

168319

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MODİFİYE KARBON PASTA ELEKTRODU ile BAZI
AĞIR METAL İYONLARININ DİFERANSİYEL PULS
ANODİK SIYIRMA VOLTAMETRİSİ ile ESER
ANALİZLERİ**

Kimyager Esra ÇELİK

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ



Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN



İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	viii
ÖNSÖZ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Sensörler	2
2.1.1 Tanım.....	2
2.1.2 Sensörlerin Sınıflandırılması	3
2.1.2.1 Elektrokimyasal Sensörler.....	3
2.1.2.1.1 Potansiyometrik Sensörler.....	3
2.1.2.1.2 Voltametrik-Amperometrik Sensörler.....	7
2.1.2.1.3 İletkenlik Sensörleri.....	27
2.1.2.2 Optik Duyarlı Sensörler.....	29
2.1.2.3 Kütle Duyarlı Sensörler.....	30
2.1.2.3.1 Piezoelektrik Sensörler.....	30
2.1.2.3.2 Yüzey Akustik Dalga Sensörleri	32
2.1.2.4 Isı Duyarlı Sensörler.....	32
2.1.2.4.1 Termistörler	32
2.1.2.4.2 Katalitik Gaz Sensörler.....	34
2.1.2.4.3 Termal İletkenlik Cihazları.....	35
2.2 Ağır Metaller	36
2.2.1 Ağır Metallerin Toksik Etkileri.....	36
2.2.2 Ağır Metallerin Genel Tayin Yöntemleri	41
2.2.3 Ağır Metallerin Standart Analiz Yöntemleri.....	42
2.2.4 Ağır Metal Tayinleri İçin Geliştirilen Sensörler	43
2.2.4.1 Elektrokimyasal Sensörler.....	43
2.2.4.2 Optik Sensörler.....	59
2.2.4.3 Isı Duyarlı Sensörler.....	61
2.2.4.4 Kütle duyarlı Sensörler.....	61
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	62
3.1 Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler.....	62

3.2	Aletler ve Diğer Gereçler	63
3.3	Materyal ve Yöntem	65
3.3.1	Modifiye Karbon Pastasının Hazırlanması.....	65
3.3.2	Modifiye Karbon Pasta Elektrodunun Hazırlanması.....	65
3.3.3	İşlem	66
3.3.3.1	Elektrodun Şartlandırılması.....	66
3.3.3.2	Önderiştirme Basamağı	66
3.3.3.3	İndirgenme Basamağı.....	67
3.3.3.4	Sıyırma Basamağı.....	67
3.3.3.5	Elektrodun Yenilenmesi	68
3.3.3.6	Voltamogramların Değerlendirilmesi.....	68
4.	SONUÇLAR.....	70
4.1	Elektrodun Performansı.....	70
4.1.1	Önderiştirme Basamağını Etkileyen Faktörler	72
4.1.2	İndirgenme Basamağını Etkileyen Faktörler	78
4.1.3	Sıyırma Basamağını Etkileyen Faktörler.....	79
4.1.4	Elektrodun Yenilenmesini Etkileyen Faktörler	80
4.2	Standart Çözeltilerde Yapılan Analizler.....	81
4.2.1	Pb ²⁺ İyonu Tayini	81
4.2.2	Cd ²⁺ İyonu Tayini.....	93
4.2.3	Hg ²⁺ İyonu Tayini.....	97
4.3	Musluk Suyunda Pb ²⁺ İyonu Tayini	102
4.4	Elektrodun Tekrarlanabilirliği ve Ömrü.....	103
5.	TARTIŞMA.....	105
	KAYNAKLAR.....	106
	ÖZGEÇMİŞ.....	117

SİMGE LİSTESİ

Δf	Osilasyon frekansındaki değişim
Δm	Kristalin kütle değişimi
A	Yüzey alanı
$a_{yük}$, a_{ind}	Sırasıyla, yükseltgenmiş ve indirgenmiş türün aktivitesi
C_{oks}	Yükseltgenmiş türlerin konsantrasyonu
D	Difüzyon katsayısı
E^0	Her bir yarı-reaksiyonun kendine özgü sabiti olan <i>standart elektrot potansiyeli</i>
F	Faraday = 96485 C (kulon)
f	Toplam osilasyon frekansı
i_d	Difüzyon-limit akımı
n	Elektron sayısı
R	Gaz sabiti; 8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹
T	Sıcaklık, Kelvin
t	Zaman
δ	Difüzyon tabakası kalınlığı
$\Phi_{çöz}$	Çözelti potansiyeli
Φ_{mem}	Membran potansiyeli



KISALTIMA LİSTESİ

AAdSV	Anodik Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
AdSV	Adsorptive Sıyırma Voltametrisi
AIPA	5-Aminoizofitalik Asit
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
BOD	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
C(V)	Kapasitans-Voltaj Ölçümü
CAdSV	Katodik Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
CASI	Compact Airborne Spectrographic Imager
CKE	Cam Karbon Elektrot
CPE	Karbon Pasta Elektrodu
CSV	Katodik Sıyırma Voltametrisi
CV	Siklik Voltametri
DDK	Dietilditiyokarbamat
DPASV	Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi
DPCSV	Diferansiyel Puls Katodik Sıyırma Voltametrisi
DPP	Diferansiyel Puls Polarografisi
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
DTPA	Dietilentriaminpentaasetik Asit
EIS	Elektrolit-Yalıtkan-Yarı İletken
ES	Elektrokimyasal Sensör
ESR	Elektron Spin Rezonansı
FIA	Akış-Enjeksiyon Analizi
GSH	Glutasyon
HMDE	Asılı Damlayan Civa Elektrot
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
IES	İyon Seçici Elektrot
ITO	İndiyum Kalay Oksit Tabakasıyla kaplanmış elektrot
LS	Limunesans Spektrometrisi
MPA	3-Merkaptopropionik Asit
MS	Kütle Spektrometrisi
Nf-CKE	Nafion Kaplanmış Camsı Karbon Elektrot
Nf-MFE	Nafion Kaplanmış Civa Film Elektrot
N-p-CHA	N-p-klorofenilsinamo-hidroksamik asit
P	Potansiyometri
PAN	1-(2-Piridilazo)-2-Naftol
PDC	Pirolidinditiyokarbamat
PMMA	Poli(metakrilat)
PoliHEMA	Poli(2-Hidroksietilmetakrilat)
SCP	Sıyırma Kronopotansiyometri
SEC	Spektroelektrokimya
SPCE	Screen-Printed Karbon Elektrot
SPR	Yüzey Plasman Rezonans
SWASV	Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisi
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
TFGE	Thick-Film Grafit Elektrot
TFM	İnce-Film Civa
TTCP	2,5,8-Trithia[9]- <i>m</i> -Siklophane
UMEAs	Ultramikroelektrot Çoklu Sensör
V	Voltametri

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Bir sensörün şeması	2
Şekil 2.2	Kombine pH elektrot	4
Şekil 2.3	Katı-hal iyon seçici elektrot.....	5
Şekil 2.4	Likit iyon-değiştirici membran iyon-seçici elektrot	5
Şekil 2.5	Gaz-geçirgen membran.....	6
Şekil 2.6	Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri	10
Şekil 2.7	Diferansiyel puls polarografisi için uyarma sinyalleri.....	11
Şekil 2.8	(a) Diferansiyel puls polarogramı , (b) Civa damla polarogramı	12
Şekil 2.9	Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu	14
Şekil 2.10	Tersinir bir reaksiyon polarogramı	15
Şekil 2.11	Alternatif akım polarograf düzeneği.....	15
Şekil 2.12	(a) Doğru akım polarogramı, (b) Alternatif akım polarogramı	16
Şekil 2.13	Voltamogramın elde edilmesinde kullanılan dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali.....	18
Şekil 2.14	Dönüşümlü voltamogram örneği	19
Şekil 2.15	Kurşun ve kadmiyumun DC polarogramı.....	22
Şekil 2.16	Kurşun ve kadmiyumun DPAS voltamogramı	23
Şekil 2.17	Kronopotansiyometri için uygulanan akımın zamanla değişimi	24
Şekil 2.18	Tipik bir kronopotansiyogram	24
Şekil 2.19	Kronoamperometri için uygulanan potansiyelin zamanla değişimi	25
Şekil 2.20	Tipik bir kronoamperomogram.....	25
Şekil 2.21	Karbon pasta elektrodunun şeması	26
Şekil 2.22	Screen-printed elektrodun şeması.....	27
Şekil 2.23	Tek kullanımlık kan-glukoz sensörü	27
Şekil 2.24	İletkenlik köprüsü	28
Şekil 2.25	Argand diyagramı	28
Şekil 2.26	Diferansiyel tip iletkenlik hücresi.....	29
Şekil 2.27	Optik sensörün şeması	30
Şekil 2.28	Bir piezoelektrik sensör cihazında kullanılan tipik bir düzenleme.....	31
Şekil 2.29	Yüzey akustik dalga sensörü	32
Şekil 2.30	Termistör.....	33
Şekil 2.31	Glukoz Termistörü.....	34
Şekil 2.32	Pellister katalitik gaz sensörü	35
Şekil 2.33	GC analizinde kullanılan bir termal iletkenlik dedektör şeması.....	36
Şekil 3.1	<i>p</i> -ters-butil–2,4-dimetoksi–1,3((dimetil-(tiyokarbamoil))oksi) kaliks[4]aren'in sentezi	62
Şekil 3.2	Metrohm Herisau – Polarograf E 506 & VA Stand.....	64
Şekil 3.3	Modifiye karbon pasta elektrodu	66
Şekil 3.4	Önderiştirme düzeneği.....	67
Şekil 3.5	Pik yüksekliğinin ölçülmesi.....	69
Şekil 4.1	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ ve Hg ²⁺ iyonlarını içeren karışımında elde edilen DPAS voltamogramı	71
Şekil 4.2	Pb ²⁺ iyonu için pH'nın pik akımına etkisi	74
Şekil 4.3	Hg ²⁺ iyonu için pH'nın pik akımına etkisi	75
Şekil 4.4	Pb ²⁺ iyonu için önderiştirme süresinin pik akımına etkisi	76
Şekil 4.5	Pb ²⁺ iyonu için karışırma hızının pik akımına etkisi	78
Şekil 4.6	Pb ²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramları.....	83
Şekil 4.7	Pb ²⁺ iyonları için (a) t=2 dk., (b) t=3 dk., (c) t=5 dk.önderiştirme sürelerinde konsantrasyon-pik akımı değişimleri.....	85

Şekil 4.8	Pb ²⁺ - Cd ²⁺ iyonları karışımında Pb ²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı.....	86
Şekil 4.9	Pb ²⁺ - Cd ²⁺ iyonları karışımında Pb ²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi.....	87
Şekil 4.10	Pb ²⁺ - Cd ²⁺ iyonları karışımında Pb ²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı.....	88
Şekil 4.11	Pb ²⁺ - Cd ²⁺ iyonları karışımında Pb ²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi.....	89
Şekil 4.12	Pb ²⁺ - Hg ²⁺ iyonları karışımında Pb ²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı.....	90
Şekil 4.13	Pb ²⁺ - Hg ²⁺ iyonları karışımında Pb ²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi.....	91
Şekil 4.14	Pb ²⁺ - Hg ²⁺ - Cd ²⁺ iyonları karışımında Pb ²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı.....	92
Şekil 4.15	Pb ²⁺ - Hg ²⁺ - Cd ²⁺ iyonları karışımında Pb ²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi	93
Şekil 4.16	Cd ²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı.....	94
Şekil 4.17	Cd ²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi	95
Şekil 4.18	Pb ²⁺ - Hg ²⁺ - Cd ²⁺ iyonları karışımında Cd ²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı.....	96
Şekil 4.19	Pb ²⁺ - Hg ²⁺ - Cd ²⁺ iyonları karışımında Cd ²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi	97
Şekil 4.20	Hg ²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı	98
Şekil 4.21	Hg ²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi	99
Şekil 4.22	Pb ²⁺ - Hg ²⁺ iyonları karışımında Hg ²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı.....	100
Şekil 4.23	Pb ²⁺ - Hg ²⁺ iyonları karışımında Hg ²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi.....	100
Şekil 4.24	Pb ²⁺ - Hg ²⁺ - Cd ²⁺ iyonları karışımında Hg ²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı.....	101
Şekil 4.25	Pb ²⁺ - Hg ²⁺ - Cd ²⁺ iyonları karışımında Hg ²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi	102
Şekil 4.26	Pb ²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi.....	103
Şekil 4.27	Pb ²⁺ iyonu için aynı elektrot yüzeyi ile yapılan ardışık dört seri çalışmada konsantrasyon-pik akımı değişimleri.....	104

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	İçme suyundaki ağır metaller için kabul edilebilir metal içerikleri.....	37
Çizelge 2.2	Ağır metallerin standart analiz yöntemleri	42
Çizelge 2.3	Ağır metal tayinlerinde kullanılan elektrokimyasal sensörler	44
Çizelge 2.4	Ağır metal tayinlerinde kullanılan optik sensörler	59
Çizelge 2.5	Ağır metal tayinlerinde kullanılan ısı duyarlı sensörler	61
Çizelge 3.1	Kullanılan karbon pastaların bileşimi	65



ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca bana her konuda yol gösteren, tezimin oluşmasında hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, bilgi ve deneyimleriyle bana her zaman destek olan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüsnü Cankurtaran'a,

Tecrübesi, bilgi birikimi ve çok değerli yorumlarıyla çalışmalarına ışık tutan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sıdıka Sungur'a,

Tez çalışmalarına önemli katkıları olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Naciye Coşkun Yılmaz'a,

Büyük özveri ve emeklerle beni bu günlere getiren aileme,

Bana sevgisini ve desteğini her zaman hissettiren nişanlım Deniz Canpolat'a,

Varlığıyla bana güç veren ve her koşulda yanımda olduğunu bildiğim sevgili dostum Burcu Ergüven'e,

Benden iyi niyetini esirgemeyen tüm arkadaşlarıma teşekkür ve saygılarımı bir borç bilirim.



ÖZET

Analitik kimyanın temel ilgi alanlarından biri de çok küçük madde miktarlarının büyük bir doğruluk ve tekrarlanabilirlikle tayin edecek, düşük maliyetli, anında ve yerinde analize imkân veren basit yöntemler geliştirmektir.

Bu çalışmada, ağır metal iyonlarının eser analizleri için kaliksaren ile modifiye edilmiş yeni bir karbon pasta elektrodu hazırlandı. Elektrot Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri ile eser analizlerinde kullanıldı.

Elektrot incelenen metal iyonlarına karşı oldukça seçici davranmaktadır. Elektrot bileşimi, elektrolit türü ve konsantrasyonu, ön deriştirme süresi, karıştırma hızı, pH, indirgenme potansiyeli ve süresi, elektrodun şartlandırılması, rejenerasyonu ve ömrü gibi parametreler incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir.

%30 kaliksaren, %30 parafin yağı ve %40 grafitten oluşan pasta ile uygun sonuçlar elde edilmiştir. pH 5-5,5'da yaklaşık 800-900 devir/dakika karıştırma hızında yapılan 3-5 dakikalık önderiştirme ile Hg^{2+} ve Pb^{2+} iyonları için $10^{-7} - 10^{-8}$ M mertebesinde (~ 2-20 ppb), Cd^{2+} iyonu için $10^{-6} - 10^{-7}$ M mertebesinde (~10-100 ppb) tayinler yapılabileceği görülmüştür. 0,1 M HCl çözeltisinin anodik sıyırma işlemi ve elektrodun yenilenmesi için uygun olduğu saptanmıştır. İndirgenme potansiyeli olarak -1200 mV uygulanmış, indirgenme için çalışılan derişim aralığında uygun sıyırma pikleri elde edilmiş ve elektrodun yenilenmesi sağlanmıştır. Aynı elektrot ile çok sayıda ölçüm yapılabileceği gözlenmiş, hazırlanan pastanın bozunmadığı ve uzun süre kullanılabileceği saptanmıştır.

İncelenen tüm metal iyonları için değişik derişim aralıklarında doğrusal elektrot cevabı elde edilmiştir. Önderiştirme süresinin arttırılmasıyla 10^{-9} M mertebesinde tayinler yapılabileceği anlaşılmaktadır. Elektrot, metallerin yan yana tayini için incelenmiş, standart katma tekniği ile musluk suyunda Pb^{2+} tayinine uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sensör, karbon pasta elektrodu, DPASV, ağır metal tayini, kurşun, kadmiyum, civa, kaliksaren.

ABSTRACT

One of the main interesting areas of analytical chemistry is to develop new methods for the cheap, accurate, reproducible, on-line and in-situ determination of the trace quantities of compounds.

In this study, a new calixarene modified carbon paste electrode was prepared for the trace analysis of heavy metal ions. The new electrode was used to determine the trace amounts of Hg^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} ions with the differential pulse anodic stripping voltammetry.

The optimum conditions were determined by studying some parameters such as the electrode composition, the type and the concentration of electrolytes, preconcentration time, stirring velocity, pH, reduction potential and time, preconditioning, regeneration and lifetime of the electrode.

The suitable results were obtained with the electrode which has a composition of 30% calixarene, 30% paraffin oil and 40% graphite. It was observed that the determinations, in the concentration range of 10^{-7} – 10^{-8} M (~2-20 ppb) for the Hg^{2+} , Pb^{2+} ions and 10^{-6} – 10^{-7} M (~10-100 ppb) for the Cd^{2+} ion, may be possible under the conditions of pH 5-5.5, 800-900 rpm stirring rate and 3-5 minute of preconcentration time. It was determined that a solution of 0.1 M HCl was suitable for both the anodic stripping step and the refreshment of the electrode. A reduction potential of -1200 mV was applied and it was deduced that a one minute reduction was found to be sufficient for the concentration range studied. When the potential range was set from -1200 to 300 mV, the reasonable stripping peaks were obtained and then the regeneration of the electrode was proved. It was observed that a great number of measurements may be carried out with the same electrode surface. Also, it was deduced that the prepared paste can be used for a long time without any decomposition.

The linear electrode responses were obtained in various concentration ranges for the whole metal ions investigated. The electrode was investigated for simultaneous determination of metal ions and it was applied to the lead determination in a tap water sample by means of standart addition method. It was found out that the determinations in the order of 10^{-9} M were possible by increasing the preconcentration time.

Keywords: Sensor, carbon paste electrode, DPASV, heavy metal determination, lead, cadmium, mercury, calixarene.

1. GİRİŞ

Analitik kimyanın temel ilgi alanlarından biri de çok küçük madde miktarlarını büyük bir doğruluk ve tekrarlanabilirlikle tayin edecek yöntemler geliştirmektir. Aynı zamanda bu yöntemlerin düşük maliyetli olması ve az deneyimli kişiler tarafından da yapılabilmesi amaçlanır.

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte çevre kirliliğinin ve insan ihtiyaçlarının artması, çevremizde meydana gelen kimyasal değişimleri ve ürünleri sürekli olarak izleme ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Örneğin, hava kirliliğinin veya kapalı bir ortamdaki zehirli ya da patlayıcı gazların sürekli olarak izlenmesi, gerekli önlemlerin anında alınması açısından zorunlu hale gelmiştir. Buna benzer olarak, örneklerin toplanıp analize gönderilmesi aşamasında meydana gelebilecek kayıplar veya bozunmalar, analizlerin yerinde yapılmasıyla ortadan kalkabilir.

Günümüzde eser analizler için kullanılan Atomik Absorbsiyon/Emisyon Spektroskopisi (AAS,AES), ICP(İndüktif Eşleşmiş Plazma) Spektroskopisi, Kromatografi gibi konvansiyonel analiz yöntemleri genel olarak atomlaştırıcı sistemler, gaz ve kolon sistemleri gibi büyük bir donanım ve laboratuvar imkanı gerektirmektedir. Analizlerin birim maliyeti düşük olsa bile pahalı cihazlar, ön ayırma işlemleri gerektirmesi gibi dezavantajları vardır. Analizlerin yerinde, doğru, duyarlı, hızlı ve ucuz bir şekilde yapılabilmesi için “Sensör” geliştirilmesi kimyanın temel ve öncelikli alanlarından biri olmuştur. Sensör teknolojisi malzeme ve mikroelektronik teknolojilerini de içine alan bir gelişme göstermektedir.

Çevremiz inorganik, organik ve organik metal bileşikleriyle sürekli olarak kirlenmektedir. Bunların arasında ağır metaller önemli bir yer tutmaktadır. Bu metaller ve bileşikleri değişik yollarla su kaynaklarına ve gıdalara bulaşmaktadır. Bunlar biyolojik olarak parçalanmadıklarından canlıların bazı hayati organlarında birikmekte ve toksik etki yaratmaktadır. Bu nedenle, bu metallerin miktarlarının kabul edilebilir belli sınırların altında olması ve miktarının belirlenmesi istenir. Analizi hedeflenen metal iyonu için seçici olan malzemelerin geliştirilmesi ve herhangi bir ön ayırma işlemine gerek kalmadan analiz edilebilmesi açısından elektrokimyasal analiz yöntemleri yukarıda belirtilen yöntemlere alternatif olarak öne çıkmaktadır. Bu çalışmada sensör teknolojisi konusundaki gelişmeler ve özellikle gıda ve çevre örneklerinde bulunan bazı ağır metal iyonlarına karşı seçici olan yeni bir modifiye karbon pasta elektrodu ile elde edilen sonuçlar verilecektir.

2. GENEL BİLGİLER

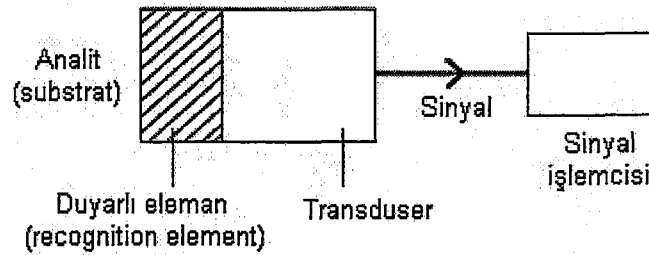
2.1 Sensörler

2.1.1 Tanım

Sensör, genel olarak belli bir analite karşı kimyasal, biyokimyasal veya fiziksel bir etkiyle cevap oluşturan ve bu cevabı bir elektriksel sinyale dönüştüren cihazlar olarak tanımlanabilir. Bir sensör Şekil 2.1’de görüldüğü gibi genel olarak iki bölümden oluşur.

- 1) Analite karşı duyarlı eleman (recognition element, sensing element) : Duyarlı eleman bütün sensörlerin temel ve anahtar bileşenidir. Sensörün seçiciliğini belirler. Duyarlı elemanın cinsine göre meydana gelen değişim farklı olmaktadır ve bu, cevabın ölçüleceği yöntemi belirlemektedir. Örneğin, duyarlı elemanın analitle etkileşimi optik özelliklerinde bir değişim meydana getirirse, cevabın ölçülmesi için optik yöntemler kullanılır. Etkileşim sonucu elektriksel bir büyüklükte değişim söz konusu ise elektrokimyasal yöntemler kullanılabilir.
- 2) Dönüştürücü (transducer) : Sensörün bu bölümü, etkileşim sonucu meydana gelen elektron transferi, pH değişimi, kütle değişimi ya da optik özelliklerdeki değişim gibi büyüklükleri elektriksel sinyale dönüştürür.

Sensör, bu iki temel kısımdan oluşmakla birlikte ölçüm sistemi şeklinde de görüldüğü gibi sinyal işlemcisi de içerir (Eggins, 2002).



Şekil 2.1 Bir sensörün şeması (Eggins, 2002)

2.1.2 Sensörlerin Sınıflandırılması

Sensörler için değişik sınıflandırmalar yapılabilir. Burada transduser ya da ölçüm yöntemine göre sınıflandırma tercih edilmiştir. Buna göre sensörler; *elektrokimyasal, optik, kütle duyarlı ve ısı duyarlı sensörler* olmak üzere dört gruba ayrılır (Eggins, 2002; Yamazoe, 1991).

2.1.2.1 Elektrokimyasal Sensörler

Bu tip sensörler iyon seçici elektrotlar, iyon seçici alan etkili transistörler (ISFET ve CHEMFET) ve katı elektrot gaz sensörleri de içine alan geniş bir sınıfı oluşturmaktadır. Elektrokimyasal sensörler ölçüm şekline göre üçe ayrılır:

- 1) Potansiyometrik sensörler
- 2) Voltametrik-Amperometrik sensörler
- 3) İletkenlik sensörleri

2.1.2.1.1 Potansiyometrik Sensörler

Potansiyometri, hücreden akım geçmediği durumdaki potansiyel ölçümüne dayanır. Genel olarak bir elektrokimyasal hücrede elektrot-elektrolit arayüzeyinde meydana gelen redoks reaksiyonu dengesi, konsantrasyona bağlı olarak değişir. Bu potansiyelin konsantrasyona bağımlılığı *Nernst eşitliği* ile verilir.

$$E = E^0 - (RT / nF) \ln (a_{yük} / a_{ind}) \quad (2.1)$$

E^0 = her bir yarı-reaksiyonun kendine özgü sabiti olan *standart elektrot potansiyeli*

R = gaz sabiti ; $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; T = sıcaklık, Kelvin; F = faraday = 96485 C (kulon)

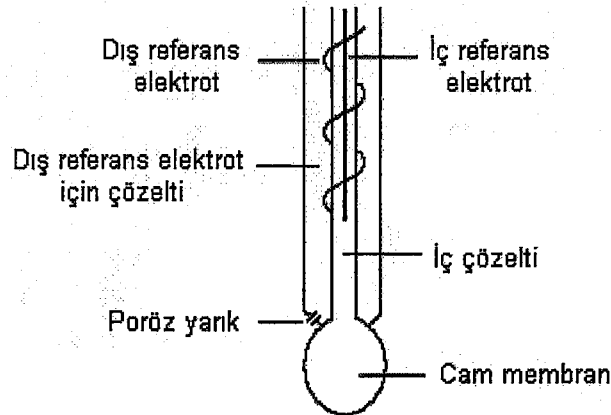
n = elektrot yarı-reaksiyonunda yer alan elektron sayısı

$a_{yük}$, a_{ind} = sırasıyla yükseltgenmiş ve indirgenmiş türün aktivitesi

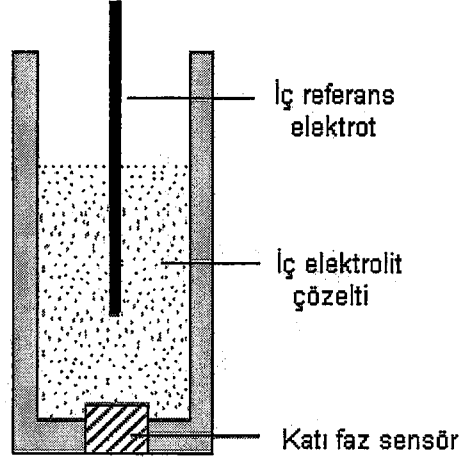
Potansiyometrik ölçüm sisteminde bu potansiyel bir referans elektroda karşı ölçülür. Referans elektrodun potansiyeli değişmediğinden ölçülen potansiyel analitin miktarı ile orantılıdır. Uygulamada farklı konsantrasyondaki analit çözeltilerinde ölçüm yapılarak kalibrasyon eğrileri çizilebildiği gibi, işlemler potansiyometrik titrasyonlar şeklinde de yürütülebilir.

İyon-seçici elektrotlarda kullanılan seçici elemanlar; cam membran, katı-hal veya sıvı iyon değiştirici membranlar ve gaza duyarlı elektrotlar olabilir. Cam membranlar için bilinen en iyi örnek pH ölçümlerinde kullanılan cam elektrottur. Florür iyonlarına karşı seçici LaF_3 katı-hal elektrodu, sülfür iyonlarına karşı seçici Ag_2S elektrodu katı-hal elektrotlara örnek olarak verilebilir. Plastikleştirilmiş polivinilklorür (PVC) gibi hidrofobik malzemeler üzerine absorblanmış sıvı iyon değiştiricilerle hazırlanmış birçok sıvı iyon değiştirici membran elektrodu bilinmektedir. Potasyum tayini için valinomisin ile hazırlanmış böyle bir elektrot bu tipe örnek verilebilir.

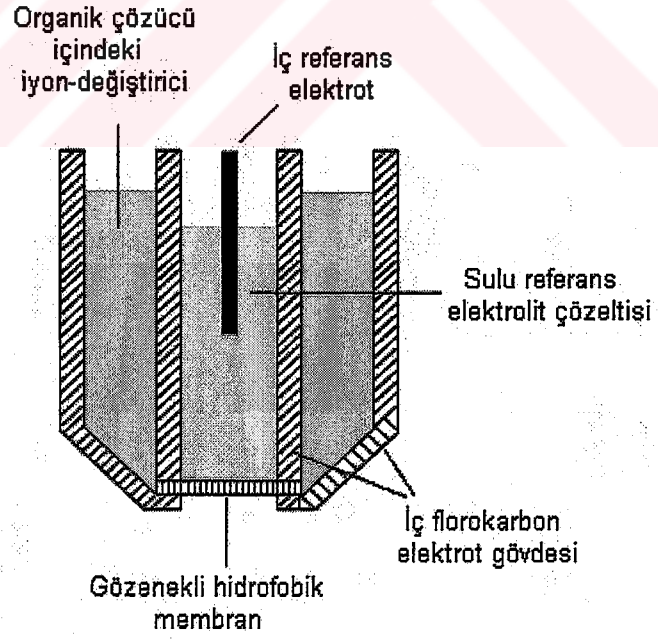
Gaza duyarlı elektrotlar da gaz geçirgen bir membranla kaplı iyon seçici elektrotlardan ibarettir. Örneğin amonyak gazını geçiren bir membran kullanılarak pH'daki değişim ölçülebilir. Ya da halojenleri geçiren bir membranla kaplı halojen iyonları seçici elektrotla ölçüm yapılabilir (Eggins, 2002).



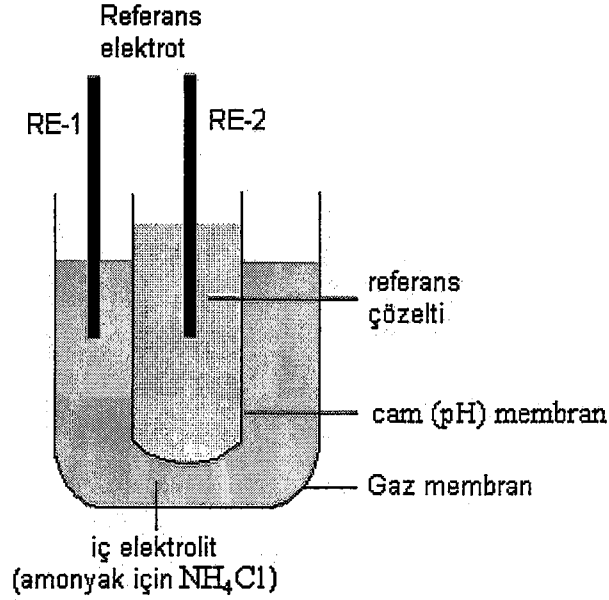
Şekil 2.2 Kombine pH elektrot (Eggins,2002)



Şekil 2.3 Kıtı-hal iyon seçici elektrot (Eggins,2002)

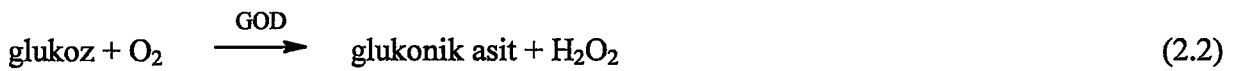


Şekil 2.4 Likit iyon-değiştirici membran iyon-seçici elektrot (Eggins,2002)

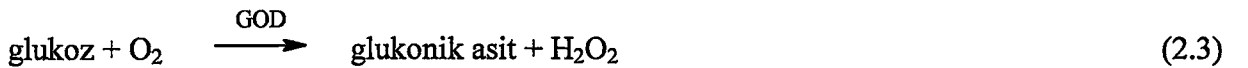


Şekil 2.5 Gaz-geçirgen membran (Eggins, 2002)

Potansiyometrik sensörlerin bir sınıfı da potansiyometrik biyosensörlerdir. Bunlar temel olarak spesifik iyon-seçici veya gaz-seçici elektrotlara dayanır. Bu biyosensörler açığa çıkan H^+ , CO_2 veya NH_3 'ün pH'da meydana getirdiği değişimi ölçerek dolaylı olarak analit miktarını ölçerler. Örneğin glukoz, glukoz oksidaz (GOD) enzimi varlığında glukonik aside dönüşür. Bu glukoz miktarına bağlı olarak pH'da bir değişime neden olur.



Glukoz ölçümü, iyodür seçici elektrot kullanılarak da yapılabilir. Açığa çıkan H_2O_2 , (2.4)'de görüldüğü gibi peroksidaz (PO) enzimi varlığında iyodürü iyoda yükseltir. Geri kalan iyodür iyonu miktarı, iyodür iyonu seçici elektrotla belirlenerek glukoz miktarı saptanabilir.



Potansiyometrik sensörlerin bir sınıfını da ISFET (iyon seçici alan etkili transistör) ler oluşturmaktadır. ISFET'ler daha çok potansiyometrik sensörler sınıfında kabul edilebilir. ISFET'in çıkışı yalıtılmış bir silisyum oksit tabakası ile kaplıdır. Analit çözeltisi bu tabaka ve

referans elektrot ile temas halindedir. Analit molekülleri silisyum oksit tabakası üzerine adsorblanır ve derişimlerindeki 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.

Alan etkili transistörler, sabit bir eşik potansiyeli altında kanal akımı ölçümü ya da sabit kanal akımı altında eşik potansiyelinin ölçümü şeklinde uygulanabilir. Her ne kadar akım altında çalışan sistemler olsalar da, Nernst eşıtlğine benzer şekilde ifade edilebilen membran potansiyeline sahiptirler (Eggins, 2002).

$$\Phi_{\text{mem}} - \Phi_{\text{öz}} = E^0 + RT \ln a_i / n_i F \quad (2.5)$$

2.1.2.1.2 Voltametrik-Amperometrik Sensörler

Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup analitik yöntemi kapsar. Dinamik yöntemler olması açısından voltametrik-amperometrik yöntemler şu şekilde sınıflandırılabilir:

2.1.2.1.2.1 Voltametri

Tarihsel olarak, voltametri Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından 1920'lerin başında bulunan voltametrinin özel bir tipi olan *polarografi*'den geliştirilmiştir. Voltametrinin hala önemli bir dalı olan polarografi, diğer voltametri tiplerinden çalışma mikroelektrodu olarak bir *civa damla elektrodu* kullanılması bakımından farklılık gösterir. Civa damla elektrot için difüzyon akımının konsantrasyona bağımlılığı *İlkoviç eşıtlği* (2.6) ile verilir.

$$(i_d)_{\text{ort}} = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.6)$$

Polarografik difüzyon akımları ile ilgili bir eşıtlğin türetilmesi için, ilk önce küresel elektrodun büyüme hızını hesaba katmak gereklidir. Bu hız saniye olarak, damla ömrü (t), mg/s olarak kapilerden civanın akış hızı (m) ve cm²/s olarak analitin diffüzyon katsayısı (D) ile ilgilidir. Bu değişkenler İlkoviç eşıtlğinde hesaba katılmıştır.

Burada (i_d)_{ort} mikroamper olarak ortalama akım, C litrede milimol olarak analit

konsantrasyonudur. Kantitatif polarografide ortalama ya da maksimum akımdan herhangi birinin kullanılabilmesine dikkat etmek gerekir.

Voltametri, inorganik kimyacı, fizikokimyacı ve organik kimyacılarca, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan, analitik olmayan amaçlarla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir zamanlar voltametri (özellikle klasik polarografi), sulu çözeltideki inorganik iyonların ve bazı organik türlerin tayinleri için kimyacılar tarafından kullanılan en önemli araçlardan biriydi. Ancak 1950'lerin sonu ve 1960'ların başında bu analitik uygulamaların bir çoğu yerini çeşitli spektroskopik yöntemlere bıraktı ve voltametri, çözeltideki moleküler oksijenin tayini gibi bazı özel uygulamalar dışında daha az önemli bir analiz yöntemi haline geldi.

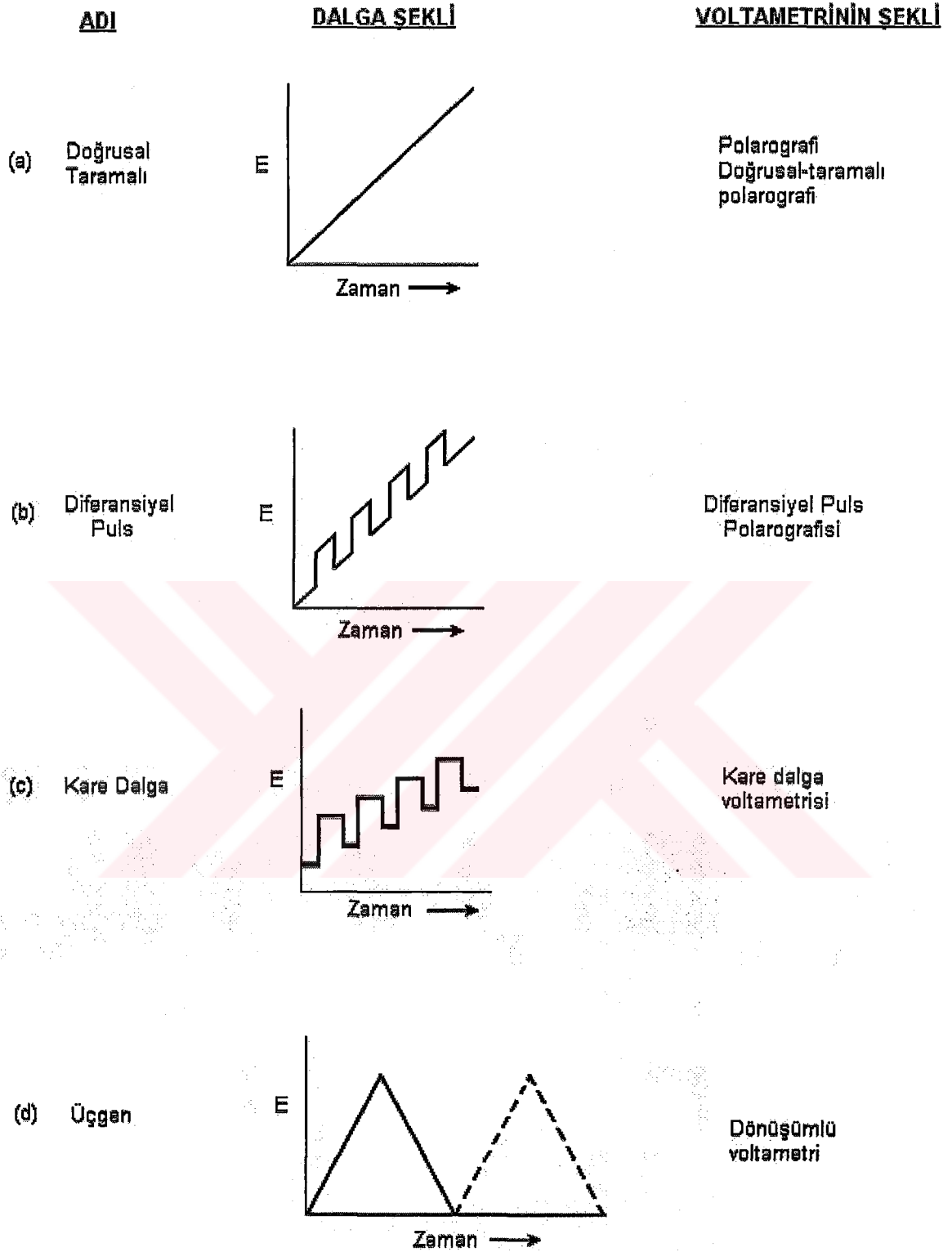
1960'ların ortalarında klasik voltametrik yöntemlerde, yöntemin duyarlılığı ve seçiciliğini önemli ölçüde artıran bir çok ana değişiklik geliştirildi. Yaklaşık aynı zamanlarda, düşük maliyetli yükselticilerin ortaya çıkması, bu değişikliklerin çoğu ile ilişkili nispeten daha ucuz aletlerin yapılmasını ve onların bütün kimyacıların kullanımına sunulmasını mümkün kıldı. Bunun sonucunda, özellikle farmosötik, çevre ve biyolojik açıdan önemli türlerin tayini için voltametrik yöntemlerin uygulanmasıyla ilgili çalışmalara ilgi artmıştır. Ayrıca, yüksek performanslı sıvı kromatografi ile birleşik olarak kullanılan voltametri, çeşitli karışık karışımların analizleri için güçlü bir cihaz haline geldi. Modern voltametri, yükseltgenme ve indirgenme olaylarının yanı sıra adsorpsiyon olayları ile de ilgilenen kimyacıların bir çoğu tarafından halen güçlü bir cihaz olarak kullanılmaya devam etmektedir.

Voltametrinde uyarma sinyalleri

Voltametrinde, bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Voltametrinde en çok kullanılan uyarma sinyallerinin dördünün dalga şekli Şekil 2.6'da verilmiştir. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı (genellikle 2-3 V arasında), Şekil 2.6(a)'da gösterilen doğrusal bir taramadır. Sonra hücrede oluşan akım, zamanın bir fonksiyonu olarak (ve böylece uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak) kaydedilir.

Şekil 2.6(b) ve 2.6(c)'de iki puls tipi uyarma sinyali görülmektedir. Akımlar pulsların ömrü süresince çeşitli zamanlarda ölçülür. Potansiyel, Şekil 2.6(d)'de görülen üçgen şeklindeki dalga ile iki değer arasında devreder. Önce bir maksimuma kadar doğrusal olarak artar sonra aynı eğimle orijinal değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem, akımın zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilirken defalarca tekrarlanabilir. Bir tam devir 100 veya daha fazla saniye sürebilir veya bir saniyeden daha az sürede tamamlanabilir. Şekil 2.6'nın son kolonu da, çeşitli uyarma sinyallerinin kullanıldığı voltametri tiplerini vermektedir (Skoog vd., 1998).



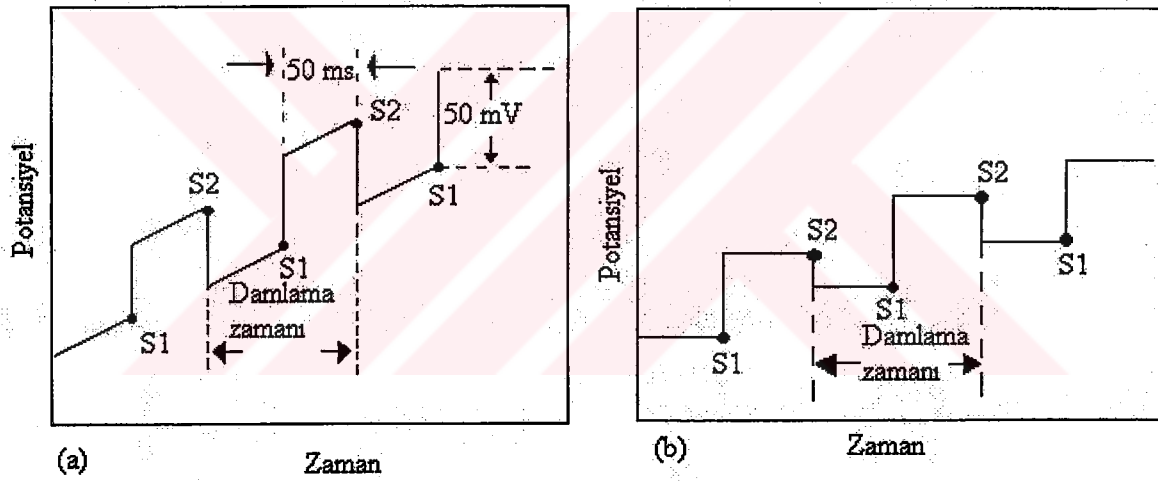


Şekil 2.6 Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (Skoog vd., 1998)

Polarografi çeşitleri

a) Diferansiyel Puls Polarografisi

Şekil 2.7’de, ticari diferansiyel puls polarografi cihazlarında kullanılan en yaygın iki uyarma sinyali göstermektedir. Analog cihazlarda kullanılan birinci sinyal ağ şeklinde periyodik bir pulsun doğrusal bir tarama sırasında oluşturulması ile elde edilir. İkincisi (Şekil 2.7b) ise genellikle dijital sistemlerde kullanılır. Burada da bir puls ile basamaklı sinyal üst üste bindirilir. Her iki durumda da civa damlasının ömrünün son 50 mL’ si içinde 50 mV’ luk bir puls uygulanır. Burada damla ile puls arasında uyum sağlamak için, damla belli bir anda mekanik olarak düşürülür.

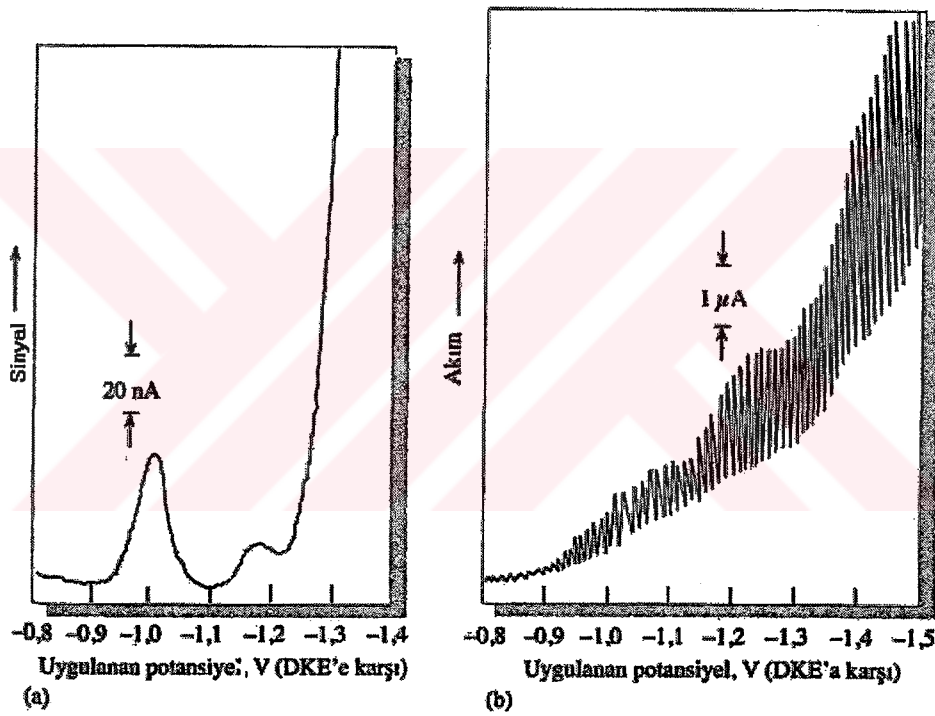


Şekil 2.7 Diferansiyel puls polarografisi için uyarma sinyalleri (Skoog vd., 1998)

Şekil 2.7b’de görüldüğü gibi iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan birincisinde pulsundan 16,7 ms önce (S_1) diğeri ise pulsun sonundan 16,7 ms sonra (S_2) yapılır. Puls başına akımdaki fark (Δi) doğrusal olarak artan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği konsantrasyonla doğru orantılıdır. Tersinir bir reaksiyonda pik potansiyeli yarı-reaksiyonun standart potansiyeline yaklaşık eşittir.

Diferansiyel tip polarogramın bir üstünlüğü yarı-dalga potansiyelleri 0,04 ile 0,05 V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumları elde edilmesidir. Halbuki klasik ve normal puls polarografisi için, yarı-dalga potansiyel farkı en az yaklaşık 0,2 V olmalıdır. Aksi

takdirde dalgalarda iyi bir çözüm elde edilemez. Ancak daha da önemlisi, diferansiyel puls polarografisi polarografik metodun duyarlılığını arttırır. Bu artış Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi 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 verir. Ayrıca, görüldüğü gibi Δi için akım nA (nanoamper) olarak verilmektedir. Genellikle diferansiyel puls polarografisinin tayin sınırı klasik polarografinin sınırlarından 100–1000 kat daha düşük olup $10^{-7} - 10^{-8}$ M arasındadır.



Şekil 2.8 (a) Diferansiyel puls polarogramı , (b) Civa damla polarogramı (Skoog vd, 1998)

Diferansiyel puls polarografisinin yüksek duyarlılığı iki sebebe bağlanabilir. Bunlardan birincisi, faradik akımın artması ikincisi ise faradik olmayan yükleme akımının azalmasıdır. Birincisini açıklamak için, potansiyel aniden 50 mV artırıldığında elektrodu çevreleyen yüzey tabakasında cereyan eden olayları inceleyelim. Bu tabakada elektroaktif bir tür varsa, analit konsantrasyonunu yeni potansiyel tarafından istenen seviyeye düşürecek bir akım artışı gözlenir. Fakat bu potansiyel için gerekli olan denge konsantrasyonuna erişince, akım difüzyonu karşılayacak bir seviyeye düşer ki buna *diffüzyon-kontrollü akım* denir. Klasik

polarografide başlangıçtaki bu akım artışı gözlenmez, çünkü ölçümün yapıldığı süre, bu anlık akımın süresinden büyüktür. Diğer taraftan puls polarografisinde akım ölçümü, bu akım artışı tamamen sona ermeden önce yapılır. Böylece ölçülen akım hem difüzyon kontrollü bir bileşeni ve hem de yüzey tabakasındaki konsantrasyonu Nernst eşitliğinin gerektirdiği bir değere indirecek bir bileşeni içerir, yani toplam akım difüzyon akımından birkaç kat daha büyüktür. Damla düşünce çözeltinin yeniden analit yönünden homojen hale geldiğine dikkat edilmelidir. Dolayısıyla, verilen herhangi bir potansiyel değerinde her bir potansiyel pulsuna eşlik eden benzer bir akım artışı oluşur.

Elektroda potansiyel pulsı ilk uygulandığında, damla üzerindeki yük arttığı için faradik olmayan akımda da bir dalgalanma olur. Bu akım zamanla üstel olarak yazılır ve yüzey alanın çok az değiştiği damla ömrünün sonuna doğru sifira yaklaşır. Dolayısıyla akımı bu anda ölçmek suretiyle faradik olmayan artık akım büyük oranda azaltılır ve sinyal/gürültü oranı artar. Bunun sonucunda duyarlıkta artar.

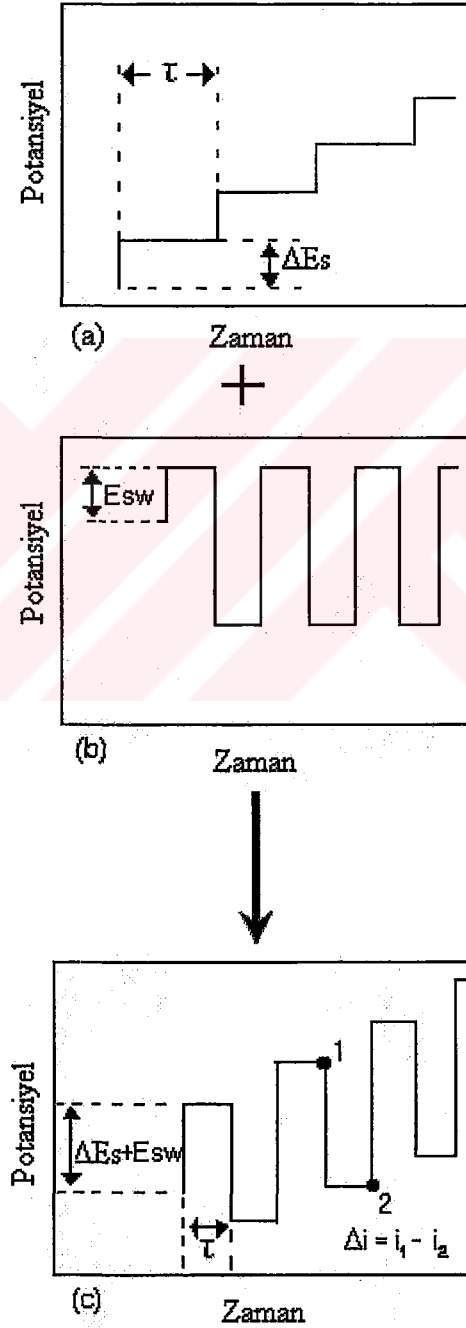
Diferansiyel puls polarografi metodu günümüzde en yaygın kullanılan analitik polarografik metot haline gelmiştir (Skoog vd., 1998).

b) Kare Dalga Polarografisi

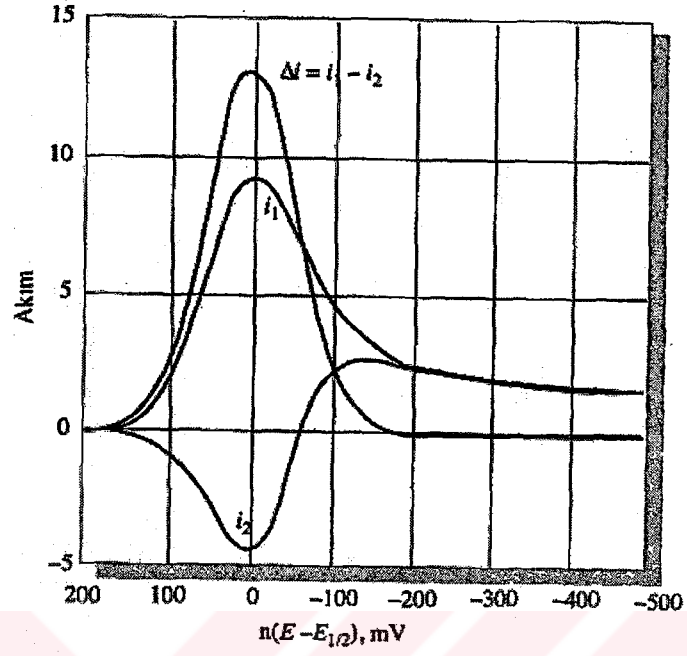
Kare dalga polarografisi son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls polarografi tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha az sürede elde edilir. Damlayan civa elektrodu ile tarama, bir damla ömrünün son birkaç saniyesi içinde yükleme akımı hemen hemen sabitken gerçekleştirilir. Kare-dalga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

Şekil 2.9c'de kare dalga voltametrisinde Şekil 2.9b'deki pulsun Şekil 2.9a'daki basamak sinyali üzerine bindirilmesi ile elde edilen uyarma sinyali görülmektedir. Basamaklı sinyalde her basamağın boyu ve puls periyodu (τ)'na eşittir ve yaklaşık 5 ms civarındadır. Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı ΔE_s genellikle 10 mV' dur. Pulsun büyüklüğü $2E_{sw}$ ise, genelde 50 mV' dur. Sistemin bu şartlar altında çalıştırılması 200 Hz' lik puls frekansına karşılık gelir. Bu durumda 1 V' luk bir tarama 0,5 s'de yapılır. Tersine bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun boyutu, ileri tarama sırasında oluşan ürünün geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlamaya yetecek kadar büyüktür. Böylece Şekil 2.10'da gösterildiği gibi, ileri puls bir katodik akımın (i_1) geri puls da bir anodik akımını (i_2) oluşturur. Genellikle voltamogramları

elde etmek için bu akımların farkı Δi grafiğe geçirilir. Bu fark konsantrasyonla doğru orantılıdır; pik potansiyeli de polarografik yarı-dalga potansiyeline karşılık gelir. Ölçüm son derece hızlı yapıldığından, birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin keskinliğini arttırmak mümkündür. Kare dalga voltametrisinin tayin sınırları 10^{-7} ile 10^{-8} M arasındadır (Skoog vd., 1998).

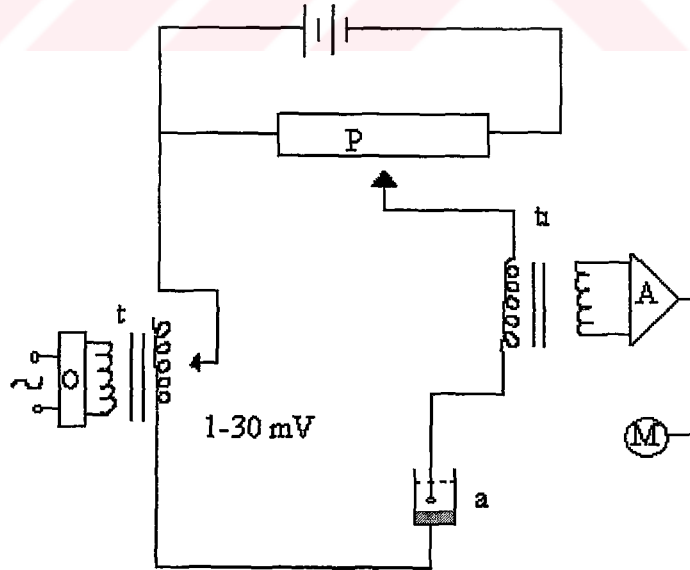


Şekil 2.9 Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu (Skoog vd., 1998)



Şekil 2.10 Tersinir bir reaksiyon polarogramı (Skoog vd., 1998)

c) Alternatif Akım Polarografisi



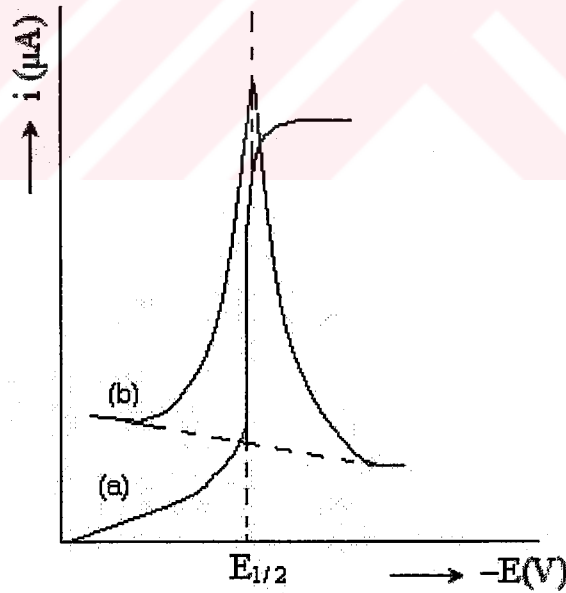
Şekil 2.11 Alternatif akım polarograf düzeneği (Tural, 1981)

Şekil 2.11'deki biçimde bir doğru akım polarografının devresine 1–30 mV düzeyinde bir alternatif akım uygulanır ve polarografik devreden geçen akımın yalnızca alternatif bileşeninin saptanması, alternatif akım potansiyelinin temel ilkesidir.

Bu yöntemle elde edilen eğriler, dalga biçiminde olmayıp pik biçimindedirler. Bir çözültiden alternatif akımın geçmesi aynı elektrotta hem yükseltgenebilen hem de indirgenebilen maddelerin var olmasıyla olasıdır. Örneğin çözültide yalnızca 'O' maddesi varsa ve



indirgenmesi oluşuyorsa (doğru akım altında), alternatif akım ancak R oluşunca geçer ve R arttıkça akım da artar. Bu artış yarı-dalga potansiyeline dek sürer. Çünkü bu potansiyelde $C^o_O = C^o_R$ 'dir. Bu potansiyelden sonra C^o_O azalır. Sıfıra gideceğinden alternatif akım da azalıp sıfıra gider. Şekil 2.12'de bu kuramsal bilgiyi biçim olarak doğruladığını göstermektedir. Yalnız akımın sıfırdan başlamadığı ve sıfıra gitmediği görülür. Bu artık akımlar, özellikle sığasal akımdan ileri gelir.



Şekil 2.12 (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. Reaksiyon tersinmezse fark yük aktarma katsayısına bağımlı olur.

$$E_p - E_{1/2} = (0.059 / n) \log (1-\alpha) / \alpha \quad (2.8)$$

Doğru akım altındaki tersinirlik, alternatif akım altında gerçekleşmeyebilir. Kullanılan alternatif akımın frekansı artırıldıkça bu çelişki daha da artar. Alternatif akım polarograflarında en çok 225 Hertz' lik frekans kullanılır. Bu nedenle şehir akımının frekansını yükselten bir osilometreye (O) gereksinme vardır.

Alternatif akım polarogramlarında tepe noktasına karşı gelen akıma *pik akımı* denir ve i_p ile gösterilir. Pik akımı reaksiyonun tersinir olmasına ya da olmamasına bağlıdır. Tüm den tersinmez olan reaksiyonlarda bir pik dolayısıyla pik akımı elde edilemez. Tersinir reaksiyonlar ve küçük frekanslar için pik akımı,

$$i_p = (n^2 F^2 A V W^{1/2} D^{1/2} C) / 4 RT \quad (2.9)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikteki W açılal frekansı. V uygulanan alternatif akımın genliğini vermektedir. Bu eşitlik frekans ve genlik büyüdükçe akımın da büyüyeceğini göstermektedir. Böyle olunca duyarlılığı artırmak amacıyla genliğin büyük alınması gerektiği düşünülebilir. Diğer yandan pikin genişliği genellikle değişir. Belirgin bir pik elde etmek için genliğin olası olduğu ölçüde küçük olması gerekir. Pik akımının yarısına karşılık gelen pik genişliğine yarı *pik genişliği* denir ($E_p/2$).

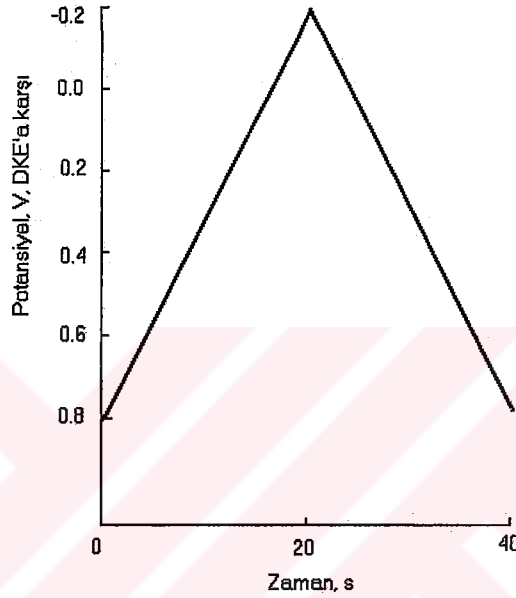
Genlik arttıkça yarı-dalga potansiyeli ile pikin potansiyeli,

$$E_p - E_{1/2} = \pm V/2 \quad (2.10)$$

eşitliğine bağlı olarak farklılaşır. Oysa bu farklılaşma istenmez (Skoog vd., 1998).

d) Dönüşümlü (Siklik) Voltametri

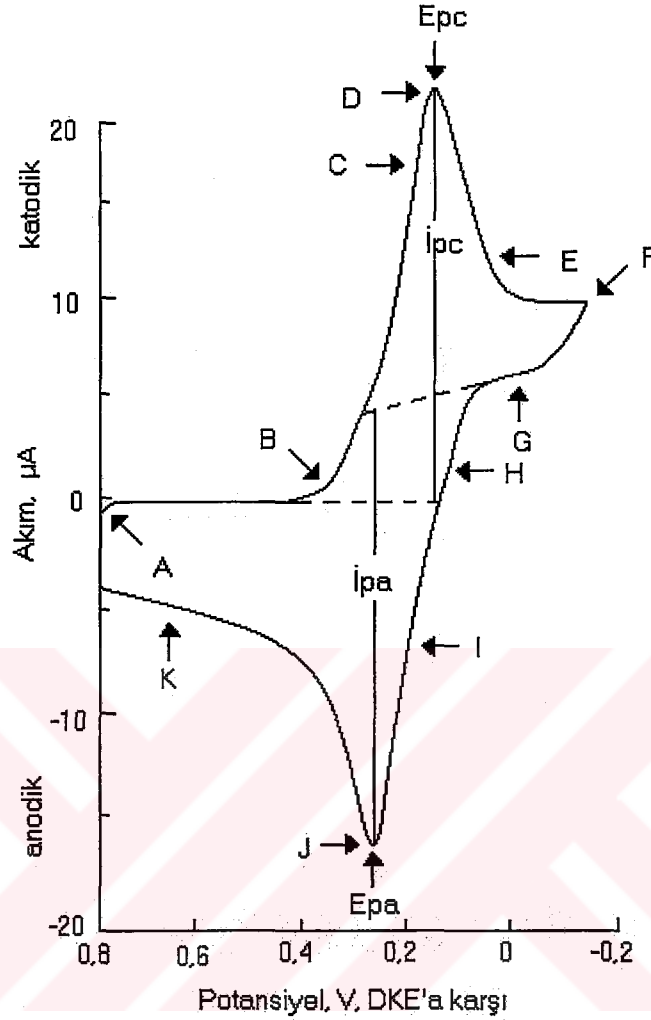
Dönüşümlü voltametri, karıştırılmayan bir çözeltilerde küçük bir durgun elektrodun akım cevabı aşağıdaki şekilde gibidir.



Şekil 2.13 Voltamogramın elde edilmesinde kullanılan dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali (Skoog vd., 1998)

Bu örnekte, potansiyel ilk önce doymuş kalomel elektroda karşı $+0,8V$ 'dan $-0,15V$ 'a kadar doğrusal olarak değiştirilir, sonra tarama yönü tersine çevrilir ve potansiyel gerçek değeri olan $+0,8V$ 'a getirilir. Her iki yöndeki tarama hızı $50mV/s$ ' dir. Bu uyarma çevrimi genellikle birkaç kez tekrarlanır. Ters yöndeki potansiyellere *çevirici potansiyeller* denir. Verilen bir deney için çevirici potansiyellerin aralığı, bir veya analit diffüzyon kontrollü bir yükseltgenme veya indirgenmenin meydana geldiği potansiyeldir. Başlangıç taramasının yönü, numunenin bileşimine bağlı olarak burada gösterildiği gibi negatif ya da pozitif olabilir. Genel olarak, çevrim süresi 1 ms veya daha kısa süreden 100 s veya daha uzun süre aralığındadır.

Şekil 2.14'de 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 1 M KNO_3 çözeltilisinde alınmış tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



Şekil 2.14 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 parametrelerin nasıl olacağı 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. Bu yöntem, normal olarak elektrokimyasal olarak belirtilebilen bir sistemin araştırılması için seçilen ilk tekniktir. Genellikle dönüşümlü voltamogramlar yükseltgenme/ indirgenme reaksiyonlarında ara ürünlerin varlığı ile ilgili

olacaktır. Ekseriya, bu teknikte kullanılan mikroelektrotların üretimi için platin kullanılır (Skoog vd., 1998).

Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma yöntemleri, başlangıç basamağı ortak ve karakteristik olan çok sayıdaki elektrokimyasal yöntemi kapsar. Bütün bu işlemlerde, analit genellikle karıştırılan bir çözeltide önce bir mikroelektrot üzerinde biriktirilir. Hassas bir şekilde ölçülen bir süre sonunda, elektroliz ve karıştırma durdurulur ve birikmiş analit, daha önceden anlatılan voltametrik yöntemlerden biri ile tayin edilir. Analizin bu ikinci basamağında analit mikroelektrot yüzeyinden çözülür veya sıyırılır; bu yüzden bunlara *sıyırma yöntemleri* adı verilir. *Anodik sıyırma yöntemlerinde*, mikroelektrot biriktirme basamağı sırasında bir katot olarak; analitin ilk haline tekrar yükselttiği sıyırma basamağında ise, anot olarak davranır. *Katodik sıyırma yöntemlerinde*, mikroelektrot biriktirme sırasında bir anot, sıyırma sırasında da bir katot olarak davranır. Biriktirme basamağında analit elektrokimyasal olarak bir önderiştirilme işlemine uğrar; yani mikroelektrot yüzeyindeki analit derişimi, yığın çözeltideki derişiminden çok daha büyüktür. Zenginleştirme basamağının bir sonucu olarak, sıyırma yöntemleri bütün voltametrik işlemlerden en düşük gözlenebilme sınırlarını veren yöntemlerdir. Örneğin puls polarografi ile anodik sıyırma, çevre için önemli olan Pb^{2+} , Ca^{2+} ve Tl^+ gibi türler için nanomolar mertebesinde gözlenebilme sınırlarına ulaşabilir.

Sıyırma yöntemleri, eser element tayininde önemli yer tutar, çünkü elektrolizdeki önderiştirme basamağı sayesinde eser miktardaki bir analit, makul bir doğrulukla tayin edilebilir. Böylece bu basit ve hızlı yöntemlerle $10^{-6} - 10^{-9}$ M aralığında çözeltilerin analizi yapılabilir.

Adsorpsiyon sıyırma yöntemleri, anodik ve katodik sıyırma yöntemlerine oldukça benzemektedir. Burada, en yaygın bir mikroelektrot olarak kullanılan asılı civa damla elektrodun, analitin karıştırılan bir çözeltisine birkaç dakika süre ile daldırılır. Sonra elektrot yüzeyinde analitin birikmesi elektrolitik olarak değil, fiziksel adsorpsiyonla meydana gelir. Yeterince analit biriktirildikten sonra, karıştırma kesilir ve birikmiş madde doğrusal taramalı veya pulslu voltametrik ölçümlerle tayin edilir. Kantitatif analiz, numunelerle aynı şekilde işlemlere tabi tutulan standart çözeltilerle yapılan kalibrasyona dayanır.

Klinik ve farmasotik önemi olan pek çok organik molekül, özellikle civa yüzeyi, civa

üzzerindeki yükün sıfır olduğu yaklaşık -0,4 V'a (DKE'ye karşı) ayarlanırsa, sulu çözeltilerden civa yüzeyine kuvvetle adsorplanırlar. İyi bir karıştırma ile adsorpsiyon 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.

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

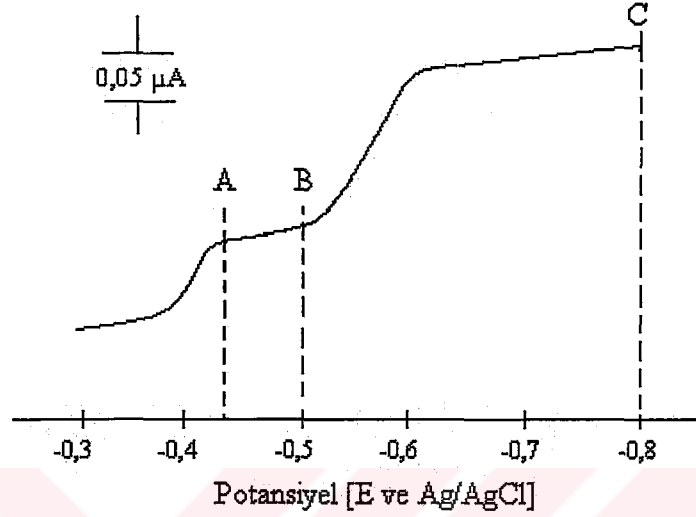
Sıyırma voltametrisi şu aşamalardan oluşur:

1. Şartlandırma: Şartlandırma elektrot yüzeyinin elektrolitik olarak temizlenmesi anlamına gelir. Sıyırma basamağı süresince elektrot yüzeyinden uzaklaşmayan kirlilikleri gidermek için elektroda belli bir süre belirli bir potansiyel uygulanır. Asılı civa damla elektrodu, şartlandırma gerektirmez çünkü her bir analiz için yeni bir damla kullanılır. Diğer yandan, ince-film elektrot için şartlandırma gereklidir çünkü aynı elektrot yüzeyi sonraki analizler için kullanılacaktır. Metal analizleri için TFME (ince film civa elektrot) kullanıldığı zaman, çözelti içine geçen metallerin yükseltgenmesini sağlamak için şartlandırma potansiyeli pozitif olmalıdır. Eğer bir elektrot malzemesi ince bir civa filmiyle kaplanmak isteniyorsa, bu aşamadan önce elektrot, civanın yükseltgenme potansiyelinden daha pozitif bir potansiyelde şartlandırılır. Çözelti şartlandırma süresince karıştırılır. Tipik bir şartlandırma süresi 60-120 saniyedir.

2. Biriktirme: Çalışma elektroduna biriktirme potansiyelinin uygulanması, maddenin çalışma elektrodunun yüzeyine bırakılmasına neden olur. Analit-elektrot temasını en yüksek derecede yapabilmek için biriktirme süresince genellikle çözelti karıştırılmalıdır. Biriktirme potansiyelinin seçimi analiz edilen maddenin yükseltgenmesine veya indirgenmesine bağlıdır. İndirgenebilen bir metal için, metalin yarı dalga potansiyeline uygun olarak biriktirme potansiyeli negatif olmalıdır. Yükseltgenebilen maddeler için de, biriktirme potansiyeli yarı dalga potansiyeline göre pozitif olmalıdır. Bazı durumlarda analitin seçici elektrotlar üzerinde akım altında olmadan biriktirilmesi de mümkündür.

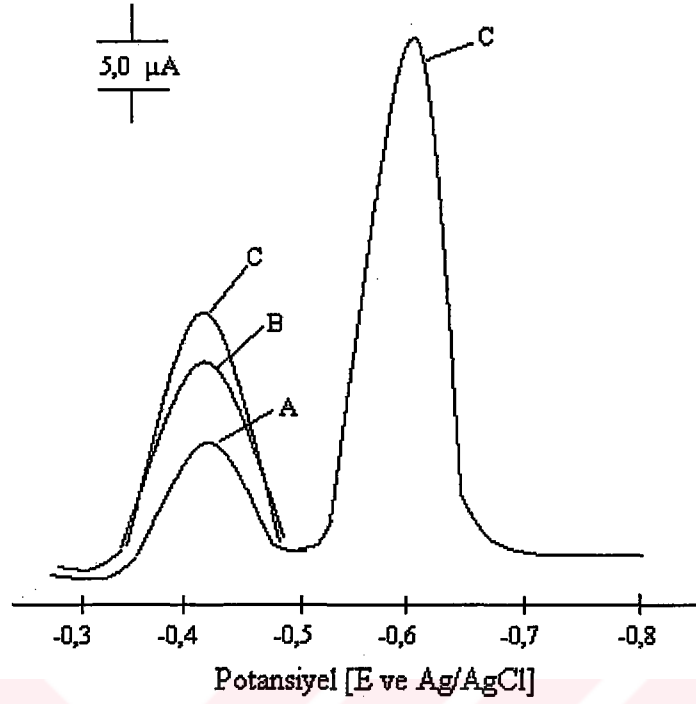
Seçilen biriktirme potansiyeli, ölçümlerde seçiciliği artırabilir. Örnek olarak bir doğru akım polarogramında kurşun ile kadmiyumun karşılaştırıldığı düşünülürse, ilk plato bölgesinde

kurşunun indirgenmesinden dolayı oluşan difüzyon akımı, ikinci plato bölgesinde de kadmiyumun difüzyon akımı görülmektedir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Kurşun ve kadmiyumun DC polarogramı (Peterson vd., 1981)

A potansiyelindeki biriktirme, kurşun için A sıyırma pikini verir. Bu potansiyelde sadece kurşun indirgendiğinden, çözeltideki kadmiyumun sıyırma voltamogramına katkısı yoktur. B potansiyelindeki biriktirme, B sıyırma pikini verir. Pik oldukça yüksektir, fakat hala çözeltideki kadmiyumun katkısı yoktur. Son olarak C potansiyelindeki biriktirme ile, C eğrisinde görüldüğü gibi iki pik elde edilir. C potansiyeli, kadmiyum ve kurşunun eş zamanlı indirgenmesi için yeterince negatif olduğundan, pik kadmiyumun yaklaşık değeri olan -0,6 V'a karşı gelir (Şekil 2.16). 10–20 ppm konsantrasyonundaki analit çözeltisinin polarogram çalışmasıyla en uygun biriktirme potansiyeli seçilir.



Şekil 2.16 Kurşun ve kadmiyumun DPAS voltamogramı (Peterson vd., 1981)

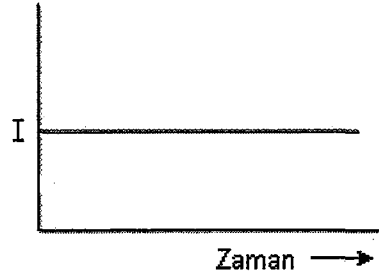
Biriktirme zamanı dikkatle kontrol edilmelidir. Biriktirme zamanı sıyırma voltametrisinde önemli bir parametredir. Eğer daha fazla hassasiyet gerekiyorsa, biriktirme zamanı artırılabilir. Önderiştirmenin derecesindeki bu artış, sıyırma basamağı süresince elektrotta bırakılan mevcut analit miktarını önemli oranda artırır.

3. Denge: Bu aşamada karıştırma durdurularak, çalışma elektroduna biriktirme potansiyeli uygulanır. Bu işlem, civa elektrot kullanılması durumunda amalgamın daha kararlı olmasını sağlar.

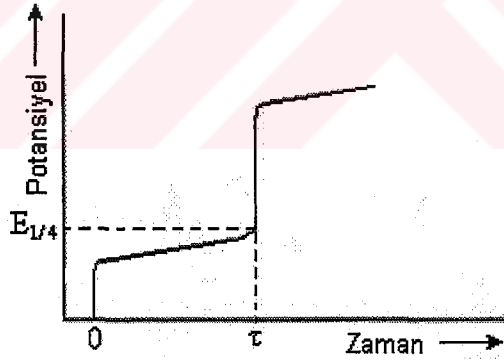
4. Sıyırma: Çözeltinin içine bırakılan maddenin elektrolizi için, polarografik analiz cihazından bir uyarma dalga biçimi uygulanır. Uygulanan potansiyelde akım ölçülür. Elektrotta bırakılan maddeler, polarografik yarı-dalga potansiyellerine yakın bir potansiyelde sıyırılır. Bu potansiyellerde ölçülen akım, ilk örnekteki analitin konsantrasyonu ile orantılıdır. Sıyırma basamağı süresince hem doğru akım hem de diferansiyel-puls dalga biçimi kullanılabilir. Polarografideki gibi, diferansiyel-puls dalga biçimi kullanıldığında hassasiyette önemli bir artış gözlenmektedir (Peterson vd., 1981).

2.1.2.1.2.2 Kronopotansiyometri

Çalışma elektroduna kontrol edilebilen sabit bir akım uygulanarak potansiyel-zaman değişiminin incelenmesidir. Şekil 2.17'de uygulanan akımın zamanla değişimi görülmektedir. Elde edilen kronopotansiyogramlar ise aşağıdaki gibidir (Şekil 2.18).



Şekil 2.17 Kronopotansiyometri için uygulanan akımın zamanla değişimi (Yamazoe, 1991)



Şekil 2.18 Tipik bir kronopotansiyogram (Mann, 1970)

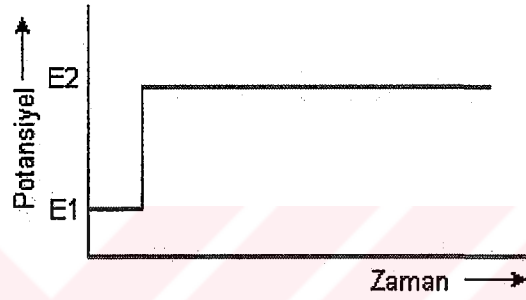
Geçiş zamanı ile konsantrasyon arasındaki ilişki *Sand eşitliği* (2.11) ile verilir.

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

Bu eşitlikte τ , geçiş süresi; i_0 , uygulanan akım; n , elektron sayısı; F , Faraday sayısı=96485 C (kulon); D , difüzyon katsayısı; C , reaktanların konsantrasyonudur.

2.1.2.1.2.3 Kronoamperometri

Çalışma elektroduna kontrol edilebilen sabit bir potansiyel uygulanarak akımın zamanla değişimi incelenir. Şekil 2.19'da kare dalga şeklinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi, Şekil 2.20'de ise elde edilen kronoamperomogramlar görülmektedir.

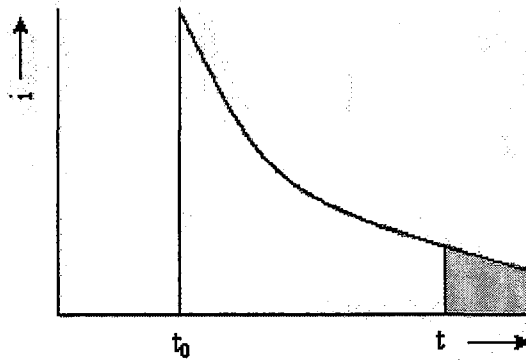


Şekil 2.19 Kronoamperometri için uygulanan potansiyelin zamanla değişimi. (Eggins, 2002)

Difüzyon akımı ile konsantrasyon arasındaki ilişki *Cottrell eşitliği* (2.12) ile verilir.

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

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 2.20 Tipik bir kronoamperomogram (Eggins, 2002)

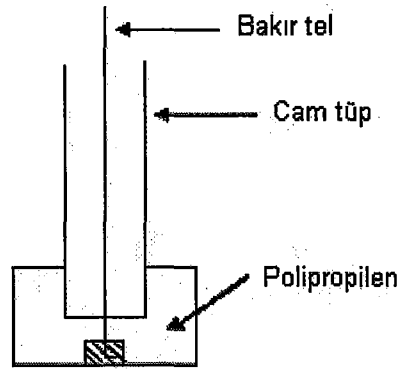
Kronoamperometrik yöntemin daha genel olarak uygulanan şekli, amperometrik yöntemdir. Elektroda uygulanan potansiyel altında akımdaki azalma belli bir süre sonra durağan hale gelmektedir. Bu durum, Şekil 2.20'deki taralı alanla gösterilmektedir. Burada akım, zamandan bağımsızdır ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

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

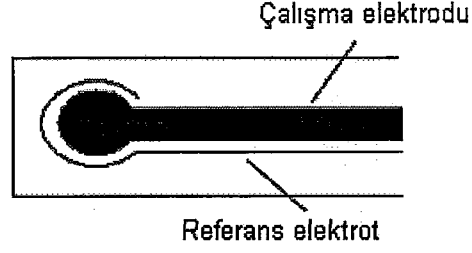
Bu eşitlikte i akım şiddeti; δ , difüzyon tabakası kalınlığı ile ilgili bir değerdir. Diğer terimler Eşitlik (2.12)de açıklandığı gibidir.

Voltametrik-amperometrik sensör tipleri

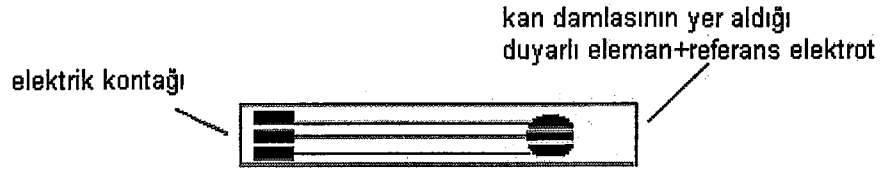
Bu yöntemlerin kullanıldığı çok çeşitli elektrotlar bilinmektedir. Bölüm 2.3.3'de verilen ve ağır metal türlerinin tayininde kullanılan sensör tipleri diğer birçok maddenin tayininde de kullanılmaktadır. Örneğin, glukozun Bölüm 2.1.2.1.1'de belirtilen potansiyometrik tayini yanında voltametrik ve amperometrik tayini de yapılmaktadır. Bunun için kullanılan iki tip grafit esaslı elektrot Şekil 2.21 ve Şekil 2.22'de gösterilmektedir. Glukoz tayini için ticari olarak üretilen ve yaygın bir şekilde kullanılan böyle bir elektrot şeması Şekil 2.23'de gösterilmektedir.



Şekil 2.21 Karbon pasta elektrodunun şeması (Eggins, 2002)



Şekil 2.22 Screen-printed elektrodun şeması (Eggins, 2002)



Şekil 2.23 Tek kullanımlık kan-glukoz sensörü (Cattrall, 1997)

2.1.2.1.3 İletkenlik Sensörleri

İletkenlik, direncin tersidir. Elektrik akımını iletme gücünü ifade eder. Ohm yasasından iletkenlik için bir ifade türetilir.

$$E = I R \quad (2.14)$$

L iletkenliği göstermek üzere; $L = 1 / R$ (1 siemens $S = 1 \text{ ohm}^{-1}$) olduğundan;

$$E = I / L \quad (2.15)$$

İletkenlik, iletkenin boyutuyla orantılıdır. Uzunluğu l , kesit alanı A olan bir iletkenin iletkenliği;

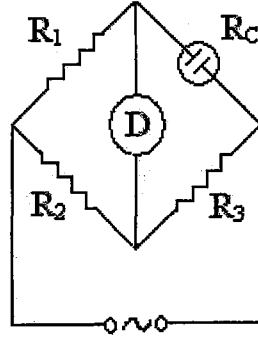
$$L = \kappa A / l \quad (2.16)$$

Burada κ ($S \text{ cm}^{-1}$) , spesifik iletkenliği göstermektedir. Buradan $C \text{ mol cm}^{-3}$ olmak üzere molar iletkenlik için;

$$\Lambda = \kappa / C \quad (2.17)$$

elde edilir.

İletkenlik, bir çözeltideki iyon konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. İletkenliği ölçmek için Şekil 2.24'deki gibi bir iletkenlik köprüsü kullanılır. Modern cihazlarda bu düzenek dijital çıktılar alınacak şekilde otomatik hale getirilmiştir.

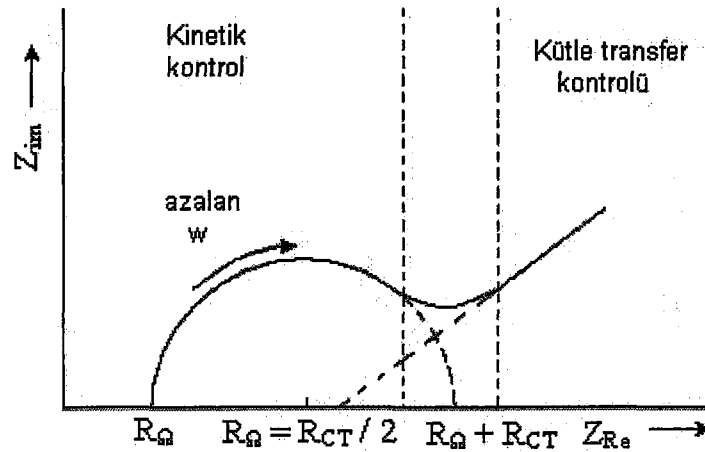


$$R_C = R_3 \times R_1 / R_2$$

$$L_C = 1 / R_C = R_2 / R_1 R_3$$

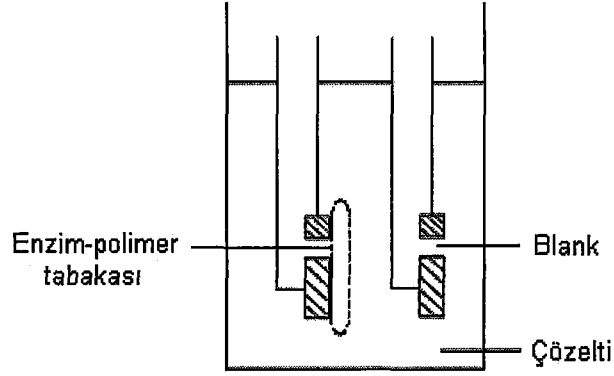
Şekil 2.24 İletkenlik köprüsü (Eggins, 2002)

İletkenlik ölçümleri, alternatif akım kullanılarak da yapılabilir. Alternatif akım frekansını değiştirmekle bu uygulamalar genişletilebilir. Bu şekilde yapılan ölçümlerde ölçülen büyüklük *admitans* ($1/\text{impedans}$) olarak tanımlanır ve iletkenlik yanında sistemin kapasitansına ve indüktansına da bağlı olur. Kapasitans ya da indüktansın frekansa bağlı değişimi ayrı olarak analiz edilmesiyle admitans (impedans) spektrumu (Argand Diyagramı) denilen diyagramlar elde edilir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25 Argand diyagramı (Eggins, 2002)

Bu ölçüm teknikleriyle geliştirilmiş sensör sayısı çok fazla değildir, fakat bu konudaki çalışmalar gittikçe artmaktadır. Bu tip sensörler bira, şarap, kahve gibi ürünlerde tat kontrolü gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Şekil 2.26'da iletkenlik ölçümü için kullanılan basit bir hücre görülmektedir (Eggins, 2002).



Şekil 2.26 Diferansiyel tip iletkenlik hücresi (Eggins, 2002)

2.1.2.2 Optik Duyarlı Sensörler

Optik yöntemlerin sensörlerde geniş bir uygulama imkânı vardır. Elektromanyetik radyasyon spektrumunun değişik bölgeleri ve buna dayanılarak geliştirilen farklı optik yöntemler bilinmektedir. Sensörlerde kullanılan yöntemler şunlardır:

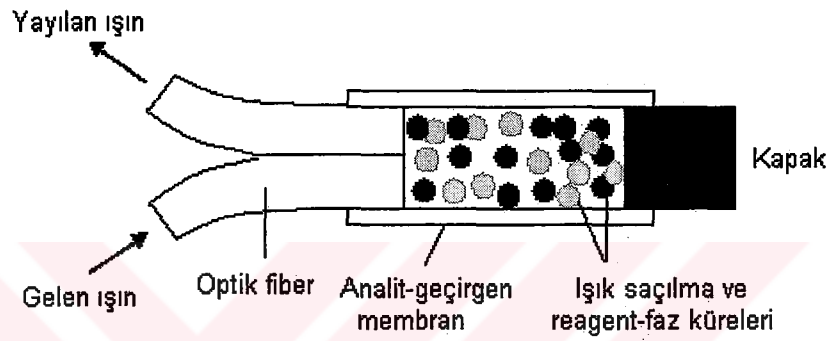
- Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyon spektrofotometrisi
- Floresans-fosforesans emisyon spektrofotometrisi
- Biyoluminesans
- Kemilüminesans
- İç yansıma spektroskopisi
- Lazer ışık saçılma yöntemleri

Optik sensörlerde sinyal ölçümü optik bir transduser aracılığıyla yapılır. Analit derişiminin optik sensörler ile tayininde fiber optik sensörlerden yararlanır. Optik fiberin (optrod) ucunda tutuklanmış bir reaktif fazı vardır. Bu reaktif ile analitin etkileşimi sonucunda, fiber optik üzerinden dedektöre giden ışınların absorbansında, yansımada, floresansında ya da lüminesansında bir değişim meydana gelir. Bu değişim fiber optikler ile dedektöre gider ve analitin konsantrasyonu bu değişim ile hesaplanabilir.

Klasik UV görünür bölge spektrofotometrisinde olduğu gibi gelen ve yayılan ışığa şiddeti Beer-Lambert Yasası gibi konsantrasyona bağımlı bir ifade ile gösterilebilir (2.18).

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot [M] \quad (2.18)$$

Bu eşitlikte A, absorptans; b, ışık yolu; ε , molar absorptivite, [M] ise molar derişimi göstermektedir.



Şekil 2.27 Optik sensörün şeması (Eggins, 2002)

Optik sensörler farklı şekillerde tasarlanabilmektedirler. Optomekanik ve plasmon rezonans tipinde sensörler de bilinmektedir. (Janata, 1989).

Bu tip sensörlerin pH, karbondioksit, amonyak, sodyum, potasyum ve biyolojik maddelerin ölçümünde uygulamaları vardır (Cattrall, 1997).

2.1.2.3 Kütle Duyarlı Sensörler

2.1.2.3.1 Piezoelektrik Sensörler

Belli bir simetri merkezine sahip olmayan kuartz gibi bazı kristaller basınç altında deforme olduğunda yüzeyinde elektriksel bir potansiyel meydana gelir. Bunun tersi olarak böyle bir kristal bir elektrik alan altında deforme olur. Dolayısıyla belli bir potansiyel uygulanan kristalde, kristalin kütlesi ve şekline bağlı olarak belli bir frekansta titreşim hareketleri ortaya çıkar. Bazı kristallerin bu özelliğine *piezoelektrik etki* adı verilir. Bu özellikten yararlanılarak birçok analitik cihaz tasarlanabilir.

Bu titreşim frekansı kristalin kütle değişimi ile orantılıdır. Bu ilişki *Sauerbréy* eşitliği ile

verilir.

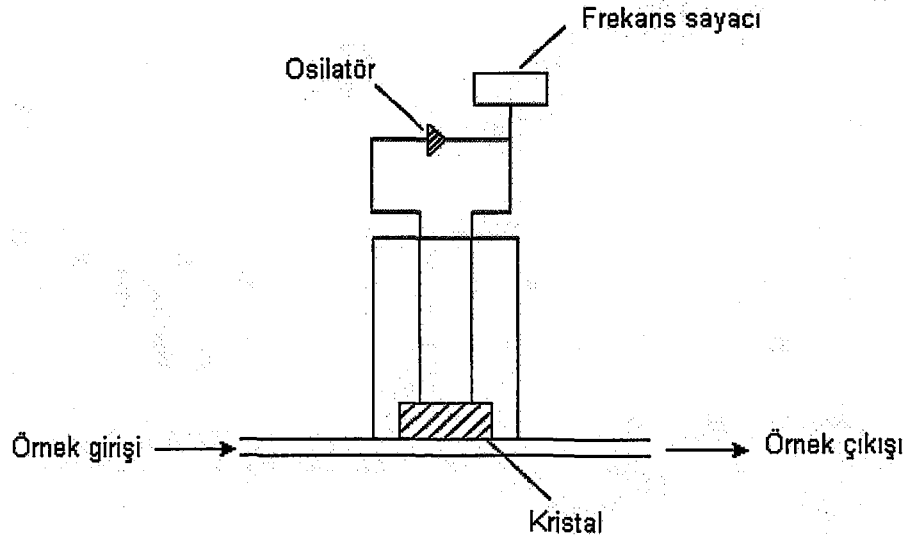
$$\Delta f = -2.3 \times 10^6 f^2 \Delta m/A \quad (2.19)$$

Bu eşitlikte Δf , osilasyon frekansındaki değişim; f , toplam osilasyon frekansı; Δm , kristalin kütle değişimi; A , yüzey alanıdır.

Piezoelektrik kristaller bazı moleküllere karşı seçici olan filmlerle kaplanırsa, kütle duyarlı sensörler elde edilebilir.

Piezoelektrik etkiler gösteren birçok madde vardır. Genelde piezoelektrik sensör uygulamaları için α -Quartz maddesi seçilir. Çünkü ucuzdur ve oldukça yüksek piezoelektrik katsayısına sahiptir. Ayrıca simetri merkezi olmayan hegzagonal kristal yapıya sahiptir. Baryum ve kurşun titanat gibi piezoelektrik etkiler gösteren seramik malzemeler sensörlerde kullanılabilirler. Polivinilflorür (PVDF) gibi bazı organik polimerler de piezoelektrik özellik gösterirler.

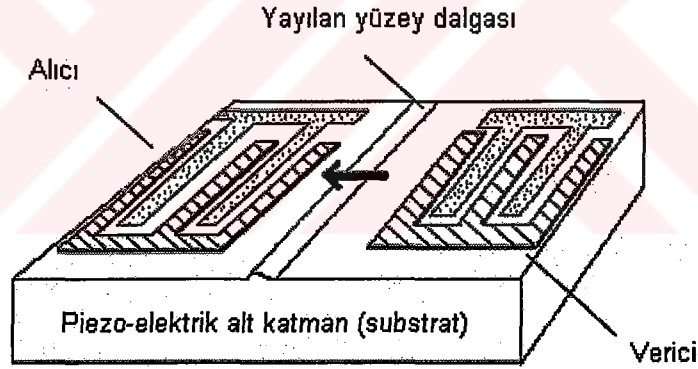
Her kristalin kendine ait doğal bir osilasyon frekansı vardır. Bu frekansın genel değeri 10 MHz civarındadır. Gerçek frekans, kristalin üstüne kaplanan diğer madde ile kristalin kütlesine bağlıdır. Bir piezo-elektrik sensör cihazında kullanılan tipik bir düzenleme Şekil 2.28'de gösterilmektedir (Janata, 1989).



Şekil 2.28 Bir piezoelektrik sensör cihazında kullanılan tipik bir düzenleme (Eggins, 2002)

2.1.2.3.2 Yüzey Akustik Dalga Sensörleri

Bunlar piezoelektrik kristaller (özellikle lityum niobat- LiNbO_3) kullanılarak geliştirilmiştir. Bu dalgalar piezoelektrik kristalin yüzeyinde oluşturulurlar. Şekil 2.29'da gösterildiği gibi, kristalin birer ucunda bir verici ve alıcı vardır. Verici ve alıcı, genellikle birbirine bağlı olarak bulunan elektrotlardır. Vericiye uygulanan mekanik gerilim, kristalde bir radyofrekansı üretir. Bu şekilde üretilen Raleigh-tipi yüzey akustik dalga (SAW) diğer elektrot tarafından alınır ve böylece bir elektrot voltajına dönüştürülür. Yüzey dalgaları, kristale yaklaşık bir dalgaboyu kadar nüfuz eder. Kristal aşırı kalın olmadıkça yüzeyde immobilize olmuş türün konsantrasyonuna bağlı olarak, dalganın geçişini etkiler. Bu seçici filmlerin kalınlığı tek tabakadan 2000 \AA 'e kadar değişebilmekte ve daldırma, püskürtme, boyama, süblimleşme ya da kimyasal buhar biriktirmesi (chemical vapor deposition) gibi tekniklerle elde edilebilmektedir. En çok kullanılan malzemelerden biri SiO_2 'dir ve kovalent etkileşimlerle modifiye edilebilir (Janata, 1989).



Şekil 2.29 Yüzey akustik dalga sensörü (Eggins, 2002)

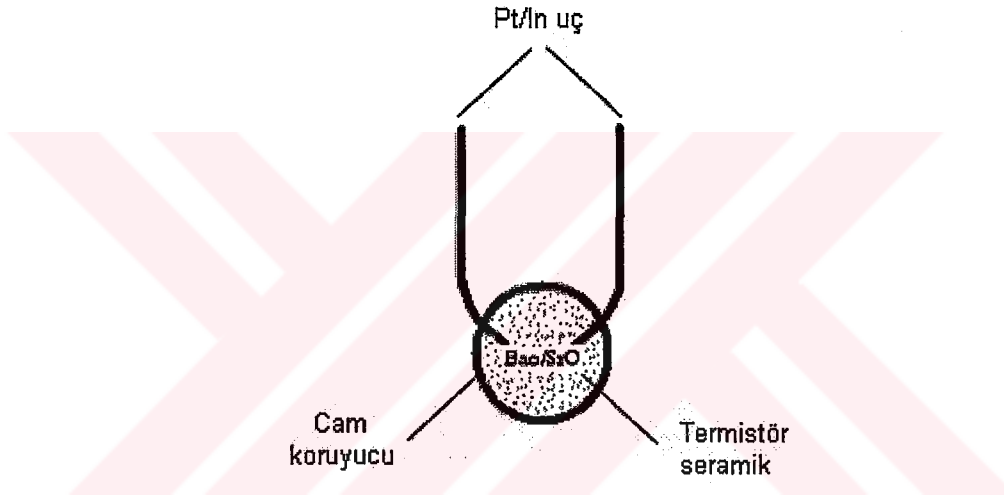
Kütle duyarlı sensörlerin birçok gazın ve biyolojik maddenin tayininde kullanıldığını görmekteyiz. Nem, amonyak, hidrokarbonlar, kükürtdioksit, karbonmonoksit, civa, patlayıcılar, pestisit ve insektisitler kütle duyarlı sensörler ile tayin edilebilir (Catrall, 1997).

2.1.2.4 Isı Duyarlı Sensörler

2.1.2.4.1 Termistörler

Termistör, sıcaklık değişimlerini ölçen çok hassas bir cihazdır. Termistörler kararlı ($\pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C/yıl}$), ucuz, hassas, kimyasal olarak inert ve küçük olduklarından tercih edilen

problardır. Termistörün çalışma prensibi, sıcaklık ile elektrik rezistansındaki değişimin ölçülmesine dayanır. Bunlar sinterlenmiş BaO, CaO veya Co, Ni ve Mn gibi geçişmetallerinin oksitlerinin ince bir cam tabakasıyla kaplanmasıyla hazırlanır. Bunlar -80 °C ile +350 °C aralığındaki sıcaklık değişimlerine duyarlıdır ve negatif (NTC) veya pozitif (PTC) sıcaklık katsayısına sahiptirler. Tipik rezistansların direnci 100 Ω ile M Ω aralığındadır. Termistörler, kimyasal veya biyokimyasal bir reaksiyondaki küçük ısı değişimlerini bir mikrokaloremetre ile ölçerler. Daha önemli olarak, bu teknik enzimatik bir reaksiyondaki entalpi değişimlerini ölçmek için kullanılabilir. Renkli veya bulanık çözeltilerde, kolorimetrik metotlar uygun olmadığı zaman bu metot uygulanabilir (Janata, 1989).

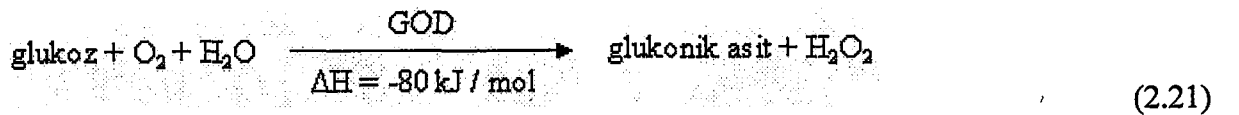


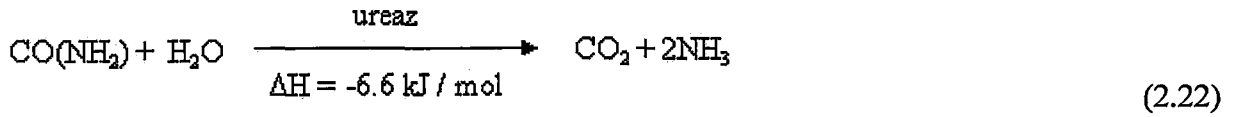
Şekil 2.30 Termistör (Janata,1989)

Termistörün cevabı rezistans değişimidir, bundan dolayı bir elektrik sinyali verir. Denkleme ifade edildiği gibi, elde edilen bu sinyal doğrusal değildir (2.20).

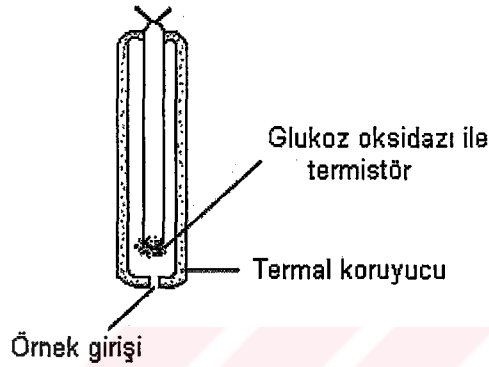
$$R_T = A (\beta / T) \quad \text{veya} \quad R_{T1} = R_{T0} [\beta (1 / T_1 - 1 / T_0)] \quad (2.20)$$

Genellikle β 'nin yaklaşık değeri 3000'dir. R yaklaşık 300 K'de 10 kΩ'dir. Uygulama aralığı -100-200 °C'dir. Mikrokaloremetrinin enzim reaksiyonlarına uygulanmasına ait iki örnek aşağıda gösterilmektedir. Isı değişiminin miktarı hem analit miktarına hem de reaksiyonun entalpisine bağlıdır.





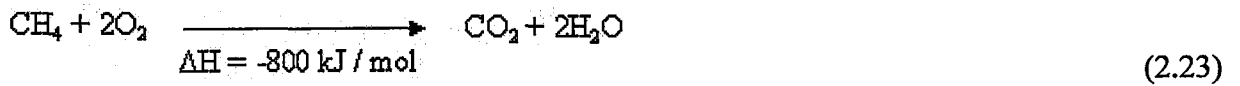
Glukoz sensörleri entalpisinin çok büyük olmasından dolayı üre sensörlerinden çok daha hassastır. Glukoz sensörü kullanılarak, 2 mM'dan daha düşük konsantrasyondaki glukoz tayin edilebilir.



Şekil 2.31 Glukoz Termistörü (Janata, 1989)

2.1.2.4.2 Katalitik Gaz Sensörler

Katalitik sensörler, özellikle yanıcı gazların analizi için kullanılır. Çalışma prensibi, havadaki yanıcı bir gazın kontrollü yanmasını ve serbest kalan ısı miktarının ölçümüne dayanır. Örnek olarak;

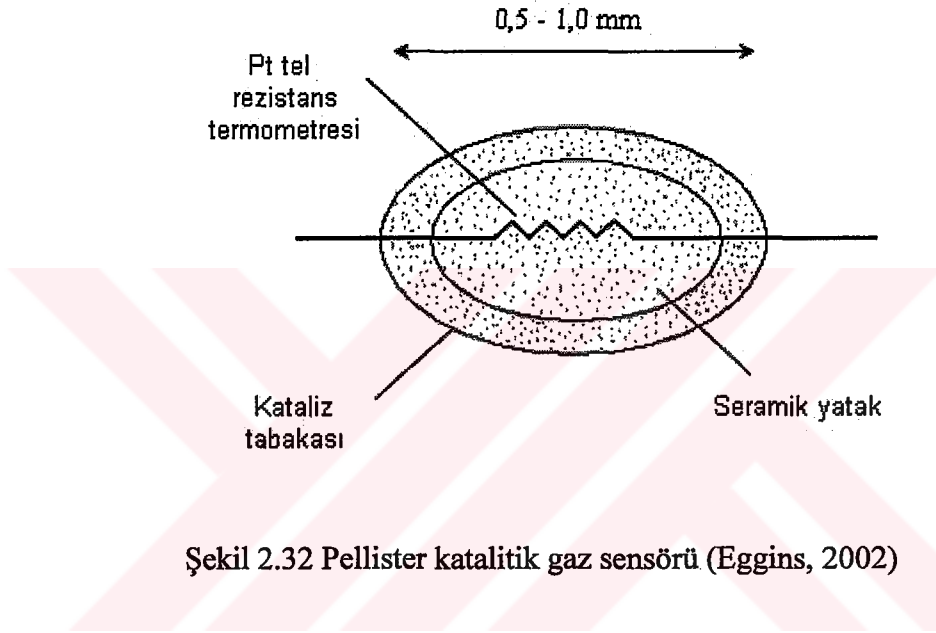


İşlemi hızlandırmak için platin gibi bir kataliz kullanılır. Platin telin rezistansı sıcaklık değişimlerine cevap verirken aynı zamanda platin telin bir halkası, gaz karışımını yanma sıcaklığında tutmak için ısıtıcı olarak kullanılır. Bir elektrik akımı, platin halkayı ısıtmak için, halkanın içinden geçer, böylece gaz yanma sıcaklığına ulaşır. Isı değişimi telin sıcaklığıyla artar ve elektrik direnci olarak ölçülür. Metan ile ısı değişimi çok büyüktür, bundan dolayı metanın analizi için bu çok hassas bir metottur.

Kataliz olarak platin kullanıldığında, kataliz sıcaklığının 1000 °C olması gerekir. Palladyum veya rodyum gibi diğer katalizlerle düşük sıcaklıklarda çalışılabilir ve bu yüzden daha tercih

edilir.

Katalitik gaz sensörün alternatif bir türü *pellister* olarak adlandırılır. Prensibi yukarıda anlatılanlara benzemektedir. Burada gösterilen platin direnci/ısıtıcı teli seramik bir yatağın içine yerleştirilmiştir. Genellikle palladyum olan katalitik tabaka Şekil 2.32’de görüldüğü gibi, seramik bir yatağın yüzeyine ince bir tabaka halinde kaplanır. Sistem, çeşitli gazlar için 500 °C sıcaklıkta kontrol edilir.



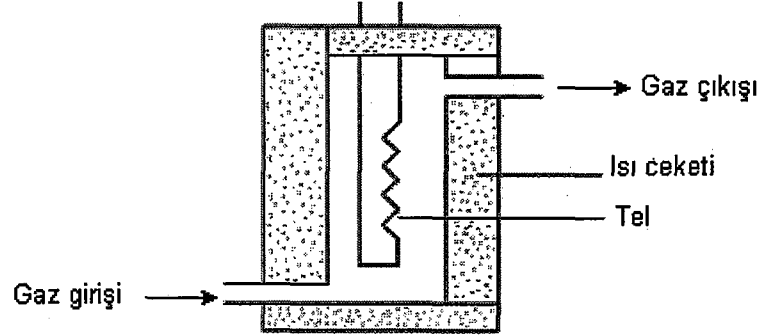
Şekil 2.32 Pellister katalitik gaz sensörü (Eggins, 2002)

Katalitik sensörlerin önemli bir problemi, organosülfür veya organofosfor bileşikleri ve alkil türevleri tarafından bozulabilmesidir. Bu sorunun ortadan kaldırılması için sensör yatağı, gözenekli alüminyum oksitten yapılır (Janata, 1989).

2.1.2.4.3 Termal İletkenlik Cihazları

Bunlar bir gazın termal iletkenliğini ölçerler ve gaz kromatografisinde (GC veya GLC) kullanılırlar. Tungsten/renyum veya nikel/demir amalgamından yapılmış bir tel, yaklaşık 250 °C’ye elektrik yoluyla ısıtılır. Isı, çevredeki gazın termal iletkenliğine bağlı olarak belli bir oranda kaybolur. Telin sıcaklığındaki bu değişim, diğer kalorimetrik sensörlerde olduğu gibi elektrik rezistansındaki değişim ile tayin edilir. Bununla birlikte, bu cihazlar kimyasal reaksiyonların ölçümü için kullanılmaz ve bu nedenle yanıcı gazlar için inert bir ortamda güvenle çalışabilir. Bu cihazlar ayrıca, nitrojen, argon, helyum veya karbon dioksit gibi inert gazların ölçümlerinde kullanılabilir. GC analizinde kullanılan tipik bir termal iletkenlik

cihazının şematik bir diyagramı Şekil 2.33’de görülmektedir (Eggins, 2002).



Şekil 2.33 GC analizinde kullanılan bir termal iletkenlik dedektör şeması (Cattrall, 1997)

2.2 Ağır Metaller

Ağır metaller, yoğunluğu 5 g/cm^3 'den yüksek olan metaller olarak tanımlanır. Bunlar saf elementler, iyonlar ve kompleksler olarak bulunurlar. Ağır metaller değişik yollarla doğal döngüye dahil olurlar. Sanayileşmenin sonucu olarak büyük bir çevre kirliliği ile karşı karşıya kalınmıştır. Fosilleşmiş yakıtların yanması gibi endüstriyel prosesler çevrenin ağır metaller bakımından büyük oranda kirlenmesine neden olur. Örneğin; 3,4 ppm civa içeren ham petrol ve kömürün yanması, dünya çapında yılda $2,4 \times 10^4$ ton kurşunun yayılmasına neden olur. Buna ek olarak, metal madenciliğinin gelişmesi ile bunu takip eden yöntem ve endüstriyel proseslerin artması ağır metal kirliliğini arttırmaktadır (Mayr, 2002).

2.2.1 Ağır Metallerin Toksik Etkileri

Ağır metaller; nitrojen, sülfür ve oksijen içeren biyolojik maddelerin ligandları başta olmak üzere, kompleks formlara büyük bir eğilim göstermektedir. Zehirli etkiler bu etkileşim tarafından açıklanabilir. Bunlar; proteinlerin moleküler yapısındaki değişiklikler, hidrojen bağlarının kırılması veya enzimlerin inhibisyonu olarak ortaya çıkabilir (Mayr, 2002).

Metal ve metal bileşikleri toksik etkileri bakımından üç sınıfa ayrılabilir. Birinci grupta yer alan kurşun, kadmiyum, civa 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 proseslerde 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 kabul edilebilir ağır metal içerikleri belirlenmiştir. Örneğin içme suları için bu değerler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 İçme suyundaki ağır metaller için kabul edilebilir metal içerikleri (Mayr, 2002)

Metal	WHO (mg/L)	Avrupa Su Kalite Yönergesi (mg/L)
Cd	0.003	0.05
Cu	2	2
Pb	0.01	0.01
Hg	0.001	0.001
Ni	0.02	0.02

Çalışmamızda incelediğimiz ve toksik etkileri bakımından birinci grupta yer alan kurşun, kadmiyum ve civa metallerinin toksik etkileri ile ilgili daha detaylı bilgiler aşağıda verilmektedir.

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 yakıtlarının yanması ve endüstriyel proseslerle çevreye yayılır. Sülfürik asit yapımı, petrol arıtımı, halojenasyon, sülfonasyon, ekstraksiyon ve kondenzasyonda kullanılan ekipman için yapı maddesi olarak kullanılır. Kurşun;

akümülatörlerde, karışık metallerde, lehimlerde, seramiklerde ve plastiklerde kullanılır. Ayrıca boyar maddelerin, tetraetil kurşun ve diğer kurşun bileşiklerinin yapımında, cephanelerde, atomik radyasyon ve x-ışınlarının korunmasında kullanılır. Kurşun; uçak yapımında, kabloların ve elektrik tellerinin izolasyonunda, ev aletlerinde, laboratuvar ekipmanlarında, cam ve kağıt endüstrisinde, matbaa mürekkeplerinde, su arıtımında ve tekstil endüstrisinde su geçirmezliği sağlamak amacıyla kullanılır. Kurşun kendi kendine bozulmaz, ama bileşikleri güneş ışığı, hava ve su yoluyla değişikliğe uğrar. Endüstriyel proseslerden ve fosil yakıtlarının veya atıkların yanmasıyla havaya geçen kurşun, havada yaklaşık on gün kalır. Topraktaki kurşunun çoğu, havadaki taneciklerden gelir. Kurşun toprak parçacıklarına yapışır. Su asidik veya yumuşak olmadıkça, yer altı veya içme sularına taşınmaz. Uzun bir süre toprak ve suda kalır.

Çevre Koruma Ajansı (EPA)'na göre havadaki kurşun miktarı, ortalama üç ayda $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ü aşmamalıdır. İçme suyundaki sınır ise $15 \mu\text{g}/\text{L}$ 'dir.

Son yıllarda bir takım problemler ve mevcut belirtilerin ciddiyetinin azalmasına rağmen kurşun zehirlenmesi en genel meslek hastalıklarından biridir. Bundan dolayı, kurşun zehirlenmesi endüstriyel tehlikeden çevresel tehlikeye dönüşmektedir. İnorganik kurşun önemli bir şekilde vücutta emilim göstermez, fakat bağırsak sisteminden küçük miktarlarda emilir. Bu, tütün veya gıdalardan gelen taneciklerin solunarak vücuda girmesiyle olur. Kurşun toz, duman veya buhar şeklindeyken solunum sisteminden daha kolay emilir. Emilen kurşun, özellikle karaciğer ve böbreklere yayılır ve sonra kemiklerde depolanır. Kurşun, kırmızı kan hücrelerini etkiler. Karaciğer, böbrekler ve erkek yumurtalıklarına zarar verir. Buna ek olarak bağışıklık sistemini de etkiler.

Merkezi sinir sisteminde kurşun, ödeme neden olur ve bunun etkisi çoğu kez ters çevrilemez. Kandaki düşük kurşun seviyelerinde bile çocuklarda IQ ve öğrenme azalması, davranış bozukluğu saptanmıştır. Meslek dolayısıyla kurşuna maruz kalma durumunun sinir sistemini etkilediği görülmüştür. Aynı zamanda sinir hastalığı geçirmiş kimselerde, hastalığın tekrarlamasında azalma görülmüştür. Çok şiddetli ve ciddi şekilde kurşunun etkisi altında kalma beyin hastalığı ile sonuçlanır. Eğer hasta uzun yaşarsa sürekli devam eden sinir sistemi bozukluklarına yol açar. Kurşunun etkisi erken doğan bebeklerde, çok küçük çocuklarda ve henüz doğmamış bebeklerde daha tehlikelidir. Doğmamış bebekler, annelerinden geçen kurşunun kötü etkisi altında kalabilirler. Zararlı etkiler, küçük çocukların zeka yeteneğini

azaltmakta, öğrenme güçlüğüne ve büyümenin azalmasına sebep olmaktadır. Bu etkiler genelde yüksek miktarda kurşuna maruz kalındığında görülmektedir. Ayrıca düşük yapmaya neden olmakta ve üreme sistemine de zarar vermektedir.

KADMIYUM

Kadmiyum yer kabuğundaki doğal elementlerden biridir. Genellikle oksijen (kadmiyum oksit), klor (kadmiyum klorür), sülfür (kadmiyum sülfat, kadmiyum sülfid) gibi elementlerle birleşmiş bir mineral olarak bulunur. Belli bir tadı veya kokusu yoktur. Kömür ve mineral gübre içeren tüm toprak ve kayalarda bir miktar da kadmiyum bulunur. Kadmiyum kolayca aşınmaz ve birçok kullanım alanı vardır. Endüstri ve tüketim ürünlerinde; pillerde (cep telefonlarının Ni-Cd pilleri), boyar maddelerde, metal kaplamada ve plastiklerde kullanılır.

Kadmiyum, madencilik, endüstri, ev atıkları ve yakılan kömürlerden havaya geçer. Havadaki kadmiyum tanecikleri, yeraltına veya sulara geçmeden önce uzun müddet yol alır. Kadmiyum, atık kanallarından su ve toprağa geçer, sonra atık su yerlerine sızar veya dökülür. Toprak parçacıklarına güçlü bir şekilde yapışır. Bazı kadmiyumlar suda eriyebilir. Çevrede bozulmaz fakat şekil değiştirebilir. Balıklar, bitkiler ve hayvanlar çevreden kadmiyum toplarlar. Kadmiyum vücutta uzun süre kalır. EPA'ya göre içme suyundaki kadmiyumun miktar sınırı 5 ppb'dir. EPA ayrıca göllerde, nehirlerde, atık yerlerinde ve pestisitlerde bulunabilecek kadmiyum miktarını sınırlamıştır. Gıda ve İlaç Kurulu (FDA), gıda boyalarındaki kadmiyum sınırını 15 ppm olarak belirlemiştir. Mesleki Güvenlik ve Sağlık Kurulu (OSHA), iş alanlarındaki sınırın, kadmiyum duman haldeyken $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, toz haldeyken $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ olması gerektiğini belirtmiştir.

Yüksek oranda kadmiyumun toz veya duman halinde solunmasıyla meydana getirdiği ağır etkiler; boğaz kuruluğu, öksürük, baş ağrısı, kusma, göğüs ağrısı, aşırı huzursuzluk ve kızgınlık, muhtemelen bronşların ve ciğerlerin iltihabına ve zatürreeye sebep olur. Şiddetli akciğer hasarından dolayı ölüme sebep olabilir. Gıda ve içme sularında yüksek oranda bulunan kadmiyum ve bileşikleri, tükürük salgısını artırır , mideyi ciddi bir şekilde tahriş eder, kusmaya ve ishale yol açar. Kadmiyumun cilt ile temasının insanlar ve hayvanlar üzerinde bilinen bir etkisi yoktur. Hava, su ve gıdalardaki kadmiyumun düşük seviyeleri, çocuklarda kadmiyum birikmesine yol açar. Uzun sürede ortaya çıkan diğer muhtemel etkiler; karaciğer hasarı, kemik kırılması, tıkanma ve karın ağrısıdır. Hayvanlara verilen gıda ve sulardaki kadmiyum; hipertansiyona, kanda demir eksikliğine, karaciğer hastalığına, sinir

bozukluğuna ve beyin hasarına neden olur. İnsanların gıda ve sulardan bu hastalıklardan herhangi birine yakalandığı bilinmemektedir. Kadmiyum tuzları çinko tuzlarından daha zehirlidir. Cilt temasıyla veya gıda ve içeceklerden gelen kadmiyumun kansere yol açıp açmadığı bilinmemektedir.

CIVA

Civa, birçok şekilde doğada bulunabilir. Metalik civa parlak, gümüş-beyaz renkte, kokusuz bir sıvıdır. Isıtılırsa renksizleşir, kokusuz bir gaza dönüşür. Civa, klor, sülfür, oksijen gibi elementlerle birleşerek inorganik civa bileşiklerini veya tuzlarını oluştururlar. Birçok inorganik civa bileşiğı beyaz toz veya kristal haldedirler. Civa ayrıca organik civa bileşikleri yapmak için karbon ile birleşir. En bilinen organik civa bileşiğı metil civadır. Bu bileşik çoğunlukla su ve toprakta küçük organizmalar aracılığıyla meydana gelir. Çevrede ne kadar hazır civa olursa, bu küçük organizmaların oluşturmasıyla metil civa meydana gelir. Metalik civa; klor gazı ve sodyum hidroksit yapımında ve ayrıca termometrelerde, amalgamlarda (diş dolgularında) ve pillerde kullanılır. Civa tuzları; cilt zayıflatıcı kremlerde, antiseptik kremlerde ve merhemlerde kullanılır. Civa; bilimde ve elektrik malzemelerinde, klor ve sodyum hidroksitin elektrolitik üretiminde ve poliüretan köpük üretiminde katalizör olarak kullanılır. İnorganik civa (metalik civa ve inorganik civa bileşikleri; maden artıklarından, yakılan kömürden ve atıklardan havaya geçer. Doğal atıklardan suya ve toprağa geçer. Metil civa, bakteriler aracılığıyla su ve yağda şekil değiştirebilir. Balık veya diğer organizmaların dokularında birikebilir.

EPA'ya göre içme suyundaki civa sınırı 2 ppb'dir. FDA'na göre deniz ürünlerinde müsaade edilebilir metil civa seviyesi 1 ppm'dir. Tavşanlar için nefesle çekilerek alınan öldürücü konsantrasyon, 30 saatte 29 mg/m³'dür. Elementel civa oda sıcaklığında buharlaşır ve akciğerler tarafından kolayca emilir, kan aracılığıyla dağıtılır. Beyinde uzun zaman tutulduğunda %1 oranında kalır. Kalan miktar karaciğerlere taşınır ve safra veya idrar ile vücuttan atılır.

Civanın akut toksisitesi, alınma şekline bağlı olarak farklı olabilir. Civanın yüksek oranda solunması, solunum sisteminin ciddi bir şekilde tahriş olmasına, sindirim sistemi rahatsızlıklarına ve belirgin biçimde böbrek hasarına neden olur. Civa buharı tehlike yaratmaz. Uzun süre civa buharının etkisinde kalmak, merkezi sinir sistemi için oldukça zehirlidir. Bazı formlar diğerlerinden daha zararlı olsa da, sinir sistemi civanın tüm formlarına

karşı çok hassastır. Civa buharının ve metil civanın solunması veya ağızdan alınması çok zararlıdır. Çünkü bu formdaki civa beyine kadar ulaşır. Yüksek seviyede metalik, inorganik veya organik civa zehirlenmeleri cenin gelişimine, beyine ve böbreklere zarar verir. Beyin fonksiyonlarına etkisi; görme ve duymada değişiklikler, kızgınlık, çekingenlik, titreme ve hafıza problemleri şeklinde sonuçlanır. Metil civa, çocukları yetişkinlere oranla daha çok etkiler.

Yüksek konsantrasyonların solunması; şiddetli akciğer ödemi, akciğerlerin iltihaplanması ve hatta ölümlerle sonuçlanabilir. Ölümle sonuçlanmadığı zaman, nefes darlığı ve öksürük kalıcı olabilir. Civa buharı “Kawasaki” hastalığına yol açabilir. Bu hastalığın bağışıklık sistemi ile dolaylı olarak ilişkisi vardır ve “Pink” hastalığına benzer. Civaya 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 civayı kansere yol açan maddeler sınıfına almamıştır (www.tuberoze.com).

2.2.2 Ağır Metallerin Genel Tayin Yöntemleri

Çizelge 1.1’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 metodunun 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 fotoelektron spektroskopisi (XPS)
- Nötron aktivasyon analizleri (NAA)
- Civa için soğuk buhar atomik floresans spektrometrisi (CVAFS)
- Termal iyonlaşma kütle spektrometrisi (TIMS)

- Çözülebilir metaller için iyon kromatografisi
- Kalitatif analizler için elektron mikroskopisi
- Elektrokimyasal yöntemler (voltametik, 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. Örneklerin toplanıp analize gönderilmesi ve ön işlemlerden geçirilmesi zaman almaktadır. Bu durum ise analizlerdeki hata kaynaklarından biri olmaktadır. Bu gibi sakıncaları ortadan kaldırmak amacıyla son yıllarda daha küçük, ucuz ve taşınabilir cihazlar geliştirilmektedir. Diğer yandan kimyasal sensörler konusunda son zamanlarda kaydedilen gelişmeler, söz konusu metal iyonlarının anında ve yerinde tayin edilmesi için bir alternatif oluşturmaktadır.

2.2.3 Ağır Metallerin Standart Analiz Yöntemleri

Çizelge 2.2 Ağır metallerin standart analiz yöntemleri

Metal	Kullanılan yöntem	Referans no.
Fe ¹	1,10 fenantrolin fotometrik yöntem	ISO 5517:1978
	1,10 fenantrolin fotometrik yöntem	TS 8132 /Aralık 1988
	Alevli AAS	ISO 9526:1990
Fe ²	Spektrometrik yöntem	TS 5698 / Nisan 1988
Fe ³	Grafit fırın AAS	TS ISO 8294 / Nisan 1997
Cd ¹	Alevsiz AAS	ISO 6561:1983 ve TS 7572 /Kasım 1989
Cd ³	AAS	TS 3606 / Nisan 1997
Cd ⁴	Voltametik yöntemler	DIN 38406-16
Cd ⁵	Alevli AAS ve polarografik yöntem	ISO 3856-4
Pb ¹	Alevsiz AAS	ISO 6633:1984 ve TS 6182 /Aralık 1988
Pb ³	Grafit fırın AAS	TS ISO 12193 / Nisan 1999
Pb ⁶	Polarografik yöntem	AOAC 972.24
Pb ⁴	Voltametik yöntemler	DIN 38406-16
Hg ¹	Alevsiz AAS	ISO 6637:1984 ve TS 6396 /Ocak 1989
Hg ⁴	Anodik sıyırma voltametrisi	EPA 7472

Metal	Kullanılan yöntem	Referans no.
Cu ¹	Alevli AAS	ISO 7952:1994 ve TS ISO 7952/1997
Cu ²	Fotometrik yöntem	TS 7436 / Eylül 1989
Cu ³	Grafit fırın AAS	TS ISO 8294 / Nisan 1997
Zn ¹	Polarografik yöntem	ISO 6636-1:1986
	AAS	ISO 6636-2:1981
	Ditizon spektrometrik yöntem	ISO 6636-3:1983
Zn ⁴	Voltametik yöntemler	DIN 38406-16
As ¹	Ag-DDK–spektrofotometrik yöntem	ISO 6634:1982
As ⁴	Anodik sıyırma voltametri	EPA 7063
Ni ³	Grafit fırın AAS	TS ISO 8294 / Nisan 1997
Ni ⁴	Voltametik yöntemler	DIN 38406-16
Ag ¹	DDK–spektrofotometrik yöntem	TS 6474/ Şubat 1989
Cr ⁴	Polarografi	EPA 7198
Sn ¹	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.

2.2.4 Ağır Metal Tayinleri İçin Geliştirilen Sensörler

Bölüm 2.3.1’de sıralanan genel tayin yöntemleri dışında, ağır metal türlerinin doğru, duyarlı, hızlı ve ucuz bir şekilde tayini için Bölüm 2.1.2’de belirtilen tiplerde değişik sensörler geliştirilmiştir. Burada, bu konuda yapılan çalışmalar hakkında bir literatür özeti verilecektir.

2.2.4.1 Elektrokimyasal Sensörler

Eser madde miktarlarının tayini için elektrokimyasal sensörler belki de en çok gelişme gösteren sensör sınıfıdır. Metal iyonlarının civa esaslı elektrotlar veya altın, gümüş gibi inert elektrotlarla tayini bilinmesine rağmen, gerek civanın toksik özellikte olması gerekse karmaşık örneklerde yüksek seçiciliğe olan ihtiyaç, modifiye elektrotların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Elektrokimyasal yöntemlerin öne çıkmasının bir nedeni de, bu yöntemlerin minyatürize edilmiş basit cihazlarla yerinde (in-situ) analize imkân sağlamasıdır. 1980’lerden beri özellikle çevre analizlerinde bu konuda önemli gelişmeler olmaktadır.

Çizelge 2.3 Ağır metal tayinlerinde kullanılan elektrokimyasal sensörler

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
Yağmur suyu	Cd, Pb, Cu	–	ASV	Hg elektrot	$4.10^{-8} - 5.10^{-8} M$	<i>Abdelsalam vd. (2002)</i>
–	Zn, Cd, Pb, Cu, Hg	Amberlite IRC-718 şelat reçinesi	DPV	CPE	$\mu g L^{-1}$	<i>Agraz vd. (1993)</i>
–	Cu	Amberlite IRC-718 reçine	CV	CPE	$0,5 \mu g L^{-1}$	<i>Agraz vd. (1993)</i>
Sığır kanı	Pb	Polimer	PSA ve SV	Hg film elektrot	–	<i>Aldstadt vd. (1994)</i>
–	Cu	<i>N</i> -fenilsinnamo hidroksiamik asit	DPASV	CPE	$5.10^{-10} M$	<i>Alemu vd. (1998)</i>
–	Hg	3-(2-tiyobenzimidazolil)propil	DPASV	CPE	$0,013 mg L^{-1}$	<i>Alexio vd. (1992)</i>
–	Pb, Cu, Hg	Kaliksaren	ASV	CPE	–	<i>Arrigan vd. (1992)</i>
İçme suyu, süt, kan serumu	Pb, Cd, Fe	–	V	Hg film elektrot	$1.10^{-10} M$	<i>Babkina vd. (2004)</i>

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
–	Co	PAN	DPV	CPE	$1,3 \cdot 10^{-7}$ M	<i>Bae vd. (1996)</i>
–	Pb	–	DPASV	Tek-kullanımlık karbon elektrot	1 ppb	<i>Bagel vd. (2001)</i>
İçki	Zn, Pb, Cu	–	ASV	HMDE	$\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Barbeira vd. (1997)</i>
Şeker kamışı özü	Zn, Pb, Cu	–	ASV	HMDE	$\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Barberia vd. (1995)</i>
Deniz suyu	Ağır metaller	–	ASV	–	–	<i>Batley (1983)</i>
–	Cu	–	ASV	LL-CFS	$\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Branina vd. (2001)</i>
Şarap	Cu, Pb, Cd	Thick-film	ASV	TFGE	$\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Brainina vd. (2004)</i>
Deniz suyu	Cr	DTPA	CSV	HMDE	nM	<i>Boussemart vd. (1992)</i>
–	Cd, Pb, Cu	–	ASV	CKDDE	$\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Brihaye vd. (1983)</i>

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
–	Pb, Cd, Hg	–	Atomik kütle spektrometrisi (FLA)	Piezo-elektrik Quartz Kristal	$10^{-4} - 10^{-2}$ M	Casilli vd. (2004)
Su	Ar	–	ASV	Altın kaplanmış CPE	$1 \mu\text{g L}^{-1}$	Chadim vd. (2000)
–	Cu	Zeolit moleküler elek	SWV	CPE	$0,074 \text{ mg L}^{-1}$	Chen vd. (1996)
–	Pb, Cu, Hg	Dietilditiyo karbamik asit (DDTC)	DPASV	Nf-CKE	10 nM	Chen vd. (1999)
Su	Cd, Zn	–	V	Enzimatik biosensör	10 ppb	Chouteau vd. (2004)
Doğal sular	Pb	MPA-angiotensin	CV	Altın elektrot	1 nM	Chow vd. (2005)
		TA-angiotensin*	O-SWASV*		1,9 nM*	
–	Cd	MPA-GSH	V	Altın elektrot	0,9 nM	Chow vd. (2005)
Şarap, yağmur ve deniz suyu	Zn, Cd, Pb, Cu	–	ASV	Hg-ME	$\mu\text{g L}^{-1}$	Daniele vd. (1989a- b)

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
İçme suyu	Pb	N-p-CHA	DPASV	CPE	1.10^{-8} M	<i>Degefa vd. (1999)</i>
–	Co	Nafion polimer	CV	CKE ve UltraME	1 mM	<i>Dewald vd. (1996)</i>
–	Talyum	Fenantren	V	CPE	$10 \mu\text{g kg}^{-1}$	<i>Diewald vd. (1994)</i>
–	Tl	Amberlite LA-2	DPASV	CPE	$20\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Diewald vd. (1993)</i>
Ren Nehri ve Kuzey Denizi suyu	Zn, Cd, Pb, Cu	–	DPASV	Kemula tipi HMDE	$\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Duinker vd. (1977)</i>
Atık su	Zn, Cu, Pb, Cd	–	DPP–DPASV	–	0,008-0,16 ppm	<i>El-Hasani vd. (1999)</i>
Musluk suyu	Cd, Cu, Pb, Zn, Ni*, Co*	Dimetil glioksim	DPASV AdSV*	Hg film elektrot	$\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Farghaly (2003)</i>
Toprak ve hava	Cd,Pb,Cu, Zn,Co,Ni, Cr,Mo	–	SWV	Hg film elektrot	0,04- 3,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$	<i>Farghaly vd. (2005)</i>

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
Su	Pb	–	ASV	Hg-ME	5 µM	<i>Feinberg vd. (1993)</i>
Kan ve doku	Pb, Cd	–	ASV	–	–	<i>Fernández vd. (1996)</i>
–	Ag, Cu	–	CSV	HMDE	2 ppm	<i>Fogg vd. (1997)</i>
–	Au	Şelat reçinesi	CV	CPE	3.10^{-8} M	<i>Gao vd. (1990a)</i>
–	Fe	Nafion [–] 1,10-fenantrolin	DPV	CPE	3.10^{-8} M	<i>Gao vd. (1990b)</i>
Cam örnekleri	Fe	–	AdSV	Hg civa elektrot	2,2 g L ⁻¹	<i>Gawris vd. (1999)</i>
–	Ni	Dowex 50W x 12 katyon değiştirici	AAdSV	CPE	0,005 µg L ⁻¹	<i>González vd. (2002)</i>

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
-	Pb	ditizon	ASV	CPE	16,7 ng mL ⁻¹	<i>Holgado vd.</i> (1995)
Su	Pb	Kaliksaren	DPASV	SPCE	5 ng mL ⁻¹	<i>Honeychurch</i> <i>vd. (2001)</i>
Su	Cd, Pb, Cu, Zn	-	DPASV	TFM-SPCE	µM	<i>Honeychurch</i> <i>vd. (2003)</i>
-	Pb, Cd	diasetil-dioksim	DPASV	CPE	1.10 ⁻⁸ -4.10 ⁻⁸ M	<i>Hu vd.</i> (2003)
Atık su	Ag	2,9-dikloro-1,10 fenantrolin	V	CPE	8.10 ⁻¹⁰ M	<i>Hunag vd.</i> (1994)
Alkollü içecekler	Cu	Taç eter	DPASV	CPE	0,05 ppm	<i>Ijeri vd.</i> (2000)
İdrar	Pb, Cu, Hg	Humik asit	CV ve DPV	CPE	5.10 ⁻⁹ - 8.10 ⁻⁹ M	<i>Jeong vd.</i> (1993)

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
Protein	Hg	Metalo-tiyonin (MT)	CV ve DPASV	Altın disk elektrot	0.08 μM (16 ppb)	<i>Ju vd. (1999)</i>
AIPA	Fe	–	DPCSV	CPE	3.10^{-7} mol dm^{-3}	<i>Komersova vd. (1997)</i>
–	Pb, Cd, Cu	–	PSA	Hg kaplanmış CPE	ppb	<i>Konvalina vd. (2000)</i>
Gıda katkı maddesi (ZnO_2)	As	–	CSV	HMDE	0.1 ng mL^{-1}	<i>Kowalska vd. (1998)</i>
Balık kası	Pb, CD, Cu	–	ASV	HMDE	0,002-0,197 mg kg^{-1}	<i>Krátký vd. (2004)</i>
–	Ağır metaller	–	V	Multi-enzim ES	M	<i>Kukla vd. (1999)</i>
–	Pb, Cd, Cu	–	PSA	CKE	–	<i>Labar (1993)</i>
–	Ag, Cu	–	ASV	CPE	$\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Labar vd. (1996)</i>
–	Cu	azole	CV	CPE	–	<i>Lakshminarayan vd. (1994)</i>

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
–	Ag	Şelat reçinesi	V	CPE	3.10^{-10} M	<i>Li vd. (1990)</i>
Yağmur suyu	Cd	–	ASV	–	$1,2. 10^{-10}$	<i>Linnik vd. (1994)</i>
Mineral	Bi	–	DPASV	Nf-CKE	1.10^{-11} M	<i>Liu vd. (1991)</i>
Gıda	Cu, Pb, Cd, Zn, Sn(III)	–	DPASV	–	0,009–0,096 $\mu\text{g g}^{-1}$	<i>Locatelli vd. (2003)</i>
–	Ag	TTCP	CV	CPE	1.10^{-5} - 2.10^{-5} M	<i>Lubert vd. (1999)</i>
–	Hg	–	P	İyon seçici PVC membran elektrot	1.10^{-6} M	<i>Mahajan vd. (2002)</i>
Atık su	Cu, Pb, Cd, Zn	Kalomel	ASV	Esnek ES	0,02-0,12 $\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Malakhova vd. (2004)</i>
–	Hg, Cu	–	V	Enzim biosensör	mM	<i>Malitesta vd. (2005)</i>

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
İlaç bitkileri	Cd, Pb	–	DPASV	HMDE	mg/kg	<i>Mamani vd. (2005)</i>
Sebze	Cd, Pb, Cu, Zn	–	ASV	HMDE	µg/kg	<i>Matloob (2003)</i>
–	Pb, Cd, Zn, Fe	–	V	ISE	1.10^{-7} mol L ⁻¹	<i>Mourzina vd (2001)</i>
–	Fe	–	CAdSV	Hg ME	$1.93.10^{-8}$ mol L ⁻¹	<i>Morais vd. (1997)</i>
Göl suyu	Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Cr	–	PSA	–	10^{-9} – 10^{-10} M	<i>Muñoz vd. (2002)</i>
Süt	Cd, Pb, Cu	–	PSA	–	10^{-10} M	<i>Muñoz vd. (2004)</i>
Hava	Pb, Cd	–	DPASV	Hg-ME	2600 ng/m ³	<i>Nam vd. (1994)</i>
Toprak	Zn, Pb, Cd, Cu	–	DPASV	HMDE	mg/kg	<i>Nedeltcheva vd. (2005)</i>

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
–	Ağır metaller	–	Foto-elektron emisyon spektrometrisi	Foto-elektrik aerosol sensör	–	<i>Niessner vd. (1990)</i>
Su	Ağır metaller	–	DPASV	–	–	<i>Nürnberg (1986)</i>
–	Ag, Cu	–	P	pH ureaz elektrodu	< ppm	<i>Ogończyk vd. (2004)</i>
Ağaç	Al	Alizarin S	CSV	HMDE	$8 \cdot 10^{-6}$ M	<i>Opydo (1996)</i>
–	Cu, Pb, Cd	Polietilen imin	CV	CPE	$8 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$ M	<i>Osipova vd. (1995)</i>
–	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn	Dimetil glioksim	DPASV	–	–	<i>Ostapczuk vd. (1987)</i>
Bitkisel ilaçlar	Cd, Pb	–	V	SPCE	$5-100 \text{ mg L}^{-1}$	<i>Palchetti vd. (2003)</i>

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
–	Pb, Cd, Cu	Selüloz türevi civa kaplaması	SWASV	SPCE	0,3 – 1,0 – 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Palchetti vd. (2005)</i>
Toprak	Cr	Difenil karbazid	V	CPE	–	<i>Paniagua vd. (1991)</i>
	Ağır metaller	–	SWASV	İridyum elektrot	ppb	<i>Reay vd. (1996)</i>
–	Pb	–	ASV	Kalın-film karbon sensörü	10^{-6} – 10^{-9} M	<i>Reeder vd. (1998)</i>
Deniz suyu	Hg	–	SCP	Altın disk elektrot	5 ng L^{-1}	<i>Riso vd. (1999)</i>
–	Cu, Hg	–	CV (FIA)	ES	0,9 -0,45 $\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Rubio vd. (2004)</i>
–	Pb, Cd	α ve β polisiklo dekstrin	ASV	CPE	10^{-7} M	<i>Roa vd. (2003)</i>
Çevresel atıklar	Hg, Cu, Cd, Zn	–	V	Screen-printed elektrot	0,3 – 8,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Rodriguez vd. (2004)</i>

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
-	Cu	BMACD	DPASV	CPE	$1-3,5 \cdot 10^{-3}$ M	<i>Safavi vd. (1996)</i>
Bal	Cu,Pb,Cd, Zn	-	DPASV	Hg-ME	$\mu\text{g g}^{-1}$	<i>Sanna vd. (2002)</i>
-	Hg, Cu, Zn	-	DPASV	Grafit ME	$\mu\text{g g}^{-1}$	<i>Sanna vd. (2002)</i>
Cu-Pb alaşımı	Pb	-	ASV ve CSV	Hg serbest elektrot substratları	$1,6 \cdot 10^{-9}$ M	<i>Saterlay vd. (2000)</i>
-	Cd, Pb	-	CV	İnce-Au film elektrot	10-100 ppb	<i>Schöning vd. (2000)</i>
-	Cd, Pb, Ni, Tl, Zn	-	V	İnce-film elektrot	ppb	<i>Schöning vd. (2001)</i>
-	Cu	Alizarin Red S (ARS)	V	CKE	mM	<i>Shiu vd. (1998)</i>

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
Kumaş	Pb, Cd	–	SWASV	İridyum Ultra ME	1 µg L ⁻¹	<i>Silva vd. (1999)</i>
Su ve toprak	Cd, Pb, Cu	–	ASV	İridyum Ultra ME	1 -1000 ppb	<i>Silva vd. (2001)</i>
Atık sular	Cu, Cd, Fe	–	V	Ampero- metrik SPCE	5 mM	<i>Solná vd. (2005)</i>
–	Hg	Au(III)–PDC	ASV	TFGE	µg L ⁻¹	<i>Stojko vd. (1998)</i>
–	Cu	Değişik toprak örnekleri	DPASV	CPE	–	<i>Švegl vd. (2000)</i>
Yüzey aktif maddeler	Cd, Pb, Cu	–	CV	Hg-film elektrot	–	<i>Svintsova vd. (1997)</i>
–	Pb, Ag, Cu	–	V	İnce-film sensör	10 ⁻⁶ mol L ⁻¹	<i>Tomova vd. (2004)</i>

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
Atık su	Pb	Benzoin oksim	DPASV	CPE	$8 \cdot 10^{-9}$ M (1,6 ppb)	<i>Tuzhi vd.</i> (1994)
Üre ve idrar	Ag,*Cu*, Hg* Ni,Co,Fe, Cd,Pb	–	P (FIA)	Screen-printed enzim elektrot	< ppm* mM	<i>Tymecki vd.</i> (2005)
Deniz suyu	Hg	Tosflex polimer	CV	CKE	$1 \cdot 10^{-8}$ M	<i>Ugo vd.</i> (1995)
Kaymağı alınmış süt	Pb	Kazein	CV ve DPASV	HMDE ve Nf-MFE	ng/mL	<i>Vidal vd.</i> (1992)
–	Cu	Silika	CV	CPE	$2 \cdot 10^{-9}$ M	<i>Walcarious vd.</i> (1997)
–	Cu, Hg	Gözenekli saf silikat	CV ve SWASV	CPE	$3 \cdot 10^{-8}$ - $5 \cdot 10^{-8}$ M	<i>Walcarious vd.</i> (1997)
–	Cu	Rubeanik asit	DPV	CPE	$5 \cdot 10^{-8}$ M	<i>Won vd.</i> (1996)

Örnek	Metal	Modifiyer	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
Doğal sular	Hg	Erimiş organik madde	O-SWASV	Altın disk elektrot	0,11 nM (22 ng L ⁻¹)	<i>Wu vd. (1997)</i>
-	Pb, Cd	-	SWASV	İridyum Ultra ME	ppb	<i>Xie vd. (2004)</i>
Deniz suyu	Ağır metaller	-	DPASV	-	-	<i>Yaakov vd. (1980)</i>
-	Cd, Cu, Pb	Ac-Phos SAMMS	AdSV	CPE	10-200 ppb	<i>Yantasee vd. (2004)</i>
Su	Cd, Pb	-	SWASV	Mikro Hg elektrot	1 mM	<i>Yun vd. (2004)</i>
Su	Hg, Cu, Cd, Co, Pb, Sr	-	Konduktometri	Au elektrot	-	<i>Zhylyak vd. (2002)</i>

2.2.4.2 Optik Sensörler

Çizelge 2.4 Ağır metal tayinlerinde kullanılan optik sensörler

Örnek	Metal	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
–	Pb	UV-görünür bölge spektrometrisi	ISE	$10^{-2} - 10^{-7}$ M	<i>Anticó vd. (1999)</i>
–	Cd, Hg, Pb	UV-görünür bölge spektrometrisi	Optik kimyasal sensör (optrode)	$3 \cdot 10^{-6}$ M	<i>Czolk vd. (1992)</i>
Deniz suyu	Cd, Zn, Cu, Mn, Fe, Al	GF-AAS	CASI	mg L ⁻¹	<i>Herut vd. (1999)</i>
Atık su örnekleri	Cu, Co, Ni, Cd, Fe	LS	BOD biyosensör	3 ppm	<i>Kwok vd. (2005)</i>
Atık su-Göl suyu	Co, Cu, Ni, Fe, Cd, Zn, Pb, Hg	Fiber-optik spektrometrisi (Reflektans tekniği)	Optik fiber kimyasal sensör	1-10 ppm	<i>Malcik vd. (1998)</i>
Atık su örnekleri	Cd, Pb	Reflektans spektrometrisi	Enzim optik sensörler	1 ppm	<i>Nabok vd. (2004)</i>

Örnek	Metal	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
Üre	Ag,Hg,Cu,Ni, Co,Cd,Fe,Zn,Pb	UV-görünür bölge spektrometrisi	Amonyak ve amonyum ISE	20-250 ppb	<i>Preininger vd. (1996)</i>
-	Hg, Cd	UV-görünür bölge spektrometrisi	Optokimyasal sensör	20-63 $\mu\text{g L}^{-1}$	<i>Radloff vd. (1996)</i>
Deniz suyu	Pb	LS (FIA)	Optik sensör	0,1 ng mL ⁻¹	<i>Riva vd. (1999)</i>
Çevresel ve biyolojik örnekler	Cd, Cu, Hg	Floresans mikros- kobu	Enzimatik optik biosensör	10-100 nM	<i>Tsai vd. (2005)</i>
-	Cd, Hg, Pb, Zn	Reflektans spektrometrisi	Optik fiber reflektans sensör	0,031-1 ppb	<i>Vaughan vd (1998)</i>
Enzim	Ağır metaller	FIA	Optik kimyasal sensör (optrode)	-	<i>Wolfbeis (1993)</i>
-	Cd, Zn, Ni, Mg, Mn	SPR	Biosensör	μM	<i>Wu vd. (2004)</i>

2.2.4.3 Isı Duyarlı Sensörler

Çizelge 2.5 Ağır metal tayinlerinde kullanılan ısı duyarlı sensörler

Metal	Yöntem	Elektrot	Tayin sınırı	Referans
Ag, Fe	C(V)	Kaliksaren tabakası kaplanmış ISFET	$10^{-5} - 10^{-1}$ M	<i>Mlika vd. (1997)</i>
Cu, Co, Ni, Ag, Fe, Mg	HPLC	Kaliksaren tabakası kaplanmış ISFET	0,1 M	<i>Mlika vd. (1998a)</i>
Co, Cu, Fe, Ni	C(V)	Kaliksaren tabakası kaplanmış EIS	$10^{-1} - 10^{-3}$ M	<i>Mlika vd. (1998b)</i>

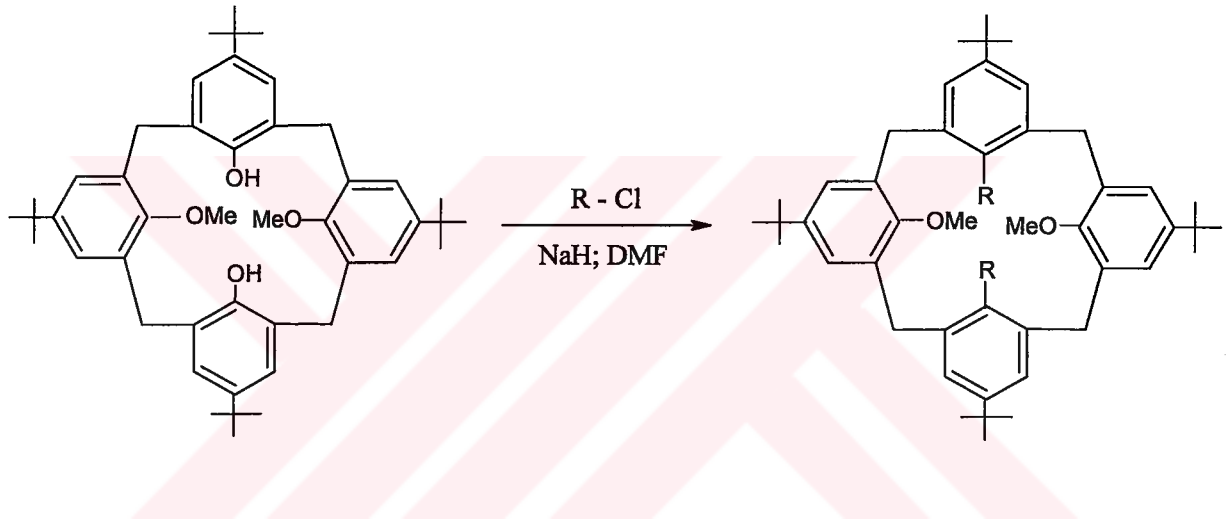
2.2.4.4 Kütle Duyarlı Sensörler

Aubert ve arkadaşları (1999), indiyum kalay oksit elektrodu (ITO) polipirol ve Ni-salen ile modifiye ederek performansını CV, SEC, ESR ve MS yöntemlerini kullanarak incelemişler ve bu sensörün gaz buharları ya da ağır metaller için kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir.

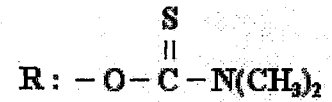
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

- Spektroskopik saflıkta grafit (Fluka, ≤ 100 m μ)
- Parafin yağı (Fluka)
- *p*-ters-butil-2,4-dimetoksi-1,3((dimetil-(tiyokarbamoil))oksi)kaliks[4]aren:
Aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenip yapısı aydınlatılmıştır (Özdemir, 2001; Newman vd., 1966).



R-Cl: N, N¹ Dimetiltiyokarbamoilklörür



Şekil 3.1 *p*-ters-butil-2,4-dimetoksi-1,3((dimetil-(tiyokarbamoil))oksi) kaliks[4]aren'in sentezi (Özdemir, 2001)

- HCl (Merck)
- HNO₃ (Merck)
- NaOH (Riedel-de Haën)
- Pb(NO₃)₂ (Merck)
- CdCl₂ (Merck)
- HgCl₂ (Riedel-de Haën)
- Diklormetan (CH₂Cl₂) (Merck)

- KCl
- Ultra saf su (İdol İlaç Fabrikası'ndan sağlanmıştır)

Stok Çözeltilerin Hazırlanması:

- 0,1 N HCl çözeltisi:

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

- 0,1 N NaOH çözeltisi:

4 g NaOH tartıldı ve bir miktar suyla çözüldü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 1 litreye tamamlandı.

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

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

- $1 \cdot 10^{-3}$ M CdCl_2 çözeltisi:

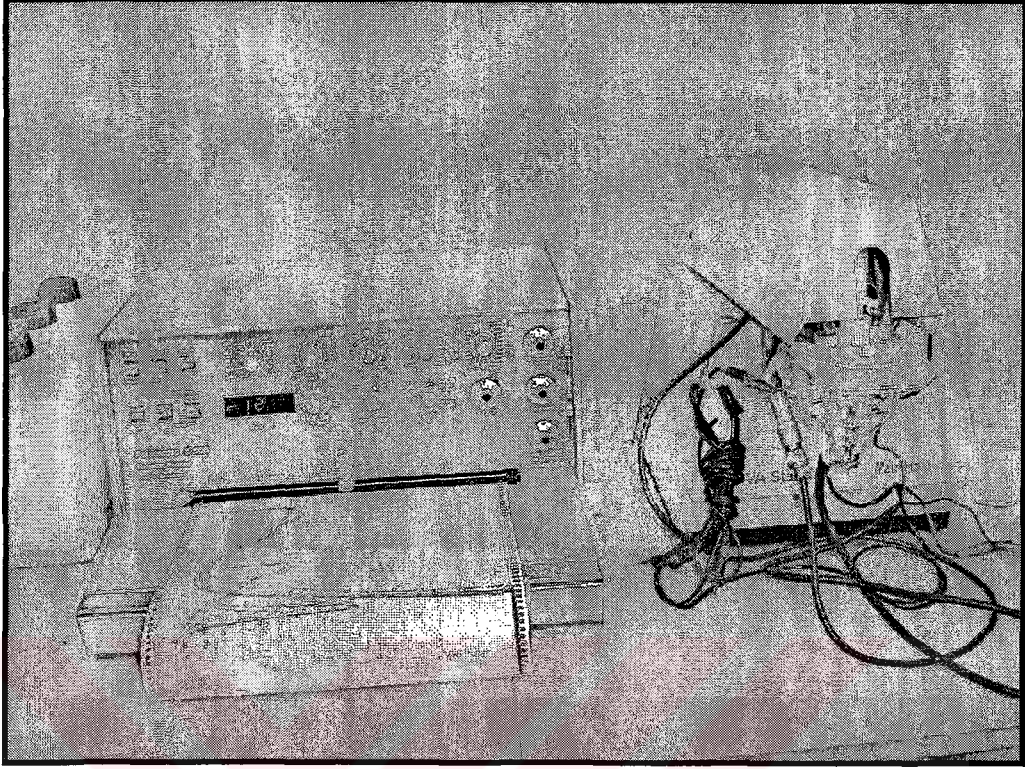
0,2013 g $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tartıldı ve bir miktar suyla çözüldü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 1 litreye tamamlandı.

- $1 \cdot 10^{-3}$ M HgCl_2 çözeltisi:

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

3.2 Aletler ve Diğer Gereçler

- Metrohm Herisau – Polarograf E 506
- Metrohm 663 VA Stand / Swiss Made



Şekil 3.2 Metrohm Herisau – Polarograf E 506 & VA Stand

- Referans elektrot – Çalışmalara cihazın orijinal elektrodu olan Ag/AgCl referans elektrodu ile başlanmış, ancak tekrarlanabilir sonuçlar alınamaması üzerine bir kombine cam elektrodun Hg/Hg₂Cl₂ kalomel referans elektrodu kullanılmıştır. Bu elektrotla daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.
- Yardımcı elektrot – Benzer şekilde cihazın orijinal elektrodu olan camlı karbon yardımcı elektrodu yerine bir platin elektrot kullanılmıştır.
- Schott Gerate CG 818 dijital 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.
- pH ölçümlerinde Metrohm marka 9100 Herisau kombine cam elektrot kullanılmıştır.
- Chiltren Hotplate H 531 magnetik karıştırıcı
- Gec Avery VA 304 hassas terazi
- Philip Haris etüv (20–240 °C)
- 50 mL'lik polipropilen balonjoje ve beher

3.3 Materyal ve Yöntem

3.3.1 Modifiye Karbon Pastasının Hazırlanması

Bu çalışmada değişik ligand oranlarındaki (Çizelge 3.1) pasta karışımlarından modifiye karbon pasta elektrotları hazırlanmıştır. Bu elektrotların performansını kıyaslamak amacıyla ligand içermeyen karbon pasta elektrodu da hazırlanmıştır. Çizelge 3.1’de hazırlanan üç modifiye elektrodun bileşimi görülmektedir. Modifiye edilmemiş karbon pasta elektrodu %70 grafit ve %30 parafin yağı içermektedir.

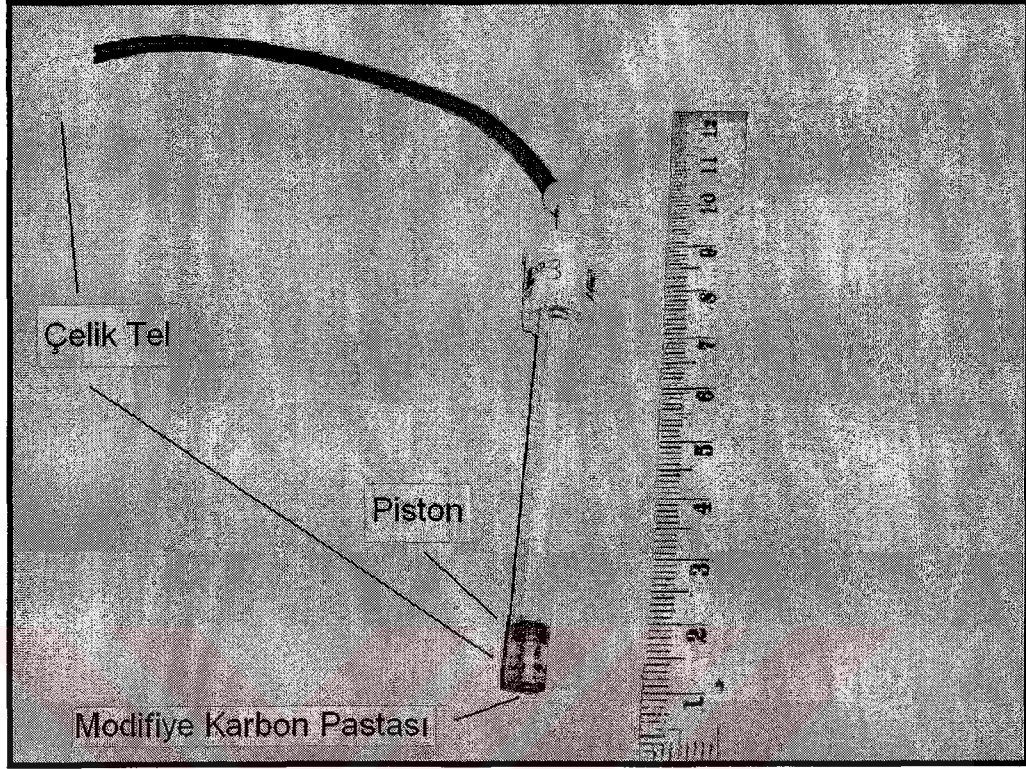
Çizelge 3.1 Kullanılan karbon pastaların bileşimi

%	E-1	E-2	E-3
Ligand	10	20	30
Grafit	67	50	40
Parafin	23	30	30

Örneğin E-2 ile gösterilen pastayı hazırlamak için; 0,1 g ligand havanda iyice toz haline getirildikten sonra diklormetan ile çözüldü ve 0,25 g grafit eklenerek homojenlik sağlanana dek 10-15 dakika mekanik olarak karıştırıldı. Çözücü oda sıcaklığında buharlaştıktan sonra 0,15 g parafin yağı bu karışıma eklenerek tekrar homojen hâle gelene kadar karıştırıldı.

3.3.2 Modifiye Karbon Pasta Elektrodunun Hazırlanması

1 mL’lik polipropilen insülin şırıngasının alt ucu kesilerek yüzeyi ince bir zımpara kâğıdı ile düzeltildi. Daha sonra bir aydıngeçer kâğıdı ile pürüzsüz bir görünüm kazandırıldı. Hazırlanan karbon pasta bu uç ile şırınganın pistonu arasına 0,5–1 cm yükseklikte dolduruldu ve basınç uygulanarak sıkıştırıldı. Paslanmaz bir çelik tel, yaklaşık 1–2 mm’lik kısmı pistonla pasta arasında kalacak şekilde pistonla tutturuldu. Çelik telin pastanın dış yüzeyine çıkmamasına dikkat edildi. Pasta yüzeyi, parlak ve pürüzsüz bir hâle gelene dek aydıngeçer kâğıdında parlatıldı. Elektrodun yüzey alanı yaklaşık 0,14-0,15 cm² olarak hesaplandı. Bir miktar pastanın yüzeyden sıyrılmasıyla yeni bir yüzey elde edilmesi ve bu şekilde tek bir elektrodun çok sayıda ölçüm için kullanılması mümkün olmuştur.



Şekil 3.3 Modifiye karbon pasta elektrodu

3.3.3 İşlem

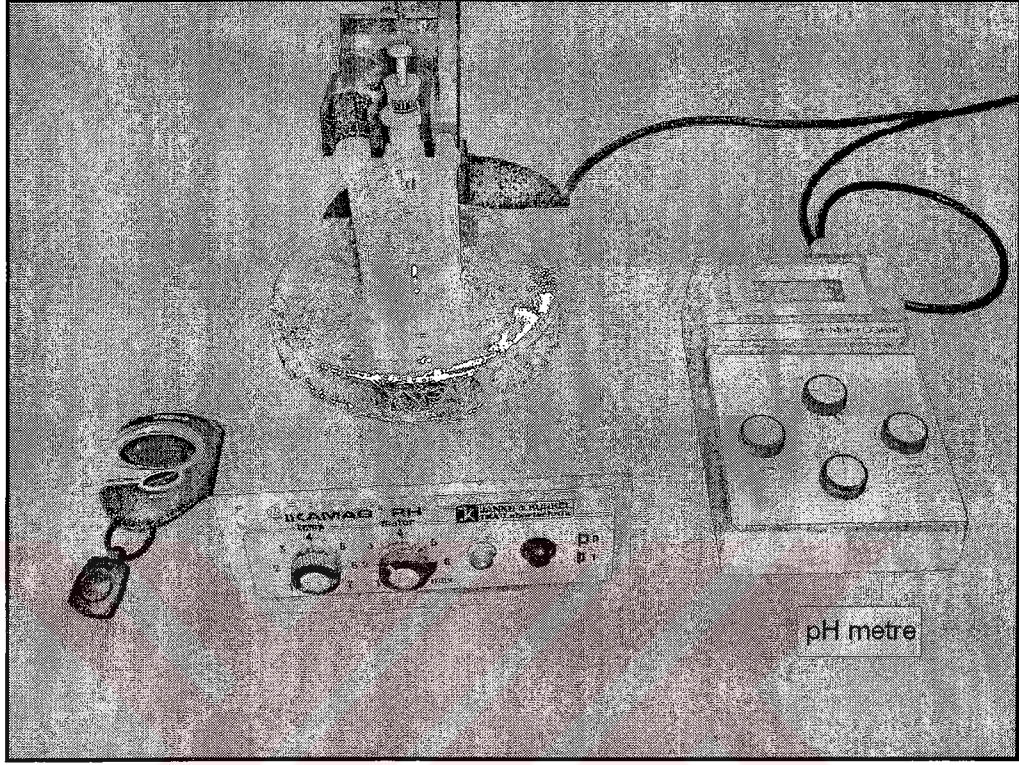
3.3.3.1 Elektrodun Şartlandırılması

Yeni bir elektrot yüzeyi ile çalışıldığında destek elektroliti içinde tekrarlanabilir baseline akımları elde edilene kadar potansiyel taraması yapılmıştır. Bu aşamadan sonra metal iyonu içeren çözeltide de aynı çalışma koşulları altında, aynı sıyırma pik akımları elde edilene kadar ölçümler tekrarlanmıştır.

3.3.3.2 Önderiştirme Basamağı

Önderiştirme işlemi için, stok metal iyonu çözeltilerinden polipropilen balonjojelerde değişik konsantrasyonlarda 50 mL'lik bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin pH'sı seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlandı. Hazırlanan metal iyonu çözeltisi 50 mL'lik polipropilen behere aktarıldı. Karbon pasta elektrodu belirli bir süre (ortalama 3–5 dk) hazırlanan metal iyonu çözeltisine yaklaşık 2 cm batırılarak bekletildi. Önderiştirme basamağı süresince, çözelti magnetik karıştırıcı ile belirli bir sabit hızda karıştırıldı. 15 x 4,5 mm boyutunda

magnet kullanıldı. Bu süre sonunda, elektrot ölçüm kabından çıkarılarak su ile yıkandı. Şekil 3.4'de önderiştirme düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.4 Önderiştirme düzeneği

3.3.3.3 İndirgenme Basamağı

Önderiştirme işlemine tabi tutulan elektrot, destek elektroliti içeren hücreye yerleştirildi. Burada elektrodun hücreye yerleştirilmesi sırasında, devreden metal iyonunun indirgenmesini sağlayacak bir potansiyelin uygulanmasına dikkat edildi. Aksi halde elektrotta tutulan metal iyonunun, çok kolay bir şekilde çözüme geçtiği ve elde edilen pik akımlarının küçüldüğü ya da gözlenemediği görüldü. Elektrotta toplanan metal iyonu miktarına bağlı olarak, metal iyonunun tamamının indirgenmesi için gerekli sürenin farklı olabileceği düşüncesi ile başlangıç potansiyelinde farklı süreler bekletilerek ölçümler tekrarlandı.

3.3.3.4 Sıyırma Basamağı

Başlangıç potansiyelinde belli bir süre bekletildikten sonra, anodik yönde tarama yapılarak diferansiyel puls tekniği ile sıyırma pikleri elde edildi. Puls potansiyeli 50 mV olarak seçildi.

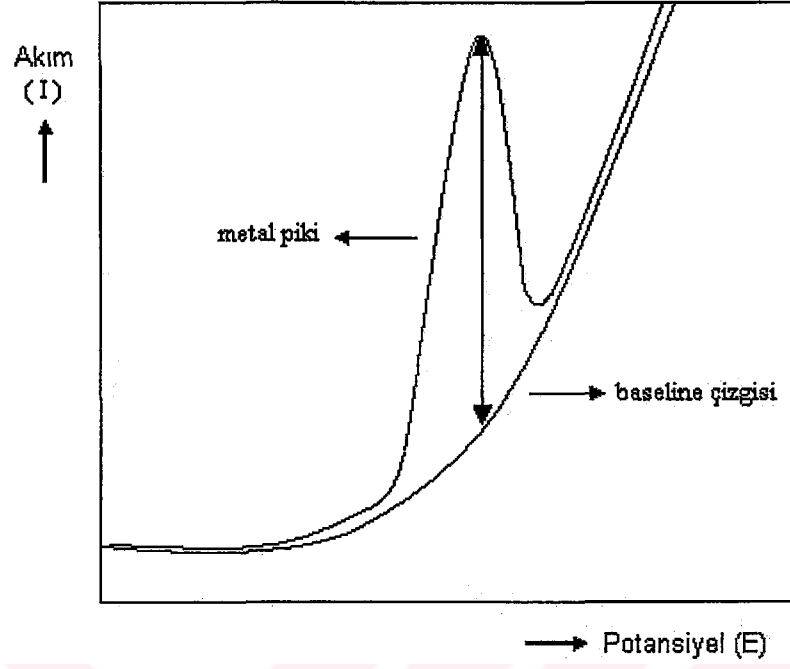
Tarama hızı, -1,2–0,3 V aralığındaki taramalarda 12 mV/s, -1,2–(-0,2) V aralığında 8 mV/s olarak ayarlandı.

3.3.3.5 Elektrodun Yenilenmesi

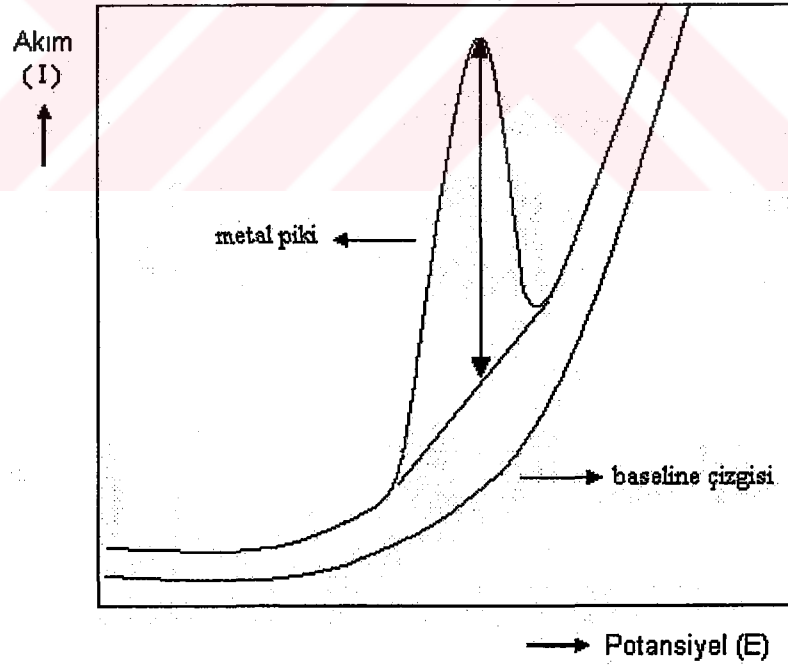
Elektrodun bir sonraki ölçümde kullanılabilmesi için, üzerinde birikmiş ve anodik sıyırma sonunda iyonik hale geçmiş metal iyonlarından temizlenmesi işlemidir. Bu çalışmada anodik sıyrmanın tamamlandığı pozitif potansiyelde elektrodun destek elektroliti içinde belli bir süre bekletilmesi (civa için, karıştırılan çözeltide de denemeler yapılmıştır) metal iyonlarının elektrottan uzaklaştırılması için yeterli olmuştur. Bu işlemten sonra destek elektroliti içinde alınan polarogramda metal iyonuna ait pik gözlemlendiğinde bu işlemler tekrarlanmıştır. Ancak çalışmalarımızda böyle bir durumla karşılaşmamıştır.

3.3.3.6 Voltamogramların Değerlendirilmesi

Pik şiddetlerinin konsantrasyona bağımlılığını ölçmek için pik yüksekliklerinden yararlanıldı. Tek bir metal iyonu ile çalışıldığında, pik yüksekliklerini destek elektroliti içeren çözeltinin baseline çizgisini esas alarak ölçmek uygun olmuştur (Şekil 3.5a). Ancak birden çok metal iyonu içeren çözeltilerle çalışıldığında baseline çizgisinde bazı düzensizlikler görülmüş, böyle durumlarda her pikin baseline çizgisi pikin başlangıç ve bitiş noktaları arasındaki teğetten yararlanılarak elde edilmiştir (Şekil 3.5b).



(a)



(b)

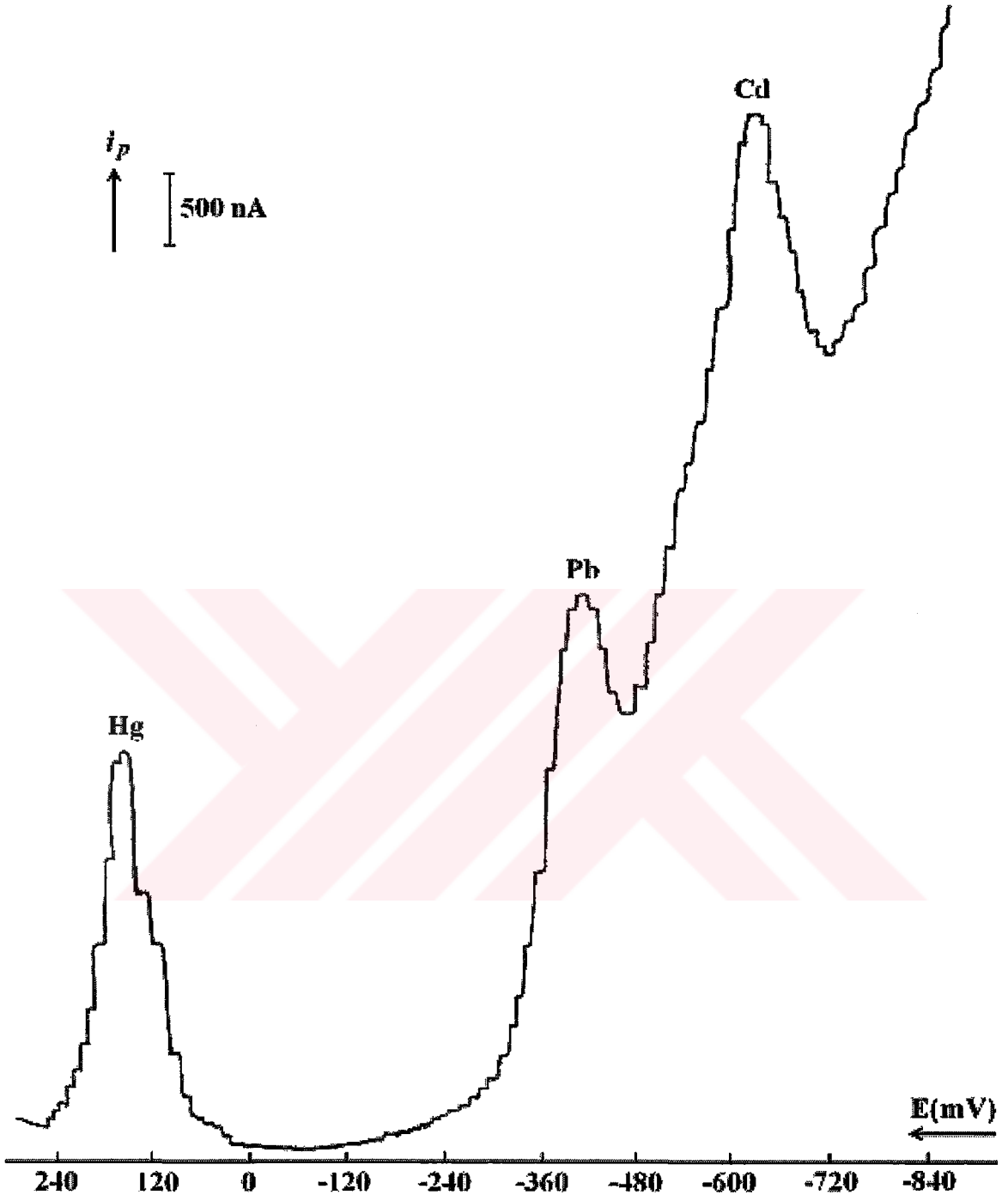
Şekil 3.5 Pik yüksekliğinin ölçülmesi

4. SONUÇLAR

4.1 Elektrodun Performansı

Modifiye elektrotun Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına karşı performansı ölçülmüştür. Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için, sırasıyla +0,15 V, -0,45 V ve -0,70 V'da gözlenen yükseltgenme pikleri elde edilmiştir (Şekil 4.1). Bu değerler aynı tür elektrot sistemlerinde elde edilen potansiyel değerleri ile büyük bir uyum içindedir. (Agraz vd., 1993a; Holgado vd., 1995; Yantasee vd., 2004; Roa vd., 2003). Bu potansiyel değerlerinde, iyonların yan yana tayini yapılırken de bir değişiklik olmamıştır.





Şekil 4.1 Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarını içeren karışımda elde edilen DPAS voltamogramı
[Pb^{2+}] = 2.10^{-7} M, [Cd^{2+}] = 5.10^{-7} M, [Hg^{2+}] = 4.10^{-7} M, Önderiştirme süresi (t) = 5 dk.
Akım hassasiyeti (H) = $2,5.10^{-7}$ Amper/cm

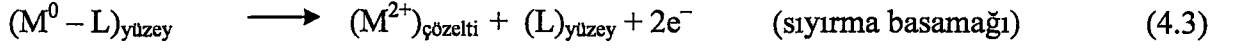
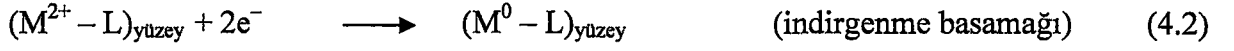
Elektrodun tekrarlanabilir sonuçlar vermesi ve iyi bir performans göstermesi için destek elektroliti içinde ve metal iyonu içeren çözeltilerde bir ön şartlandırmadan geçirilmesi gerekmiştir. Elektrodun destek elektroliti (0,1 M HCl) içinde ardı ardına DPAS voltamogramları alındığında genellikle 2–3 taramadan sonra benzer baseline akımları elde edilmiştir. Ancak hidrojen çıkışının olduğu daha negatif potansiyellerde skala dışına taşan büyük akım şiddetleri gözlenmiştir. Bu potansiyel aralıklarında elektrodun elektrokimyasal davranışını gözlemek için daha düşük akım hassasiyetinde çalışmak gerekmektedir. Bu durum ise daha seyreltik çözeltilerinde metal iyonlarına ait anodik sıyırma piklerinin gözlenmesini engellemektedir. Bu nedenle baseline akımları, metallerin sıyırma piklerinin gözlenebildiği daha pozitif potansiyellerde elde edilmiştir. Özellikle yüzeyleri yenilenmiş elektrotlarla çalışılırken gerek destek elektrolitinde alınan baseline, gerekse metal iyonları ile elde edilen polarogramlarda farklı akım şiddetleri ortaya çıkmaktadır. Bu durumda uygun polarogramlar elde edebilmek için cihazın farklı akım hassasiyeti ve akım düzeltici (I_C , current compensation) değerlerinde çalışmak gerekmiştir. Akım hassasiyeti $2,5 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$ Amper/cm aralığında seçildiğinde uygun polarogramlar elde edilmiştir. Metal iyonları ile çalışılırken olduğu gibi, potansiyel taramasının başlangıcında ve bitiminde elektroda uygulanan gerilimin süresi, akım şiddetini etkilemektedir. Bu nedenle bu süreler sabit bir değerde tutulmuştur.

Belli bir konsantrasyondaki metal iyonu ile 3–4 ölçümden sonra tekrarlanabilir pik akımları elde edilmiştir. Bunun için incelenen konsantrasyon aralığının üst sınırlarındaki bir metal iyonu çözeltisi ile ölçümler yapılarak elektrodun şartlandırılması sağlanmıştır (Gao vd., 1990a; Diewald vd., 1993; Agraz vd., 1993b).

4.1.1 Önderiştirme Basamağını Etkileyen Faktörler

Pasta Bileşiminin Etkisi

Pasta bileşiminin etkisini incelemek için değişik oranlarda ligand içeren elektrotlarla çalışılmıştır. Ligand ile modifiye edilmemiş elektrot ile metal iyonlarının elektrot üzerinde biriktirilmesi mümkün olmamıştır. Dolayısıyla, ligandın incelenen metal iyonları ile oldukça kuvvetli kompleksler oluşturduğu anlaşılmaktadır. Aşağıda metal iyonlarının ligand ile kompleks oluşturması, oluşan kompleksin elektrot yüzeyinde indirgenmesi ve sıyırma basamağında yükseltgenme mekanizması görülmektedir.

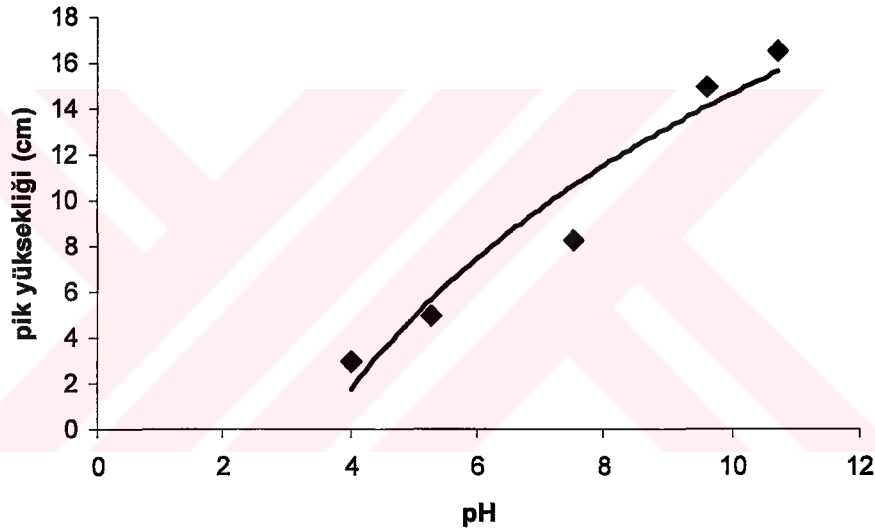


Pastadaki ligand oranının etkisini belirlemek güç olmuştur. Pastadaki ligand miktarının azalması baseline akımının büyümesine neden olmuştur. Literatürde de çeşitli karbon esaslı iletken mürekkeplerle hazırlanan elektrotlarda, analitin yükseltgenme potansiyeline karşı gelen potansiyelerde büyük bir baseline akımı gözleendiği belirtilmektedir (<http://lepa.epfl.ch>; Hart vd.). Çalışmamızda bu gibi durumlarda baseline için ölçülen akım şiddeti, skala dışına taşmış ve bunun önüne geçmek için bazı aletsel parametrelerin (akım hassasiyeti, akım düzeltmesi, puls şiddeti gibi) değiştirilmesi gerekmiştir. Bu ise, aynı konsantrasyonda metal iyonu içeren çözeltilerin farklı elektrotlarla incelenmesinde akım şiddetlerinin kıyaslanmasını önlemektedir. Diğer yandan %10 ligand içeren E-1 elektrodu ve %20 ligand içeren E-2 elektrodu kullanılarak aynı konsantrasyon düzeyindeki çözeltilerle elde edilen pik yüksekliklerinde çok büyük farklılık gözlenmemiştir. Ligand oranı, metal iyonunun kimyasal biriktirilmesini etkilerken, düşük ligand, yüksek grafit oranı da elektrodun iletkenliğini değiştirerek pik şiddetleri üzerinde etkili olabilir. Bu gibi nedenlerle, pasta bileşimi üzerinde daha fazla çalışılmamış, %20 ligand içeren pasta ile uygun sonuçlar alındığından çalışmalara bu elektrotla devam edilmiştir.

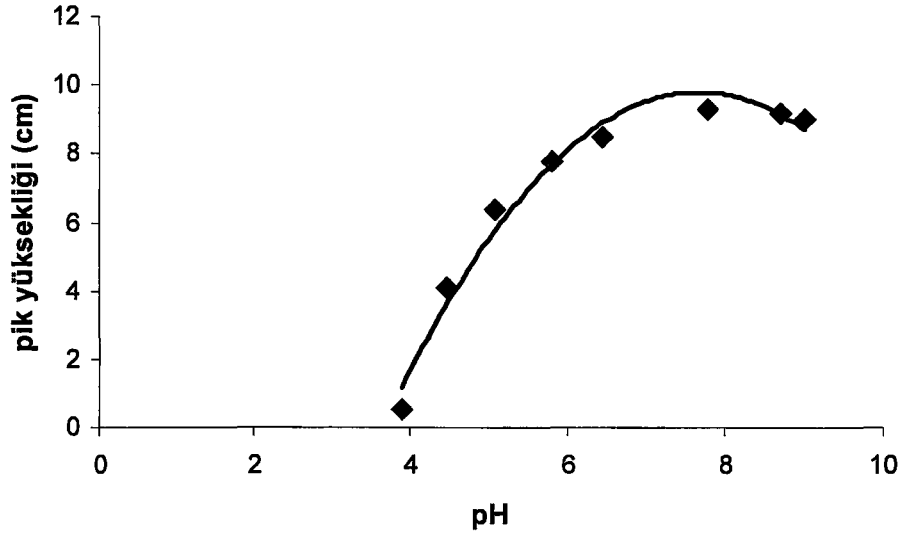
pH'nın Etkisi

Metal komplekslerinin oluşumu, pH ile yakından ilgilidir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi ligandın yapısında metalin koordine olabileceği fonksiyonel grup yakınında proton bağlayabilecek dimetilamino grubunun varlığı kompleks oluşumunu etkilemektedir. Literatürde dimetilamino grubu içeren bazı bileşikler için asitlik sabitleri yaklaşık 5 olarak verilmektedir (Cankurtaran vd., 2004; Albert vd., 1984). Bu pH bölgesinde ve daha asidik ortamlarda bu grubun protonlu halde olacağı açıktır. Dolayısıyla kompleks oluşumunu etkileyecektir. Diğer yandan pH, incelenen metal iyonlarının çözeltide hangi iyonik türler

halinde olacağını belirlemektedir (Walcarius vd., 2004). Belli pH bölgelerinde bu metal iyonlarının hidrolize uğramasıyla çöktükleri bilinmektedir. Bu nedenle, metal türlerinin grafit yüzeyine adsorbsiyon yoluyla da bağlanması söz konusu olabilir. Bu gibi etkileri dikkate alarak optimum pH koşulunun belirlenmesi için, metal iyonlarının önderiştirilmesi sırasında pH değiştirilerek anodik sıyırma piklerine olan etkisi incelenmiştir. Denemeler Pb^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için tekrarlanmıştır. Elde edilen pik yüksekliklerinin pH'ya bağımlılığı Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de görülmektedir.



Şekil 4.2 Pb^{2+} iyonu için pH'nın pik akımına etkisi
 $[Pb^{2+}] = 1.10^{-6}$ M, $t = 1$ dk, $H = 2,5.10^{-7}$ Amper/cm

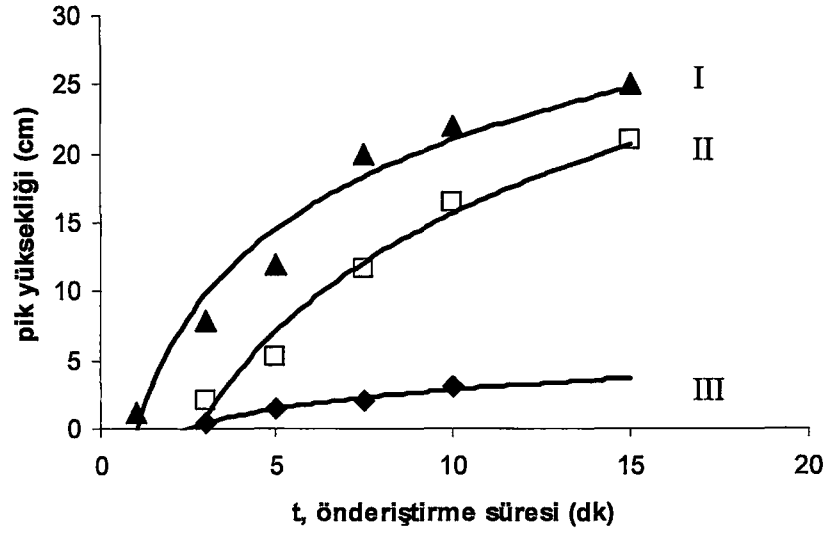


Şekil 4.3 Hg²⁺ iyonu için pH'nın pik akımına etkisi
 [Hg²⁺] = 2.10⁻⁶ M, t = 5 dk., H = 2,5.10⁻⁷ Amper/cm

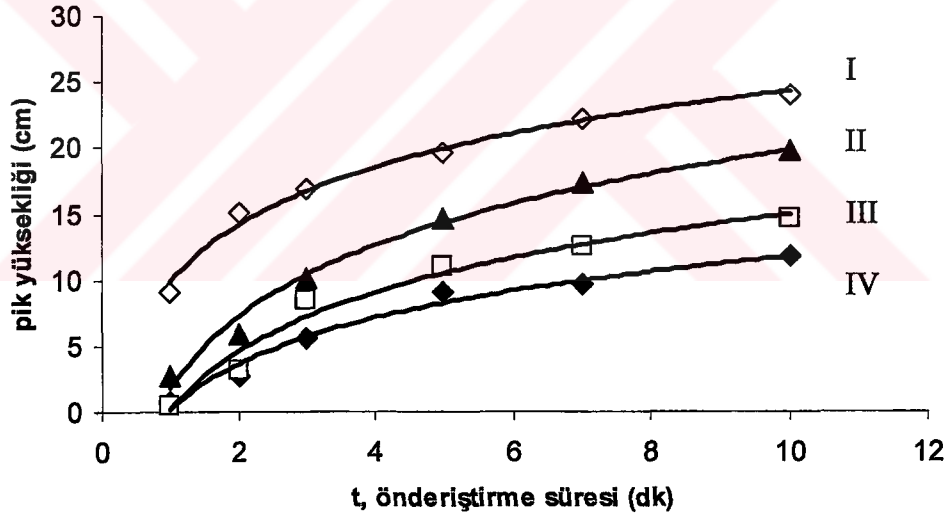
Görüldüğü gibi özellikle dimetilamino grubunun protonlu formunun baskın olduğu düşük pH değerlerinde elde edilen pikler küçülmektedir. Pik yüksekliklerinin yaklaşık pH 5–10 aralığında maksimuma ulaştığı gözlenmektedir. Daha yüksek pH değerlerinde ise skala dışına taşan baseline akımı ortaya çıkmakta ve sıyırma piklerinin gözlenmesi zorlaşmaktadır. Ayrıca yüksek pH değerlerinde, farklı konsantrasyondaki metal iyonu çözeltileri ile yapılan çalışmalarda konsantrasyon ile pik yükseklikleri arasında doğrusal bir ilişki kurulamamaktadır. Bu nedenle önderiştirme işlemi, çözeltilerin kendi pH değerlerinde (yaklaşık 5,0–5,5) gerçekleştirilmiştir.

Önderiştirme Süresinin Etkisi

Belli bir konsantrasyondaki metal iyonuna ait sıyırma piklerinin yüksekliği, önderiştirme süresi artışıyla birlikte artmaktadır. Farklı konsantrasyonlardaki metal iyonu çözeltilerinde, pik yükseklikleri ile önderiştirme süresi arasındaki ilişki incelenmiştir. Şekil 4.4a ve 4.4b'de Pb²⁺ ve Hg²⁺ iyonları için elde edilen eğriler görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.4 (a) Pb²⁺ iyonu için önderiştirme süresinin pik akımına etkisi,
 (I) 5.10⁻⁷ M, (II) 2.10⁻⁷ M, (III) 1.10⁻⁷ M
 (b) Hg²⁺ iyonu için önderiştirme süresinin pik akımına etkisi,
 (I) 4.10⁻⁶ M, (II) 2.10⁻⁶ M, (III) 1.10⁻⁶ M, (IV) 5.10⁻⁷ M
 H = 2,5. 10⁻⁷ Amper/cm

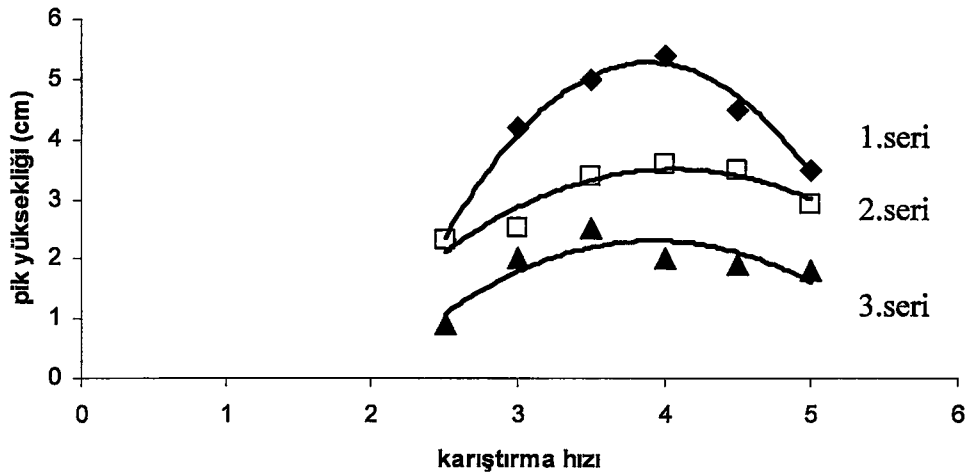
Metal iyonlarının birikme hızı, konsantrasyona bağlıdır. Pik akımları önce hızla artmakta ve sonunda bu artış yavaşlayarak durağan hale gelmektedir. Bu durağan hal akım şiddeti, farklı konsantrasyondaki çözeltiler için farklı olmaktadır. Bu da, daha düşük konsantrasyondaki çözeltilerde akım artışındaki yavaşlamanın, elektrot yüzeyinin doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmadığını göstermektedir. Bu tür değişimler, iyon değiştirici reçinelerde olduğu gibi, birikmenin reaksiyon kinetiğine bağlanabilir. Benzer reaksiyonlarda olduğu gibi reaksiyon hızı reaksiyonun başlangıcında yüksek, daha sonra ise yavaşlar (Gao vd., 1990a; Atia vd., 2003).

Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızı, önderiştirme işleminde metal iyonlarının toplanması için önemli bir parametredir. Karıştırma hızının artışı, birim zamanda daha çok metal iyonunun birikmesini sağlamaktadır. Diğer yandan yüksek karıştırma hızı, pastanın mekanik dayanıklılığını etkilemekte ve pik yüksekliklerinin azalmasına neden olmaktadır. Karıştırma hızı için optimum koşulları belirlemek için, Pb^{2+} iyonu içeren çözeltide farklı karıştırma hızlarında deneyler yapılmıştır.

Aynı konsantrasyondaki Pb^{2+} iyonu çözeltilerinde karıştırma hızı değiştirilerek ardışık üç analiz yapıldığında ise her bir karıştırma hızı için bir sonraki seri için gittikçe azalan pik akımları gözlenmiş; ancak en yüksek pik akımları, karıştırma hızı 3,5–4 seçildiğinde elde edilmiştir (Şekil 4.5).

4.10^{-7} M Pb^{2+} çözeltisinde karıştırma hızı 3 (bu karıştırma hızı ~900 devir/dakika'ya karşılık gelmektedir) seçilerek ardışık dört deneme yapıldığında birbirine yakın pik akımları (3,2 – 3,0 – 2,7 – 3,0 cm) elde edilmiştir.



Şekil 4.5 Pb^{2+} iyonu için karıştırma hızının pik akımına etkisi
 $[Pb^{2+}] = 4 \cdot 10^{-7}$ M, $t = 2$ dk, $H = 4 \cdot 10^{-7}$ Amper/cm

Buna göre, çok yüksek karıştırma hızları elektrot yüzeyini mekanik olarak bozmaktadır. Maksimum pik akımının 3,5–4 karıştırma hızında olduğu görünmesine rağmen, elektrodun fiziksel bozunmasından kaynaklanan etkinin daha da azaltılması amacıyla, çalışmalarda en uygun karıştırma hızı olarak 3 olarak seçilmiştir. Bu karıştırma hızı, yeterince büyük pik akımlarının gözlenmesi ve konsantrasyon ile pik akımları arasında doğrusal bir ilişkinin elde edilmesi için yeterli olmuştur.

4.1.2 İndirgenme Basamağını Etkileyen Faktörler

İndirgenme Potansiyelinin Etkisi

Elektrot yüzeyinde akım altında olmadan biriktirilen metal iyonlarının indirgenmesi işlemi, uygulanan indirgenme potansiyeli ile yakından ilişkilidir ve elde edilen sıyırma piklerinin, dolayısıyla yöntemin duyarlılığını belirler. Bu potansiyelin, metal iyonlarının indirgenmesine yetecek bir negatif potansiyelde olması istenir. Aynı zamanda ortamda bulunan ve bu potansiyelde indirgenerek analize zarar verebilecek diğer bileşenlerin indirgenmesine imkân vermeyecek bir değerde olmalıdır. Bölüm 4.1'de belirtildiği gibi Cd^{2+} iyonunun anodik yükseltgenme piki $-0,70$ V'da gözlenmektedir. Uygulanacak indirgenme potansiyelinin bu değerden daha negatif olması gerektiği açıktır. Literatürdeki benzer çalışmalarda Cd^{2+} iyonunun bulunduğu ortamlarda $-1,10$ - $(-1,2)$ V civarında bir indirgenme potansiyeli

uygulandığı görülmektedir. (Hu vd., 2003). Çalışmamızda indirgenme potansiyelinin pik şiddeti üzerindeki etkisi sistematik olarak incelenmemiştir. Ancak, Cd^{2+} iyonunun bulunduğu çözeltilerde -1,20 V'luk bir indirgenme potansiyelinin uygun olduğu gözlenmiştir.

İndirgenme Süresi ve Konsantrasyonun Etkisi

İndirgenme potansiyeli ile birlikte düşünülmesi gereken bir parametre de bu potansiyelin uygulanacağı süredir. Bu sürenin, biriken tüm metal iyonlarının indirgenmesine yetecek kadar uzun olması gerekir. Fakat bu sürenin gerekenden daha uzun tutulması, yüzeyin hidrojen çıkışı nedeniyle bozunması ve elde edilen piklerin küçülmesiyle sonuçlanmaktadır. İndirgenme süresi, biriken metal iyonu konsantrasyonuna da bağlıdır. Ne kadar çok metal iyonu birikirse, o kadar uzun süre uygulanması gerekir. Denemeler sonucunda $10^{-8} - 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında metal iyonlarının indirgenmesi için 1 dakikanın yeterli olduğu bulunmuş ve çalışmalarda bu süre uygulanmıştır.

4.1.3 Sıyırma Basamağını Etkileyen Faktörler

Destek Elektrolitinin Etkisi

Metal içeren ya da içermeyen çözeltilerde elektrodun elektrokimyasal davranışı ve performansı, aşağıda gösterilen değişik destek elektrolitleri içinde incelenmiştir. Metal iyonu içeren çözeltilerdeki denemeler tüm metal iyonları için yapılmamış, sadece Pb^{2+} iyonu içeren çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Bunların arasında 0,1 M HCl çözeltisinin, çok uygun bir baseline akımı verdiği ve şiddetli pik akımı gösterdiği saptanmıştır. Cd^{2+} ve Hg^{2+} iyonları için de, bu elektrolitin uygun olduğu görüldüğünden çalışmalar 0,1 M HCl çözeltisi ile sürdürülmüştür. Bu şekilde 10^{-8} M mertebesindeki konsantrasyonlar için gözlenebilen pik akımları elde edilmiştir. Ayrıca 0,1 M HCl çözeltisi, anodik sıyırma işlemi sonunda elektrodun yüzeyindeki metal iyonlarını çözeltilere bırakarak temizlenmesi için uygun pH koşulunu da sağlamaktadır. Böylece, elektrodun temizlenmesi için başka bir işleme gerek kalmamıştır.

- 0,1 M HCl,
- 0,01 M KCl,
- 0,1 M CH_3COOH ,
- 0,01 M HCl – KCl,

- 0,01 M HCl – CH₃COOH,
- 0,01 M KCl – CH₃COOH,
- 0,2 M KNO₃.

İntermetalik Etkiler

Elde edilen pik yüksekliklerine etki eden değişkenlerden biri de, birden çok metalin aynı ortamda bulunması durumunda birbirlerine olan etkileridir. Örneğin Zn²⁺ ve Cu²⁺ iyonlarının amalgam oluşturarak, Cu²⁺ iyonunun anodik sıyırma potansiyeline çok yakın bir potansiyelde yükseltgenmektedir. Bunun sonucu olarak Cu²⁺ iyonuna ait pikde bir artma, Zn²⁺ iyonuna ait pikde ise bir azalma gözlenmektedir. Buna benzer olarak, örneğin camısı karbon elektrot üzerinde toplanan Hg²⁺ iyonu miktarı, ortamda Cd²⁺ veya Cu²⁺ iyonunun olması durumunda artmaktadır. Bu etki “support effect” olarak bilinmektedir (Agraz vd., 1993a).

Bu gibi etkilerin yanında, elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerin metallere karşı farklı seçicilik göstermesine bağlı olarak daha zayıf pikler gözlenebilmektedir. Çalışmamızda metal iyonlarının ikili ve üçlü karışımlarında bu etkilerin belirlenmesine çalışılmıştır. Bunun için bütün metal iyonlarının konsantrasyonunun aynı derecede artırıldığı çözeltilerle çalışmanın yanı sıra bir ya da iki metal iyonunun konsantrasyonu sabit tutularak diğer iyonun konsantrasyonunun artırıldığı çözeltilerde çalışılmıştır. Sonuçlar, Bölüm 4.2’de daha ayrıntılı bir şekilde verilmektedir.

4.1.4 Elektrodun Yenilenmesini Etkileyen Faktörler

Bazı durumlarda elektrodun anodik sıyırmanın tamamlandığı pozitif potansiyellerde belli bir süre bekletilerek temizlenmesi mümkün olmamaktadır. Böyle durumlarda metal iyonu ile kuvvetli kompleks yapan ligandların kullanılması ya da yeni bir elektrot yüzeyinin elde edilmesi gibi işlemlerin yapılması gerekmektedir (Diewald vd. 1993; Li vd., 1990).

Bölüm 4.1.3’de belirtildiği gibi destek elektrolit olarak 0,1 M HCl çözeltisi seçildiğinde, elektrot yüzeyindeki metal iyonlarının kolaylıkla uzaklaştırılabildiği görüldü. Bunda, metal iyonlarının bu pH koşullarında ligand ile kompleks oluşturmasının etkisi vardır. Bölüm 4.1.1’de de belirtildiği gibi, metal iyonları belli bir pozitif potansiyel uygulanmadan dahi elektrot yüzeyinde tutunamamaktadır. Potansiyel taraması sonrasında potansiyelin pozitif

değerde bulunması, metal iyonunun çözeltiye difüzyonuna katkı sağlamaktadır (Yantasee vd., 2004).

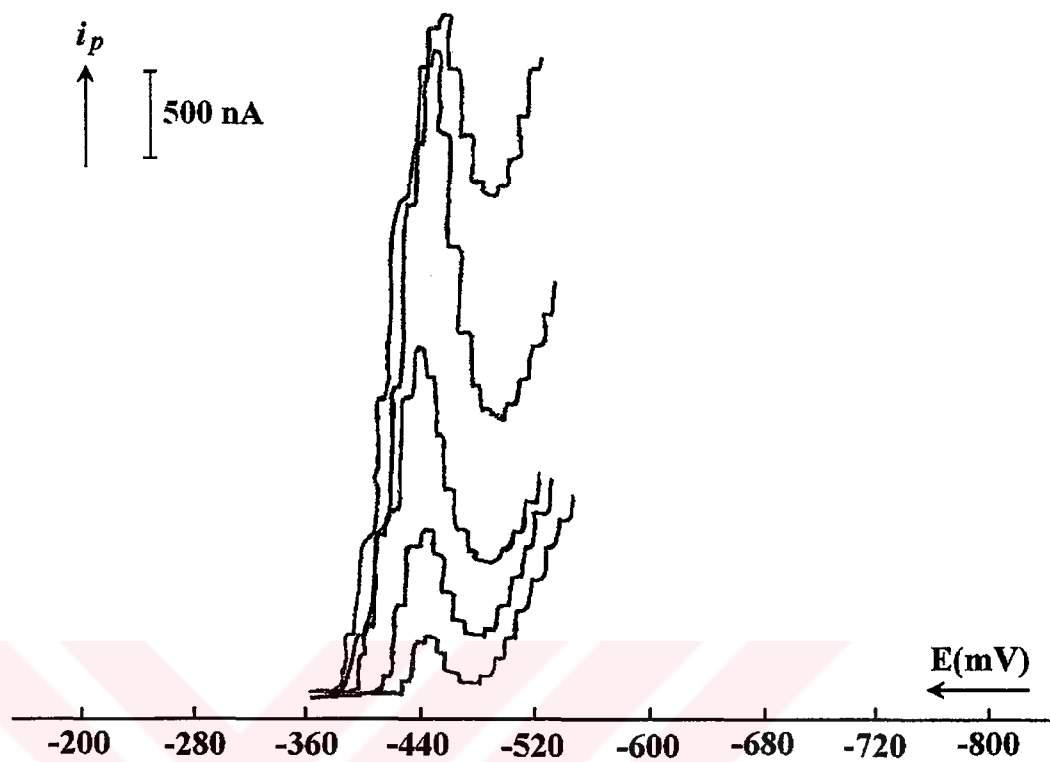
Hg²⁺ iyonunun da bulunduğu karışımlarda potansiyel taraması +0,3 V'a kadar yapılmıştır. Bu potansiyel, Hg²⁺ iyonunun yükseltgenme potansiyeli (+0,15 V) dikkate alındığında gereklidir ve Hg²⁺ iyonunun uzaklaştırılması için yeterli olmuştur. Özellikle yüksek miktarda Hg²⁺ iyonunun biriktirildiği çalışmalarda bu potansiyelin 2 dakika süre ile uygulanması elektrodun temizlenmesi için yeterlidir. Hg²⁺ iyonu içermeyen çözeltilerde potansiyel taraması -0,2 V'a kadar uygulanmış ve 30 saniye süre ile bu potansiyelin uygulanması ile elektrot Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarından temizlenmiştir.

Özellikle Hg²⁺ iyonunun uzaklaştırılması için ölçüm hücresinde düşük hızlarla karıştırma yapılmıştır. Karıştırma hızının artırılmasıyla bu süre azalmıştır, ancak elektrot yüzeyinin mekanik olarak bozunmaması amacıyla düşük karıştırma hızıyla çalışılmıştır.

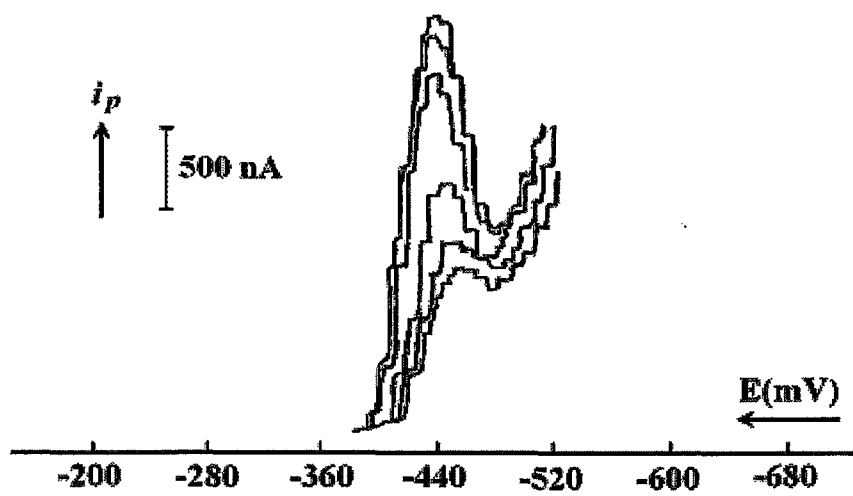
4.2 Standart Çözeltilerde Yapılan Analizler

4.2.1 Pb²⁺ İyonu Tayini

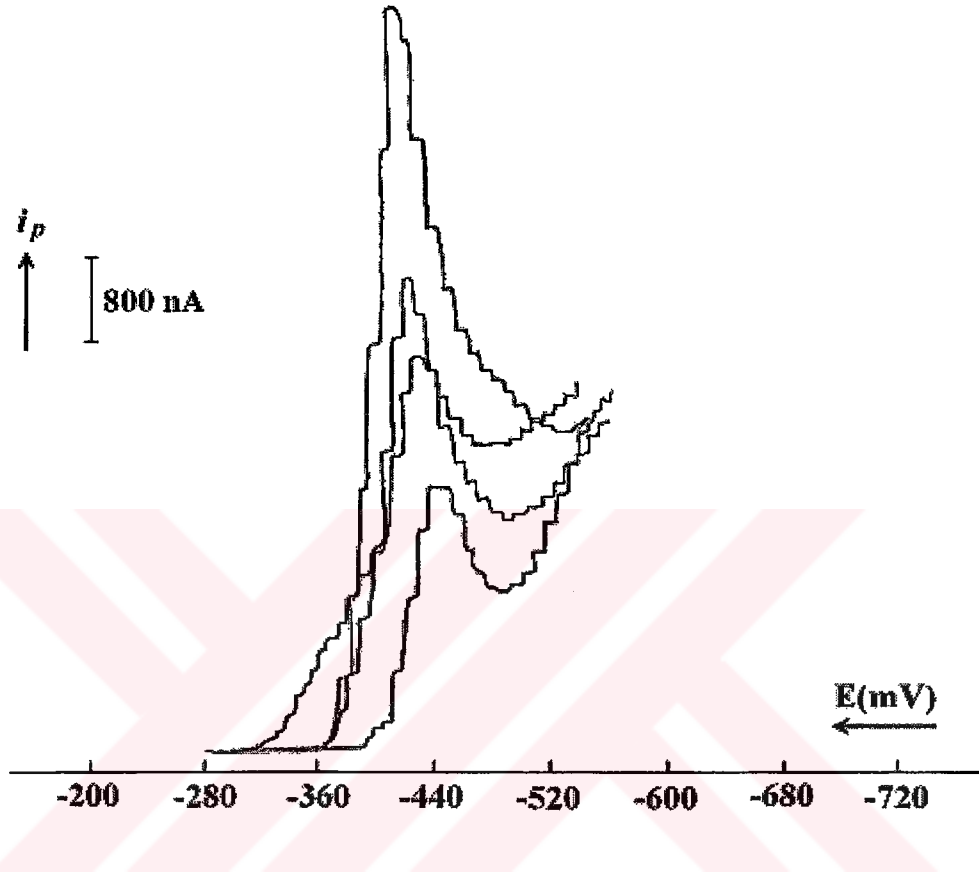
Stok Pb²⁺ iyonu çözeltisinden hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler değişik önderiştirme süreleri uygulanarak analiz edilmiştir. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.6a, b ve c'deki gibidir. Şekil 4.7a, b ve c'de ise bu sonuçlara göre çizilen kalibrasyon eğrileri görülmektedir. Buna göre, konsantrasyon ile pik akımları arasında belli bir konsantrasyon aralığında doğrusal bir ilişki elde edilmektedir. Önderiştirme süresinin artırılmasıyla daha küçük Pb²⁺ iyonu derişimlerinin belirlenebileceği görülmektedir. Örneğin 3 dakika önderiştirme süresinde 3.10⁻⁸ M Pb²⁺ iyonu için gözlenebilen bir pik akımı elde edilmektedir. Bu sürenin daha da artırılmasıyla daha düşük konsantrasyonların da belirlenebileceği anlaşılmaktadır.



(a)



(b)



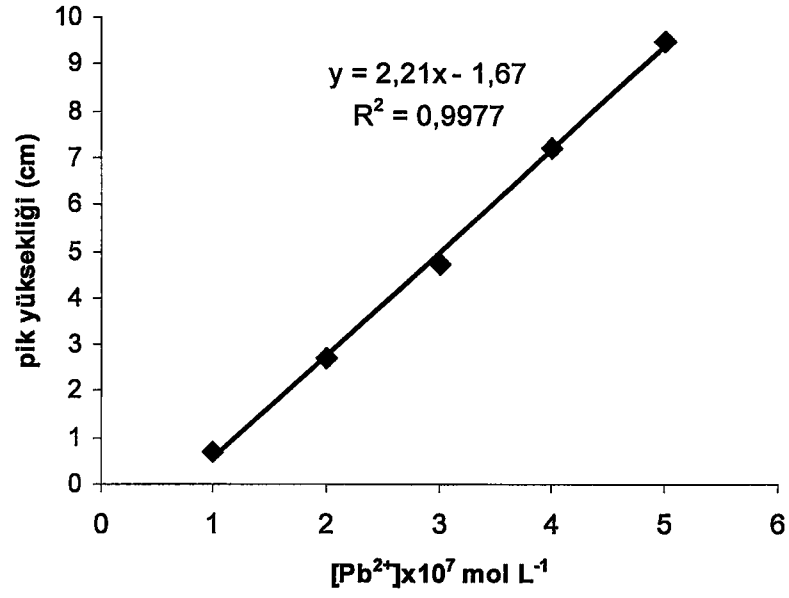
(c)

Şekil 4.6 Pb²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramları

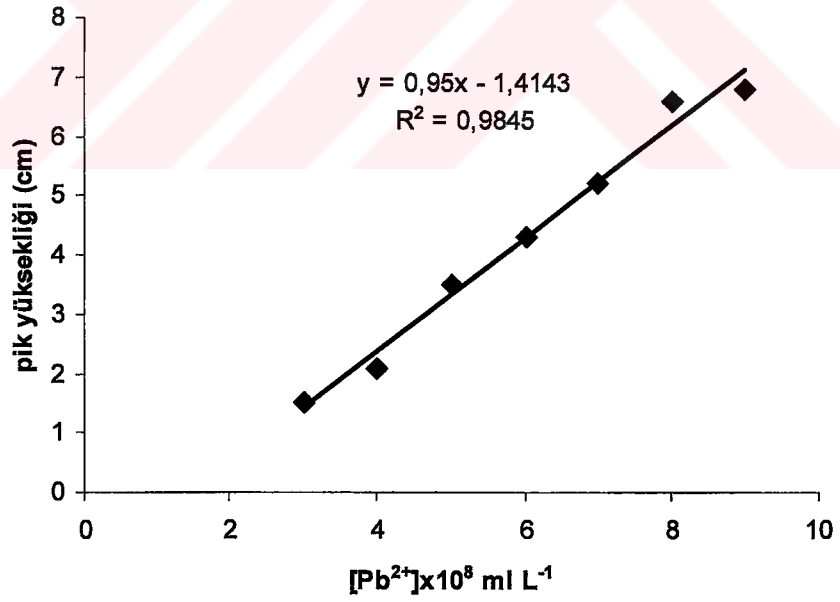
(a) t = 2 dk., H = 2,5.10⁻⁷ Amper/cm

(b) t = 3 dk., H = 2,5.10⁻⁷ Amper/cm

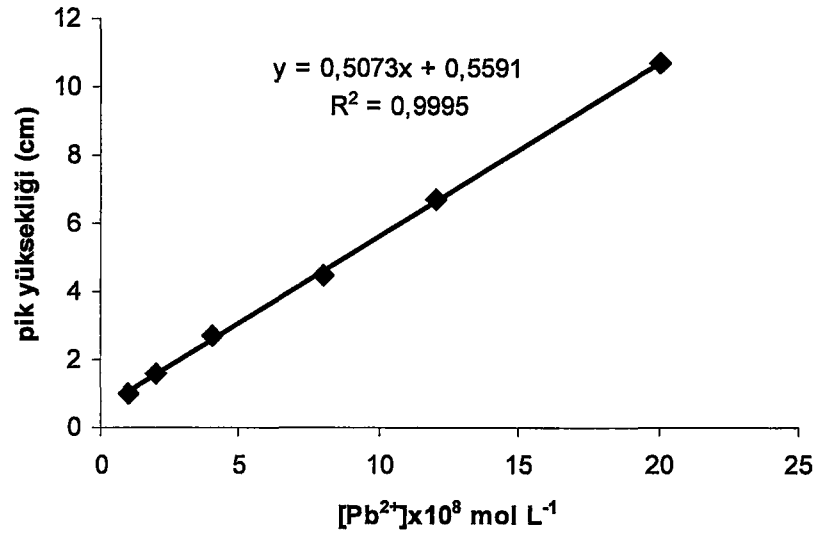
(c) t = 5 dk., H = 4.10⁻⁷ Amper/cm



(a)



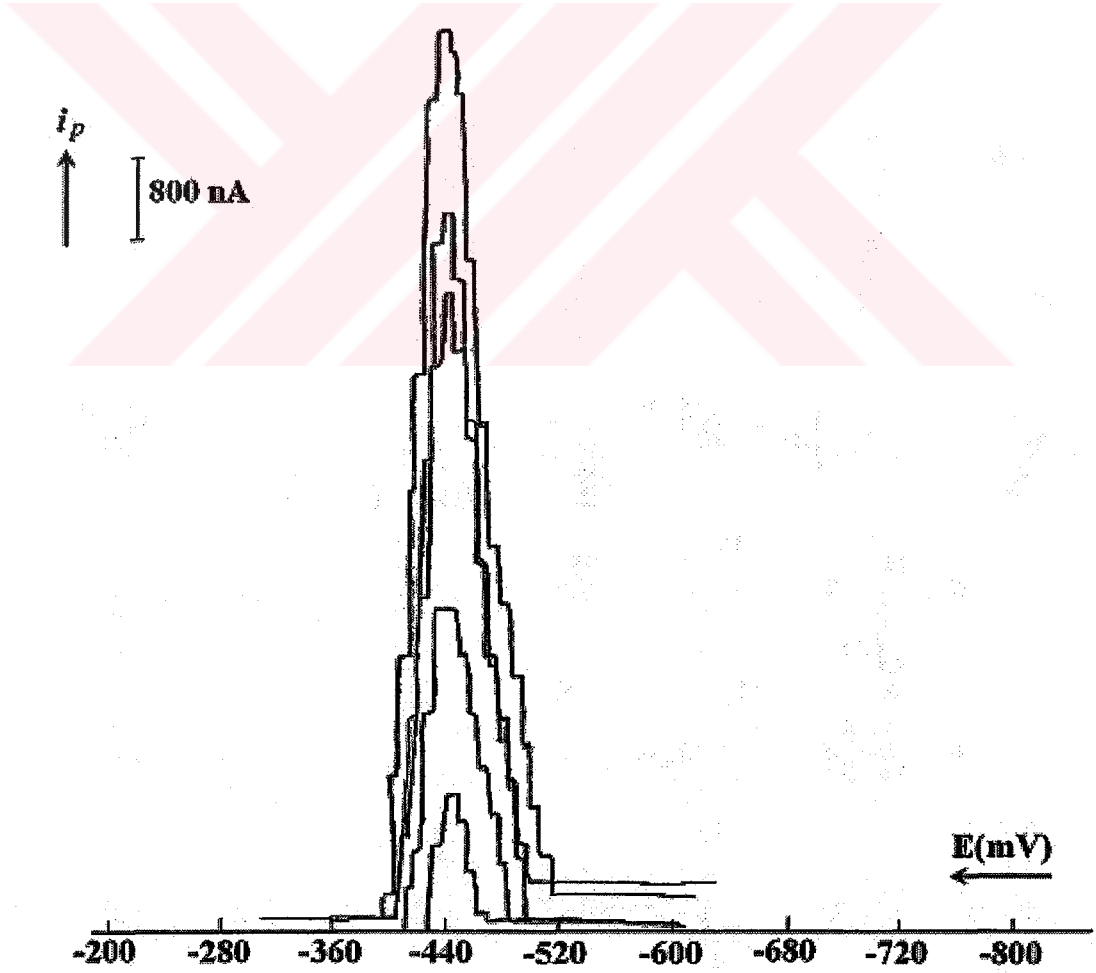
(b)



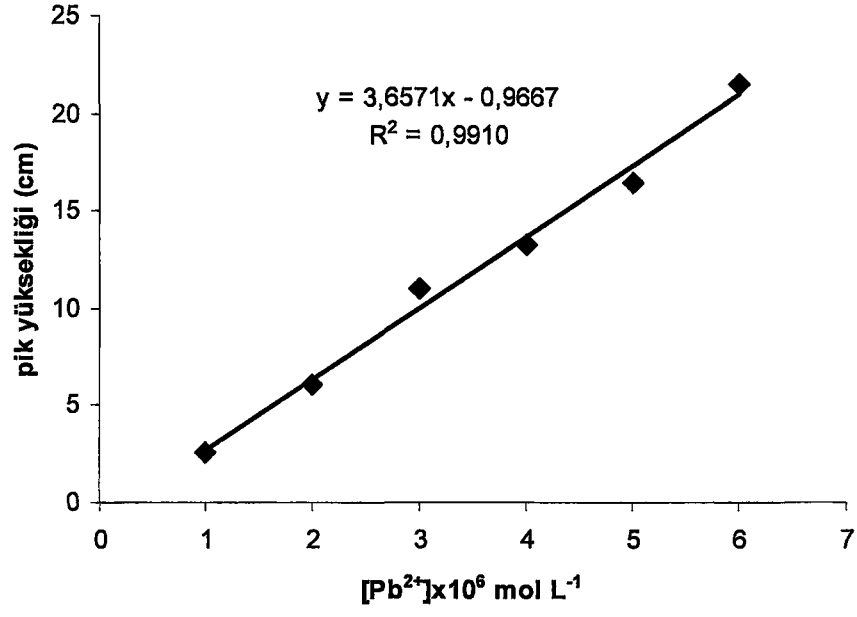
(c)

Şekil 4.7 Pb²⁺ iyonları için (a) t=2 dk., (b) t=3 dk., (c) t=5 dk.önderiştirme sürelerinde konsantrasyon-pik akımı değişimleri

Cd^{2+} iyonu diğer iyonlara oranla daha düşük konsantrasyonlarda (yaklaşık 10 kat) gözlenebildiği için, Cd^{2+} iyonunun diğer iyonların varlığında analizi ayrıntılı bir şekilde incelenmemiştir. Ancak Pb^{2+} - Cd^{2+} iyonları ve Pb^{2+} - Cd^{2+} - Hg^{2+} iyonları karışımlarında denemeler yapılarak Pb^{2+} iyonu pikleri üzerindeki etkiler incelenmiştir. Her iki iyonun da aynı konsantrasyonda olduğu 1.10^{-6} - 6.10^{-6} M Pb^{2+} - Cd^{2+} iyonları karışımlarında, Pb^{2+} iyonu için doğrusal bir ilişki elde edilmesine rağmen Cd^{2+} iyonu için konsantrasyonunun artmasına karşılık sabit bir pik akımı (1-2 cm) elde edilmektedir. Bu ikili karışımda Pb^{2+} iyonu için elde edilen sıyrma pikleri ve kalibrasyon eğrisi Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görülmektedir.

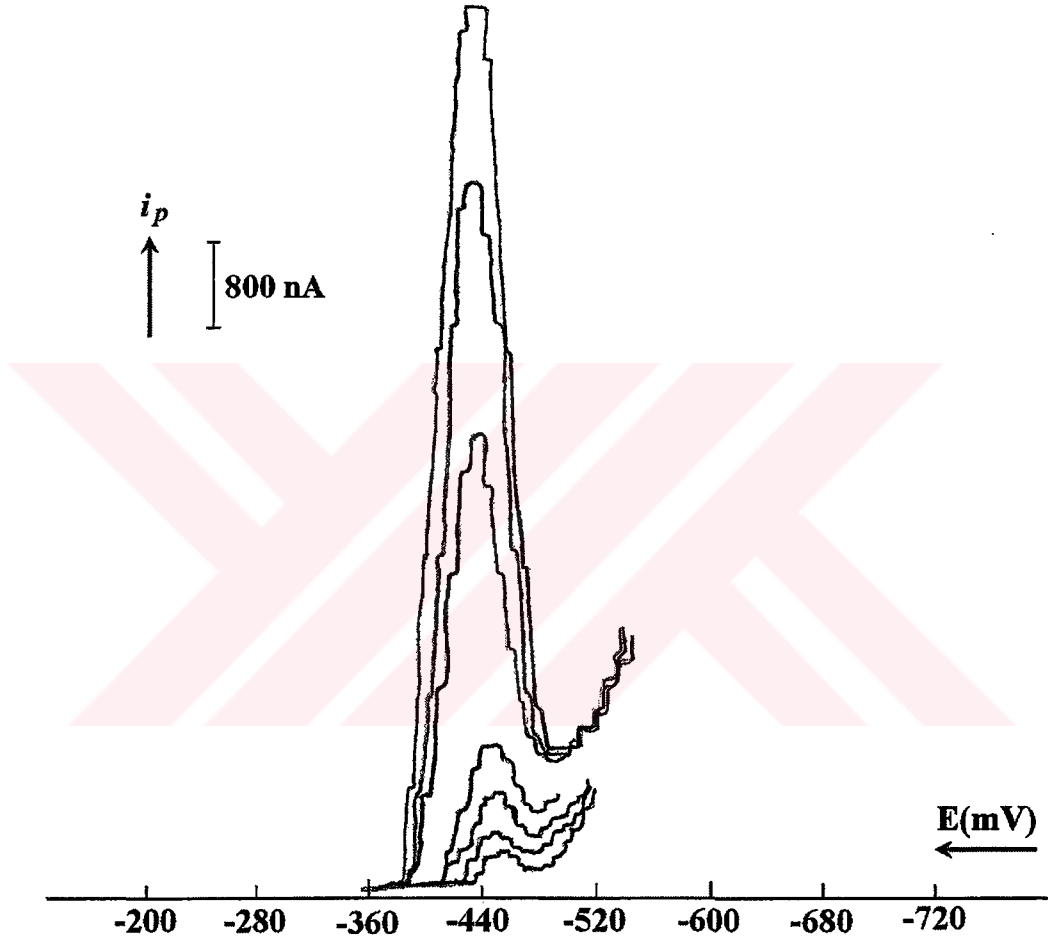


Şekil 4.8 Pb^{2+} - Cd^{2+} iyonları karışımında Pb^{2+} iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı
 $t = 5$ dk., $H = 4.10^{-7}$ Amper/cm

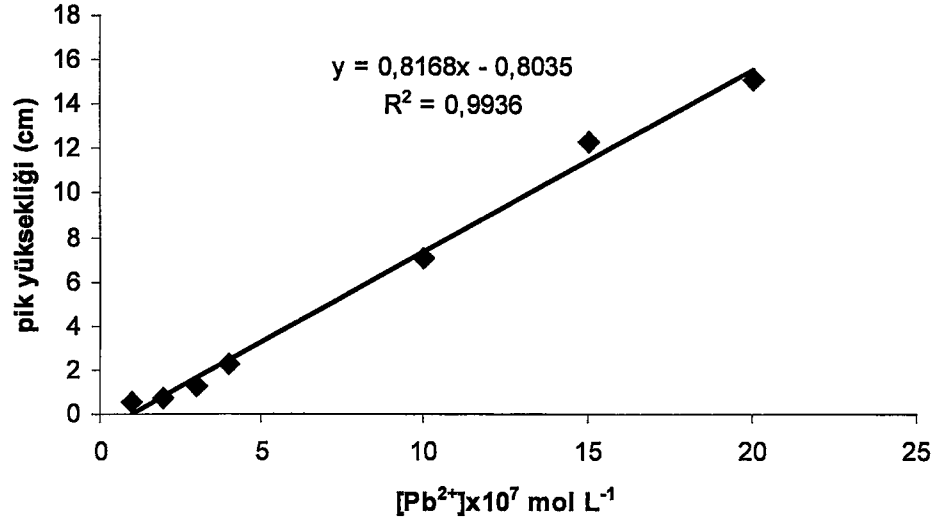


Şekil 4.9 Pb²⁺ - Cd²⁺ iyonları karışımında Pb²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi

Cd^{2+} iyonu konsantrasyonunun 1.10^{-6} M olarak sabit tutulduğu karışımlarda Pb^{2+} iyonu için elde edilen polarogram ve kalibrasyon eğrisi Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de görülmektedir.

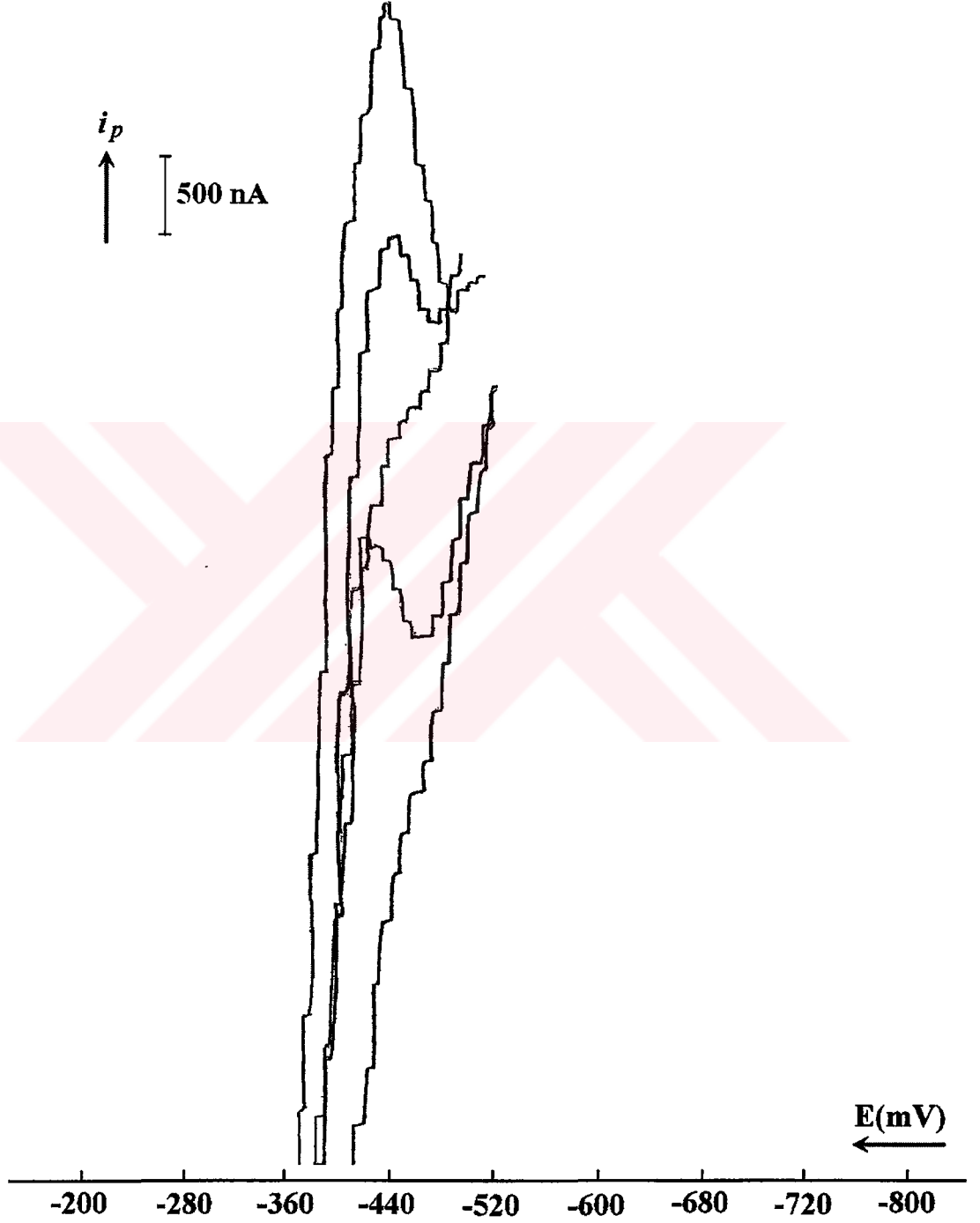


Şekil 4.10 Pb^{2+} - Cd^{2+} iyonları karışımında Pb^{2+} iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı
 $[\text{Cd}^{2+}] = 1.10^{-6}$ mol L^{-1} , $t = 5$ dk., $H = 4.10^{-7}$ Amper/cm

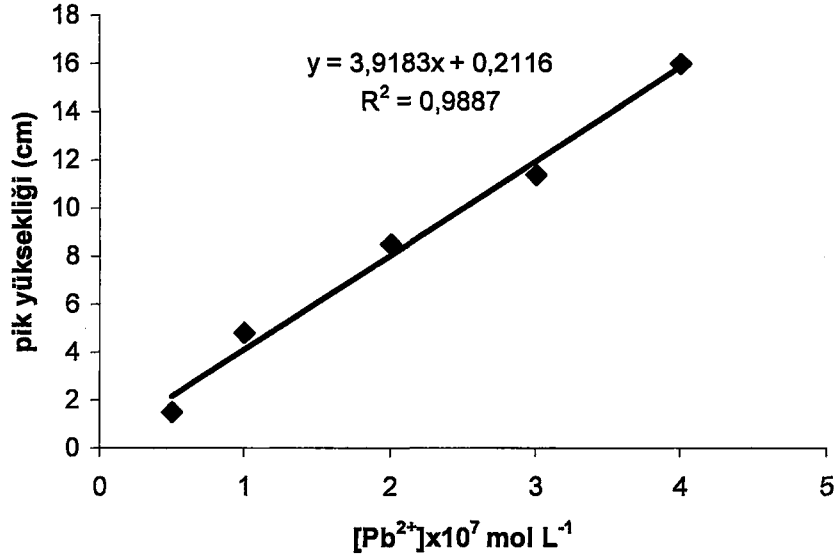


Şekil 4.11 Pb²⁺- Cd²⁺ iyonları karışımında Pb²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi

İkili karışımda Hg^{2+} iyonunun konsantrasyonu 1.10^{-7} M olarak sabit tutulduğunda, Pb^{2+} iyonu için $5.10^{-8} - 4.10^{-7}$ M aralığında elde edilen polarogram ve kalibrasyon grafiği Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'deki gibidir ve doğrusal bir değişim elde edilmektedir.



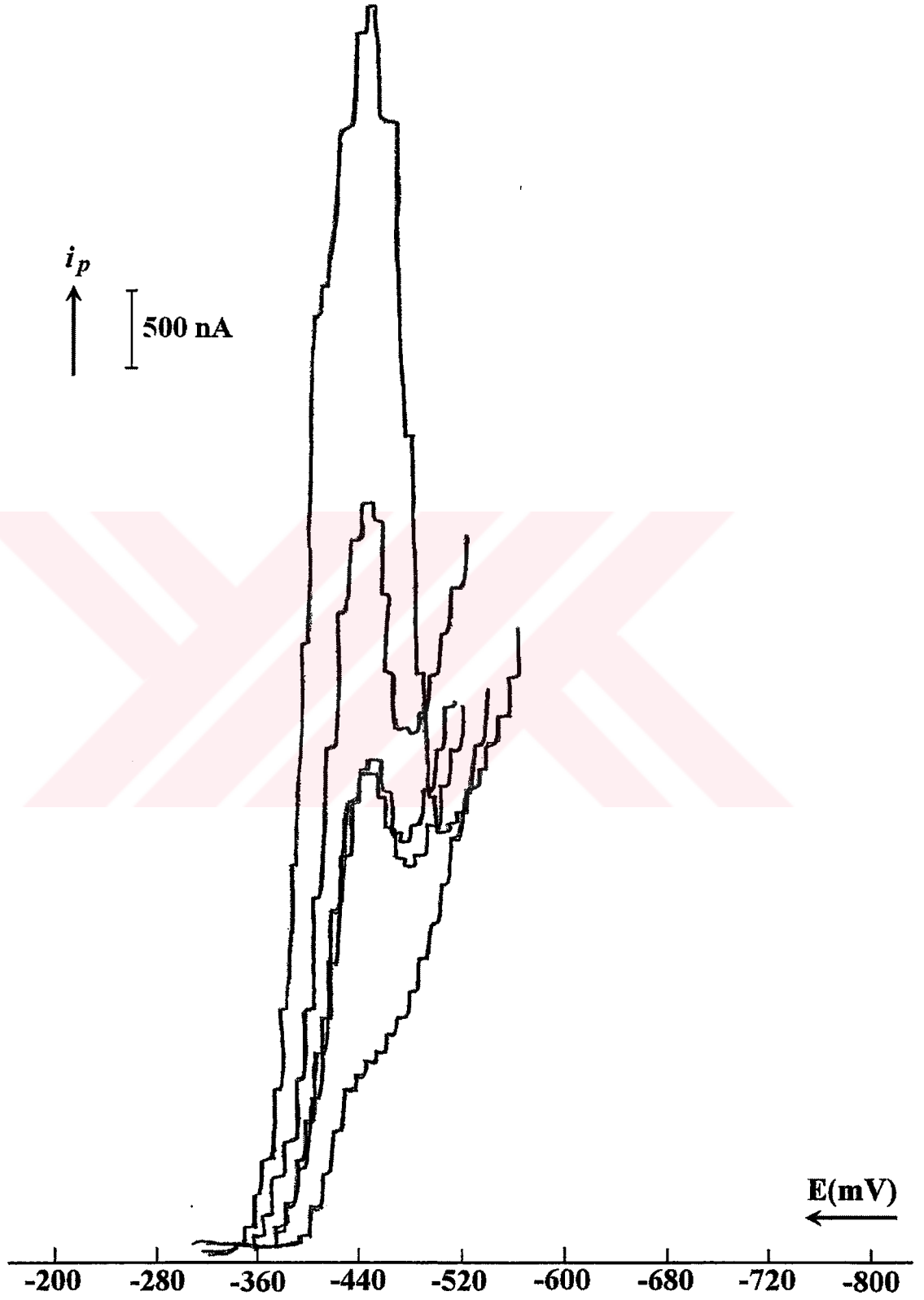
Şekil 4.12 $\text{Pb}^{2+} - \text{Hg}^{2+}$ iyonları karışımında Pb^{2+} iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı
 $[\text{Hg}^{2+}] = 1.10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $t = 5 \text{ dk.}$, $H = 2,5.10^{-7} \text{ Amper/cm}$



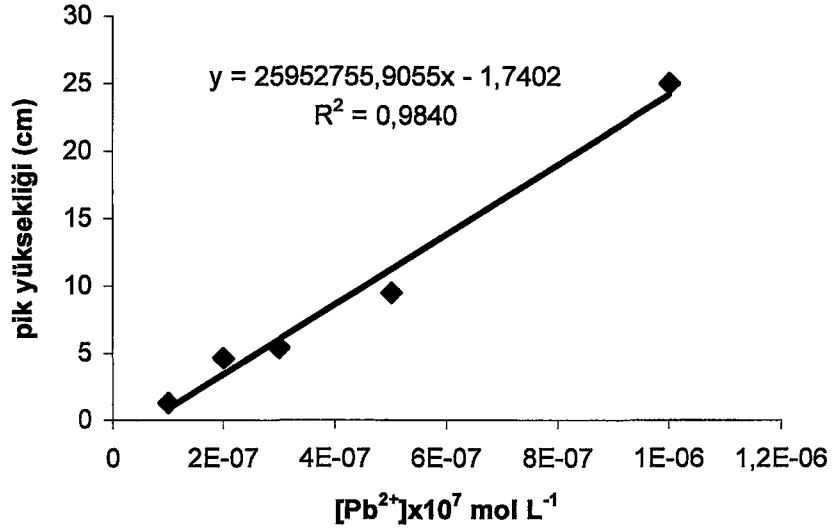
Şekil 4.13 Pb²⁺ – Hg²⁺ iyonları karışımında Pb²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi

1.10⁻⁷ – 5.10⁻⁷ M aralığında aynı konsantrasyonda Pb²⁺ ve Hg²⁺ iyonu içeren karışımlarda Hg²⁺ iyonu için doğrusala yakın bir ilişki gözlenirken, Pb²⁺ iyonu için doğrusallıktan daha büyük bir sapma görülmüştür. Bu durum, metalik civa yüzeyinin Pb²⁺ iyonunun anodik çözünmesi için daha uygun bir performans göstermesi şeklinde açıklanabileceği gibi elektrodun Pb²⁺ iyonlarına karşı daha seçici olmasıyla da açıklanabilir. Ancak Pb²⁺ ve Hg²⁺ iyonlarının kompleks oluşturmak üzere yarış halinde olmaları, önderiştirme işlemi sırasında elektrot yüzeyinin doyumluğa ulaşması gibi nedenlerle biriken metal iyonu miktarları farklı olabilir. Yani metalik civanın, kurşunun sıyırma piklerinin büyümesini sağlaması için elektrot yüzeyinin civa tarafından doyumluğa ulaşmaması ve Pb²⁺ iyonlarının toplanması için yeterli sayıda ligand molekülü içermesi gerekir. Bu da, belli konsantrasyon sınırlarının altında çalışmayı gerektirir.

Pb²⁺, Hg²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarını içeren üçlü karışımlarda, Hg²⁺ iyonu konsantrasyonunun 4.10⁻⁷ M ve Cd²⁺ iyonu konsantrasyonunun 1.10⁻⁶ M olarak sabit tutulduğu durumda elde edilen kalibrasyon grafiğinde görüldüğü gibi, Pb²⁺ iyonu 1.10⁻⁷ – 1.10⁻⁶ M aralığında konsantrasyon ile pik yüksekliği arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir (Şekil 4.15). Şekil 4.14'de ise elde edilen sıyırma pikleri görülmektedir.



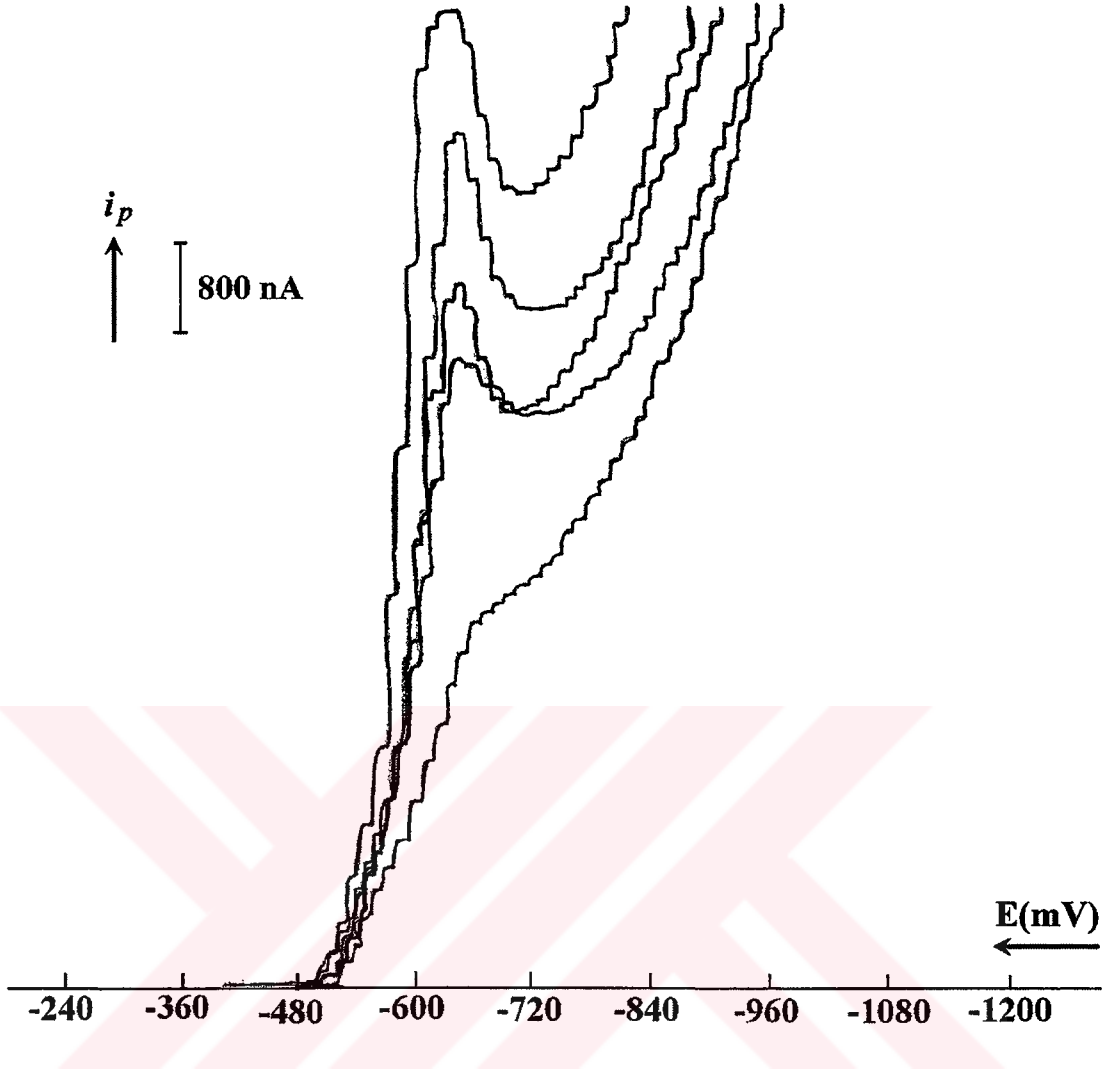
Şekil 4.14 $Pb^{2+} - Hg^{2+} - Cd^{2+}$ iyonları karışımında Pb^{2+} iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı, $[Hg^{2+}] = 4.10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $[Cd^{2+}] = 1.10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
 $t = 5 \text{ dk.}$, $H = 2,5.10^{-7} \text{ Amper/cm}$



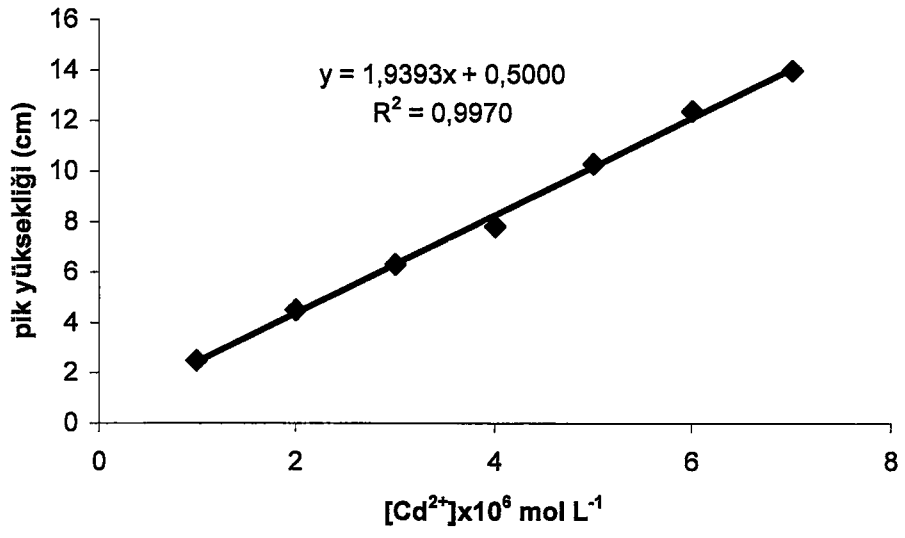
Şekil 4.15 Pb²⁺ – Hg²⁺ – Cd²⁺ iyonları karışımında Pb²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi

4.2.2 Cd²⁺ İyonu Tayini

Kadmiyumun anodik sıyırma pikini gözlemek, aynı bölgede büyük bir baseline akımı olduğundan zor olmuştur. Bunun için akım hassasiyeti ve akım düzeltmesi gibi aletsel parametrelerin değiştirilmesi gerekmiş, bu ise kadmiyuma ait pik akımının ancak daha yüksek konsantrasyonlarda iken gözlenebilmesine imkân sağlamıştır. Örneğin, 5 dakika önderiştirme süresinde 1.10⁻⁶ M'dan daha yüksek konsantrasyonlarda iken pikler gözlenebilmiştir. Bu konsantrasyon aralığı Pb²⁺ ve Hg²⁺ iyonlarına oranla daha yüksek olduğundan, Cd²⁺ için farklı önderiştirme süreleri denemek gereksiz görülmüş, bunun yerine karışımlar halindeyken denemeler yapılmıştır. Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de elde edilen sıyırma pikleri ve kalibrasyon eğrisi görülmektedir. Buna göre Cd²⁺ iyonu için geniş bir konsantrasyon aralığında doğrusal bir ilişki elde edilmektedir.

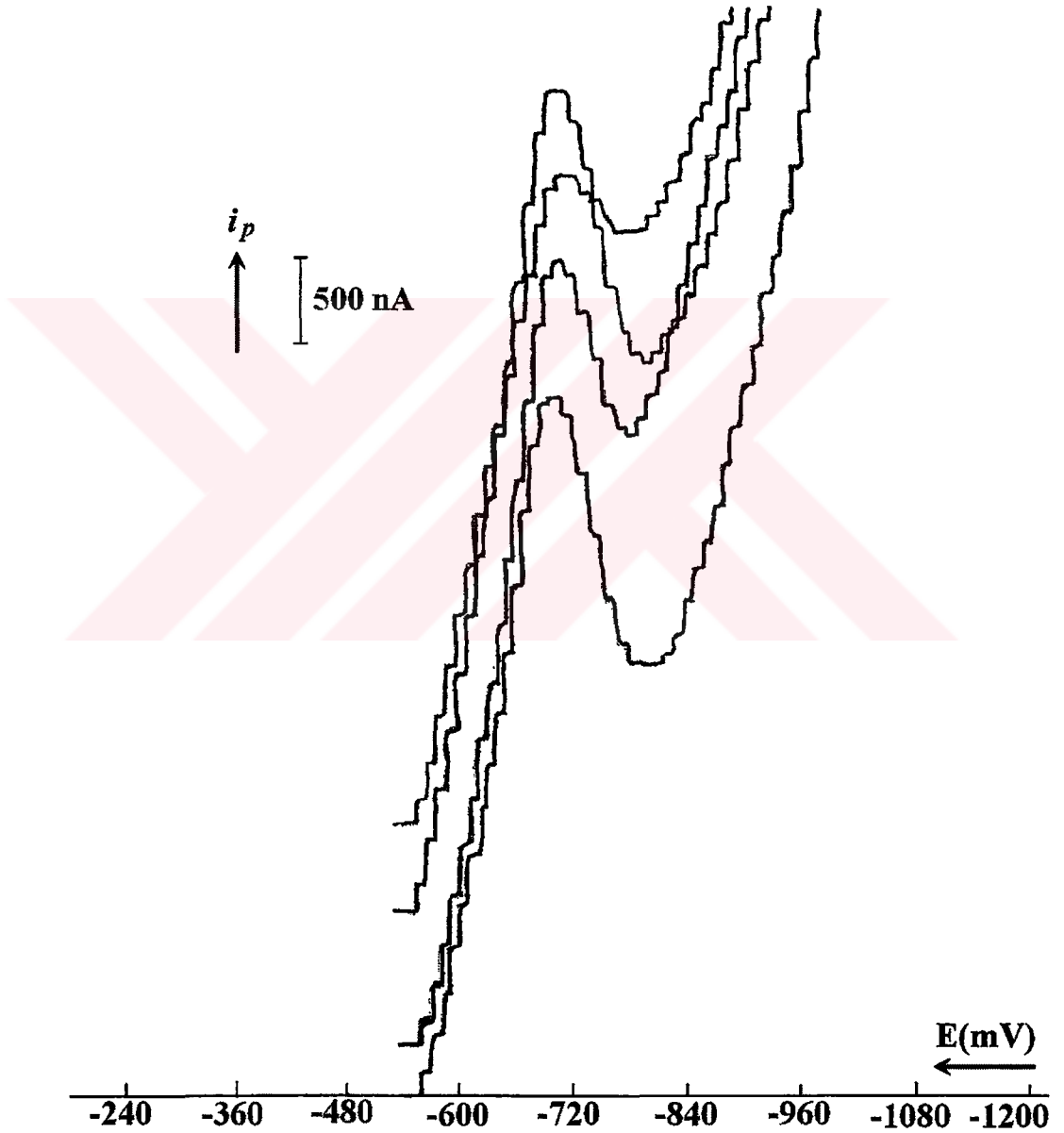


Şekil 4.16 Cd²⁺ iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı
t = 5 dk., H = 4.10⁻⁷ Amper/cm

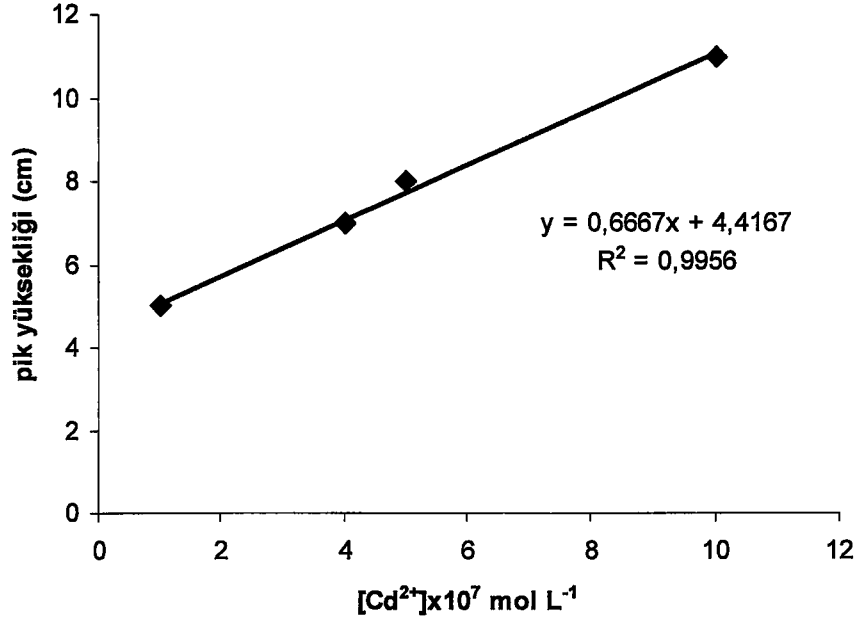


Şekil 4.17 Cd²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi

Pb^{2+} - Cd^{2+} iyonlarının ikili karışımında Cd^{2+} iyonu için sabit bir pik akımı gözlenmesine karşın (bkz. Bölüm 4.2.1) Pb^{2+} - Cd^{2+} - Hg^{2+} iyonları karışımlarında Cd^{2+} iyonu için artan konsantrasyonu ile doğru orantılı bir ilişki elde edilmektedir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da üçlü karışımda Cd^{2+} iyonu için elde edilen sıyırma pikleri ve kalibrasyon eğrisi görülmektedir.



Şekil 4.18 Pb^{2+} - Hg^{2+} - Cd^{2+} iyonları karışımında Cd^{2+} iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı, $[Pb^{2+}] = 2.10^{-7}$ mol L^{-1} , $[Hg^{2+}] = 4.10^{-7}$ mol L^{-1}
 $t = 5$ dk., $H = 2,5.10^{-7}$ Amper/cm

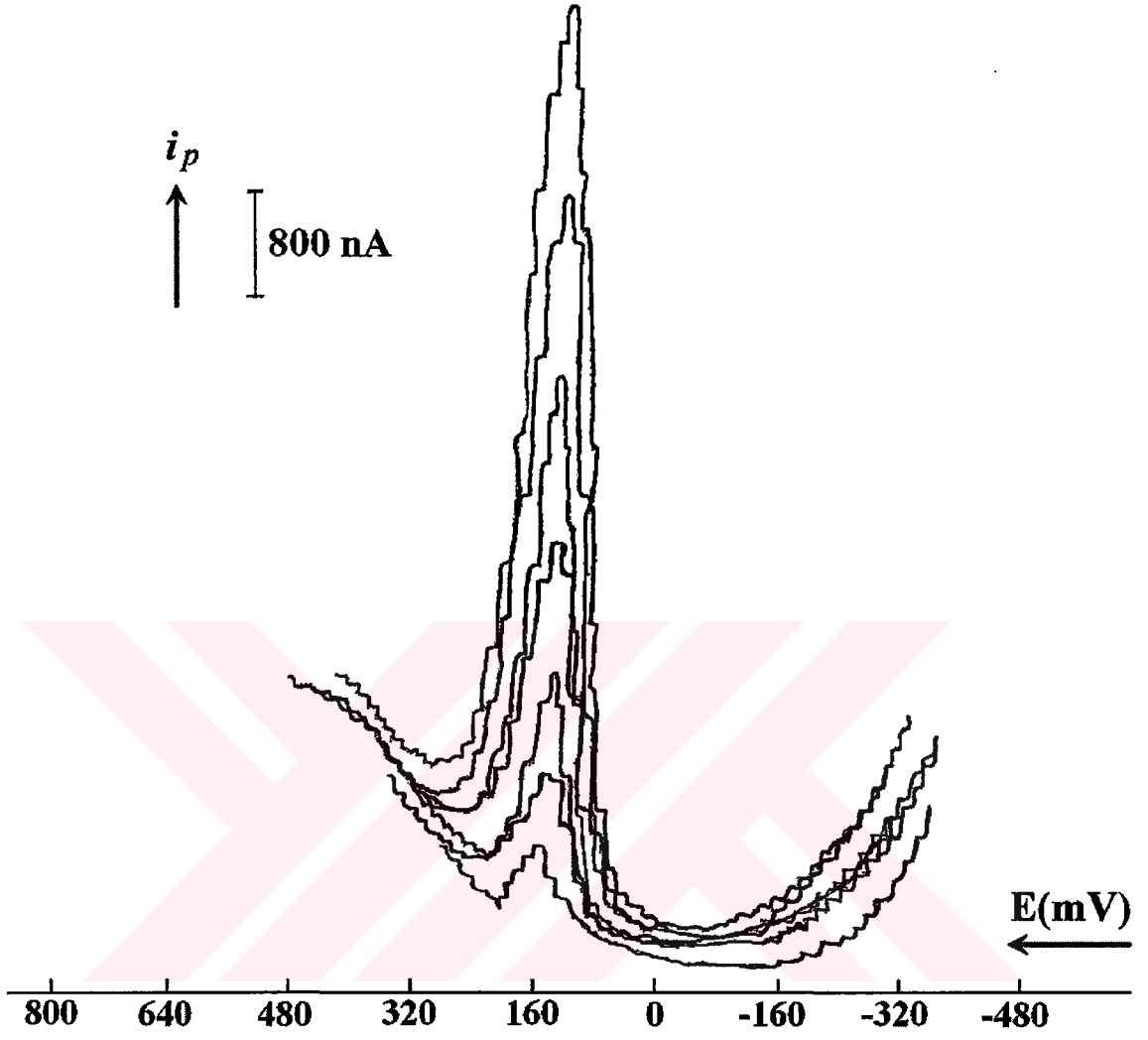


Şekil 4.19 Pb²⁺ – Hg²⁺ – Cd²⁺ iyonları karışımında Cd²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi

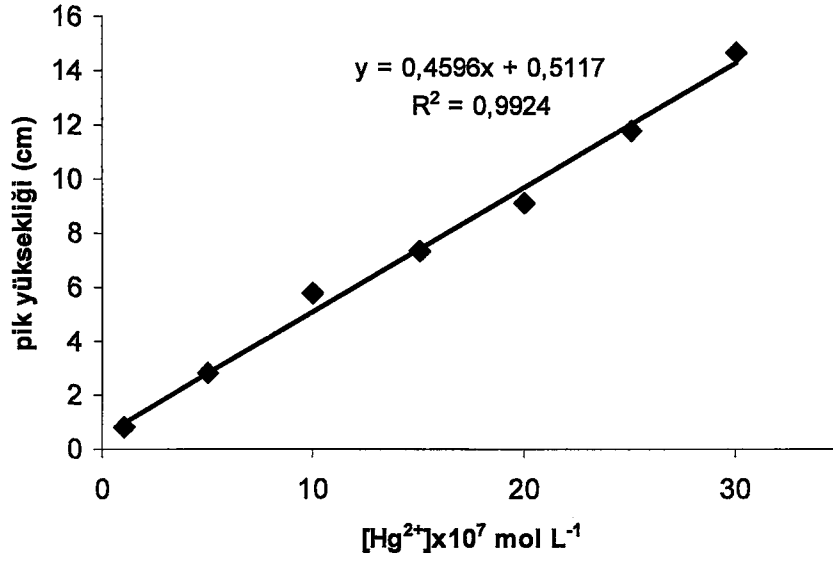
Bu eğriden de görüldüğü gibi ortamda Hg²⁺ iyonunun bulunması, Cd²⁺ iyonuna ait pik yüksekliğine pozitif bir sabit katkıda bulunmaktadır. Bunun nedeni, Hg²⁺ iyonunun elektrot yüzeyinde metalik hale indirgenmesi ve Cd²⁺ iyonunun yükseltgenmesi için daha uygun bir yüzey oluşturmasına bağlanabilir. Bu etkiyi daha iyi gözleyebilmek için Hg²⁺ iyonu içeren ve içermeyen iki karışımda analizler yapılmıştır. Örneğin, 4.10⁻⁷ M Hg²⁺ ve 1.10⁻⁶ M Cd²⁺ iyonu içeren çözeltide yapılan analizde Cd²⁺ iyonu için 8,3 cm pik yüksekliği elde edilirken, Hg²⁺ iyonu içermeyen çözeltide pik yüksekliği 4,7 cm olarak ölçülmüştür.

4.2.3 Hg²⁺ İyonu Tayini

Stok çözeltilerinden hazırlanan seyreltik Hg²⁺ iyonu çözeltilerinde yapılan ölçümlerde 5 dakikalık önderiştirme süresinde 10⁻⁷ M mertebesinde tayinlerin yapılabileceği görülmüştür. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de 5 dakika önderiştirme süresi için elde edilen sıyırma pikleri ve kalibrasyon eğrisi görülmektedir.



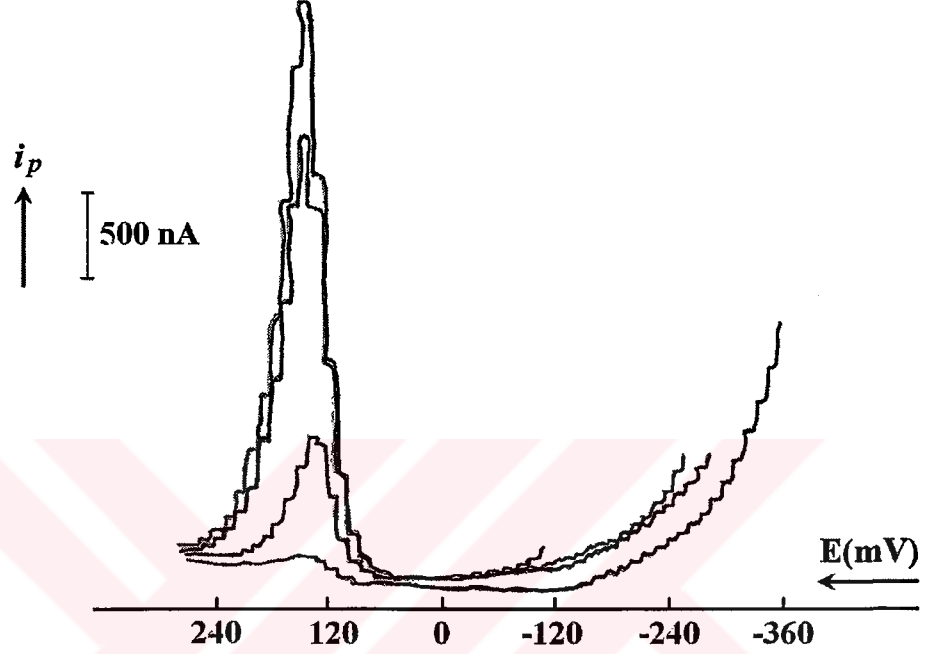
Şekil 4.20 Hg^{2+} iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı
 $t = 5$ dk., $H = 4 \cdot 10^{-7}$ Amper/cm



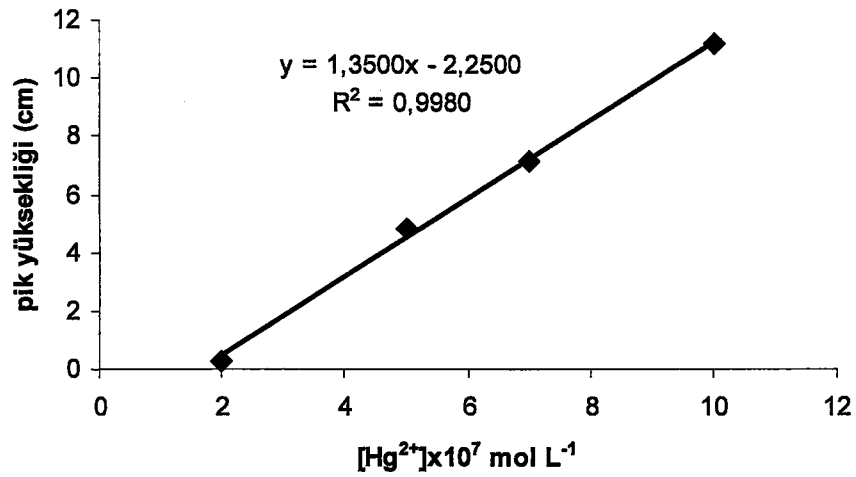
Şekil 4.21 Hg²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi

Şekilden de görüldüğü gibi, geniş bir konsantrasyon aralığında Hg²⁺ iyonu konsantrasyonu ile pik akımları arasında doğrusal bir ilişki bulunmaktadır. Ancak Pb²⁺ iyonu ile kıyaslandığında, aynı konsantrasyon ve önderiştirme koşullarında Hg²⁺ iyonu için elde edilen sıyırma piki yüksekliği daha küçük olmaktadır. Bu durum, elektrodun Hg²⁺ iyonuna karşı daha az seçici olduğu anlamına gelmemektedir ve elektrot yüzeyinde yükseltgenme mekanizmalarının farklı olmasına bağlanabilir. Nitekim Hg²⁺, Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonu içeren daha derişik (10⁻⁶ M mertebesinde) üçlü karışımlarda Hg²⁺ ve Pb²⁺ iyonuna ait pik yüksekliklerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür.

Pb^{2+} ve Hg^{2+} iyonlarını içeren ikili karışımlarda, Pb^{2+} iyonu konsantrasyonunun 1.10^{-7} M olarak sabit tutulduğu durumda Hg^{2+} iyonu için $2.10^{-7} - 10.10^{-7}$ M aralığında elde edilen sıyırma pikleri ve kalibrasyon grafiği Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de görülmektedir.

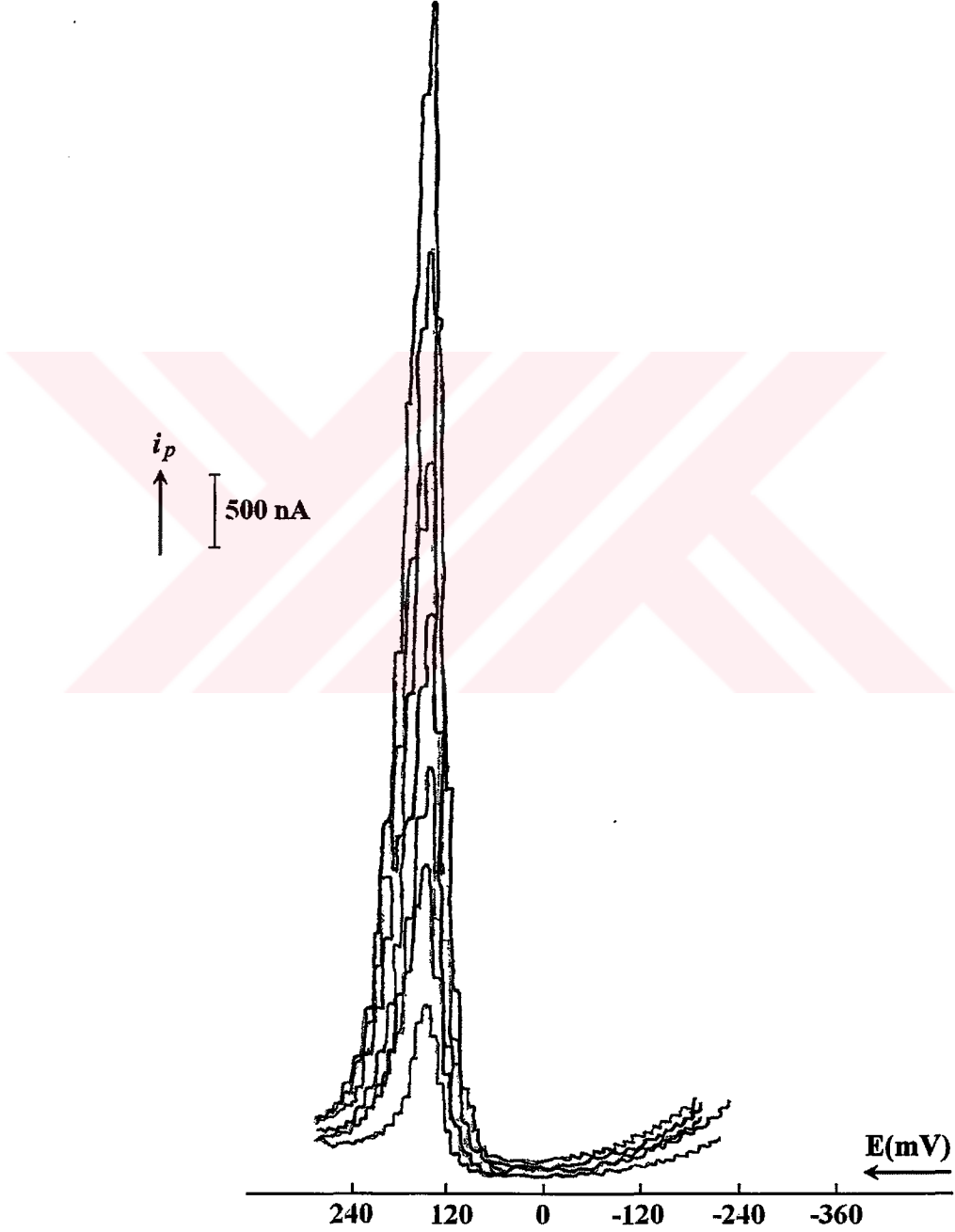


Şekil 4.22 $Pb^{2+} - Hg^{2+}$ iyonları karışımında Hg^{2+} iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı
 $[Pb^{2+}] = 1.10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, $t = 5 \text{ dk.}$, $H = 2,5.10^{-7} \text{ Amper/cm}$

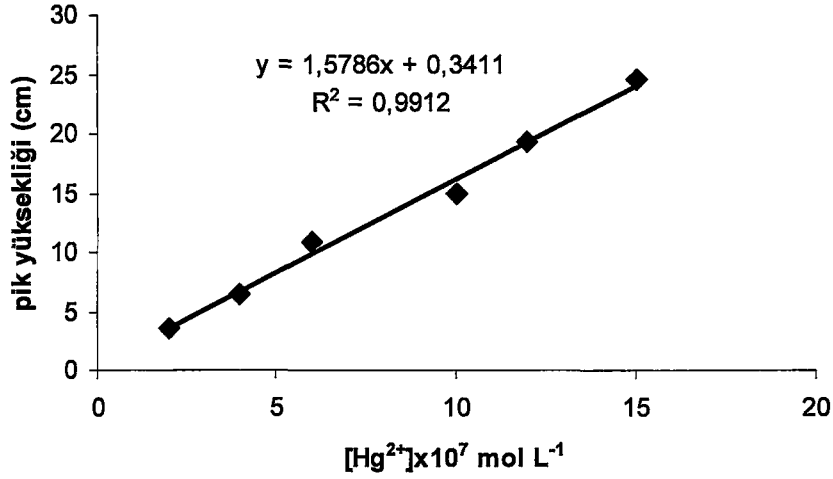


Şekil 4.23 $Pb^{2+} - Hg^{2+}$ iyonları karışımında Hg^{2+} iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi

Pb^{2+} , Hg^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını içeren üçlü karışımlarda, Pb^{2+} iyonu konsantrasyonunun 2.10^{-7} M ve Cd^{2+} iyonu konsantrasyonunun 1.10^{-6} M olarak sabit tutulduğu durumda Hg^{2+} iyonu için Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de görülen sıyrma pikleri ve kalibrasyon grafiği elde edilmektedir. $2.10^{-7} - 15.10^{-7}$ M aralığında konsantrasyon ile pik yüksekliği arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24 $Pb^{2+} - Hg^{2+} - Cd^{2+}$ iyonları karışımında Hg^{2+} iyonu için elde edilen DPAS voltamogramı, $[Pb^{2+}] = 2.10^{-7}$ mol L^{-1} , $[Cd^{2+}] = 1.10^{-6}$ mol L^{-1} , $t = 5$ dk., $H = 2,5.10^{-7}$ Amper/cm

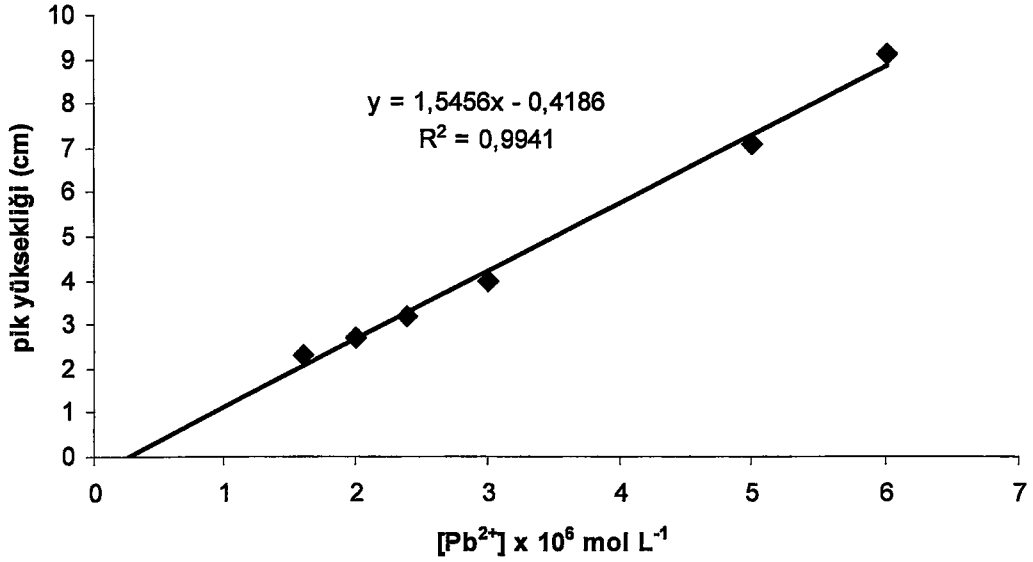


Şekil 4.25 Pb²⁺ – Hg²⁺ – Cd²⁺ iyonları karışımında Hg²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi

4.3 Musluk Suyunda Pb²⁺ İyonu Tayini

Hazırladığımız E-2 elektrot musluk suyunda Pb²⁺ iyonu tayini için denenmiştir. Yöntem bir başka referans yöntemle kıyaslanmamıştır. Ayrıca musluk suyunun spesifikasyonu yapılmamıştır. Yöntem, belli hacimdeki musluk suyuna standart Pb²⁺ iyonu çözeltileri ilave edilerek belli bir süre önderiştirme işlemi uygulanması ve indirgenme işleminden sonra sıyırma pik akımlarının ölçülmesi şeklinde uygulanmıştır. Standart çözeltilerle yapılan çalışmaların aksine örneğin iyonik şiddetinin yüksek olması, organik ve inorganik yabancı türlerin varlığı gibi etkiler nedeniyle daha küçük pik akımları gözlenmiştir.

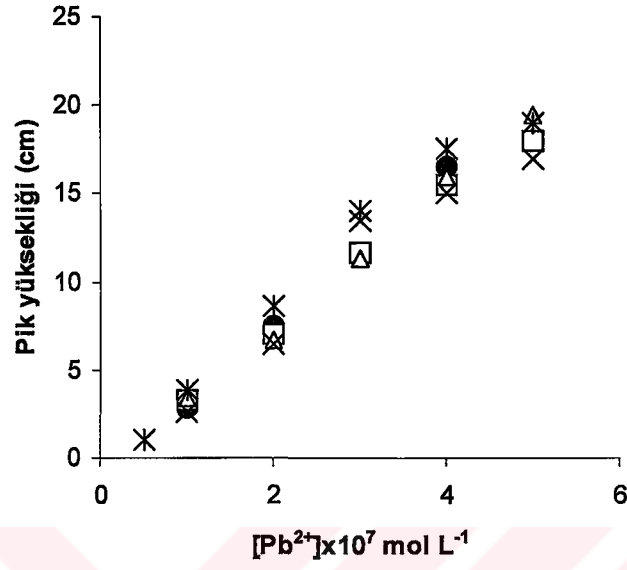
Örneklerin pH değeri yaklaşık 6,2 olarak ölçülmüş, daha önceki çalışmalarla paralellik sağlanması amacıyla pH değeri seyreltik HCl çözeltisi ile 5,3'e ayarlanmıştır. Önderiştirme süresi 3 dakika olarak seçildiğinde örnek için bir pik akımı gözlenmemiş ve ilave edilen en seyreltik standart Pb²⁺ iyonu çözeltisi, 1,6.10⁻⁶ M olduğunda gözlenebilen bir pik akımı elde edilmiştir. İlave edilen standart Pb²⁺ iyonu çözeltisi, 1,6.10⁻⁶ – 6.10⁻⁶ M aralığında olduğunda doğrusal bir değişim (R² = 0,9941) elde edilmekte ve 2,7.10⁻⁷ M (0,056 ppm) standart çözelti konsantrasyonuna karşı sıfır pik akımı gözlenmektedir. Bu şartlar altında örnekte kurşun miktarının en azından bu değer altında olduğu söylenebilir. Önderiştirme süresi 5 dakika olarak seçildiğinde de örnek için bir pik akımı gözlenmemiştir.



Şekil 4.26 Pb²⁺ iyonu için konsantrasyon-pik akımı değişimi
t = 3 dk., H = 4.10⁻⁷ Amper/cm

4.4 Elektrodun Tekrarlanabilirliği ve Ömrü

Karıştırma hızının etkisinin belirlenmesinde (Bölüm 4.1.1) belirtildiği gibi, 4.10⁻⁷ M Pb²⁺ iyonu çözeltisiyle yapılan çalışmada aynı elektrot yüzeyiyle $\bar{x} = 2,975$ cm ortalama pik akımı (bağıl standart sapma, %RSD = 6,9) elde edilmiştir. Bu durumda, 4-5 standart çözelti ile kalibrasyon eğrileri elde edilebilir. Bunun yanısıra elektrot yüzeyi yenilenmeden ve doğrusal cevap alınan aralıkta en az 5 farklı konsantrasyonda metal iyonu içeren serilerle birden fazla ölçüm yapılarak aynı pik akımı değerlerinin elde edilip edilmediği araştırılmıştır. Şekil 4.20'den de görüldüğü gibi elektrot iki günlük bir periyotta gerçekleştirilen dört seri çalışma sonunda tekrarlanabilirliği çok iyi olan cevaplar vermiştir. Tüm çalışmalar süresince (yaklaşık 6 ay) aynı elektrot yüzeyi kullanılmamıştır ancak, hazırlanan pastanın en az bu süre boyunca iyi bir performans gösterdiği anlaşılmıştır. Elektrot yüzeyi yenilediğinde, yüzey özellikleri (gözeneklilik, aktif bölgelerin sayısı, vb.) değiştiğinden aynı pik akımlarını elde etmek zor olmaktadır. Bu nedenle, bir konsantrasyon serisi ile olan çalışmalarda, aynı elektrot yüzeyiyle çalışmak gerekmektedir.



Şekil 4.27 Pb²⁺ iyonu için aynı elektrot yüzeyi ile yapılan ardışık dört seri çalışmada konsantrasyon-pik akımı değişimleri
t = 2 dk., H = 2,5.10⁻⁷ Amper/cm

5. TARTIŞMA

Kaliksaren ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrodun Pb^{2+} , Hg^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının eser analizlerinde oldukça duyarlı olduğu belirlenmiştir. Elektrodun bu iyonların analizinde kullanılabilmesi için yöntemin optimum koşulları saptanmaya çalışılmıştır. Standart çözeltilerinde, ön deriştirme süresinin arttırılmasıyla, ppb mertebesinde tayinleri mümkün görünmektedir. İkili ve üçlü karışımlarda iyonların girişim etkisini azaltmak için; ön ayırma, maskeleye gibi işlemler uygulanmamıştır. Buna rağmen, belli konsantrasyon değerlerinde olmak üzere özellikle Hg^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının yan yana tayinlerinin mümkün olabileceği anlaşılmaktadır. Ortamda Hg^{2+} iyonunun olması Pb^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarına ait sıyırma piklerinin büyümesine neden olmuştur. Böylece civa-film elektrotlarda yapıldığı gibi, Hg^{2+} iyonu içermeyen örneklere belli miktarda Hg^{2+} iyonu katılarak diğer iyonların daha duyarlı analizleri mümkün olabilir. Ayrıca ortamda Cd^{2+} iyonlarının bulunması Hg^{2+} iyonuna ait sıyırma piklerinin daha şiddetli ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu durumda da Hg^{2+} iyonunun Cd^{2+} iyonları varlığında daha duyarlı analizleri mümkün olabilir.

Bu çalışmada kullanılan karbon pasta elektrodun, bazı ticari polimerik iletken karbon mürekkepleri ile baskı devre şeklinde hazırlandığında, daha iyi yüzey ve elektriksel özelliklerine sahip olarak, daha duyarlı bir hale geleceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Abdelsalam, M.E., Denuault, G. ve Daniele, S., (2002), "Calibrationless Determination of Cadmium, Lead and Copper in Rain Samples by Stripping Voltammetry at Mercury Microelectrodes", *Analytica Chimica Acta*, 452:65-75.

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.

Albert, A. ve Serjeant, E.P., (1984), *The Determination of Ionization Constants*, Chapman and Hall, London New York.

Aldstadt, J.H., King, D.F. ve Dewal H.D., (1994), "Flow Injection Potentiometric and Voltammetric Stripping Analysis Using a Dialysis Membrane Covered Mercury Film Electrode", *Analyst*, 119:1813-1818.

Alemu, H. ve Chandravanshi, B.S., (1998), "Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Copper(II) with *N*-phenylcinnamohydroxamicacid Modified Carbon Paste Electrodes", *Analytica Chimica Acta*, 368:165-173.

Alexio, L.M., F'atima, 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.

Anticó, E., Lerchi, M., Rusterholz, B., Achermann, N., Badertscher, M., Valiente, M. ve Pretsch, E., (1999), "Monitoring Pb²⁺ with Optical Sensing Films", *Analytica Chimica Acta*, 388:327-338.

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.

Atia, A.A., Donia, A.M. ve Yousif A.M., (2003), "Synthesis of Amine and Thio Chelating Resins and Study of Their Interaction with Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Ions in Their Aqueous Solutions", *Reactive&Functional Polymers*, 56:75-82.

Aubert, P.H., Neudeck, A., Dunsch, L., Audebert, P., Capdevielle, P. ve Maumu, M., (1999), "Electrochemical Synthesis and Structural Studies of Copolymers Based on the Electrooxidation of Pyrrole and Some Salen Compounds", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 470:77-88.

Babkina, S.S. ve Ulakhovich, N.A., (2004), "Amperometric Biosensor Based on Denatured DNA for the Study of Heavy Metals Complexing with DNA and Their Determination in Biological, Water and Food Samples", *Bioelectrochemistry*, 63:261-265.

Bae Z.U., Park, Y.C., Lee, S.H., Jeon, W.S. ve Chang, H.Y., (1996), "Voltammetric Determination of Cobalt(II) Using Carbon Paste Electrodes Modified with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 17:995-999.

Bagel, O., Lagger, G., Girault, H.H., Brack, D., Loyall, U. ve Schäfer, H., (2001), "Mercury Free Determination of Lead by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Onto Silver-Plated Rotograved Carbon Electrodes", *Electroanalysis*, 13:100-103.

Barbeira, P.J.S. ve Stradiotto, N.R., (1997), "Simultaneous Determination of Trace Amounts of Zinc, Lead and Copper in Rum by Anodic Stripping Voltammetry", *Talanta*, 44:185-188.

Barberia, P.J.S., Mazo, L.H. ve Stradiotto, N.R., (1995), "Determination of Trace Amounts of Zinc, Lead and Copper in Sugar-Cane Spirits by Anodic Stripping Voltammetry", *Analyst*, 120:1647-1650.

Batley, G.E., (1983), "Electroanalytical Techniques for the Determination of Heavy Metals in Seawater", *Marine Chemistry*, 12:107-117.

Boussemart, M., Berg, C.M.G. ve Ghaddaf, M., (1992), "The Determination of the Chromium Speciation in Sea Water Using Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry", *Analytica Chimica Acta*, 262:103-115.

Brainina, K.Z., Ivanovo, A.V. ve Khanina, R.M., (2001), "Long-Lived Sensors with Replaceable Surface for Stripping Voltammetric Analysis: Part I", *Analytica Chimica Acta*, 436:129-137.

Brainina, K.Z., Stozhko N.Y., Belysheva G.M., Inzhevatova O.V., Kolyadina L.I., Cremisini, C. ve Galletti, M., (2004), "Determination of Heavy Metals in Wines by Anodic Stripping Voltammetry with Thick-film Modified Electrode", *Analytica Chimica Acta*, 514:227-234.

Brihaye, C. ve Duyckaerts, G., (1983), "Determination of Traces of Metals by Anodic Stripping Voltammetry at a Rotating Glassy Carbon Ring-Disc Electrode: Part 2. Comparison Between Linear Anodic Stripping Voltammetry With Ring Collection and Various Other Stripping Techniques", *Analytica Chimica Acta*, 146:37-43.

Cankurtaran, H., Kunt, G., Yalçın, H., (2004), "Determination of the Stability Constants of the Proton and Cu(II) Complexes of 2-(4-dimethylaminocinnamylamino)phenol in Binary Solvent Mixtures by the Potentiometric Method", *Revue Roumanie de Chimie*, 49(8): 705-710.

Casilli, S., Malitesta, C., Conoci, S., Petralia, S., Sortino, S. ve Valli, L., (2004), "Piezoelectric sensor Functionalised by a Self-assembled Bipyridinium Derivative: Characterisation and Preliminary Applications in the Detection of Heavy Metal Ions", *Biosensors&Bioelectronics*, 20:1190-1195.

Cattrall, R.W., (1997), *Chemical Sensors*, Oxford University Press, New York.

Chadim, P., Svancara, I., Pihlar, B. ve Vytras, K., (2000), "Gold-Plated Carbon Paste Electrodes for Anodic Stripping Determination of Arsenic", *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 65:1035-1045.

Chen, B., Goh, N.K. ve Chia, L.S., (1997), "Determination of Copper by Zeolite Molecular Sieve Modified Electrode", *Electrochimica Acta*, 42:349-355.

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.

Chouteau, C., Dzyadevych, S., Durrieu, C. ve Chovelon, J.M., (2004), "A Bi-Enzymatic Whole Cell Conductometric Biosensor for Heavy Metal Ions and Pesticides Detection in Water Samples", *Biosensors&Bioelectronics*, (basımda).

Chow, E., Hibbert, D.B. ve Gooding, J.J., (2005), "Electrochemical Detection of Lead Ions Via the Covalent Attachment of Human Angiotensin I to Mercaptopropionic Acid and Thioctic Acid Self-Assembled Monolayers", *Analytica Chimica Acta.*, (baskıda).

Chow, E., Hibbert, D.B. ve Gooding, J.J., (2005), "His-Ser-Gln-Lys-Val-Phe as a Selective Ligand for the Voltammetric Determination of Cd^{2+} ", *Electrochemistry Communications*, 7:101-106.

Czolk, R., Reichert, J. ve Ache, H.J., (1992), "An Optical Sensor for the Detection of Heavy Metal Ions", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 7:540-543.

Daniele, S., Baldo, M.A., Ugo, P. ve Mazzocchin, G.A., (1989a), "Determination of Heavy Metals in Real Samples by Anodic Stripping Voltammetry with Mercury Microelectrodes: Part 1. Application to Wine", *Analytica Chimica Acta*, 219:9-18.

Daniele, S., Baldo, M.A., Ugo, P. ve Mazzocchin, G.A., (1989b), "Determination of Heavy Metals in Real Samples by Anodic Stripping Voltammetry with Mercury Microelectrodes : Part 2. Application to Rain and Sea Waters", *Analytica Chimica Acta*, 219:19-26.

Degefa, T.H., Chandravanshi, B.S., 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.

Dewald, H.D. ve Chen, J., (1997), "Cyclic Voltammetry of $[Co(sep)]^{3+}$ Incorporated in Nafion Polymer Films on Glassy Carbon Electrodes and Ultramicroelectrodes", *Microchemical Journal*, 56:197-200.

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.

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.

Duinker, J.C. ve Kramer, C.J.M., (1977), "Experimental Study on the Speciation of Dissolved Zinc, Cadmium, Lead and Copper in River Rhine and North Sea Water, by Differential Pulsed Anodic Stripping Voltammetry", *Marine Chemistry*, 5:207-228.

Eggins, B.R., (2002), *Chemical Sensors and Biosensors*, John Wiley & Sons, England.

El-Hasani, S.R., Al-Dhaheri, S.M., El-Maazawi, M.S. ve Kamal, M.M., (2001), "Polarographic and Voltammetric Determination of Some Toxic Heavy Metal Ions in the Treated Wastewater at Abu-Dhabi, U.A.E.", *Water Science and Technology*, 40:67-74.

Farghaly, O.A. ve Ghandour, M.A., (2005), "Square-Wave Stripping Voltammetry for Direct Determination of Eight Heavy Metals in Soil and Indoor-Airborne Particulate Matter", *Environmental Research*, 97:229-235.

Farghaly, O.A., (2003), "Direct and Simultaneous Voltammetric Analysis of Heavy Metals in

Tap Water Samples at Assiut City: an Approach to Improve the Analysis Time for Nickel and Cobalt Determination at Mercury Film Electrode”, *Microchemical Journal*, 75:119-131.

Feinberg J.S. ve Bowyer, W.J., (1993), “Heavy Metal Determination and Speciation: Anodic Stripping Voltammetry Employing Microelectrodes”, *Microchemical Journal*, 47:72-78.

Fernández, A.J.G., Guzmán, M.M., Maria, P., Zapata, M.G., Luna, A. ve Garcia, J.A.S., (1996), “Determination of Lead and Cadmium in Blood and Tissues by Anodic Stripping Voltammetry (ASV)”, *Toxicology Letters*, 88:85-86.

Fogg, A.G., Ismail, R., Yusoff, A.R.H.M., Ahmad, R. ve Banica, F., (1997), “Cathodic Stripping Voltammetric Determination at a Hanging Mercury Drop Electrode of the Environmental Heavy Metal Precipitant Trimercapto-*s*-Triazine (TMT)”, *Talanta*, 44:497-500.

Gao, Z., Li, P., Dong, S. ve Zhao, Z., (1990a), “Voltammetric Determination of Trace Amounts of Gold(III) with a Carbon Paste Electrode Modified with Chelating Resin”, *Analytica Chimica Acta*, 232:367-376.

Gao, Z., Li, P., Wang, G. ve Zhao, Z., (1990b), “Preconcentration and Differential-pulse Voltammetric Determination of Iron(II) with Nafion-1,10-Phenantroline-Modified Carbon Paste Electrodes”, *Analytica Chimica Acta*, 241:137-146.

Gawryś, M., Golimowski, J., (1999), “Application of Adsorptive Stripping Voltammetry for Iron Determination with Catechol in Quartz and Silica Glass Samples”, *Electroanalysis*, 11: 1318-1320.

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.

Hart, J.P. ve Pemberton, R.M., A Review of Screen-Printed Electrochemical Sensors, Princeton Applied Research, Application Note, 121, Perkin-Elmer, England.

Herut, B., Tibor, G., Yacobi, Y.S. ve Kress, N., (1999), “Synoptic Measurements of Chlorophyll-*a* and Suspended Particulate Matter in a Transitional Zone from Polluted to Clean Seawater Utilizing Airborne Remote Sensing and Ground Measurements, Haifa Bay (SE Mediterranean)”, *Marine Pollution Bulletin*, 38:762-772.

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.

Honeychurch, K.C. ve Hart, J.P., (2003), “Screen-Printed Electrochemical Sensors for Monitoring Metal Pollutants”, *Trends in Analytical Chemistry*, 22:456-469.

Honeychurch, K.C., Hart, J.P., Cowell, O.C. ve Arrigon, D.W.M., (2001), “Voltammetric Studies of Lead at Calixarene Modified Screen-Printed Carbon Electrodes and Its Trace Determination in Water by Stripping Voltammetry”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 7:642-652.

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.

Hunag, S.S., Chen, Z.G., Li, B.F., Lin, H.G. ve Yu, R.Q., (1994), "Preconcentration and Voltammetric Measurement of Silver(I) with a Carbon Paste Electrode Modified with 2,9-dichloro-1,10-Phenanthroline-Surfactant", *Analyst*, 119:1455-1458.

Ijeri, V.S. ve Srivastava, A.K., (2000), "Voltammetric Determination of Copper at Chemically Modified Electrodes Based on Crown Ethers", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 367:373-377.

Janata, J., (1989), *Principles of Chemical Sensors*, Plenum Press, New York.

Jeong, E.D., Won, M.S. ve Shim, Y.B., (1994), "Simultaneous Determination of Lead, Copper, and Mercury at a Modified Carbon Paste Electrode Containing Humic Acid", *Electroanalysis*, 6:887-893.

Ju, H. ve Leech, D., (2000), "Electrochemical Study of a Metallothionein Modified Gold Disk Electrode and its Action on Hg^{2+} Cations", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 484:150-156.

Komersova, A., Bartos, M., Kalcher, K. ve Vytras, K., (1998), "Trace Iron Determination in Aminoisophthalic Acid Using Differential-Pulse Cathodic Stripping Voltammetry at Carbon Paste Electrodes", *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*, 65:1055-1066.

Kowalska, J. ve Golimovski, J., (1998), "Voltammetric Determination of Arsenic in Zinc Oxide Used as a Feed Additive", *Electroanalysis*, 10:587-589.

Krátký, M., Zimpl, M. ve Kotouček, M., (2004), "Voltammetric Determination of the Lead, Cadmium and Copper in the Muscles of the Great Bream (*Abramis Brama*)".

Kukla, A.L., Kanjuk, N.I., Starodup, N.F. ve Shirshov, Yu.M., (1999), "Multienzyme Electrochemical Sensor Array for Determination of Heavy Metal Ions", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 57:213-218.

Kwok, N.Y., Dong, S, Lo, W. ve Wong, K.Y., (2005), "An Optical Biosensör for Multi-Sample Determination of Biochemical Oxygen Demand (BOD)", *Sensors and Actuators B: Chemical*, (baskıda).

Labar, Ch. ve Lamberts, L., (1997), "Anodic Stripping Voltammetry with Carbon Paste Electrodes for Rapid Ag(I) and Cu(II) Determinations", *Talanta*, 44:733-742.

Labar, Ch., (1993), "Potentiometric Stripping Analysis and the Speciation of Heavy Metals in Environmental Studies", *Electrochimica Acta*, 38:807-813.

Lakshminarayanan, V., Kannan, R. ve Rajagopalan, S.R., (1994), "Cyclic Voltammetric Behavior of Certain Copper-Azole Systems Using Carbon Paste Electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364:79-86.

Li, P., Gao, Z., Xu, Y., Wang, G. ve Zhao, Z., (1990), "Determination of Trace Amounts of Silver with a Chemically Modified Carbon Paste Electrode", *Analytica Chimica Acta*,

229:213-219.

Linnik, P.M. ve Iskra I.V., (1994), "Application of Anodic Stripping Voltammetry to the Investigation of the Physicochemical State of Cadmium in Surface Water in the Ukraine", *Microchemical Journal*, 50:184-190.

Liu, K.Z. ve Wu, Q.G., (1991), "Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Trace Bismuth in Minerals with Nafion Mercury Film Modified Electrode", *Electroanalysis*, 4:569-573.

Locatelli, C. ve Torsi, G., (2003), "Analytical Procedures for the Simultaneous Voltammetric Determination of Heavy Metals in Meals", *Microchemical Journal*, 75:233-240.

Lubert, K.H., Beyer, L., Casabó, J., Jiménez, C.P. ve Escriche, L., (1999), "Coordination of Silver(I) at the Surface of Carbon Paste Electrodes Modified with 2,5,8-trithia[9]-*m*-cyclophane as Studied by Cyclic Voltammetry", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 475:73-81.

Mahajan, R.K., Kaur, I. ve Lobana, T.S., (2002), "A Mercury(II) Ion-Selective Electrode Based on Neutral Salicylaldehyde Thiosemicarbazone", *Analytica Chimica Acta*, 443:214-247.

Malakhova, E.G., Stojko, N.Y. ve Brainina, K.Z., (2004), "Long-Lived Sensors with Replaceable Surface for Stripping Voltammetric Analysis: Part II", *Analytica Chimica Acta*, 516:49-60.

Malcik, N., Oktar, O., Ozser, M.E., Caglar, P., Bushby, L., Vaughan, A., Kuswandi, B. ve Narayanaswamy, R., (1998), "Immobilised Reagents for Optical Heavy Metal Ions Sensing", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 53:211-221.

Malitesta, C. ve Guascito, M.R., (2005), "Heavy Metal Determination by Biosensors Based on Enzyme Immobilised by Electropolymerisation", *Biosensors&Bioelectronics*, 20:1643-1647.

Mamani, M.C.V., Aleixo, L.M., Abreu, M.F. ve Rath, S., (2005), "Simultaneous Determination of Cadmium and Lead in Medicinal Plants by Anodic Stripping Voltammetry", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 37:709-713.

Mann, C.K. ve Barnes, K.K., (1970), *Electrochemical Reactions In Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker, New York.

Matloob, M.H., (2003), "Determination of Cadmium, Lead, Copper and Zinc in Yemeni Khat by Anodic Stripping Voltammetry".

Mayr, T., (2002), *Optical Sensors for the Determination of Heavy Metal Ions*, Germany.

Mlika R., Dumazet, I., Gamoudi, M., Lamartine, R., Ouada, H.B., Renault, N.J., Guillaud, G., (1997), "Membranes Containing New Large Size Calixarenes on Semiconductor Substrates for Chemical Microsensors", *Analytica Chimica Acta*, 354:283-289.

Mlika R., Ouada, H.B., Renault, N.J., Dumazet, I., Lamartine, R., Gamoudi, M., Guillaud, G., (1998a), "Study of Ion-selective Evaporated Calixarene Film Used as a Sensitive Layer on Isfet Sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 47:43-47.

- Mlika, R., Ouada, H.B., Chaabane, R.B., Gamoudi, M., Guillaud, G., Renault, N.J. ve Lamartine, R., (1998b), "Membranes Containing New Large Size Calixarenes on Semiconductor Substrates for Chemical Microsensors", *Electrochimica Acta*, 43:841-847.
- Morais, S., Carvalho, G.S., Sousa, J.P., (1997), "Iron Determination In Osteoblast-Like Cell Culture Medium by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry with a Mercury Microelectrode", *Electroanalysis*, 9:791-795
- Mourzina, Y.G., Schubert, J., Zandes, W., Legin, A., Vlasov, Y.G., Lüth, H. ve Schöning, M.J., (2001), "Development of Multisensor Systems Based on Chalcogenide Thin Film Chemical Sensors for the Simultaneous Multicomponent Analysis of Metal Ions in Complex Solutions", *Electrochimica Acta*, 47:251-258.
- Muñoz, E. ve Palmero, S., (2004), "Determination of Heavy Metals in Milk by Potentiometric Stripping Analysis Using a Home-Made Flow Cell", *Food Control*, 15:635-641.
- Muñoz, E., Palmero, S. ve Garcia, M.A., (2002), "A Continuous Flow System Design for Simultaneous Determination of Heavy Metals in River Water Samples", *Talanta*, 57:985-992.
- Nabok, A., Haron, S. ve Ray, A., (2004), "Registration of Heavy Metal Ions and Pesticides with ATR Planar WaveGuide Enzyme Sensors", *Applied Surface Science*, 238:423-428.
- Nam, D.Q., Skácel, F. ve Buryan, P., (1994), "Determination of Airborne Lead and Cadmium Collected on Glass Fibre Filters by Differential-Pulse Anodic Stripping Voltammetry", *The Science of The Total Environment*, 144:87-92.
- Nedeltcheva, T., Atanassova, M., Dimitrov, J. ve Stanislavova, L., (2005), "Determination of Mobile Form Contents of Zn, Cd, Pb and Cu in Soil Extracts by Combined Stripping Voltammetry", *Analytica Chimica Acta*, 528:143-146.
- Newman M.S. ve Karnes, H.A., (1966), "The Conversion of Phenols to Thiophenols Via Dialkylthiocarbamates", *Journal of Organic Chemistry*, 31:3980-3984.
- Niessner, R., Hemmerich, B. ve Panne, U., (1990), "The Photoelectric Aerosol Sensor Array as a Tool for on Line and *In Situ* Analysis of Heavy Metal Aerosols", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1:261-266.
- Nürnberg, H.W., (1986), "Trace Analytical Procedures with Modern Voltammetric Determination Methods for the Investigation and Monitoring of Ecotoxic heavy metals in Natural Waters and Atmospheric Precipitates", *The Science of The Total Environment*, 37:9-34.
- Ogończyk, D., Tymecki, Ł., Wyżkiewicz, I., Koncki, R. ve Głab, S., (2004), "Screen-Printed Disposable Urease-Based Biosensors for Inhibitive Detection of Heavy Metal Ions", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106:450-454.
- Opydo, J., (1997), "Determination of Aluminium in Tree Samples by Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetry", *Talanta*, 44:1081-1086.
- Osipova, E.A., Kamenev, A.I., Sladkov, V.E. ve Shkinev, V.M., (1995), "Voltammetric Determination of Copper(II), Lead(II), and Cadmium(II) in Aqueous Solutions of Polyethyleneimine Using Electrodes Made of Carbon Materials", *Journal of Analytical Chemistry*, 52:242-247.

Ostapczuk, P., Valenta, P., Rützel H. ve Nürnberg H. W., (1987), "Application of Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry to the Determination of Heavy Metals in Environmental Samples", *The Science of The Total Environment*, 60:1-16.

Özdemir, Y., (2001), "*p*-Tert-Butilkaliks[4]arenlerin Türevleri ve Pd(II) Kompleksinin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul

Palchetti, I., Laschi, S. Ve Maschini, M., (2005), "Miniaturised Stripping-Based Carbon Modified Sensor for in Field Analysis of Heavy Metals", 530:61-67.

Palchetti, I., Mascini, M., Minunni, M., Bilia, A.R. ve Vincieri, F.F., (2003), "Disposable Electrochemical Sensor for Rapid Determination of Heavy Metals in Herbal Drugs", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 32:251-256.

Paniagua, A.R., Vazquez, M.D., Tascon, M.L. ve Batanero, P.S., (1993), "Determination of Chromium(VI) and Chromium(III) by Using a Diphenylcarbazide-Modified Carbon Paste Electrode", *Electroanalysis*, 5:155-163.

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.

Preininger, C. ve Wolfbeis, O.S., (1996), "Disposable Cuvette Test With Integrated Sensor Layer for Enzymatic Determination of Heavy Metals", *Biosensors and Bioelectronics*, 11:981-990.

Radloff, D., Matern, C., Plaschke, M., Simon, D., Reichert, J. ve Ache, H.J., (1996), "Stability Improvement of an Optochemical Heavy Metal Ion Sensor by Covalent Receptor Binding", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 35:207-211.

Reay, R.J., Flannery, F., Storment, C.W., Kounaves, S.P. ve Kovacs, G.T.A., (1996), "Microfabricated Electrochemical Analysis System for Heavy Metal Detection", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 34:450-455.

Reeder, S. ve Heineman, W.R., (1998), "Electrochemical Characterization of a Microfabricated Thick-Film Carbon Sensor for Trace Determination of Lead", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 52:58-64.

Riso, R.D., Waeles, M., Monbet P. ve Chaumery, C.J., (2000), "Measurements of Trace Concentrations of Mercury in Sea Water by Stripping Chronopotentiometry with Gold Disk Electrode: Influence of Copper", *Analytica Chimica Acta*, 410:97-105.

Roa, G., Silva, M.T.R., Romo, M.A.R. ve Galicia, L., (2003), "Determination of Lead and Cadmium Using a Polycyclodextrin-Modified Carbon Paste Electrode with Anodic Stripping Voltammetry", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377:763-769.

Rodriguez, B.B., Bolbot, J.A. ve Tothill, I.E., (2004), "Development of Urease and Glutamic Dehydrogenase Amperometric Assay for Heavy Metals Screening in Polluted Samples", *Biosensors&Bioelectronics*, 19:1157-1167.

Rubio, M.R.G., Fontes, M.B.A., Rocha, Z.M., Richter, E.M. ve Angnes, L., (2004), "LTTC Manifold for Heavy Metal Detection System in biomedical and Environmental Fluids", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 103:468-473.

Safavi, A., Pakniat, N. ve Maleki N., (1996), "Design and Construction of a Flow System for Determination of Cu(II) Ions in Water by Means of a Chemically Modified Carbon Paste Electrode", *Analytica Chimica Acta*, 335:275-282.

Sanna, G., Pilo, M.I., Piu, P.C., Spano, N., Tapparo, A., Campus, G.G. ve Seeber, R., (2002), "Study of the Short-Term Release of the Ionic Fraction of Heavy Metals from Dental Amalgam into Synthetic Saliva, Using Anodic Stripping Voltammetry with Microelectrodes", *Talanta*, 58:979-985.

Sanna, G., Pilo, M.I., Piu, P.C., Tapparo, A. ve Seeber, R., (2000), "Determination of Heavy Metals in Honey by Anodic Stripping Voltammetry at Microelectrodes", *Analytica Chimica Acta*, 415:165-173.

Saterlay, A., Tibbetts, D.F. ve Compton, R.G., (2000), "Comparative Study to Evaluate the Feasibility of Sono-Anodic and Sono-Cathodic Stripping Voltammetry for the Determination of Pb in a Cu-Pb Alloy", *Analytical Sciences*, 16:1055-1060.

Schöning, M.J., Buß, G., Faßbender, F., Glück, O., Emons, H., Schmitt, G., Schultze, J.W. ve Lüth, H., (2000), "A Silicon-Based Microelectrode Array for Chemical Analysis", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 65:284-287.

Schöning, M.J., Hüllenkremer, B., Glück, O., Lüth, H. ve Emons, H., (2001), "Voltammetry-novel Sensing Principle for Heavy Metal Determination in Aqueous Solutions", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 76:275-280.

Shiu, K.K. ve Song, F.Y., (1998), "Preconcentration and Electroanalysis of Copper Species at Electrochemically Activated Glassy Carbon Electrodes Adsorbed with Alizarin Red S", *Electroanalysis*, 10:256-261.

Silva, P.R.M., El Khakani, A.M., Chaker, M.A., Champagne, G.Y., Chevalet, J., Gastonguay, L., Lacasse, R. ve Ladouceur, M., (1999), "Simultaneous Determination of Cd, Pb, and Cu Metal Trace Concentrations In Water Certified Samples and Soil Extracts by Means of Hg-Electroplated-Ir Microelectrode Array Based Sensors", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 453:249-252.

Silva, P.R.M., El Khakani, M.A., Chaker, M.A., Dufresne, A. ve Courchesne, F., (2001), "Simultaneous Determination of Cd, Pb, and Cu Metal Trace Concentrations In Water Certified Samples and Soil Extracts by Means of Hg-Electroplated-Ir Microelectrode Array Based Sensors", *Analytica Chimica Acta*, 434:247-253.

Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A. (1998), *Enstrümantal Analiz İlkeleri* (Çev., E. Kılıç, F. Köseoğlu ve H. Yılmaz), Bilim Yayıncılık, Ankara.

Solná, R., Sapelnikova, S., Skládál, P., Nielsen, M.W., Carlsson, C., Emnéus, J. ve Ruzgas, T., (2005), "Multienzyme Electrochemical Array Sensor for Determination of Phenols and Pesticides", *Talanta*, 65:349-357.

Stojko, N.Y., Brainina, K.Z., Faller, C. ve Henze, G., (1998), "Stripping Voltammetric Determination of Mercury at Modified Solid Electrodes, I. Development of the Modified Electrodes", *Analytica Chimica Acta*, 371:145-153.

Švegl, I.G. ve Ogorevc, B., (2000), "Soil-Modified Carbon Paste Electrode: a Useful Tool in Environmental Assessment of Heavy Metal Ion Binding Interactions", *Fresenius Journal of*

Analytical Chemistry, 367:701-706.

Svintsova, L.D. ve Chernyshova, N.N., (1997), "Electrochemical Sample Preparation for the Determination of Cd, Pb, and Cu in the Presence of Surfactants by Stripping Voltammetry", *Journal of Analytical Chemistry*, 52:831-836.

Tomova, R., Spasov, G., Topalova, R.S. ve Buroff, A., (2004), "AES Study of Ion-Selective Membranes Based on Chalcogenide Glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338-340:582-585.

Tsai, H. ve Doong, R., (2005), "Simultaneous Determination of pH, Urea, Acetylcholine and Heavy Metals Using Array-Based Enzymatic Optical Biosensor", *Biosensors&Bioelectronics*, 20:1796-1804.

Tural, H., (1981), *Elektroanalitik ve Kromatografik Yöntemler*, Ege Üniversitesi Yayınları, Bornova, İzmir.

Tuzhi, P., Zhe, T., Guoshun, W. ve Baoen, S., (1994), "Differential Pulse Voltammetric Determination of Lead(II) with Benzoin Oxime-Modified Carbon Paste Electrodes", *Electroanalysis*, 6:597-603.

Tymecki, L., Zwlerkowska, E. ve Koncki, R., (2005), "Strip Bioelectrochemical Cell for Potentiometric Measurements Fabricated by Screen-Printing", *Analytica Chimica Acta*, 538:251-256.

Ugo, P., Moretto, L.M. ve Mazzocchin, G.A., (1995), "Voltammetric Determination of Trace Mercury in Chloride Media at Glassy Carbon Electrodes Modified with Polycationic Ionomers", *Analytica Chimica Acta*, 305:74-82.

Vaughan, A.A. ve Narayanaswamy, R., (1998), "Optical Fibre Reflectance Sensors for the Detection of Heavy Metal Ions Based on Immobilised Br-PADAP", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 51:368-376.

Vidal, J.C., Viñao, R.B. ve Castillo, J.R., (1992), "Binding Capacity of Casein to Lead and Voltammetric Speciation of Lead in Milk with a Nafion Coated Electrode", *Electroanalysis*, 4:653-659.

Walcarius, A. ve Bessiere, J., (1997), "Silica-Modified Carbon Paste Electrode for Copper Determination in Ammoniacal Medium", *Electroanalysis*, 9:707-7013.

Walcarius, A., Despas, C., Trens, P., Hudson, M.J. ve Bessi re, J., (1998), "Voltammetric in Situ Investigation of an MCM-41-modified Carbon Paste Electrode-a New Sensor", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 453:249-252.

Walcarius, A., Etienne, M. ve Delacote, C., (2004), "Uptake of Inorganic Hg^{II} BY Organically Modified Silicates: Influence of pH and Chloride Concentration on the Binding Pathways and Electrochemical Monitoring of the Processes", *Analytica Chimica Acta*, 508:87-98.

Wolfbeis, O.S., (1993), "Optical Sensors In Flow Injection Analysis", *Journal of Molecular Structure*, 292:133-140.

Won, M.S., Kim, H.J. ve Shim, Y.B., (1996), "Differential Pulse Voltammetric Determination of Copper(I) Ion with a Rubenic Acid-Modified Carbon Paste Electrode", *Bulletin of the*

Korean Chemical Society, 17:1142-1146.

Wu, C.M. ve Lin, L.Y., (2004), "Immobilization of Metallothionein as a Sensitive Biosensor Chip for the Detection of Metal Ions by Surface Plasmon Resonance", *Biosensors&Bioelectronics*, 20:864-871.

Wu, Q., Apte, S.C., Batley, G.E. ve Bowles, K.C., (1997), "Determination of the Mercury Complexation Capacity of Natural Waters by Anodic Stripping Voltammetry", *Analytica Chimica Acta*, 350:129-134.

Xie, X., Stüben, D., Berner, Z., Alberts, J., Hintsche, R. ve Jantzen, E., (2004), "Development of an Ultramicroelectrode Arrays (UMEAs) Sensor for Trace Heavy Metal Measurement in Water", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 97:168-173.

Yaakov, S.B. ve Lazar, B., (1980), "Application of an Autoranging Amplifier in the Simultaneous Determination of Trace Heavy Metals by Anodic Stripping Voltammetry", *Talanta*, 27:1061-1066.

Yamazoe, N., (1991), *Chemical Sensor Technology Vol.3*, Kodansha LTD., Tokyo.

Yantasee, W., Lin, Y., Fryxell, G.E. ve Busche, B.J., (2004), "Simultaneous Detection of Cadmium, Copper, and Lead Using a Carbon Paste Electrode Modified with Carbamoylphosphonic Acid Self-assembled Monolayer on Mesoporous Silica (SAMMS)", *Analytica Chimica Acta*, 502:207-212.

Yun, K.S., Gill, J., Kim, J., Kim, H.J., Kim, K., Park, D., Kim, M., Shin, H., Lee, K., Kwak, J. Ve Yoon, E., (2004), "A Miniaturized Low-Power Wireless Remote Environmental Monitoring System Based on Electrochemical Analysis", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 102:27-34.

Zhylyak, G.A., Dzyadevich, S.V., Korpan, Y.I., Soldatkin, A.P. ve El'skaya, A.V., (2002), "Application of Urease Conductometric Biosensor for Heavy-Metal Ion Determination", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 24:145-148.

<http://lepa.epfl.ch>

www.tuberose.com

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	25.12.1980	
Doğum Yeri	İstanbul	
Lise	1994-1997	Fatih Vatan Lisesi
Lisans	1998-2002	Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2003-2005	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

