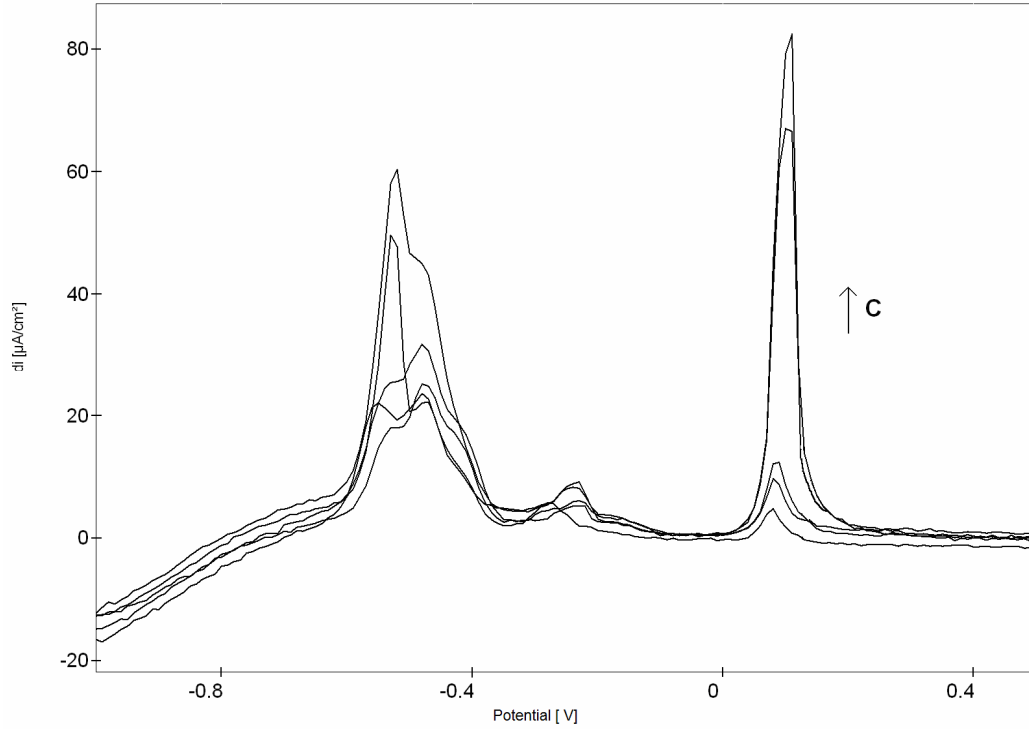
Şekil 6.32 $6,35 \mu\text{gL}^{-1}$ Cu^{2+} iyonu varlığında Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları Pb^{2+} (μgL^{-1}): 20,72; 41,44; 103,6; 207,2; 621,6. “a” Pb^{2+} içermeyen $6,35 \mu\text{gL}^{-1}$ Cu^{2+} iyonu içeren çözelti için elde edilen voltamogramı göstermektedir.



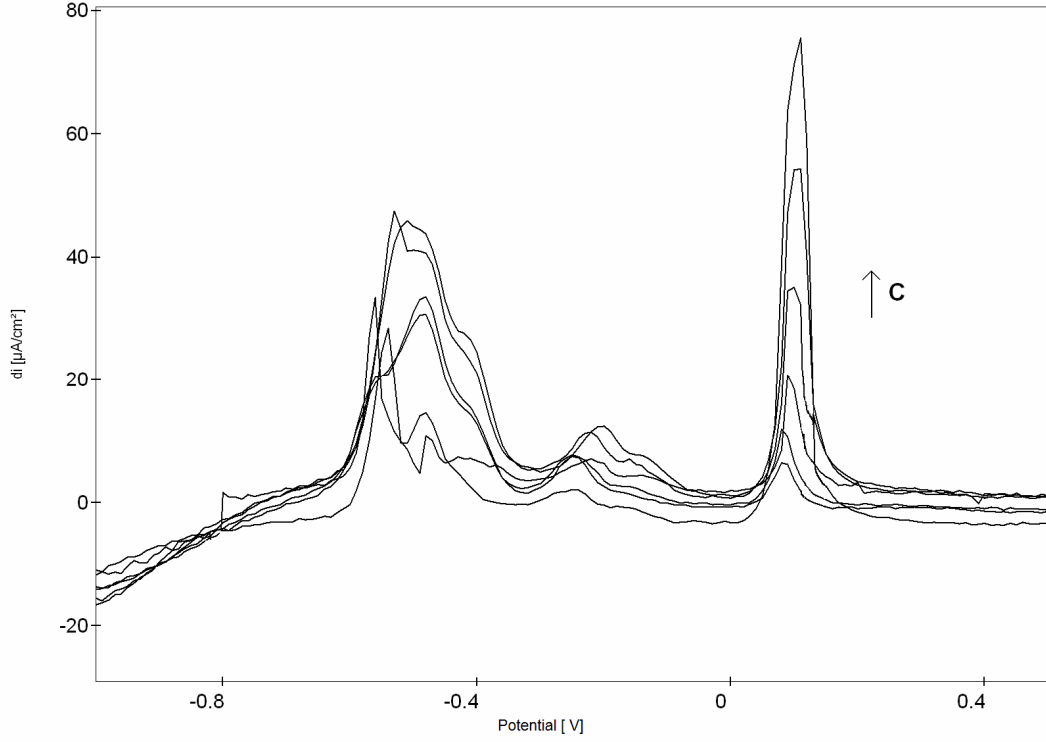
Şekil 6.33 $6,35 \mu\text{gL}^{-1}$ Cu^{2+} iyonu varlığında Pb^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi

6.3.2 Cu^{2+} - Pb^{2+} - Hg^{2+} Üçlü Karışımları ile İlgili Yapılan Çalışmalar

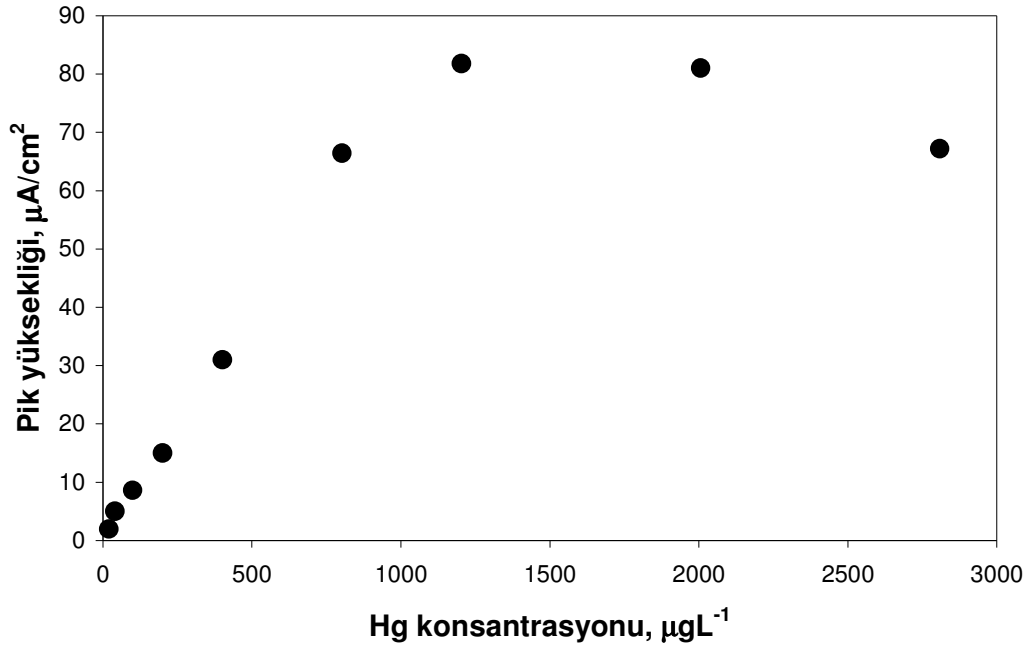
Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının indirgenmesine yetmeyecek ya da azaltacak ve bu şekilde çözeltiye geçmesini sağlayacak uygun bir indirgenme potansiyeli uygulanması yardımıyla özellikle Hg^{2+} tayinine yönelinmesi düşünüldüğünden üçlü karışımlarda Hg^{2+} tayini ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Aşağıda sabit konsantrasyonlarda Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarını içeren iki farklı çözeltide artan Hg^{2+} iyonu konsantrasyonuna karşı elde edilen voltamogramlar (Şekil 6.34, 6.35) ve şekil 6.36, 6.37'de de pik şiddetinin cıva konsantrasyonuna bağlılığını gösteren grafikler verilmektedir. Şekil 6.34'de bazı karışımların voltamogramları gösterilmemiş, ancak kalibrasyon grafiklerinde bunlara ait sonuçlar verilmiştir.



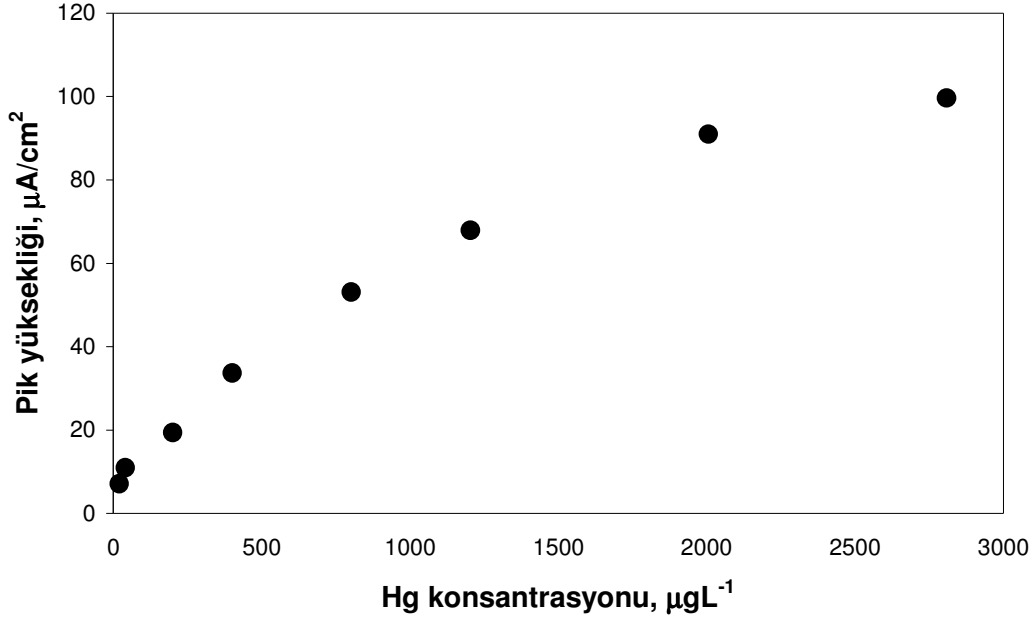
Şekil 6.34 $12,71 \mu\text{gL}^{-1}$ Cu^{2+} ve $41,44 \mu\text{gL}^{-1}$ Pb^{2+} iyonu varlığında Hg^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları Hg^{2+} (μgL^{-1}): 40,12; 100,3; 200,6; 802,4; 1203,5



Şekil 6.35 $25,42 \mu\text{gL}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ ve $82,88 \mu\text{gL}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ varlığında Hg^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için alınan SWAS voltamogramları Hg^{2+} (μgL^{-1}): 20,06; 40,12; 200,6; 401,2; 802,4; 1203,5

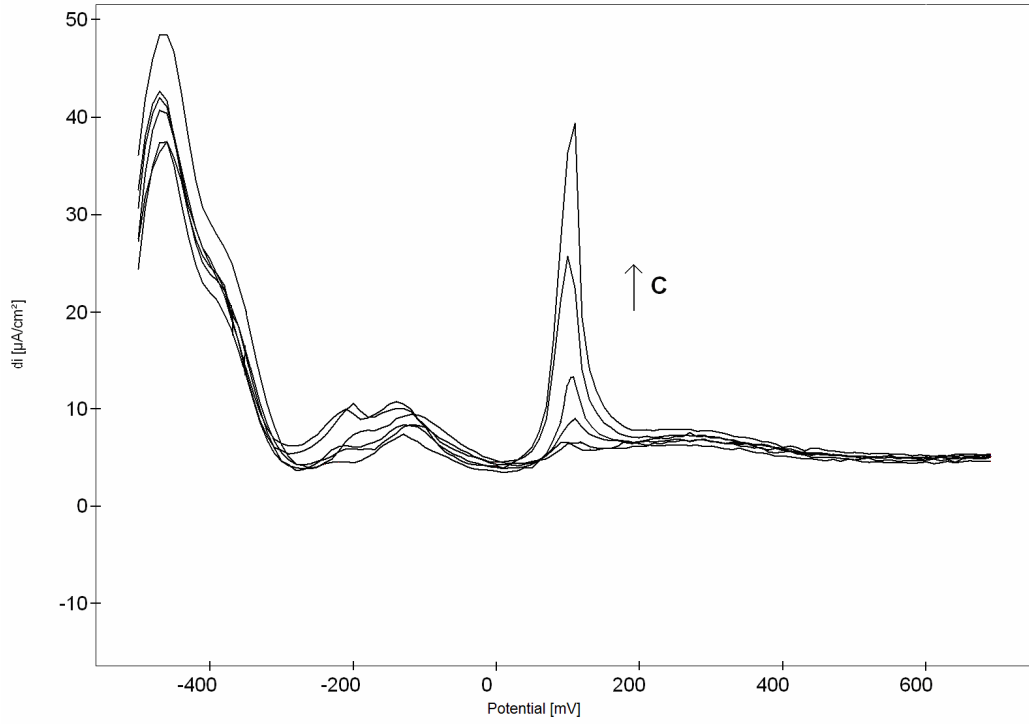


Şekil 6.36 $12,71 \mu\text{gL}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ ve $41,44 \mu\text{gL}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ iyonu varlığında Hg^{2+} iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi

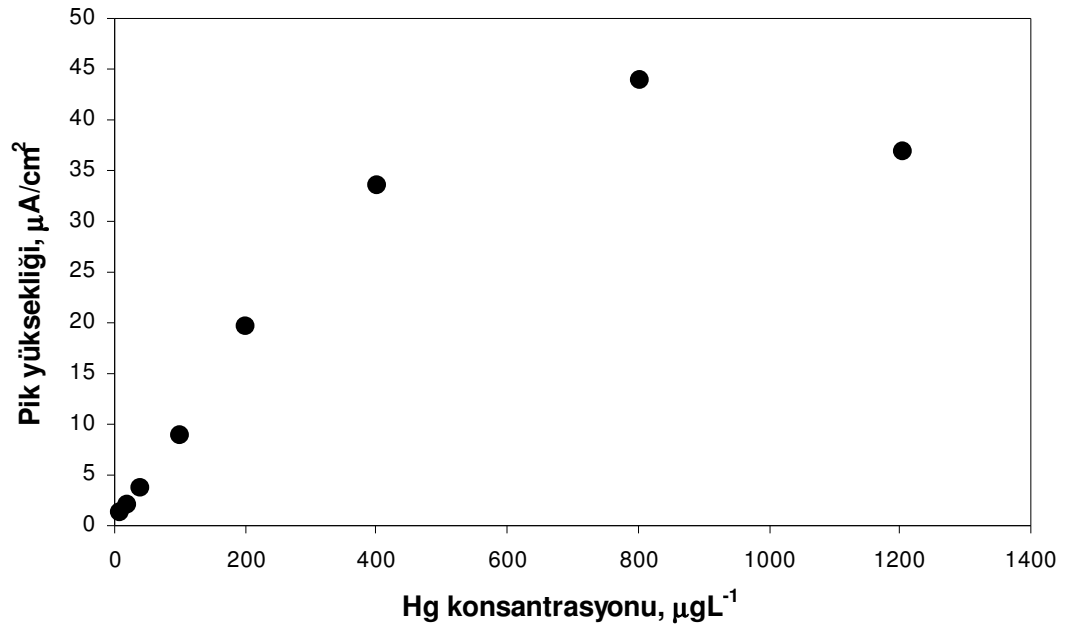


Şekil 6.37 25,44 µg/L⁻¹ Cu²⁺ ve 82,88 µg/L⁻¹ Pb²⁺ varlığında Hg²⁺ iyonu için 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi

Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının şekil 6.36 ve 6.37 de verilen konsantrasyon aralıklarında olması durumunda Hg²⁺ iyonu için sırasıyla 20-800 µg/L⁻¹ ve 20-400 µg/L⁻¹ aralığında doğrusal bir ilişki elde edilmektedir. Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının konsantrasyonu arttıkça Hg²⁺ iyonu için çizilen kalibrasyon eğrisinde daha büyük bir kör sinyali elde edilmektedir. Dolayısıyla bu iyonların birinin ya da her ikisinin de Hg²⁺ sinyali üzerinde küçük de olsa pozitif bir katkısı olduğunu söyleyebiliriz. 12,71 µg/L⁻¹ Cu²⁺ ve 41,44 µg/L⁻¹ Pb²⁺ iyonu varlığında Hg²⁺ iyonu için belirtme sınırı 26 µg/L⁻¹, 25,44 µg/L⁻¹ Cu²⁺ ve 82,88 µg/L⁻¹ Pb²⁺ varlığında Hg²⁺ iyonu için belirtme sınırı 32,9 µg/L⁻¹ olarak bulunmuştur (Çizelge 6.5). Cu²⁺ ve Pb²⁺ iyonlarının etkisini azaltmak amacıyla biriktirme işleminden sonra indirgenme potansiyeli -500 mV seçilerek bu iyonların tekrar çözeltiye alınmaları denenmiştir. Şekil 6.38 de görüldüğü gibi, daha derişik Cu²⁺ ve Pb²⁺ çözeltilerinde (Cu²⁺: 63,55 µg/L⁻¹; Pb²⁺: 207,2 µg/L⁻¹) bu iyonlara ait pik şiddetlerinde önemli bir değişiklik olmamasına rağmen kalibrasyon doğrusunda ($y = 0,0842x + 0,6873$ $R^2 = 0,9939$) Hg²⁺ iyonuna ait kör sinyali sifira yaklaşmıştır (Şekil 6.39). Ayrıca Hg²⁺ iyonu için hesaplanan belirtme sınırı (18,4 µg/L⁻¹), beşte bir oranında Cu²⁺ ve Pb²⁺ içeren çözeltide elde edilen belirtme sınırı civarına düşmüştür. Daha az negatif indirgenme potansiyeli uygulayarak yüksek konsantrasyonda olan ve Hg²⁺ iyonu ile girişim yapabilecek diğer iyonların etkisi daha da azaltılabilir.



Şekil 6.38 $63,55 \mu\text{gL}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ ve $207,2 \mu\text{gL}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ varlığında Hg^{2+} 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresinde ve -500 mV indirgenme potansiyeli uygulandıktan sonra alınan SWAS voltamogramları Hg^{2+} (μgL^{-1}): 10,03; 20,06; 40,12; 100,3; 200,6; 401,2



Şekil 6.39 $63,55 \mu\text{gL}^{-1} \text{Cu}^{2+}$ ve $207,2 \mu\text{gL}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ varlığında Hg^{2+} 100 mV/s tarama hızında 5 dakika ön deriştirme süresi ve -500 mV indirgenme potansiyeli uygulandıktan sonra ölçülen pik şiddetlerinin konsantrasyon ile değişimi

Çizelge 6.5 Poli(GMA-DVB-MMA)-ATAL ile modifiye edilen karbon pasta elektrot ile Cu^{2+} - Pb^{2+} - Hg^{2+} üçlü karışımlarında Hg^{2+} tayini ile ilgili çalışmalara ait bazı analitik ve istatistiksel sonuçlar. Önderiştirme süresi tüm örnekler için 5 dakika, etkin tarama hızı 100 mv/s'dir.

Örnek Bileşimi, μgL^{-1}	Doğrusal Konsantrasyon Aralığının Üst Sınırı, μgL^{-1}	Belirtme Sınırı, μgL^{-1}	Kalibrasyon Denklemi	Korelasyon Katsayısı, R^2
$\text{Cu}^{2+} = 12,71$ $\text{Pb}^{2+} = 41,44$	800	26	$y = 0,0812x + 0,1497$	0,9970
$\text{Cu}^{2+} = 25,44$ $\text{Pb}^{2+} = 82,88$	400	32,9	$y = 0,0663x + 6,8351$	0,9905
$\text{Cu}^{2+} = 63,55$ $\text{Pb}^{2+} = 207,2$ (İndirgeme potansiyeli = -500 mV)	400	18,4	$y = 0,0842x + 0,6873$	0,9939

6.4 Gerçek Örneklerle Yapılan Analizler

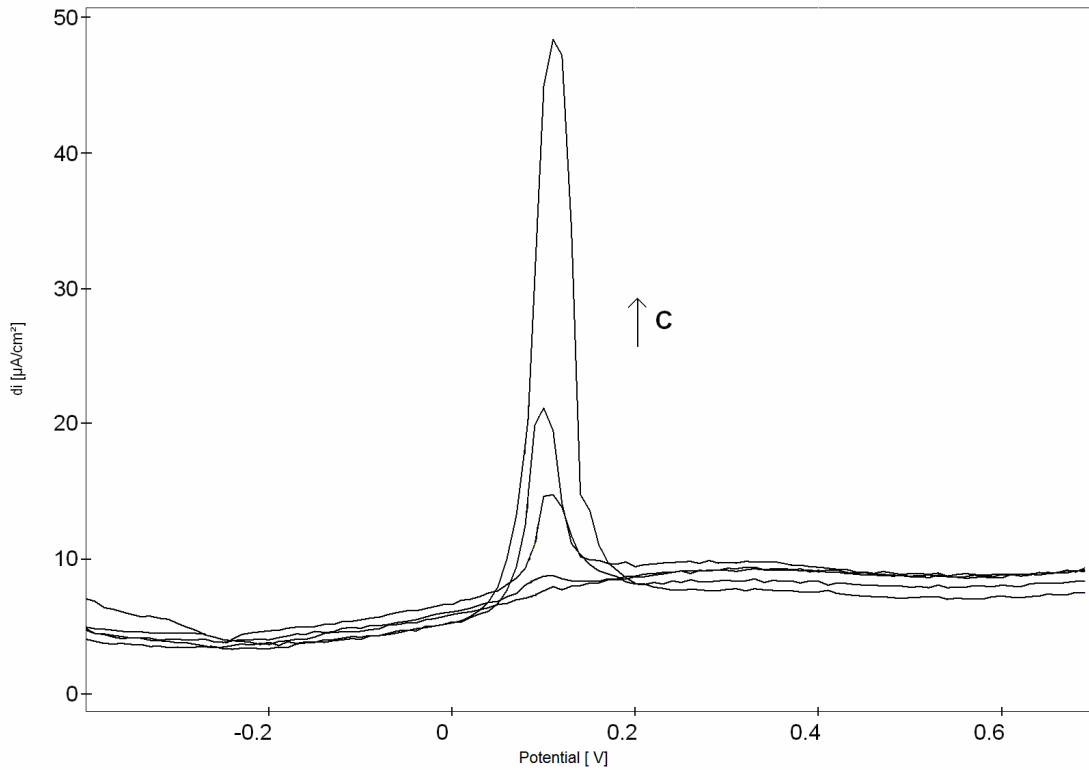
6.4.1 Musluk Suyunda Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} İyonları Tayini

Çalışmamızda % 20 fonksiyonel polimer içeren elektrot ile musluk suyunda Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının tayini için standart katma yöntemi uygulanmıştır. Deneysel bölümde de belirtildiği gibi işlem görmemiş 50 mL hacmindeki musluk suyu örneklerine hacim değişimi önemsiz olacak şekilde standart metal iyonu çözeltileri ilave edilmiştir. Burada iyonların konsantrasyonlarının doğru bir şekilde tayin edilmesinden çok elektrodun işlem görmemiş bu örneklerdeki performansının metal iyonu katılarak incelenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle incelenen bu iyonların konsantrasyonları referans bir başka yöntemle belirlenmemiştir. Musluk suyu örneklerinde Hg^{2+} ve Pb^{2+} iyonları varlığını gösteren bir sinyal elde edilememiş, Cu^{2+} iyonu için ise küçük de olsa bir sinyal alınabilmektedir.

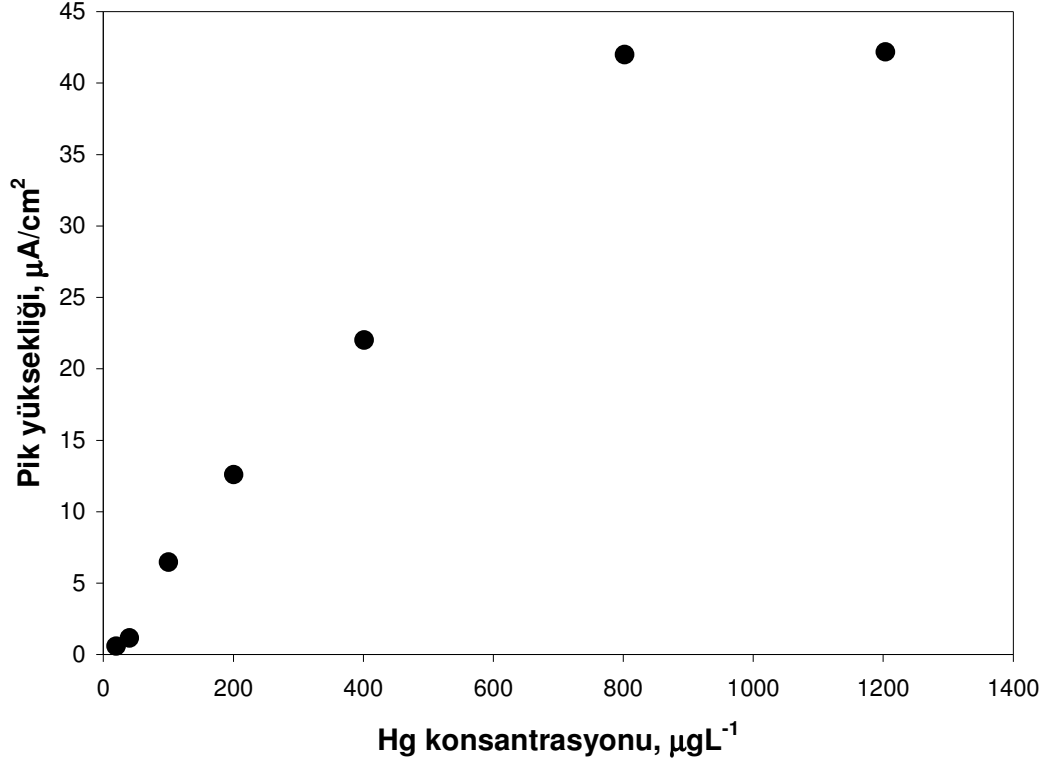
Bu sonuçlar İSKİ tarafından yayınlanan aylık raporlar ile de uyumludur (www.iski.gov.tr). Son iki yıl içinde İSKİ tarafından yayımlanan hiçbir analiz raporunda $1 \mu\text{L}^{-1}$ 'den yüksek miktarda kurşun ya da cıvaya rastlanmamıştır.

Musluk Suyunda Hg^{2+} Tayini

Hg^{2+} iyonu konsantrasyonunun $20 - 1200 \mu\text{gL}^{-1}$ olduğu çözeltilerde ölçümler yapılmıştır. Şekil 6.40 da $20 - 800 \mu\text{gL}^{-1}$ arası Hg^{2+} iyonu katılan örnekler için elde edilen voltamogramlar görülmektedir. $1200 \mu\text{gL}^{-1}$ Hg^{2+} iyonu içeren örnek voltamogramı sabit kalmaya başladığından şekilde gösterilmemiştir. Şekil 6.41 de ise musluk suyu örneğinin eşit hacimlerine katılan ve Hg^{2+} iyonu konsantrasyonunun $20 - 1200 \mu\text{gL}^{-1}$ olduğu çözeltiler için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi verilmektedir.



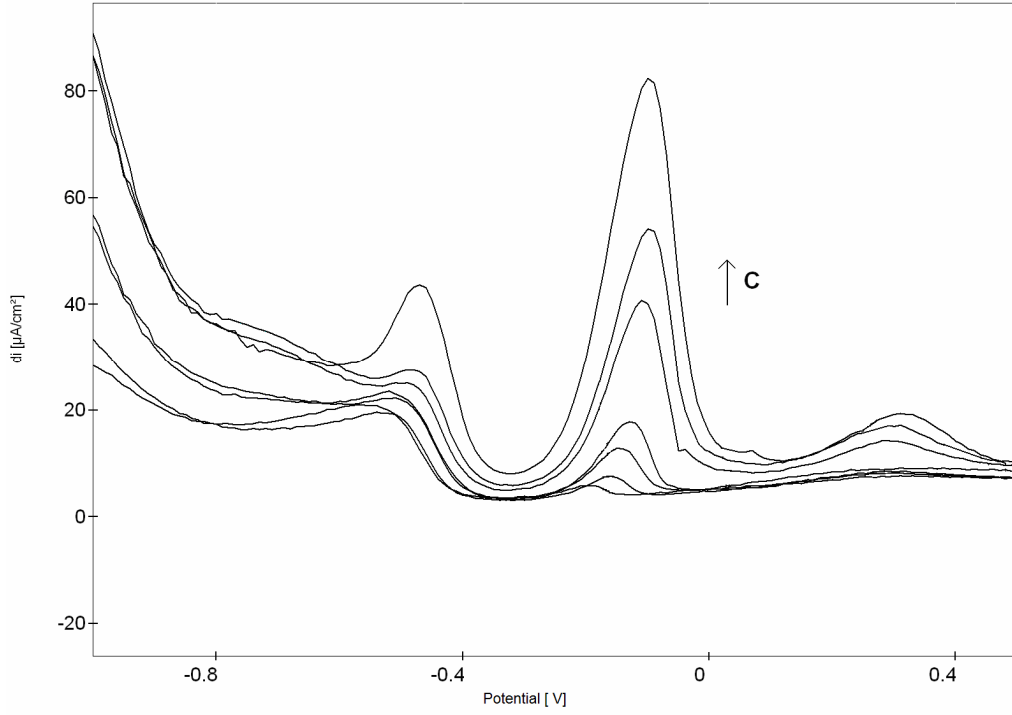
Şekil 6.40 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Hg^{2+} iyonu katılması sonucu 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda alınan SWAS voltamogramları Hg^{2+} (μgL^{-1}): 20,06; 40,12; 100,3; 200,6; 802,4



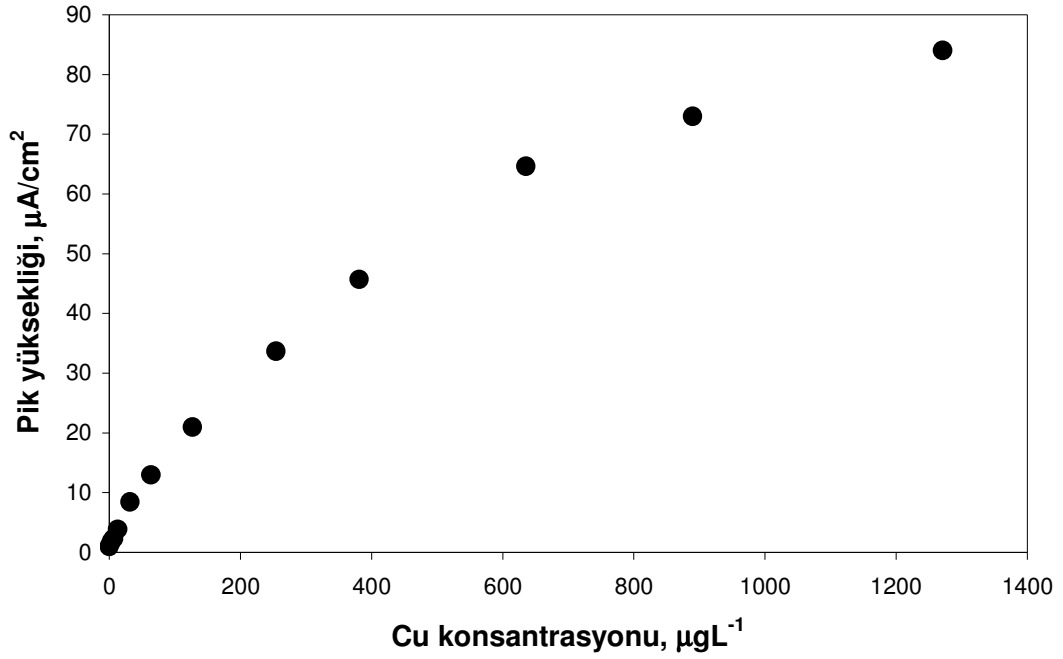
Şekil 6.41 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Hg^{2+} iyonu katılarak 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda elde edilen pik şiddetlerinin konsantrasyon ile değişimi

Musluk Suyunda Cu^{2+} Tayini

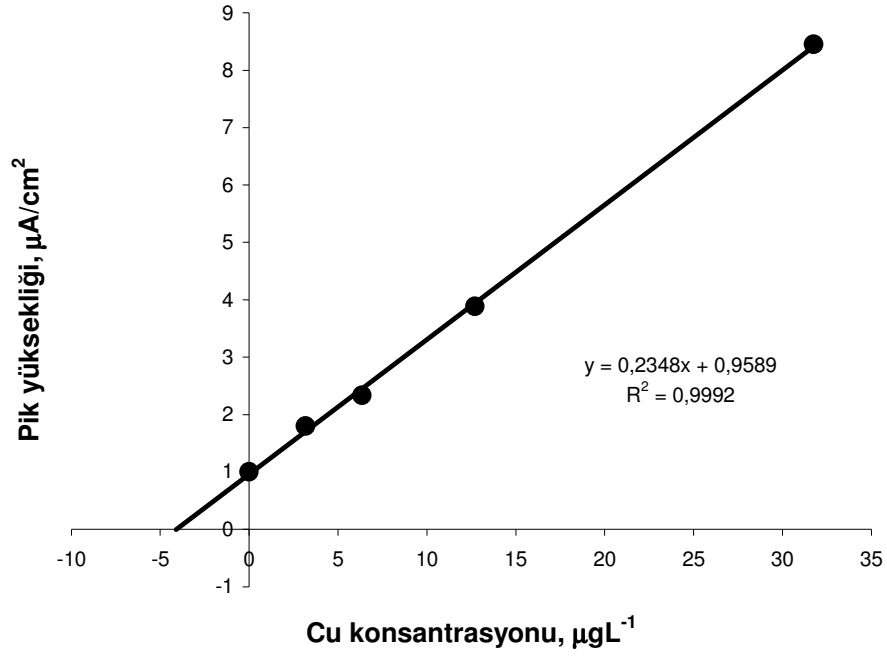
Musluk suyu örneğinde Cu^{2+} iyonu konsantrasyonunun $3,18 - 1270 \mu\text{g/L}^{-1}$ olduğu çözeltilerde ölçümler yapılmış ve ayrıca herhangi bir standart katma işlemi yapılmadan da sinyal alınabilmektedir. Şekil 6.42 da bu ölçümler sonucunda alınan SWAS voltamogramları görülmektedir. Şekil 6.43 da ise Cu^{2+} iyonu konsantrasyonunun $3,18 - 1270 \mu\text{g/L}^{-1}$ olduğu çözeltiler için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi verilmiştir.



Şekil 6.42 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Cu^{2+} iyonu katılması sonucu 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda alınan SWAS voltamogramları Cu^{2+} (μgL^{-1}): 3,18; 12,71; 31,77; 63,55; 254,2; 381,3; 889,6



Şekil 6.43 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Cu^{2+} iyonu katılarak 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda elde edilen pik şiddetlerinin konsantrasyon ile değişimi.

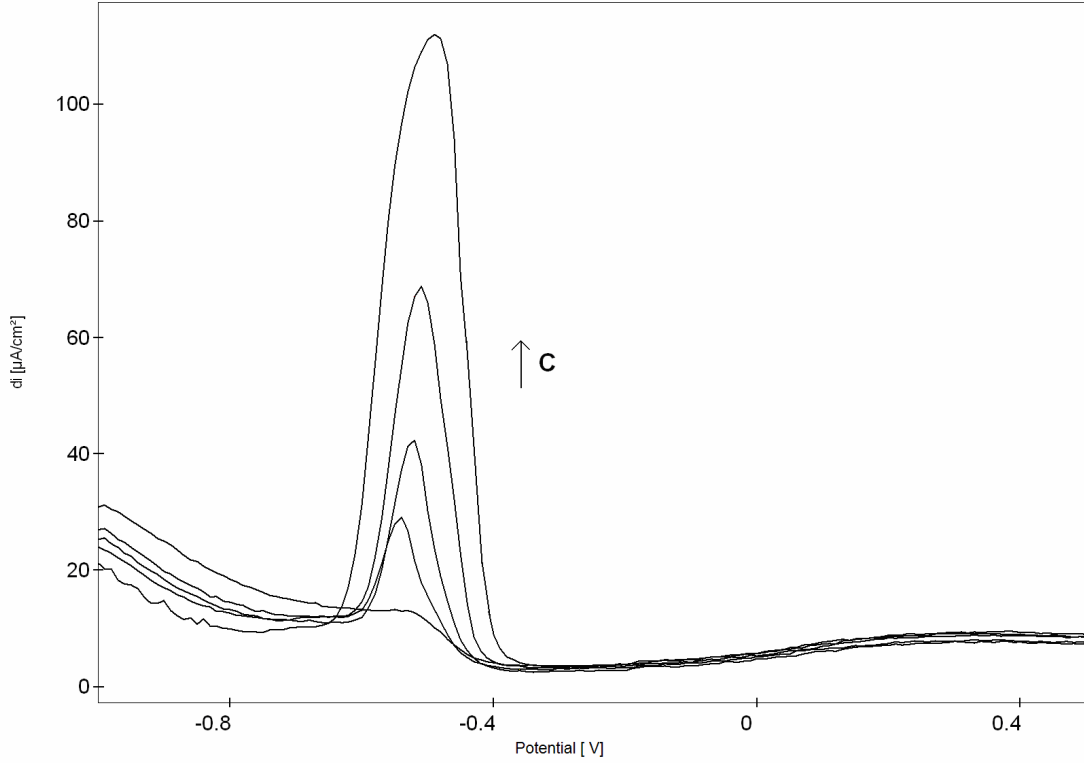


Şekil 6.44 Musluk suyu örneğinde Cu^{2+} tayini için elde edilen standart katma ölçü eğrisi

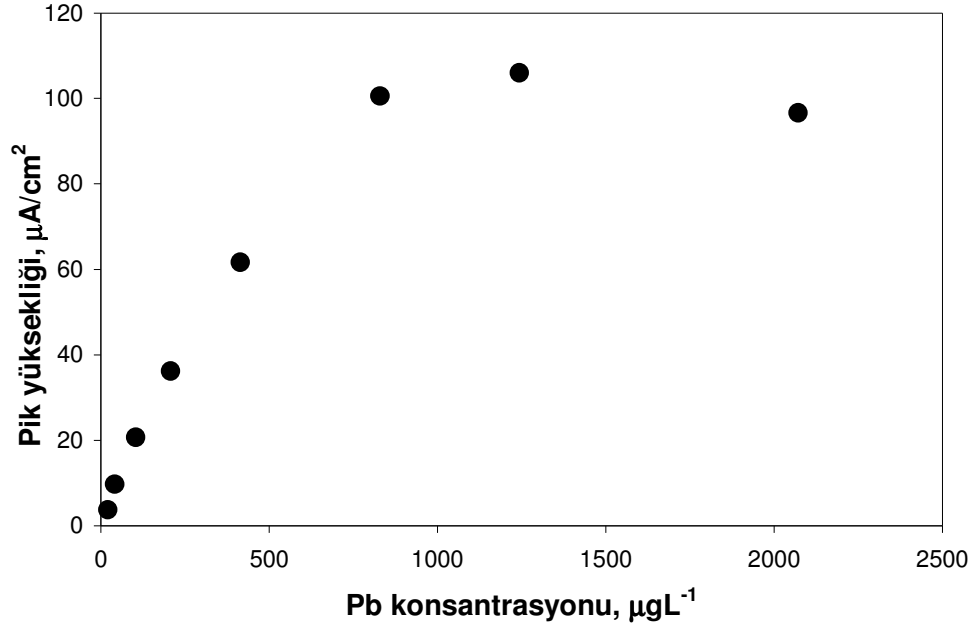
Çizelge 6.6'da görüldüğü gibi standart katma ölçü eğrisinden musluk suyu örneğindeki Cu^{2+} konsantrasyonu $4,1 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değer İSKİ'nin aylık raporlarında belirttiği (dağıtım istasyonunda) bakır konsantrasyonu değerleri civarındadır.

Musluk Suyunda Pb^{2+} Tayini

Musluk suyu örneğinde Pb^{2+} iyonu konsantrasyonunun $20,72 - 1243,2 \mu\text{gL}^{-1}$ olduğu çözeltilerde ölçümler yapılmıştır. Şekil 6.44 de bu ölçümlere ait SWAS voltamogramları görülmektedir. Şekil 6.45 da ise Pb^{2+} iyonu konsantrasyonunun $20,72 - 1243,2 \mu\text{gL}^{-1}$ olduğu çözeltiler için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi verilmiştir.



Şekil 6.45 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Pb^{2+} iyonu katılması sonucu 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda alınan SWAS voltamogramları Pb^{2+} (μgL^{-1}): 20,72; 103,6; 207,2; 414,4; 1243,2



Şekil 6.46 Musluk suyu örneğine farklı konsantrasyonlarda Pb^{2+} iyonu katılarak 10 dakika ön deriştirme süresi sonunda elde edilen pik şiddetlerinin konsantrasyon ile değişimi

Çizelge 6.6 Modifiye karbon pasta elektrotla musluk suyu örneğinde Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} tayinine ait bazı analitik ve istatistiksel sonuçlar. Önderiştirme süresi tüm musluk suyu örnekleri için 10 dakika, etkin tarama hızı 100 mV/s'dir.

Örnek	Analit	Doğrusal Konsantrasyon Aralığının Üst Sınırı, μgL^{-1}	Belirtme Sınırı, μgL^{-1}	Kalibrasyon Denklemi	Korelasyon Katsayısı, R^2
Musluk suyu	Hg^{2+}	800 (n=6)	29,6	$y = 0,0526x + 0,4127$	0,9948
	Cu^{2+}	32 (n=5)	4,1 (bulunan)	$y = 0,2348x + 0,9589$	0,9992
	Pb^{2+}	208 (n=4)	15,4	$y = 0,1692x + 1,7858$	0,9905

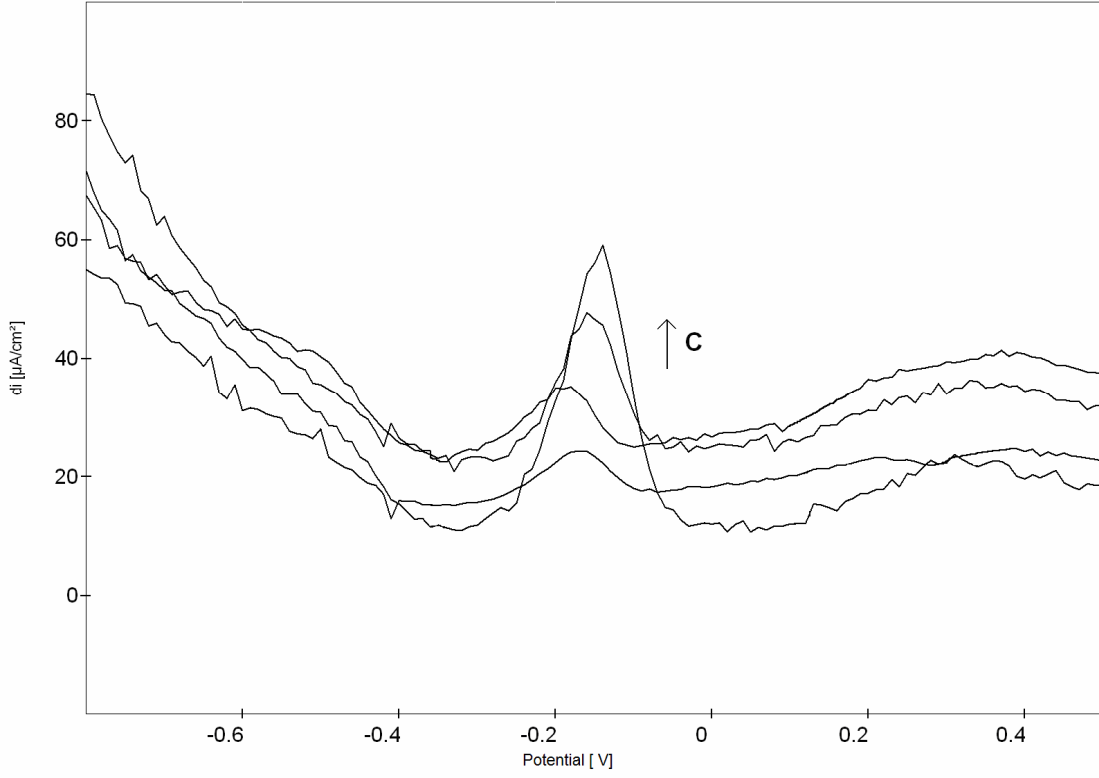
6.4.2 Atık Su Standardında Cu^{2+} İyonu Tayini

Bu çalışmamızda sertifikalı atık su standardında Cu^{2+} iyonu tayini için standart katma yöntemi uygulanmıştır. Çözeltiler 10 mgL^{-1} Cu^{2+} iyonu içeren atık su standardından seyreltilerek hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH'ları 6,0'a ayarlanmış ve 10 dakika ön deriştirme işlemi uygulanmıştır. Aşağıdaki çizelgede 1000 kat seyreltilmiş atık su standardının içerdiği iyonlar ve konsantrasyonları verilmiştir.

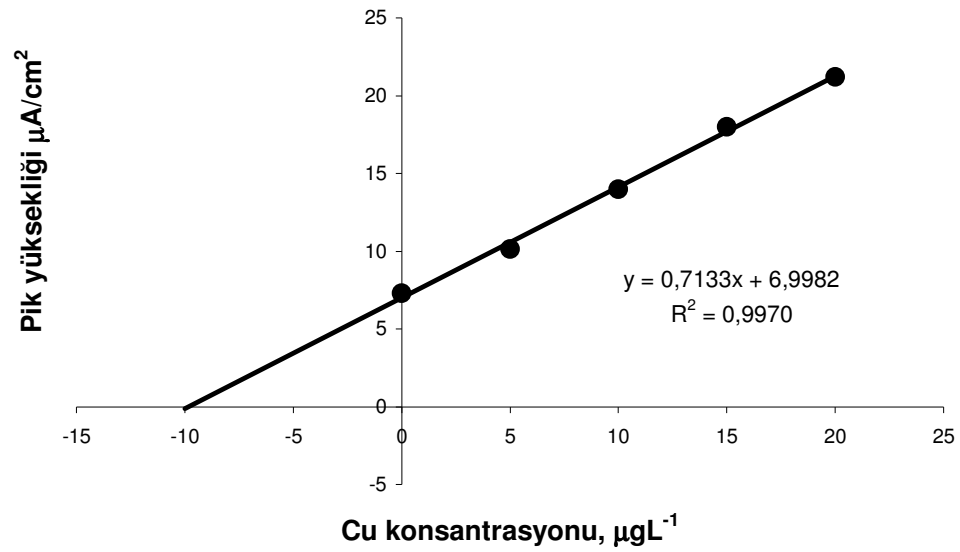
Çizelge 6.7 Atık su standardının içerdiği metal iyonları ve konsantrasyonları

Metal İyonu	Konsantrasyon, μgL^{-1}	Metal İyonu	Konsantrasyon, μgL^{-1}	Metal İyonu	Konsantrasyon, μgL^{-1}
Ag	0,02	Na	0,1	Cr	0,02
Ca	0,002	Tl	5,0	Mg	0,002
Fe	20,0	As	0,2	Pb	0,1
Mo	0,04	Co	10,0	Zn	10,0
Se	0,5	K	0,5	Be	5,0
Al	20,0	Ni	10,0	Cu	10,0
Cd	0,02	V	20,0	Mn	10,0
Hg	0,2	Ba	0,003	Sb	5,0

Şekil 6.47 de $10 \mu\text{gL}^{-1}$ Cu^{2+} iyonu içeren atık su standardına 0, 5, 20 ve $40 \mu\text{gL}^{-1}$ Cu^{2+} standardı katıldıktan sonra alınan SWAS voltamogramları verilmiştir. 10 ile $15 \mu\text{gL}^{-1}$ konsantrasyonunda Cu^{2+} içeren çözeltilerin voltamogramları alınmış ancak zemin akımındaki farklılıklar nedeniyle diğerlerine ait piklerle çakıştığından şekilde gösterilmemiştir. Şekil 6.48 de doğrusal bir değişimin elde edildiği standart katma eğrisi görülmektedir.



Şekil 6.47 $10 \mu\text{gL}^{-1}$ Cu^{2+} iyonu içeren atık su standardına 0, 5, 20 ve $40 \mu\text{gL}^{-1}$ Cu^{2+} standartları katıldıktan sonra alınan SWAS voltamogramları

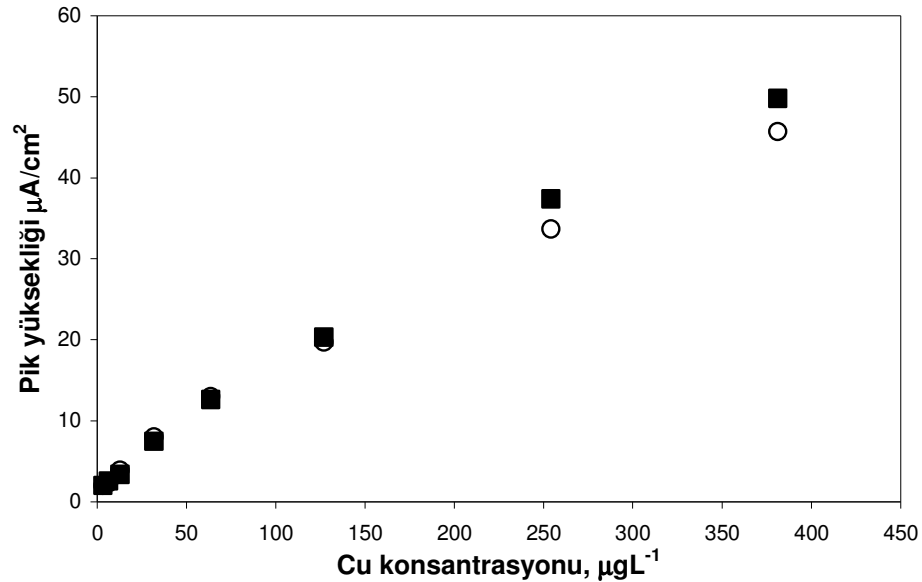


Şekil 6.48 Atık su standardında Cu^{2+} tayini için elde edilen standart katma ölçü eğrisi

Elde edilen standart katma eğrisinin x eksenine ekstrapolasyonu ile örneğin Cu^{2+} iyonu konsantrasyonu $9,8 \mu\text{gL}^{-1}$ bulunmuştur. Buna göre geri kazanım % 98 olmaktadır. (GMA-DVB-MMA)-ATAL ile modifiye edilen elektrot atık su standardında Cu^{2+} tayininde başarıyla kullanılmıştır. Atık su standardında bulunan antimon konvansiyonel bazı elektrotlarla yapılan analizlerde bakır ile aynı potansiyel bölgesinde pik vererek girişime neden olmaktadır (www.metrohm.com). Bu çalışmada, örnekte bakır ile benzer konsantrasyonda olmasına rağmen antimonun girişim yaptığına ilişkin bir durum görülmemektedir. Atık su standardında bulunan ve girişim yapabilecek Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} gibi metallerin konsantrasyonu ise belirtme sınırlarının altındadır.

6.5 Elektrodun Tekrarlanabilirliği ve Ömrü

Ön deriştirme süresi 10 dakika seçilerek 2 gün ara ile Cu^{2+} iyonu tayinine yönelik birer seri çalışma tekrarlanmıştır. Şekil 6.49'dan görüldüğü gibi tekrarlanabilir sinyaller elde edilmiştir. Doğrusal değişimin elde edildiği konsantrasyon aralığında ($\sim 3 - 60 \mu\text{gL}^{-1}$) iki seriye ait kalibrasyon denklemleri $y = 0,1786x + 1,4015$ ($R^2 = 0,9969$) ve $y = 0,1859x + 1,473$ ($R^2 = 0,9934$) olarak bulunmuştur (Şekil 6.49). Diğer iyonlar için de benzer sonuçlar gözlenmiştir. Ancak gerçek örnekler ile çalışılırken elektroaktif organik kirleticilere karşı ön işlem uygulanması gerekmektedir.



Şekil 6.49 Cu^{2+} iyonu için aynı konsantrasyonlarda farklı iki seri için pik şiddetinin konsantrasyon ile değişimi

Aynı elektrot yüzeyi kullanıldığında elektrodun geniş bir konsantrasyon aralığında metal iyonlarını biriktirmesinde uzun bir süre etkinliğini koruduğu ve tekrarlanabilir cevaplar alınabildiği görülmüştür. Ayrıca aynı elektrot yüzeyi ile yapılan analizlerde polimer matriksinin ve fonksiyonel grubun ((GMA-DVB-MMA)-ATAL) kimyasal ve elektrokimyasal kararlılıklarından dolayı yaklaşık 3 aylık bir zaman diliminde elektrodun duyarlığında önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir. Geniş bir potansiyel aralığında elde edilen tekrarlanabilir zemin sinyali voltamogramlarından görülmüştür ki fonksiyonel grup üzerinde indirgenme ya da yükseltgenmeye dayalı bir bozulma olmamıştır. Bununla birlikte elektrot uzun süre kullanılmadığı durumlarda kuru koşullar altında saklandığında elektrodun duyarlığı için yüzeyin yenilenmesine ihtiyaç duyulmuştur. Ancak yüzey yenilendiğinde elektrodun tekrarlanabilirliğinde azalma görülmüştür. Modifiye polimerin ve grafitin yüzeyde homojen bir şekilde dağılmadığı tahmin edilmektedir. Modifiye elektrodun SEM görüntüsünden, polimerin yüzeyde heterojen bir dağılım gösterdiği anlaşılmaktadır. Ayrıca mikrokürelerin toz haline getirilmesi sırasında da homojen bir partikül büyüklüğü elde edilememiştir. Aynı durum grafit için de geçerlidir. Bu nedenle, özellikle yeni yüzeyle ya da ön deriştirme aşamasında yüksek karıştırma hızlarında çalışıldığında yüzey özellikleri değişmektedir. Bu durum elektrodun elektriksel özelliklerini ve aktif yüzeyini değiştirmekte ve dolayısıyla elde edilen pik şiddetleri üzerinde etkili olmaktadır. Buna göre bir seri çalışmada aynı yüzeyle çalışılması gerekmektedir. Yeni elektrot yüzeyi ile çalışıldığında, gerekli temizleme ve şartlandırma işlemlerinden sonra elektrot tekrar yüksek bir performans kazanmaktadır.

7. TARTIŞMA

Elektrodun fonksiyonel polimer ile modifiye edilmesi ile Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının akım altında olmadan biriktirilmesi mümkün olmuştur. Modifiye edilmemiş karbon pasta elektrot ile incelenen metal iyonlarına ait herhangi bir sinyal elde edilememiştir.

Sentetik ve gerçek örneklerde yapılan çalışmalarda bu elektrodun incelenen iyonlara karşı seçici ve duyarlı olduğu görülmüştür. Bazı deneysel ve aletsel koşulların değiştirilmesi ile daha çok tür içeren örneklerde seçicilik ve duyarlılık geliştirilebilmiştir. Hg^{2+} , Cu^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının eser miktarlarının yan yana tayin edilmesi, bazı elektrokimyasal girişimler olmasına rağmen mümkün görülmektedir. Bazı maskeleyme araçlarının kullanılması ile bu girişimlerin önüne geçilebilir. Bunun yanında indirgenme potansiyelinin Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının indirgenmesini azaltacak ya da önleyecek bir değerde tutulması ile Hg^{2+} iyonu için Pb^{2+} ve Cu^{2+} varlığında bu iyonları içermeyen çözeltilerde elde edilen benzer belirtme sınırlarına ulaşılabilmektedir. Ön deriştirme süresine bağlı olarak bu iyonların gerçek örneklerde birkaç ppb mertebesindeki miktarlarının tayin edilebileceği anlaşılmıştır.

Elektrotlardaki grafit miktarının daha da artırılıp polimer miktarının azaltılması ile elektriksel özelliklerin daha da iyileştirilebileceği söylenebilir. Zira % 20 fonksiyonel polimer içeren karbon pasta elektrot ile ppm mertebesine kadar uzanan geniş bir doğrusal dinamik alan elde edilmiştir. Buna göre grafit oranının artırılması ile elektriksel özellikleri daha iyi elektrotlar hazırlanabilir. Aktif elektrot yüzey alanının daha da küçültülmesi ile daha hızlı tarama hızlarında daha düşük belirtme sınırlarına düşülebileceği söylenebilir. Kalibrasyon doğrularından hesaplanan belirtme sınırı değerleri düşük konsantrasyonda metal iyonları için elde edilen sinyallerdeki sapmaların büyük olmasına bağlıdır. Yani elektrot yüzeyinde indirgenen metal iyonu miktarı ne kadar az olursa elektrodun elektriksel iletkenliği de o kadar az olmaktadır. Bu da özellikle hızlı taramada piklerin şiddetini azaltmaktadır.

Modifiye polimerin kimyasal, elektrokimyasal ve fiziksel kararlılığı, geniş bir potansiyel aralığında kullanılması, kullanım ömrü ve çevresel uygunluk gibi koşullar elektrodun avantajlarıdır. Modifiye polimer/karbon pasta matrisin düşük hidrofilik yapıda olması nedeniyle arzu edilen iyon türlerine karşı bazı iyon değiştiricilere göre daha yavaş adsorbsiyon kinetiği göstermektedir. Ancak bu durum organo-modifiye polimerlerin ortak bir davranışdır.

KAYNAKLAR

- Adams, R. N., (1958), "Carbon Paste Electrodes", *Anal. Chem.*, 30: 1576.
- Agraz, R., Sevilla, M.T. ve Hernández, L., (1993a), "Chemically Modified Electrode for the Simultaneous Determination of Trace Metals and Speciation Analysis", *Analytica Chimica Acta*, 273: 205-212.
- Agraz, R., Sevilla, M.T. ve Hernández, L., (1993b), "Copper Speciation Analysis Using a Chemically Modified Electrode", *Analytica Chimica Acta*, 283: 650-656.
- Agraz, R., de Miguel, J., Sevilla, M.T. ve Hernandez L., (1996), "Application of a Chelate P Modified Carbon Paste Electrode Copper Analysis and Speciation", *Electroanalysis*, 8: 565.
- Alemu, H. ve Chandravanshi, B.S., (1998), "Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Copper(II) with *N*-phenylcinnamohydroxamic acid Modified Carbon Paste Electrodes", *Analytica Chimica Acta*, 368: 165-173.
- Alexio, L.M., Fatima, M., Souza, B., Godinho, O.E.S., Neto, G.O. ve Gushikem, Y., (1993), "Development of a Chemically Modified Electrode Based on Carbon Paste and Functionalized Silica Gel for Preconcentration and Voltammetric Determination of Mercury(II)", *Analytica Chimica Acta*, 271: 143-148.
- Arrigan, D.W.M., Svehla, G.S., Harris, S.J. ve McKervey, M.A., (1994), "Use of Calixarenes as Modifiers of Carbon Paste Electrodes for Voltammetric Analysis", *Electroanalysis*, 6: 97-106.
- Aycan, Ş., (1994), *Polarografik ve Voltametrik Teknikler*, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul
- Bae, Z.U., Kim, Y.L., Chang, H.Y. ve Song, F., (1995), "Voltammetric Determination of Copper(II) at Chemically Modified Carbon Paste Electrodes Containing Alge", *Anal. Sci. Technol.*, 8: 611.
- Bard, A.J. ve Faulkner L.R., (2001), *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., New York.
- Barker, G. C., (1958), "Square Wave Polarography and Some Related Techniques", *Anal. Chim. Acta*, 18: 118.
- Baron, L.M., Merkoçi A. ve Alegret S., "Graphite-Epoxy Composite as an Alternative Material to Design Mercury Free Working Electrodes for Stripping Voltammetry " (2003), *Electrochimica Acta*, 48: 2599.
- Baomin T., (1999), "Electrochemical Sensors and Miniaturized Instrumentation for On-Site Analysis", Ph. D. Thesis, New Mexico State University, Las Cruces, New Mexico.
- Berber, H., Alpdoğan, G., Aşçı, B., Yıldırım H. ve Sungur, S., (2007), "(GMA-DVB-MMA)-ATAL Mikrokürelerinin Sentezi ve Metal Zenginleştirilmesi", XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007, Malatya.
- Bernsteiner, A., (1991), "Electrochemical Study and Characterization of Novel Microelectrode Materials", Thesis, New Mexico State University, New Mexico.

- Biçak N., Bulutçu N., Enkal B.F. ve Gazi M., (2000), "Modification of Crosslinked Glycidyl Methacrylate-based Polymers for Boron-specific Column Extraction" *Reactive & Functional Polymers*, 47: 175–184.
- Bond, A.M., (1980), *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Chapter 9. Marcel Dekker, New York.
- Bozlan, A.E., Wakenge, R., Piatti, C. V., Salvarezza, A., Arvia, J., (2001), "The Behaviour of Copper Anodes in Aqueous Thiourea-containing Sulphuric Acid Solutions. Open Circuit Potentials and Electrochemical Kinetics", *J. Electroanal. Chem.*, 501: 241.
- Brainina, K.Z., Malakhova N.A. ve Stojko N.Y., (2000), "Stripping Voltammetry in Environmental and Food Analysis" *Fresenius J Anal Chem* 368: 307–325.
- Cai, Q.-T. ve Khoo, S. B., (1995), "Differential Pulse Stripping Voltammetric Determination of Thallium with an 8-Hydroxyquinoline-Modified Carbon Paste Electrode", *Electroanalysis*, 7: 379.
- Canpolat, E. Çelik, Şar, E., Yılmaz, N. Coşkun ve Cankurtaran, H., (2007), "Determination of Trace Amounts of Copper in Tap Water Samples with a Calix[4]arene Modified Carbon Paste Electrode by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry", *Electroanalysis*, 19, 10, 1109.
- Cattrall, W. R., (1997), *Chemical Sensors*, Oxford University Pres, New York.
- Chadim, P., Svancara, I., Pihlar, B. ve Vytras, K., (2000), "Gold-plated Carbon paste Electrodes for Anodic Stripping Determinations of Arsenic", *Collect. Chem. Czech. Commun.*, 65: 1035-1045.
- Chen, B., Khang, G.N. ve Chia, L.S., (1997), "Determination Of Copper By Zeolite Molecular Sieve Modified Electrode", *Electrochimica Acta* , 42: 595-604.
- Chen, Z., Pourabedi, Z. Ve Hibbert, D.B., (1999), "Stripping Voltammetry of Pb(II), Cu(II) and Hg(II) at a Nafion-Coated Glassy Carbon Electrode Modified by Neutral Ionophores", *Electroanalysis*, 13: 964-968.
- Çelikkan H., (2001), "Polipirol ile Modifiye Edilmiş Karbon Elektrot Kullanılarak ASV Yöntemiyle Pb ve Cu Tayini", *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Colilla, M., Mendiola, M. A., Procopio, J.P., Sevilla, M. T., (2004), "Application of a Carbon Paste Electrode Modified with a Schiff Base Ligand to Mercury Speciation in Water" *Electroanalysis*, 17:11.
- David, H., (2000), *Modern Analytical Chemistry*, Depauw University Pres, New York.
- Degefa T.H., Chandravanshi B.S. ve Alemu H., (1999), "Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead(II) with N-p-Chlorophenylcinnamo-hydroxamic Acid Modified Carbon Paste Electrode Determination of Lead(II)", *Electroanalysis*, 11: 1305-1311.
- Diewald, W., Kalcher, K., Neuhold, C., Svancara, I. ve Cai, X., (1994), "Voltammetric Behaviour of Thallium (III) at a Solid Heterogeneous Carbon Electrode Using Ion-pair Formation", *Analyst*, 119: 299-304.

- Diewald, W., Kalcher, K., Neuhold, C., Cai, X., ve Magee, R. J., (1993), " Voltammetric Behaviour of Thallium(III) on Carbon Paste Electrodes Chemically Modified with an Anion Exchanger", *Analytica Chimica Acta*, 273: 237-244.
- Dias Filho, N.L., (1999), "Adsorption and Structure of Copper(II) Complexes on a Silica Gel Surface Chemically Modified with 2-aminothiazole", *Polyhedron* 18: 2241–2247.
- Dias Filho, N.L. ve do Carmo D.R., (2005a), "Stripping Voltammetry of Mercury(II) with a Chemically Modified Carbon Paste Electrode Containing Silica Gel Functionalized with 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole", *Electroanalysis*, 17: 17.
- Dias Filho, N.L. ve do Carmo D.R., (2005b), "Study of an Organically Modified Clay Selective Adsorption of Heavy Metal Ions and Voltammetric Determination of Mercury(II)" *Talanta* 68: 919–927.
- Dias Filho, N.L., do Carmo D.R. ve Andr e, H.R., (2006), "An Electroanalytical Application of 2-aminothiazole-Modified Silica Gel after Adsorption and Separation of Hg(II) from Heavy Metals in Aqueous Solution" *Electrochimica Acta* 52: 965–972.
- Duffus, J.H. ve Worth, H.G.J., (1996), *Fundamental Toxicology for Chemists*, Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK.
- Eggins, R. B., (2000), *Chemical Sensors and Biosensors*, John Wiley & Sons, Ltd., New York
- Ellenhorn M.J., (1997), *Ellenhorn's Medical Toxicology Chapter 67 Metals and related compounds*, Elsevier Publishing, Baltimore.
- Ellis, W. D., (1973), "Anodic Stripping Voltammetry", *J. of Chemical Education*, 50: 131A.
- EPA, March (1998), *Field Sampling and Analysis Technologies Matrix and Reference Guide*, First Edition 1540/B-98/002.
- Euh-Duck, J., Mi-Sook, W. ve Yeon-Bo, S., (1994), "Simultaneous Determination of Lead, Copper, and Mercury at a Modified Carbon Paste Electrode Containing Humic Acid", *Electroanalysis*, 6: 887-893.
- Ferri, T., Paci, S. ve Morabito, R., (1996), "Chemically-Modified Carbon Paste Electrode for the Voltammetric Determination of Bismuth", *Ann. Chim (Rome)*, 86: 245.
- Flato, J. B. (1972), *The Renaissance in Polarographic and Voltammetric Analysis*, *Analytical Chemistry*, 44: 75A.
- Fleet, B. ve Gunasingham, H., (1992), "Electrochemical Sensors for Monitoring Environmental Pollutants", *Talanta*, 39: 1449.
- Freiha, B. A., (1986), Ph. D. Dissertation, New Mexico State University, Las Cruces, New Mexico.
- Friberg, L., Nordberg, G.F. ve Vouk, S., (1979), *Handbook on the Toxicity of Metals*, Elsevier, New York.
- Gagneten, A.M., Vila, I., (2001), "Effects of Cu^{2+} and pH on the Fitness of *Ceriodaphnia dubia* (Richard 1894) (Crustacea, Cladocera) in Microcosm Experiments", *Environmental Toxicology*, 16:5:428.
- Gang S. (1991), "Carbon Paste Electrodes Modified by Admixing with Novel Redox Mediators", Ph. D. Thesis, Oklahoma State University, Oklahoma City.

- Gaylor, V. F., Elving, P. J., Conrad, A. L., (1953), "Polarographic Oxidation of Phenolic Compounds", *Anal. Chem.*, 25: 1078.
- González, P., Cortinez, V.A. ve Fontán, C.A. (2002), "Determination of Nickel by Anodic Adsorptive Stripping Voltammetry with a Cation Exchanger-Modified Carbon Paste Electrode", *Talanta*, 58: 679-690.
- Guadaloupe, A.R. ve Abruña, H.D., (1984), *Electroanalysis with Chemically Modified Electrodes*, *Analytical Chemistry*, 57: 142.
- Heineman, W. R., Mark, H. B., Wise, J. A. ve Roston, D. A., (1984), *Laboratory Techniques in Electrochemical Chemistry*, New York, p. 499.
- Heineman, W. R., (1981), *Water Quality Measurement*, New York, p. 125.
- Heitzmann M., Basaez, L., Francisco, B., Bucher, C., Limosin, D.,Pereira, E. Bernabe´ L. R., GuyRoyal, Eric, S.A., Moutet, J.C., (2005), "Voltammetric Sensing of Trace Metals at a Poly(pyrrole-malonicacid) Film Modified Carbon Electrode" *Electroanalysis* 17: 21.
- Holgado, T.M., Macías, J.M.P. ve Hernández, L., (1995), "Voltammetric Determination of Lead with a Chemically Modified Carbon Paste Electrode with Diphenylthiocarbazone", *Analytica Chimica Acta*, 309: 117-122.
- Hu, C., Wu, K., Dai, X. ve Hu, S., (2003), "Simultaneous Determination of Lead(II) and Cadmium(II) at a Diacetyldioxime Modified Carbon Paste Electrode by Differential Pulse Stripping Voltammetry", *Talanta*, 60: 17-24.
- Huang, S.-S., Cheng, Y.-D., Li, B.-F. ve Liu, G.-D., (1998), "Simultaneous Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead and Cadmium with a Carbon Paste Electrode Modified by Tributylphosphate", *Mikrochim. Acta.*, 130: 97.
- Huang W., Yang C. ve Zhang S., (2002), "Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury by Use of a Sodium Montmorillonite-Modified Carbon Paste Electrode" *Anal Bioanal Chem* 374: 998–1001.
- Hunag Sha-Sheng, Chen Zhan-Guang, Li Bi-Fen, Lin Hui-Gai ve Yu Ru-Qin., (1994), "Preconcentration and Voltammetric Measurement of Silver(I) with a Carbon Paste Electrode Modified with 2,9-dichloro-1,10-phenanthroline–surfactant", *Analyst*, 119: 1859-862.
- Ijeri, V.S. ve Srivastaka, A.K., (2000), "Voltammetric Determination Of Copper At Chemically Modified Electrodes Based On Crown Ethers", *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry*, 367: 701-706.
- Jeong Euh-Duck, Won Mi-Sook, Shim Yeon-Bo., (1994), "Simultaneous Determination of Lead, Copper, and Mercury at a Modified Carbon Paste Eelectrode Containing Humic Acid", *Electroanalysis*, 6: 887-893.
- Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A. ve Timur S., (2002), *Metallerin Çevresel Etkileri-I, İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Müh.Bölümü, İstanbul.*
- Kefala, G., Economou, A. ve Voulgaropoulos, A., (2004), "A Study of Nafion-coated Bismuth-film Electrodes for The Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry", *Analist*, 129: 1082.
- Kevin C. Honeychurch, Daniel M. Hawkins, John P. Hart, David C. Cowell (2002), "Voltammetric Behaviour and Trace Determination of Copper at a Mercury-free Screen-printed Carbon Electrode", *Talanta* 57: 565–574.

- Khoo S.B. ve Guo S.X., (1999), "Rapidly Renewable and Reproducible electropolymerized surface at a monomer modified carbon paste electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 465: 102–113.
- Khoo, S.B., Soh, M.K., Cai, Q.-T., Khan M. R. ve Guo, S.-X., (1997), "Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Manganese(II) and Manganese(VII) at the 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-Modified Carbon Paste Electrode", *Electroanalysis*, 9: 45.
- Komersová, A., Barto, M., Kalcher, K., ve Karel (1998), "Trace Iron Determination in Aminoisophthalic Acid Using Differential-Pulse Cathodic Stripping Voltammetry at Carbon Paste Electrodes", *Vytas Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 16: 1373-1379.
- Konvalina, J., Khaled E. ve Vytras K., (2000), "Carbon Paste Electrode As A Support For Mercury Film In Potentiometric Stripping Determination Of Heavy Metals", *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 65: 1047-1054.
- Krause, M. S., Jr., ve Ramaley, L., (1969), "Theory of Square Wave Voltammetry", *Anal. Chem.*, 41: 1365.
- Labar, Ch., (1993), "Potentiometric Stripping Analysis and the Speciation of Heavy Metals in Environmental Studies", *Electrochimica Acta*, 38: 807-813.
- Lakshminarayanan, V., Kanan R., Rajagopalan, S.R., (1994), "Cyclic Voltammetric Behavior Of Certain Copper-Azole Systems Using Carbon Paste Electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364: 79-86
- Levie, R.de (1997), *Principles of Quantitative Chemical Analysis.*, The Mc Graw Hill Companies Inc., New York, San Francisco, London, Madrid, Tokyo.
- Malakhova, N.A., Miroshnikova E.G., Stojko N.Yu. ve Brainina Kh.Z., (2004), "Long-lived Sensors with Replaceable Surface for Stripping Voltammetric Analysis: part II", *Analytica Chimica Acta*, 516: 49–60.
- Mann, C.K. ve Barnes, K.K., (1970), *Electrochemical Reactions In Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker, New York.
- Mary, T., (2002), *Optical Sensors for the Determination of Heavy Metal Ions*, Germany.
- Micromedex Healthcare series, Poisindex System, Greenwood Village Colorado (2004) Vol. 122-Expires 12.
- Moris, J. B. ve Schempf, J. M., (1959), "Voltammetric Studies at Graphite Electrode", *Anal. Chem.*, 31: 286.
- Morrison, G.H. (1965), *Trace Analysis Physical Methods.*, Interscience Publishers. New York, London, Sydney.
- Mousty, C., (2004), "Sensors and Biosensors Based on Clay-Modified Electrodes New Trends", *Applied Clay Science* 27: 159– 177.
- Murray, R.W., (1984), "Molecular Design of Electrode Surfaces", *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, 13: 192-368, New York.
- Nagaosa, Y. ve Mizuyuki, T., (1995), "Determination of Cu(II) and Ni(II) as Chelates with Butyl Xanthate by Liquid Chromatography with Electrochemical and Spectrophotometric Detection", *Anal. Chim. Acta*, 311: 225.

- Navrátilová, Z. ve Kula, P., (1992), "Determination of Mercury on a Carbon Paste Electrode Modified with Humic Acid", *Electroanalysis*, 4: 683-687.
- Nürnberg, H.W., (1984), "The Voltammetric Approach in Trace Metal Chemistry of Natural Waters and Atmospheric Precipitation", *Anal. Chim. Acta*, 164.
- Olsen, K., Wang, J., Setiadji, R. ve Lu, J., (1994), "Field Screening of Chromium, Cadmium, Zinc, Copper, and Lead in Sediments by Stripping Analysis", *Environmental Sci. Technol.*, 28: 2074.
- Pais, I. ve Jones, J.B., (1997), *The Hand Book of Trace Elements*, St. Luice Press, Boca Raton, Florida.
- Panelli, M.G. ve Voulgaropoulos, A., (1993), "Applications of Adsorptive Stripping Voltammetry in the Determination of Trace and Ultratrace Metals", *Electroanalysis*, 5: 355.
- Paniagua, A. R., Vazquez, M. D., Tascon, M. L. ve Sanchez Batanero, P., (1993), "Determination of Chromium(VI) and Chromium(III) by Using A Diphenylcarbazide-Modified Carbon Paste Electrode Electroanalysis", 5: 155-160.
- Peng, T., Tang, Z., Wang, G. Ve Shen, B., (1994), "Differential Pulse Voltammetric Determination of Lead(II) with Benzoin Oxime-Modified Carbon Paste Electrodes", *Electroanalysis*, 6: 597-603.
- Peterson, W.M. ve Wong, R.V., (1981), *Fundamentals of Stripping Voltammetry*, Princeton Applied Research, Electrochemistry Product Group, Application Note, S-6, Reprinted from American Laboratory.
- Refera, T., Chandravanshi, B. S. ve Alemu, H. (1998), "Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Cobalt(II) with N-p-Chlorophenylcinnamohydroxamic Acid Modified Carbon Paste Electrode", *Electroanalysis*, 10: 1038.
- Renato S. Freire a ve Lauro T. Kubota (2003), "Application of Self-Assembled Monolayer-Based Electrode for Voltammetric Determination of Copper", *Electrochimica Acta*, 49: 3795-3800.
- Runnells, D. D., Sherpherd, T. A., (1992), "Metals in Water. Determining Natural Background Concentrations in Mineralized Areas", *Environ. Sci. Technol.*, 26:2316
- Salam, M. A., (2003), "Determination of Cd(II), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) Speciation in Aqueous Solutions by Electrochemical Techniques", Carleton University, Ottawa.
- Shaidarova, L. G., Ulakhovich, N. A., Al-Gakhri, M. A., Budnikov, G. K. ve Glebov, A. N. J., (1995), "Use of Carbon-Paste Electrodes Modified with Macrocyclic Compounds in Voltammetric Analysis", *Anal.Chem. (Transl. Zh. Anal. Khim.)*, 50: 692.
- Shaidarova, L.G., Ulakhovich, N.A., Fedorova, I.L. ve Galyametdinov, Yu. G., (1996), "Electrochemical Oxidation of Azacrown Transition Metal Complexes on a Graphite Electrode", *J. Anal.Chem. (Transl. Zh. Anal. Khim.)*, 51: 687.
- Shumilova, M. A., Trubachev, A. V. ve Kurbatov, D. I. J., (1997), "Voltammetry of Tungsten(VI) on a Carbon-Paste Electrode Modified with 8-Mercaptoquinoline and Dimethylsulfoxide", *Anal.Chem. (Transl.Zh. Anal. Khim.)*, 52: 753.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (1998), *Enstrümental Analiz İlkeleri* (Çev., E. Kılıç, F. Köseoğlu ve H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, Ankara.

- Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., (1996), *Analitik Kimya Temelleri* (Çev., E. Kılıç ve F. Köseoğlu), Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Sousa, Maria de Fa'tima B. ve Bertazzoli, R., (1996), "Preconcentration and Voltammetric Determination of Mercury(II) at a Chemically Modified Glassy Carbon Electrode", *Anal. Chem.* 68: 1258-1261.
- Stadlober, M., Kalcher, K., Raber, G. ve Neuhold, C., (1996), "Anodic Stripping Voltammetric Determination of Titanium(IV) Using A Carbon Paste Electrode Modified with Cetyltrimethylammonium Bromide", *Talanta*, 43: 1915-1924.
- Stadlober, M., Kalcher, K. ve Raber, G., (1997), "Anodic Stripping Voltammetric Determination of Vanadium(v) Using a Carbon Paste Electrode Modified in situ with Cetyltrimethylammonium Bromide", *Electroanalysis*. 9: 225.
- Stoeppler, M. (1992), *Hazardous Metals in the Environment*, Elsevier, New York.
- Sun, Q.-Y., Wang, C.-M., Li, L.-X. ve Li, H.-L., (1999), "Preconcentration and Voltammetric Determination of Palladium (II) at Sodium Humate Modified Carbon Paste Electrodes", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363: 114.
- Svancara, I., Kalcher, K., Diewald, W. ve Vytras, K., (1996), "Voltammetric Determination of Silver at Ultratrace Levels Using a Carbon Paste Electrode with Improved Surface Characteristics", *Electroanalysis*, 8: 336.
- Svancara, I., K. Vytras, Barek J. ve Zima J., (2001), "Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis", *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 31: 311.
- Svegl Grabec, I., Kolar, M., Ogorevc, B ve Pihlar, B., (1998), "Vermiculite Clay Mineral as an Effective Carbon Paste Electrode Modifier for the Preconcentration and Voltammetric Determination of Hg(II) and Ag(I) İons", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361: 358.
- Svegi-IG ve Ogoreve-B, (2000), "Soil-Modified Carbon Paste Electrode: A Useful Tool İn Environmental Assessment Of Heavy Metal İon Binding İnteractions", *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry*, 367: 701-706.
- Tercier, M.L. ve Buffle, J., (1993), "In situ Voltammetric Measurements in Natural Waters: Future Prospects and Challenges", *Electroanalysis* 5: 187.
- Thongngamdee, S., (2006), "Novel Electrochemical Sensors for Environmental Monitoring", New Mexico University, New Mexico.
- Tural, H., (1981), *Elektroanalitik ve Kromatografik Yöntemler*, Ege Üniversitesi, Kimya Fakültesi, Bornova
- Turner, J. A., Eisner, U. ve Osteryoung, R. A., (1977), "Pulsed Voltammetric Stripping at the Thin-Film Mercury Electrode", *Anal. Chim. Acta*, 90.
- Upadhyay, D. N. ve Yegnaraman V., (2000), *Materials Chemistry and Physics*, 62: 247.
- Velghe, N. ve Claeys, A., (1972), "The Use of a Slowly Dropping Mercury Electrode in Anodic Stripping Alternating Current Voltammetry", *J. Electroanal. Chem.*, 35: 229.
- Yamazoe, N., (1991), *Chemical Sensor Techonology Vol.3*, Kodansha LTD., Tokyo.

Walcarius, A., Despas, C., Trens, P., Hudson, M. J. ve Bessière, J., (1999), "Development Voltammetric In Situ Investigation of an Mcm-41-Modified Carbon Paste Electrode—A New Sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 24: 296-299.

Wang, J. (1985), *Stripping Analysis*, VCH Publishes, Deerfield Beach.

Wang, J., Lu, J.-M., Larson, D.D. ve Olsen, K., (1995), "Voltammetric Sensor for Uranium Based on the Propyl Gallate- Modified Carbon Paste Electrode", *Electroanalysis*, 7:247.

Wang, C.M., Zhang, H.L., Sun, Y. ve Li, H.L., (1998), "Electrochemical Behavior and Determination of Gold at Chemically Modified Carbon Paste Electrode by the Ethylenediamine Fixed Humic Acid Preparation ", *Anal. Chim. Acta.*, 361: 133.

Wang, J., (2000), *Analytical Electrochemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. Publication, New York.

Winefordner, J.D., (1996), *Modern Techniques in Electroanalysis*, A wiley interscience Publication., New York, Singapore, Toronto.

WHO, (2006), "Guidelines for Drinking-Water Quality" First Addendum To Third Edition Volume 1.

Wu, J., Xu, W., Sun, Y. ve Jianyan, L., (1995), *Huaxue Fence*, 31, 157; cf. *Chem. Abstr.*, 123, 305311a.

Zen, J. M., Kumar, A. S ve Tsai, D. M., (2003), "Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry", *Electroanalysis*, 15: 1073.

Zepli H., Sharrock P., Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, J.L., Naranjo-Rodriguez I. ve Temsamani K.R., (2005), "Voltammetric Determination of Trace Mercury at a Sonogel–Carbon Electrode Modified with Poly-3-methylthiophene" , *Talanta*, 68: 79–85.

Zolotov, Y.A., Morosanova, E.I., Zhalavannaya, S.V. ve Dyukarev, S.S., (1995), "Continuous Flow Analysis: Simultaneous Spectrophotometric Determinations of Metals", *Anal. Chim. Acta*, 308: 386.

www.tuberoze.com

www.metrohm.com

www.iski.gov.tr

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	15.04.1983	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1997–2000	Bakırköy Yahya Kemal Beyatlı Lisesi
Lisans	2000–2004	Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2005–2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı