

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2013-YL-006

**ADSORPTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE BAZI
ESER ELEMENTLERİNİN MİKTAR TAYİNİ**

Kübra GENÇDAĞ

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER

AYDIN

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Kübra GENÇDAĞ tarafından hazırlanan Adsorptif Sıyırma Voltametrisi ile Bazı Eser Elementlerinin Miktar Tayini başlıklı tez, 17.01.2013 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER	ADÜ
Üye : Prof. Dr. Latif ELÇİ	PA.Üniv.
Üye : Prof. Dr. Mustafa DEMİR	ADÜ

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun sayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN

Enstitü Müdürü

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

18/01/2013

Kübra GENÇDAĞ

ÖZET

ADSORPTİF SİYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE BAZI ESER ELEMENTLERİNİN MİKTAR TAYİNİ

Kübra GENÇDAĞ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışman: Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER

2013, 71 Sayfa

Son zamanlarda endüstrileşme sonucunda çevreye yayılan eser elementlerin doğal çevreye ve canlılara yaptıkları olumsuz etkileri nedeniyle bu elementlerin tayini çok daha büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, su kaynakları, toprak ve havaya karışan eser düzeydeki elementlerin analizi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir. Bu yöntemlerden biri olan adsorptif sıyırma voltametri duyarlılığı ve seçiciliği sebebiyle çok iyi bir eser element analiz tekniği olarak bilinmektedir.

Bu tez çalışmasında, adsorptif sıyırma voltametri (AdSV) tekniği kullanılarak, çeşitli ortamlarda eser düzeyde bulunan Cu, Zn, ve Cd elementlerinin 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol (AMT) ile kompleks haline getirilip, cıva damla elektrot üzerinde biriktirilmesi ve daha sonra uygun yönde potansiyel taraması yapılarak eser elementlerin elektrottan sıyırılarak miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, pik akımını etkileyen parametrelerin optimum koşulları belirlenmiştir. Adsorpsiyon potansiyeli, biriktirme süresi, ligand derişimi, tarama hızı ve ortam pH'sında belirli aralıkta artışlar sağlanarak ölçümler alınmış ve elde edilen piklerin pik yükseklikleri ve pik potansiyelleri incelenmiştir. Ayrıca, kompleksin kararlılığı ortamı oluşturan çözeltideki türlerin cinsi, derişimi ve çözeltinin pH'sıyla bağlantılı olduğundan, çeşitli ortamlarda değişik metallerle oluşturulacak komplekslerin kararlılıklarının tayini için çalışmalar yapılmıştır. 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol'ün Cu, Zn, ve Cd eser elementlerinin tayini için sıyırma voltametrisinde ilk kez bu çalışma ile kullanılmış olması, bu alanda yeni bir çalışma alanı ortaya çıkmasına katkı sağlayacaktır.

Anahtar sözcükler: 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol, eser element, adsorptif sıyırma voltametri (AdSV)

ABSTRACT**QUANTITATION OF SOME TRACE ELEMENTS WITH
ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY**

Kübra GENÇDAĞ

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER

2013, 71 Pages

Determination of trace elements found in environment is of growing interest due to their detrimental effects on natural environment and living organisms. Therefore, various analyses methods are being develop for these elements present in air, soil and water samples. Adsorptive stripping method is known as an efficient technique for trace metal analysis because of its sensitivity and selectivity.

In this thesis, determination of Cu, Zn and Cd found in different media, is aimed by complexing these metals with 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol (AMT) on mercury drop electrode and then stripping by a potential scan towards appropriate direction. The parameters that affect stripping peak magnitudes are systematically studied. In this study, the ligand, 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol, is being used for the first time for voltammetric trace metal analysis.

Keywords: 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol, trace element, adsorptive stripping voltammetry (AdSV)

ÖNSÖZ

Yüksek lisansa başladığım ilk günden itibaren gerek ders gerek laboratuvar çalışmaları süresince bilgi ve deneyimlerimden yararlandığım, desteğini her zaman hissettiğim, sadece elektroanalitik kimya alanında değil her alanda bir şeyler öğrendiğim ve kendisi ile çalışmaktan son derece mutlu olduğum değerli hocam, Prof. Dr. A. Ersin KARAGÖZLER'e,

Tez çalışmam süresince çok daraldığım anlarda beni rahatlatan, moral ve motivasyonumun artmasını sağlayan, aynı laboratuvarda çalışmaktan mutluluk duyduğum ve her zaman kalbimde özel bir yeri olan Arş. Grv. Mert SOYSAL, Yrd. Doç. Dr. Mihrican MUTİ ERDEM ve yüksek lisans öğrencisi Fatma Merve NACAĞ'a,

Beni her zaman sabırla dinleyen, dostluklarından mutluluk duyduğum çok sevdiğim arkadaşlarım Arş. Grv. Rukiye GÜMÜŞADA FIRINCI, Gülcan GENÇAY ve Betül UYSAL'a,

Hayatımın her anında sonsuz desteğini daima hissettiren, yaptığım tüm işlerde beni cesaretlendiren, tez çalışmam süresince kahrımı çeken canımdan çok sevdiğim aileme, teşekkür ederim.

Kübra GENÇDAĞ

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ.....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1 Voltametri	2
2.2 Voltametrde kullanılan elektrotlar	3
2.2.1 Çalışma (indikatör) elektrotları	3
2.2.1.1 Cıva kökenli elektrotlar	5
2.2.1.1.1 Damlayan cıva elektrot (DME)	6
2.2.1.1.2 Asılı cıva damla elektrot (HMDE)	6
2.2.1.1.3 Cıva film (zar) elektrotlar.....	6
2.2.1.2 Katı elektrotlar	7
2.2.1.3 Modifiye elektrotlar.....	7
2.2.1.4 Dönen disk ve halka disk elektrotlar	8
2.2.2 Karşılaştırma (referans) elektrotları	8
2.2.3 Yardımcı (karşıt) elektrotlar	9
2.3 Voltametik analizi etkileyen parametreler	9
2.3.1 Destek elektrolitin seçimi.....	9
2.3.2 pH ayarı.....	10
2.3.3 Sıcaklık kontrolü	10
2.3.4 Oksijenin uzaklaştırılması	10
2.3.5 Polarografik maksimumların giderilmesi	11
2.4 İz metallerin analizinde voltametrinin yeri	12
2.5 Voltametik yöntemler	14

2.5.1 Çevrimli voltametri (CV)	14
2.5.2 Puls voltametri	15
2.5.2.1 Diferansiyel puls voltametri (DPV)	16
2.5.3 Sıyırma voltametri	17
2.5.3.1 Adsorptif sıyırma voltametri (AdSV)	18
2.5.3.1.1 AdSV’de kullanılan elektrotlar	21
2.5.3.1.2 AdSV’de girişimler	21
2.6. Kaynak özetleri	23
2.6.1 5-amino 1,3,4-tiyadiazol 2-tiyol ve iz metal analizlerinde kullanımı	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1 Deneyleerde kullanılan kimyasallar	26
3.2 Deneyleerde kullanılan cihazlar	27
3.3 Deneyleerde kullanılan çözeltiler ve hazırlanması	27
3.3.1 Stok çözeltilerin hazırlanması	27
3.3.2 Tampon çözeltilerin hazırlanması	28
3.4 Cıvanın temizlenmesi	28
3.5 Analiz çözeltilerindeki çözünmüş O ₂ ’nin uzaklaştırılması	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	30
4.1 AMT’nin ve metal-AMT komplekslerinin çevrimli voltametik davranışları	32
4.2 Ortam pH’sının metal ve metal-AMT komplekslerinin katodik tarama, anodik tarama ve anodik sıyırma pikleri üzerine etkisi	37
4.2.1 Bakır ile yapılan çalışmalar	37
4.2.2 Kadmiyum ile yapılan çalışmalar	43
4.2.3 Çinko ile yapılan çalışmalar	51
4.3 Kompleksin yapısını aydınlatmak amacıyla, katodik tarama piklerinin incelenmesi	59
5. SONUÇ	63
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AA	Askorbik asit
AdSV	Adsorptif sıyırma voltametrisi
AMT	5-amino 1,3,4-tiyadiazol 2-tiyol
ASV	Anodik sıyırma voltametrisi
CV	Çevrimli voltametri
DKE	Doygun kalomel elektrot
DME	Damlayan cıva elektrot
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
EDTA	Etilendiamin tetraasetik asit
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
FTIR	Infrared spektroskopisi
GCE	Camımsı karbon elektrot
HMDE	Asılı cıva damla elektrot
MFE	Cıva film elektrot
PA	Parasetamol
TEOS	Tetraetil ortosilikat
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.....	2
Şekil 2.2. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.3. Asılı cıva damla elektrot (HMDE).....	6
Şekil 2.4. Damlayan cıva elektrotunda, hava ile doyurulmuş 0,1 mol/L KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları.....	11
Şekil 2.5. Çevrimli voltametri potansiyelin zamana bağlı ardışık tarama döngüsü.....	14
Şekil 2.6. Çevrimli voltametri potansiyelin zamana bağlı tarama döngüsü.....	14
Şekil 2.7. Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	15
Şekil 2.8. (a) Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması, (b) Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen I-E eğrisi.....	16
Şekil 2.9. 5-amino 1,3,4-tiyadiazol 2-tiyol (AMT)	23
Şekil 4.1. 10^{-5} M AMT'nin pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda alınan çevrimli voltamogramlarının karşılaştırılması	33
Şekil 4.2. Cu-AMT (1:10) kompleksinin pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda alınan çevrimli voltamogramlarının karşılaştırılması	34
Şekil 4.3. Cd-AMT (1:10) kompleksinin pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda alınan çevrimli voltamogramlarının karşılaştırılması.....	34
Şekil 4.4. Zn-AMT (1:10) kompleksinin pH 2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda alınan çevrimli voltamogramlarının karşılaştırılması.....	35
Şekil 4.5. 10^{-5} M AMT'nin pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda anodik tarama ile elde edilen diferansiyel puls voltamogramları.....	36
Şekil 4.6. 10^{-5} M AMT'nin pH 2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda katodik tarama ile elde edilen diferansiyel puls voltamogramları.....	36

- Şekil 4.7. Cu^{2+} , salt AMT ve Cu-AMT'nin pH=2 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması.....38
- Şekil 4.8. Cu^{2+} , salt AMT ve Cu-AMT'nin pH=5 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması.....40
- Şekil 4.9. Cu^{2+} , salt AMT ve Cu-AMT'nin pH=7 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması.....42
- Şekil 4.10. Cd^{2+} , salt AMT ve Cd-AMT'nin pH=2 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması.....44
- Şekil 4.11. Cd^{2+} , salt AMT ve Cd-AMT'nin pH=5 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması.....46
- Şekil 4.12. Cd^{2+} , salt AMT ve Cd-AMT'nin pH=7 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması.....48
- Şekil 4.13. Cd^{2+} , salt AMT ve Cd-AMT'nin pH=9 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması.....50
- Şekil 4.14. Zn^{2+} , salt AMT ve Zn-AMT'nin pH=2 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması.....52
- Şekil 4.15. Zn^{2+} , salt AMT ve Zn-AMT'nin pH=5 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması.....54
- Şekil 4.16. Zn^{2+} , salt AMT ve Zn-AMT'nin pH=7 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması.....56

- Şekil 4.17. Zn^{2+} , salt AMT ve Zn-AMT'nin pH=9 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması.....58
- Şekil 4.18. 10^{-5} M AMT çözeltisine 10^{-6} M Cu çözeltisinden her defasında en az 10 μ L eklendikten sonra pH 2 BR tamponunda alınan katodik tarama voltamogramlarının yanıtlarını veren histogram60
- Şekil 4.19. 100 μ L (kırmızı) ve 330 μ L Cu^{2+} (siyah) ilavesinden sonra elde edilen voltamogramların karşılaştırılması.....61
- Şekil 4.20. 130 μ L Cu^{2+} ilavesinden sonra ortaya çıkan pikin (mor), ilk pikle (yeşil) karşılaştırılmasını gösteren histogram62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Cıva elektrotun değişik ortamlardaki yaklaşık çalışma potansiyel sınırları (DKE'a karşı)	5
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---

1. GİRİŞ

Eser element terimi, bir örnek içinde mg/L veya µg/L derişim düzeyinde bulunan elementler için kullanılmakta olan bir tanımlamadır. Günümüzde analitik kimyanın en geniş araştırma alanlarından biri olan eser element çalışmaları, tekstil, boya, metalürji, biyokimya, çevre bilimi, tıp, farmakoloji ve elektronik gibi birçok alan açısından önem taşımaktadır. Bu nedenle, eser düzeydeki elementlerin analizi için çeşitli yöntemler geliştirilmektedir.

Eser düzeydeki elementlerin tayininde atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS), indüktif eşlenmiş plazma–atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), indüktif eşlenmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), kütle spektrometresi (MS), UV-görünür spektrofotometre ve florimetre gibi spektral aletlerin yanı sıra voltametri gibi elektroanalitik yöntemler de kullanılmaktadır.

Son yıllarda elektroanalitik teknikler, düşük maliyet ile birlikte hatasız ve kesin sonuç vermesi ve yüksek seviyedeki duyarlılığı nedeniyle eser metallerin tayininde ilgi çekmektedir (Panelli, 1993).

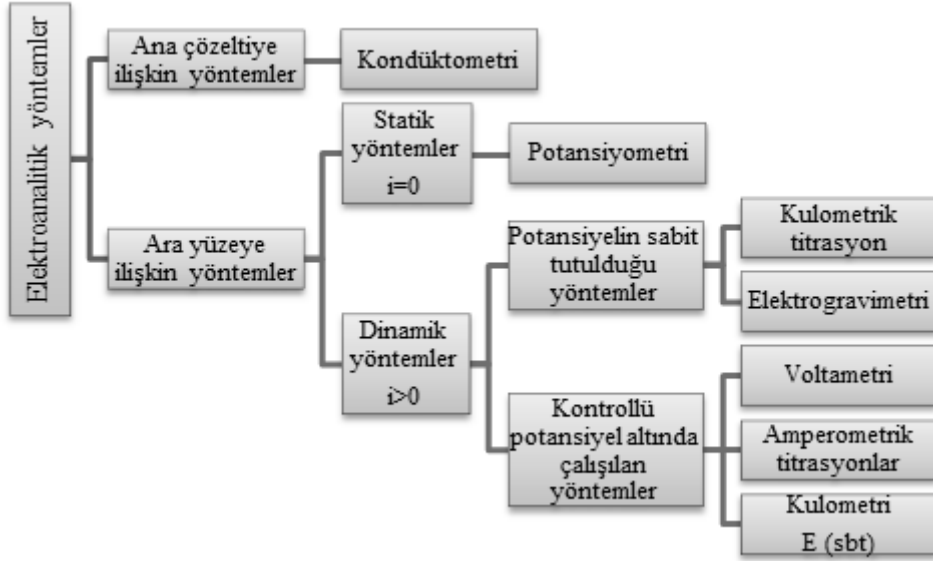
Elektroanalitik tekniklerden biri olan adsorptif sıyırma voltametri ile eser element tayini son 15-20 yıldır kullanılmakta olup duyarlılığı ve seçiciliği sebebiyle çok iyi bir eser element analiz tekniğı olarak bilinmektedir (Stara, 1988).

Bu teknikte analiz edilecek olan tür, metal kompleksleri şeklinde elektrot yüzeyinde biriktirilmekte ve katodik veya anodik yönde potansiyel taraması ile elde edilen pik akımlarından yararlanılarak tayinler yapılmaktadır. Kompleksleştirici olarak kullanılan ligandın seçimi ile tayinin duyarlılığı ve seçiciliğı artırılmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Voltametri (Tural vd., 2006)

Maddelerin elektrokimyasal özelliklerinden yararlanarak, kalitatif ve kantitatif analizlerinin yapıldığı yöntemlere elektroanalitik yöntemler denir (Şekil 2.1). Elektroanalitik yöntemler, değişik yükseltgenme basamağına sahip türlerin kolayca saptanabilmesi, bu yöntemlerin uygulanmasını sağlayan ticari cihazların kromatograflara ve spektrofotometrelere göre çok daha ucuz olması ve genellikle kimyasal türlerin analitik derişimini belirtmesi gibi üstünlüklere sahiptir (Henden vd., 2001).



Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması

Akım-gerilim ve derişim ilişkilerinin çalışma elektrotu denilen küçük yüzey alanlı polarize bir elektrot ile incelendiği elektroanalitik yöntemlere genel olarak voltametri denir. Çalışma elektrotunun damlayan cıva olduğu yönteme de polarografi denir. Akım-gerilim eğrileri, $i = f(E)$; iki ya da üç elektrotlu sistemlerle elde edilir. İkili sistemlerdeki ikinci elektrot polarlanmayan niteliktedir ve karşılaştırma elektrotu adını alır. Üç elektrotlu sistemde kullanılan üçüncü elektrota ise yardımcı elektrot denir.

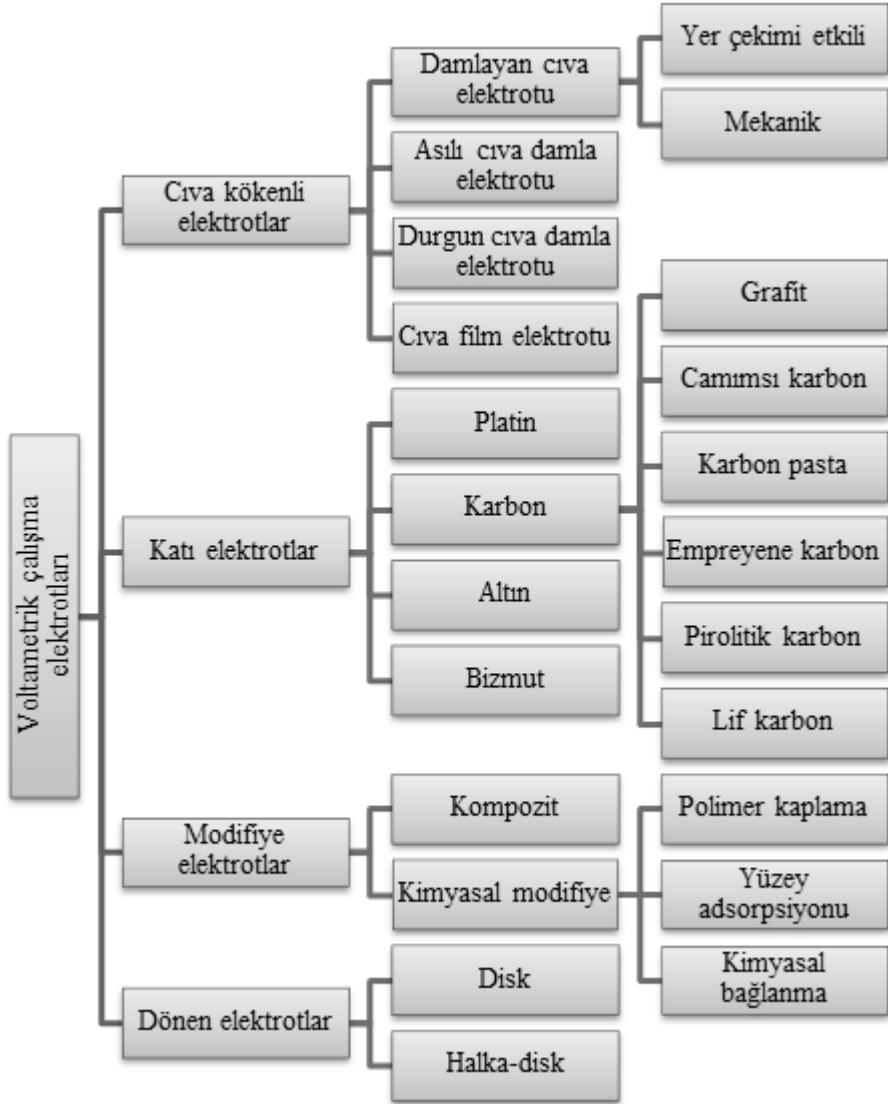
Voltametri de değişik türden çalışma elektrotları kullanıldığı gibi, değişik türden gerilim kaynakları da kullanılmaktadır. Doğru akım, doğru akıma bindirilmiş alternatif akım, kare dalga akım, değişik türden pulslu akımlar, döngüsel akım bu amaçla kullanılmaktadır.

2.2. Voltametri de Kullanılan Elektrotlar (Tural vd., 2006)

2.2.1. Çalışma (İndikatör) Elektrotları

Voltametri de kullanılan elektrotların hem kimyasal hem de elektrokimyasal özellikleri önemlidir. Bu nedenle voltametri de sınırlı sayıda polarlanabilen elektrot kullanılır. Bunlar, Şekil 2.2’de gruplandırılmış olan cıva, platin, altın, bizmut ve karbon esaslı katı elektrotlar ile modifiye elektrotlardır. Sabit ya da döndürülerek kullanılabilen bu elektrotların her birinin potansiyel çalışma aralığı farklıdır. Bu aralık elektrot türüne bağlı olduğu gibi, çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH’ya da bağlıdır. Çalışma aralığının katodik sınırını hidrojenin oluşumu ya da destek elektrolitinin indirgenmesi, anodik sınırını ise elektrot materyalinin ya da çözücünün yükseltgenmesi belirler.

Asitlik arttıkça katodik bölge daralır. Elektrolit metal iyonu ile kompleks oluşturan iyon ya da molekül içeriyorsa, metal elektrotlara ilişkin anodik bölgede daralma gözlenir. Örneğin Pt, Hg, Au gibi elektrotların çalışma aralığı, halojenürler varlığında, halojenürlerin bu metal iyonlarıyla kompleks oluşturmaları nedeniyle daralmaktadır.



Şekil 2.2. Voltametrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması

2.2.1.1. Cıva Kökenli Elektrotlar

Cıva elektrotlar, üzerinde hidrojenin çıkış potansiyelinin büyük olması nedeniyle, oldukça geniş bir katodik çalışma potansiyel aralığına ve her damlada yenilenen elektrot yüzeyine sahiptirler. Metallerle amalgam oluşturma özelliğinden dolayı, metal iyonlarının metalik halde önderiştirilmesini sağlarlar. Bu özellikleri nedeniyle de voltametri de oldukça geniş bir kullanım alanı bulurlar. Cıva elektrotun değişik ortamlardaki çalışma potansiyel sınırları Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Voltametri de kullanılacak cıvanın çok saf, içindeki safsızlıkların ppm düzeyinden daha düşük olması gerekir. Bu saflıkta olmayan cıva % 10’ luk nitrik asitle iyice çalkalandıktan sonra saf su ile yıkanıp kurulanır. Daha sonra düşük basınç altında damıtılır. Bu işlemin cıva buharlarının zehirli olması nedeniyle, titizlikle yapılması gerekir.

Çizelge 2.1. Cıva elektrotun değişik ortamlardaki yaklaşık çalışma potansiyel sınırları (DKE’ a karşı).

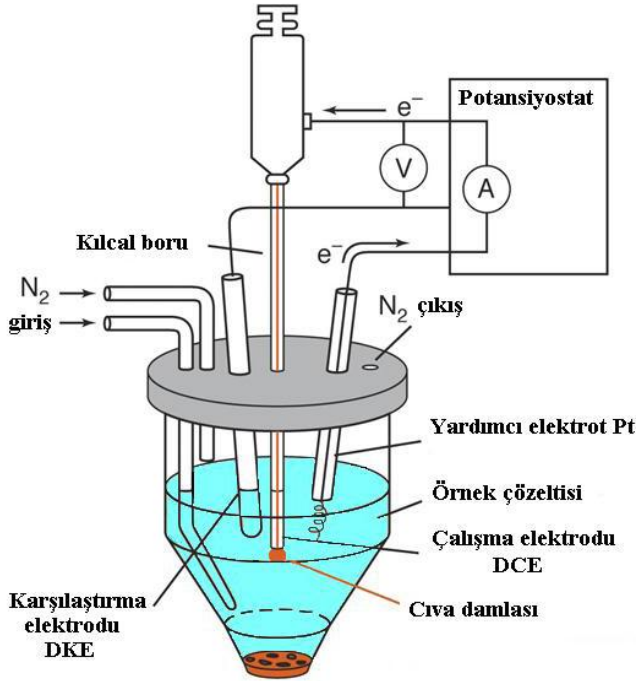
Ortam	Anodik sınır (V)	Katodik sınır (V)
1 M H ₂ SO ₄	+0.25	-1.1
1 M KNO ₃	+0.4	-1.8
1 M KCl	+0.1	-1.8
1 M NaOH	-0.1	-2.0
0.1 M R ₄ NCl	+0.1	-2.6

2.2.1.1.1. Damlayan Cıva Elektrot (DME)

Cıva elektrotların en bilineni klasik polarografide kullanılan damlayan cıva elektrottur (DME: dropping mercury electrode). Bir cıva haznesine bağlı hortumun ucuna yerleştirilen bir kapiler borudan yer çekimi etkisiyle veya bir çekici yardımıyla belli zaman aralıklarında damlayan cıva yüzeyi her seferinde yeni bir elektrot olarak işlev görür.

2.2.1.1.2. Asılı Cıva Damla Elektrot (HMDE)

Cıva damlasının bir vida düzeneği yardımıyla kapilerin ucunda asılı tutulduğu ve analiz süresince sabit kaldığı elektrot türüdür. Analiz sonunda bu damlacık bir çekiç darbesiyle düşürülerek, yeni bir damla oluşturulur. HMDE, anodik sıyırma voltametri (ASV) tekniğine uygundur ancak, metalik türlerin elektrot yüzeyinde bir amalgam biçiminde biriktirme süresinin iyi ayarlanması gereklidir. Uzun süre biriktirme yapıldığında metalik halde biriken ve cıva içinde çözünebilen türler, cıva damlacığının içine doğru difüzyonlanmakta ve sıyırma aşamasında, derinlere difüzyonlanan metalin yüzeye ulaşması vakit alacağından, pik genişlemesi gözlenmektedir.



Şekil 2.3. Asılı cıva damla elektrot (HMDE)

2.2.1.1.3. Cıva Film (Zar) Elektrotlar

Cıva film elektrotlar (MFE) Pt, Au veya camımsı karbon elektrot (GCE) gibi inert bir destek üzerinde cıvanın elektrolitik yolla ince bir film biçiminde biriktirilmesiyle elde edilir. Bu elektrotla elde edilen tayin sınırları HMDE'ye göre daha iyi olup, piklerin birbirinden ayrılması da (rezolüsyon) daha iyidir.

Bütün bu üstün özelliklerine karşın cıva elektrotların bazı sınırlamaları da vardır. Metalik cıvanın düşük pozitif potansiyelde bile kolayca yükseltgenebilmesi, ($\sim + 0,4$ V), cıva elektrotun kullanılmasını sınırlayan en önemli özelliklerden birisidir. Ayrıca, kullanılan cıvanın temizlenmesi, damlama süresinin ayarlanmasının zorluğu, cıvanın damlatılmasında kullanılan kapilerin tıkanması, cıva buharlarının toksik olması, tekniğin doğrudan doğruya uygulanamaması bu elektrotun kullanılmasındaki başlıca sorunlardır.

2.2.1.2. Katı Elektrotlar

Damlayan cıva elektrotun yukarıda belirtilen sorunlarını ortadan kaldırmak için 1940'lı yılların sonunda Skobets ve diğerleri tarafından başlatılan ve günümüze kadar süren katı metal elektrot çalışmaları voltametriye geniş bir uygulama alanı sağlamıştır (Adams vd., 1958 ; Skoog vd., 1996).

Cıva kökenli elektrotların anodik çalışma bölgesi dardır. Daha pozitif potansiyelerde gerçekleşen yükseltgenme olaylarının incelenmesi gerektiğinde elektrot çalışma penceresinin buna izin vermesi, başka bir deyişle elektrot malzemesinin anodik çözünmesinin daha pozitif potansiyelerde olması gerekir. Bu özelliğe sahip platin, altın gibi soy metaller ve karbon gibi materyaller elektrot yapımında kullanılır. Bu yolla elde edilen katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma bölgesi sağlamakla birlikte, kimi sorunlara da neden olur. Deney süresince elektrot yüzeyine adsorblanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı katı elektrotlar son derece düzensiz davranış gösterirler ve bu nedenle de elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği azalır. Bu sorunu gidermek amacıyla katı elektrotların yüzeyinin her ölçümden önce temizlenmesi gerekir. Ön işlem adı verilen bu işlemler her metal için kendine özgü olmaktadır (Wang vd., 1985; Fagan vd., 1985; Özkan vd., 1994).

2.2.1.3. Modifiye Elektrotlar

Voltametricde kullanılan elektrotların sınırlı olması nedeniyle elektrotların kimyasal ya da elektrokimyasal nitelikleri değiştirilerek çalışma koşulları geliştirilmiştir. Genel olarak ya elektrot yüzeyinde önderiştirme sağlayan kimyasal maddelerle işlem ya da elektrot yüzeyinin elektron aktarma niteliğini değiştiren işlem (elektrokataliz) yapılarak hazırlanır.

Modifiye elektrotların önderiştirme amacıyla kullanımları iki şekilde yürütülebilir:

- Örnek ve destek elektrolitin bulunduğu ortamda biriktirme yapıldıktan sonra yine aynı ortamda voltametrik analiz yapılabilir.

- Örnek ortamında önderiştirme yapıldıktan sonra, elektrot saf su ile yıkayıp, ayrı bir destek elektrolit ortamına aktarılarak da voltametrik analiz yapılabilir.

2.2.1.4. Döner Disk ve Halka Disk Elektrotlar

Döner elektrotlar; döner disk ve halka-disk elektrotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Bu elektrotlar platin ve camsi karbondan yapıлып, bir motor sistemi ile dönme hızları kontrol edilir. Kimi zaman diğer katı elektrotlar doğrudan veya cıva ile kaplanarak da kullanılabilir.

Döner disk elektrotlarla elektrota madde taşınması konvektif difüzyonla sağlandığında durgun elektrotlardan daha büyük bir akım yoğunluğu sağlarlar. Bu nedenle, bu tür elektrotlarla yapılan ölçümlerde duyarlılık daha yüksektir.

Halka-disk elektrotlar, ortadaki diskten elektriksel olarak yalıtılmış ve belli bir uzaklıkta halka şeklinde ikinci bir elektrot içerirler. Bu elektrot ikilisi kullanıldığında, disk elektrotta elektrokimyasal olarak oluşan tür, elektrotun dönme hareketiyle halka elektroda doğru taşınır.

2.2.2. Karşılaştırma (Referans) Elektrotları

Voltametriye karşılaştırma (referans) elektrot olarak ikinci sınıftan metal- metal iyonu elektrotları kullanılır. Bu elektrotlar küçük akım şiddetlerinde polarlanmazlar. Akım şiddeti artınca ideal konumlarından saparlar. En çok kullanılanlar kalomel ve $Ag/AgCl$ elektrotlardır. Bu elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir ve ortamdaki aşırı klorürle çökdiklerinden, elektrot yüzeyindeki derişimleri değişmez ve böylece potansiyelleri akımdan bağımsız olur. Bu elektrotlardan katodik akım geçtiğinde ise, çözünürlükten gelen metal iyonları indirgenir, elektrot yüzeyinde çökelek ayrışarak tekrar aynı denge düzeyinde metal iyonu oluşturur, böylece potansiyel yine değişmeden kalır.

Sudan başka çözücülerde çalışıldığında ise, uygun başka karşılaştırma elektrotları kullanılır. Örneğin asetonitrilde çalışılırken Ag/Ag^+ ($Ag/AgNO_3$) elektrotu kullanılır.

2.2.3. Yardımcı (Karşıt) Elektrotlar

İki elektrotlu sistemlerdeki polarlanmayan elektrot, üzerinden akım geçtiği için, yüksek akımlarda polarlanır. Ayrıca çözelti direnci yüksek ise bu direnci yenmek için gerekli olan potansiyel (IR) önemli bir düzeye çıkar. Bu iki nedenden dolayı çalışma elektrotunun polarizasyon potansiyeli hatalı okunabilir. Bunun sonucu olarak $i = f(E)$ eğrileri yatıklaşırlar ve belirli bir noktadan sonra pikler kaybolur. Bu sorun, sistemde üçüncü bir elektrot kullanılarak çözümlenir. Akım, çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot ikilisinden geçirilir ve çalışma elektrotunun potansiyeli karşılaştırma elektrotuna karşı sıfır akım altında saptanır. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiği için bu elektrotların soy metal olmaları gerekir. Bu nedenle daha çok platin, grafit, tantal ya da tungsten tel çubuklar kullanılır. Bu elektrotların alanı çalışma elektrotu alanının en az 50 katı olmalıdır. Ayrıca çok küçük hacimlerle çalışıldığında yardımcı elektrotta oluşan ürünlerin, çalışma elektrotunda girişim yapmayacağı elektrot türü seçilmelidir.

2.3. Voltametrik Analizi Etkileyen Parametreler (Tural vd., 2006)

2.3.1. Destek Elektrolitin Seçimi

Voltametrik tekniklerde kullanılan destek elektrolit yeterince saf olmalıdır. Eğer safsızlık varsa, bunların derişimi analit derişiminin % 1' ini geçmemelidir. Aksi durumda saflaştırma işlemlerinden biri uygulanmalıdır. Örneğin cıva katotta önelektroliz yapılabilir ya da MnO_2 gibi metal iyonlarını adsorplayıcı katılar kullanılabilir. Ayrıca destek elektrolit çalışma elektrotunun çalışma potansiyel aralığını daraltır nitelikte olmamalıdır. Başka bir deyişle, destek elektrolit anyonu elektrotun metal iyonu ile kompleks oluşturmamalı, katyonu veya çözücü indirgenerek katodik bölgeyi daraltmamalıdır.

Bunların dışında eğer örnekte birden fazla analit varsa ve bunlardan bazılarının voltametrik dalgaları çakışıyorsa, destek elektrolit bu çakışmayı giderici biçimde olmalıdır.

2.3.2. pH Ayarı

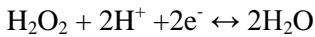
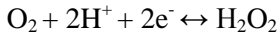
Organik moleküllerin elektrot tepkimelerinin çoğunda proton görev alır. Bu nedenle akım-potansiyel ilişkileri pH'ya bağımlı olur. Voltametik çalışmalarda bu bağımlılığın oluşturacağı hatalardan kurtulmak için çözeltilerin tamponlanması gerekir. Seçilen tampon çalışma penceresini daraltmayacak nitelikte olmalıdır. Çalışma potansiyel aralığı katodik yönde genişletilmek istendiğinde bazik tamponlar kullanılmalıdır. Analit dalgalarının örtüşmesi halinde, bunların birbirinden ayrılabilmesi için analitlerin akım-potansiyel ilişkilerinin pH'ya bağımlılığı göz önüne alınarak, destek elektrolitin pH'sı ayarlanmalıdır.

2.3.3. Sıcaklık Kontrolü

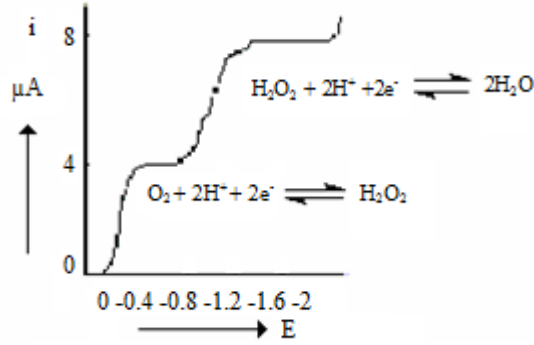
Tüm voltametik sınır akım eşitliklerinde difüzyon katsayısı (D) yer aldığından sıcaklık, akım şiddetini değiştirir. Sıcaklıktaki 1 °C'lik değişim, elektroaktif türlerin çoğunun difüzyon katsayısını % 1-2 oranında değiştirir. Bu nedenle çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık $\pm 0,5$ °C aralığında sabit tutulmalıdır.

2.3.4. Oksijenin Uzaklaştırılması

Çalışma çözeltilerinde çözülmüş oksijen gazı çalışma elektrotlarında iki adımda indirgenir. Bu adımlar;



tepkimleri ile gösterilebilir. Her iki indirgenme basamağı da iki elektronlu olduğundan dalga yükseklikleri yaklaşık eşittir. Ayrıca, yarı tersinir olan birinci dalganın yarı dalga potansiyeli pH değerinden bağımsız olup doygun kalomel elektrot (DKE)'a karşı yaklaşık - 0,15 V'tur. Tersinmez olan ikinci dalganın yarı dalga potansiyeli ise pH'ya bağlı olup, - 0,95 ile - 1,30 V arasında değişir.



Şekil 2.4. Damlayan cıva elektrotunda, hava ile doyurulmuş $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları

Geniş bir aralıkta indirgenme dalgaları vermesi ve güçlü bir yükseltgen olması nedenleriyle, oksijen voltametik çalışmalarda aşağıdaki sorunları yaratır;

- O_2 'nin indirgenmesi ek bir faradayik akım yaratır.
- O_2 'nin indirgenmesine ilişkin dalgalar, geniş bir potansiyel aralığını kapsadığından, analit dalgalarıyla girişim yapar.
- Kimi analitler oksijenle tepkime verebilir. Örneğin ağır metal iyonları varlığında metal oksitleri oluşur veya anodik sıyırma voltametrisinde toplanan metalin yükseltgenmesine neden olur.

Bu sakıncalar nedeniyle çalışmaya başlamadan önce, çözülmüş oksijenin çözeltiden N_2 , He, CO_2 gibi elektroinert bir gaz geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. İnert gaz geçirme süresi; 2-30 dakika kadardır. Pratikte, oksijene ait bu dalgalar tamamen kaybolana dek gaz geçirme işlemi sürdürülür. Ayrıca çalışma süresince sisteme atmosferik oksijenin difüzyonunu önlemek amacıyla, çözelti inert gaz atmosferinde tutulur. Bazı çözeltilerle çalışıldığında, oksijen sodyum sülfid ile de giderilebilir.

2.3.5. Polarografik Maksimumların Giderilmesi

Damlayan cıva elektrotla çalışıldığında, polarografik dalgaların sınır akım bölgelerinde ani ve derişimle çizgisel değişmeyen akım değişimlerinden ibaret olan ve polarografik maksimum denilen tepecikler oluşur. Genellikle bunlar iki türdür. Ya hemen sınır akımla birlikte oluşurlar, ya da eğrinin düzlük kesiminde

kambur biçiminde oluşurlar. Maksimumlar diğer elektrotlarda oluşmaz. Bu oluşumun potansiyel ve yüzeydeki yük dengesi değişimine bağlı olarak çözeltinin elektrot yüzeyindeki hidrodinamik akışından kaynaklandığı sanılmaktadır.

Maksimumların yüksekliği derişimle doğru orantılı olmadığı gibi, bu oluşumlar difüzyon akımının sağlıklı ölçülmesini de engeller. Bu nedenle giderilmesi gerekir. Ortama jelatin, tritonX-100, metil kırmızısı gibi yüzey aktif maddeler katılarak giderilmeleri sağlanır. Yüzey aktif maddelerin aşırısı, sınır akım yüksekliğini de düşürdüğünden, ortamdaki derişimleri % 0,002 - % 0,001 aralığında olmalıdır. Tüm çalışma boyunca düzeyi değişmez tutulmalıdır.

2.4. İz Metallerin Analizinde Voltametrinin Yeri

Uzun yıllardan beri metallerin kullanımı ve çevreye salınımı ve çevredeki dağılım ve miktarları arttığından, metallerin çevresel davranışlarına olan ilgi de devam etmektedir. Metaller biyolojik olarak parçalanamaz ve bir kimyasal halden bir başka kimyasal haline dönüştürülür. Düşük derişimlerde olsa bile ağır metaller yüksek tehlike taşımaktadırlar. Bu nedenle, çevredeki eser halde bulunan metallerin sürekli kontrolüne olan ihtiyaç artmaktadır (Salam, 2003).

Çevresel kontrol, elektroanalitik kimyanın başlıca uygulamalarından biridir ve kirleticilerin tayininde önemi gün geçtikçe artmaktadır. Elektrokimyasal ölçüm cihazları, örneğin laboratuvara getirilmesinden çok aletin örneğe götürülmesini sağladığı için, kirleticilerin buldukları yerde kontrolünde büyük öneme sahiptirler. Küçültme (minyatürleştirme) teknolojisindeki ilerleme, yerinde ve anında ölçüm için hassas ve duyarlı elektrokimyasal cihazların geliştirilmesine olanak sağlamıştır (Thongngamdee, 2006). Elektrokimyasal sensör ve dedektörler, birincil kirleticilerin yerinde kontrolü için oldukça uygundur. Bu cihazlar yerinde yapılan çevresel analizlerin gerekliliklerinin çoğunu karşılamaktadır.

Bir elektrokimyasal sensörün amacı, çevreyi kuşatan kimyasal bileşikler hakkında, zamanında güvenilir bilgi sağlamaktır. İdeal bir sensör sürekli ve tersinir cevap verebilmeli ve örneği bozmamalıdır. Bu cihazlar biyolojik ya da kimyasal tanıma tabakası ile kaplı olan bir dönüştürücü eleman içerirler. Elektrokimyasal sensörler, elektrik ile madde arasındaki karşılıklı etkileşime dayanırlar ve akım, potansiyel veya yük gibi elektriksel nicelikleri ve bunların kimyasal parametrelerle olan ilişkisini ölçerler. Analitik bilgi, hedef analit ile tanıma tabakası arasındaki

etkileşim ile sonuçlanan elektriksel sinyalden sağlanır. Analitin ve örnek matrisin yapısına, duyarlık, seçicilik gereksinimlerine göre farklı elektrokimyasal cihazlar kullanılabilir. Çevresel kontrol için kullanılan elektrokimyasal sensörlerin seçiminde öngörülen ve diğer analiz yöntemleri için de geçerli olan bazı kriterler şunlardır (Thongngamdee, 2006):

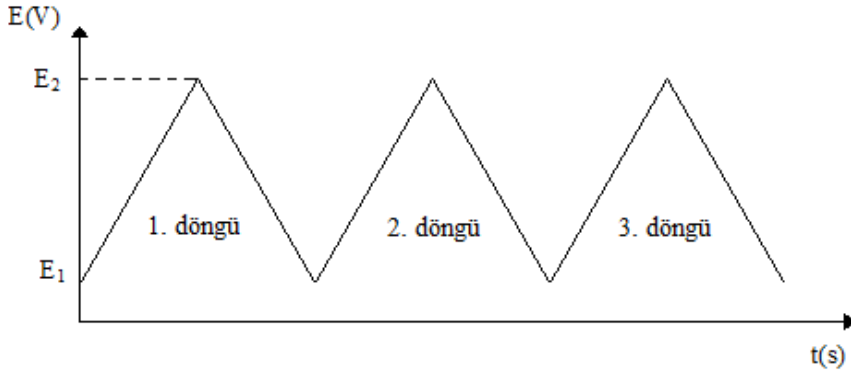
- Seçicilik ve spesifiklik ilişkileri
- Derişim aralığı, kalibrasyon doğruluğu ve tekrarlanabilirlik
- Atılabilir, tekrar kullanılabilir ve yenilenebilir olması
- Yanıt süresi, ölçüm sıklığı
- Analit numunesinin miktarı, sensörün büyüklüğü

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

2.5. Voltametrik Yöntemler

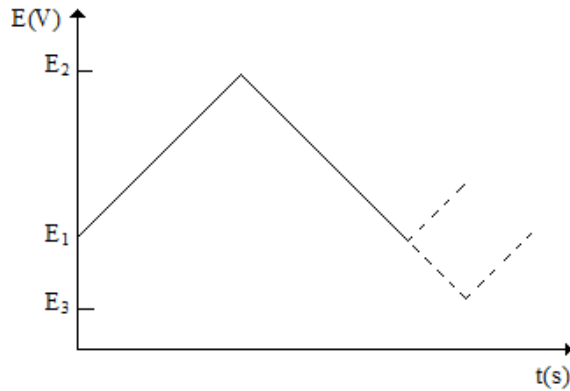
2.5.1. Çevrimli Voltametri (CV) (Nişli vd., 2012)

Çevrimli voltametri tekniğinde, potansiyel tarama işlemi döngüseldir. Potansiyel E_1 değerinden E_2 değerine belli bir hızla tarandıktan sonra, taramanın yönü çevrilerek çoğunlukla aynı hızla E_1 değerine ulaşılır (Şekil 2.5). Böylece elektrokimyasal tepkimeyle oluşan ürünün, ters döngüyle elektrokimyasal davranışını inceleme olanağı ortaya çıkar. Tarama tek bir döngüyle sonlanabileceği gibi, ardışık döngülerle defalarca yapılabilir.



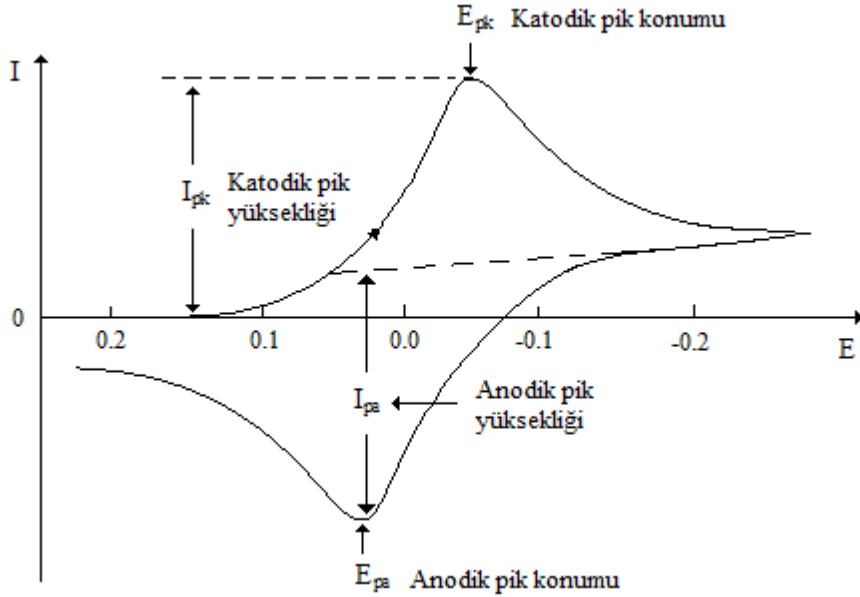
Şekil 2.5. Çevrimli voltametri potansiyelin zamana bağlı ardışık tarama döngüsü

Bu teknikte, başlangıç potansiyeli E_1 elektrot tepkimesinin daha başlamadığı bir potansiyel olabileceği gibi, herhangi bir potansiyelde olabilir. Benzer şekilde bitirme potansiyeli de E_1 değerinden farklı bir E_3 potansiyeli olabilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Çevrimli voltametri potansiyelin zamana bağlı tarama döngüsü

Kimi zaman ters yöndeki döngünün hızı da farklıdır. Bir döngü, genelde saniyenin herhangi bir kesrinde olabildiği gibi, birkaç saniye içinde de gerçekleştirilebilir. Tersinir bir elektrot olayı için elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrileri

Çevrimli voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükselttiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

2.5.2. Puls Voltametrisi (Nişli vd., 2012)

1960’larda normal polarografi, birçok laboratuvarında analitik bir araç olarak önemini kaybetti. Bunun en önemli sebebi, spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasıyla bu yöntemin yavaş, kullanımı zor ve tayin sınırının oldukça düşük kalmasıydı. Normal polarografi ile yapılan analizlerde tayin sınırının düşük olmasının nedeni; düşük konsantrasyonlarda elektrottaki elektriksel çift tabakanın yüklenmesinden oluşan kapasitif akımın, faradayik akıma göre oldukça büyük olmasıdır. Eğer kapasitif akımın ölçülen toplam akım içindeki katkısı azaltılırsa,

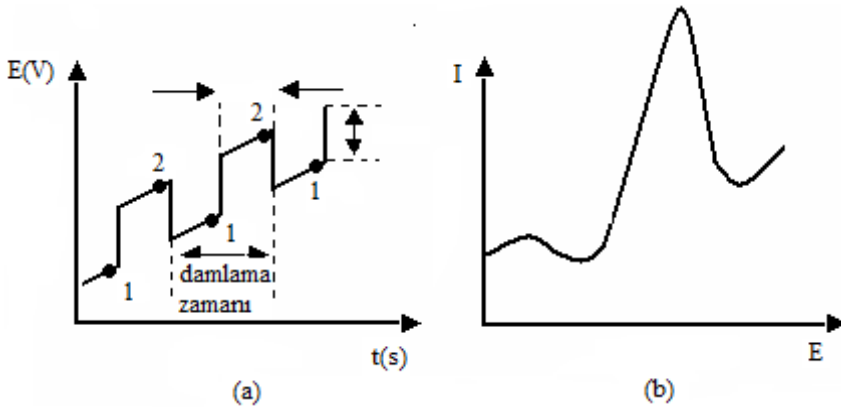
daha küçük değerdeki faradayik akımlar ölçülebilir hale gelebilir ve böylece yöntemin duyarlığı artar. Bu yüzden normal puls ve diferansiyel puls teknikleri geliştirilmiştir.

2.5.2.1. Diferansiyel Puls Voltametrisi (DPV)

Normal puls voltametrisinde pulsun sonunda saptanan akım az da olsa kapasitif bileşen içerir. Bu bileşenin ölçülen akımdaki payını daha da azaltmak ve böylece seçiciliği arttırmak için pulsun başında ve sonundaki akımları ölçüp, farklarını alma yoluna gidilmiştir. Bu teknikle çalışan yöntem diferansiyel puls voltametrisi denir. Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması ve diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 2.8’de verilmiştir.

Elektrota potansiyel pulsu ilk uygulandığında, damla üzerindeki yük arttığı için faradayik olmayan akımda da bir dalgalanma olur. Bu akım zamanla üstel olarak azalır ve yüzey alanının çok az değiştigi damla ömrünün sonuna doğru sifıra yaklaşır. Dolayısıyla akımı bu anda ölçmek sureti ile faradayik olmayan artık akım büyük oranda azaltılır ve sinyal/gürültü oranı artar. Bunun sonucunda duyarlık da artar.

Bu teknik kullanılarak, tersinir elektrot reaksiyonlarında 1×10^{-8} M, tersinmez elektrot reaksiyonlarında ise 5×10^{-8} M madde tayini yapılabilmektedir.



Şekil 2.8. (a) Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması. Akım 1 ve 2 noktalarında ölçülmektedir. (b) Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen I-E eğrisi

Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda bu yöntem en yaygın kullanılan analitik yöntem haline gelmiştir ve ağır metal iyonlarının eser derişimlerinin tayini için özellikle kullanılmaktadır.

2.5.3. Sıyırma Voltametrisi (Henze, 2003)

Sıyırma voltametrisi yöntemleri, eser element analizleri ve tür analizleri için en etkili elektrokimyasal tekniklerdir. Duyarlılığın ve seçiciliğın yüksek olmasının temelinde yatan neden ise analitin, tayin edilmeden önce biriktirilmesi ve hem biriktirmenin hem de tayinin kontrol edilebilir elektrokimyasal süreçler olmasıdır.

Alışılmış polarografik çalışmanın aksine, sıyırma voltametrisi ile elde edilen tayinler, genel olarak 10^3 ile 10^5 faktör arasında daha duyarlıdır ve bu nedenle de tayin sınırları, 10^{-9} ile 10^{-11} mol/L seviyesindedir ve kimi durumlarda 10^{-12} mol/L seviyesine ulaşır. Buna göre sıyırma yöntemleri, en hassas aletli analiz yöntemlerinden biridir; aynı zamanda elde edilen ölçüm değerlerinin doğruluğı açısından da diğer eser element analiz tekniklerinden üstün özelliklere sahiptir. Kabın değıştirilmesine gerek kalmadan hem biriktirmenin hem de tayinin aynı elektrotta gerçekleşmesi nedeniyle kontaminasyon veya buharlaşma sebebiyle oluşacak sistematik hataların görülme olasılığı oldukça düşük bir seviyede tutulabilir.

Sıyırma ifadesi, tayin esnasında biriken ürünün çalışın elektrottan ayrılmasını ifade eder. Bu süreç, voltametrik olarak ya da kronopotansiyometrik olarak yapılabilecek olup sıyırma voltametrisi ve sıyırma kronopotansiyometrisi olarak ifade edilir.

Birikme her zaman sabit potansiyelde (E_{acc} , biriktirme potansiyeli), durağan cıva damlası, cıva film, grafit veya metal elektrotunda ve kontrollü bir süre içerisinde (t_{acc} , biriktirme süresi) gerçekleşir. Analit; metal olarak, eser miktarda çözünebilir cıva bileşimi olarak ya da kompleks bileşimi olarak elektrolitik olarak tortulaşır. Biriken analit türlerinin, çalışın elektrottan ayrılması, diğer bir değışle asıl tayin adımı, yükseltgenme ve indirgenme sürecine dayalıdır. Analitin, amalgam olarak cıva damlası ya da cıva film elektrotunda biriktiğı alışılmış durumlarda, tayin birikme sürecinin tersidir, bu nedenle de süreç invers voltametri olarak ifade edilir.

2.5.3.1. Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (AdSV)

Biriktirme ve voltametrik tayinin birleşimi, adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV) olarak bilinmektedir; analit, elektrot yüzeyinde adsorpsiyon yoluyla uygun bir formda birikirse yükseltgenme veya indirgenme yoluyla voltametrik olarak tayin edilebilir.

Adsorptif birikme, elektrolize değerli bir katkıdır; çünkü tersinmez elektrot reaksiyonları nedeniyle ya da cıva elektrotlarındaki amalgam oluşumu azlığı nedeniyle birikmeyen ya da tayin edilmeyen elementler için bile sıyırma voltametrisini ilginç hale getirir. Başka metallerin yanı sıra alüminyum, demir, kobalt, nikel, titanyum, krom, molibden, tungsten, antimon, vanadyum, uranyum ve platin metalleri örnek olarak sayılabilir. Ayrıca AdSV, sayısız organik bileşimin eser element analizi için de uygundur.

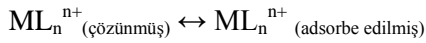
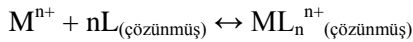
Yüzey aktif özelliği olan organik maddeler, elektrot yüzeyinde doğrudan adsorbe edilirken eser elementlerin ilk olarak az çözünen ve adsorbe edilebilen kompleksler haline dönüştürülmeleri gerekir. Sonrasında ortaya çıkan tayin süreci ya merkez atomun indirgenmesine, katalitik hidrojen oluşumuna ya da kompleksteki ligandın indirgenmesine dayanır.

Prensipte adsorptif sıyırma voltametrisi, anodik sıyırma voltametrisinden çok daha etkili bir yöntemdir; tayin sınırları, üst ile orta ng/L aralığındadır. Yöntemin yüksek hassasiyeti, adsorbe edilen bileşimin elektrot yüzeyinde kalmasıdır, oysa ASV'de tortu metal, cıva film ya da cıva damlaya dağılır. Sonuç olarak adsorptif birikmeden sonra sınırlı birikme faktörü, diğer bir değişle sıyırma süreci için elektrot yüzeyinde bulunan analit derişimi, elektroliz ve amalgam oluşumundan sonra elde edilenlerden daha büyüktür.

Detaylara bakıldığında adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemleri, kompleks oluşum sürecinde ve birikme mekanizmasında farklılık gösterir.

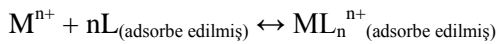
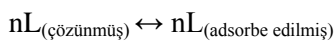
1. En basit durumda, analit M^{n+} , ligand L ile çözeltide adsorbe edilebilir bir kompleks oluşturur ve daha sonra bu, çalışan elektrotun yüzeyinde adsorbe edilir.

Çözeltide kompleks oluşumu



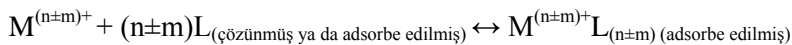
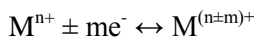
2. Diğer durumlarda, kompleks ajanı elektrotta adsorbe edilir ve böylece de kompleks oluşumu, elektrot yüzeyinde gerçekleşir.

Kompleks ajanın adsorpsiyonundan sonra kompleks oluşumu



3. M^{n+} 'nin kompleks ajanıyla yüzey aktif bir bileşim oluşturmaması halinde analit, elektrokimyasal olarak azaltılacak veya oksitlenecek olup daha sonra kompleks oluşumu için uygun bir oksidasyon durumuna getirilecektir. Süreç ya çözeltide ya da elektrot yüzeyinde gerçekleşir.

Analitin elektrokimyasal dönüşümünden sonra kompleks oluşumu



Denklem 1'e göre, birikme süresi t_{acc} 'den sonra elektrot yüzeyi A 'yı kaplayan adsorbe edilmiş bileşiğin Γ miktarı, ölçüm sinyalinin büyüklüğünü belirler.

$$i_p = k \cdot A \cdot \Gamma = k \cdot A \cdot c_a \left[\frac{D}{r} \cdot t_{acc} + 2 \sqrt{\frac{D}{\pi} \cdot t_{acc}} \right] \quad 1$$

i_p Pik akımı

k Sabit $k = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot \nu}{4 \cdot R \cdot T}$

A Elektrot yüzey alanı

Γ Adsorbe edilen bileşiğin miktarı

c_a	Analit derişimi
D	Analitin difüzyon katsayısı
r	Cıva damlasının yarıçapı
t_{acc}	Biriktirme süresi
n	Elektron değişimi
F	Faraday sabiti
v	Tarama hızı
R	Gaz sabiti
T	Salt sıcaklık

Elektrot yüzeyi doyana kadar ($t_{acc(max)}^{1/2}$ den sonra Γ_{max}), pik akımı lineer olarak t_{acc} ile yükselir ve maksimuma ulaşır. Bu durumda pik maksimumu Denklem 2 ile verilir.

$$i_{p(max)} = k \cdot A \cdot \Gamma_{(max)}$$

2

Ancak, elektrot yüzeyi doymadan önce analit derişiminin düşük – orta $\mu\text{g/L}$ düzeylerinde olması ve biriktirme süresinin $t_{acc(max)}^{1/2}$ 'dan küçük olması halinde biriktirme süresi ve pik yüksekliği arasındaki doğrusal ilişki Denklem 3 ile verilir.

$$i_p \approx c_a \cdot t_{acc}^{1/2}$$

3

Pratikte, yüksek analit derişimlerinden veya uzun birikme sürelerinden kaynaklanan doğrusallıktan sapma deney şartlarıyla düzenlenir. Birikme süresi kısaltılır ya da genel olarak biriktirme esnasında uygulanan karıştırma işlemi uygulanmaz; son bir önlem olarak da örnek çözeltisi seyreltilebilir.

Adsorptif sıyırma voltametrisinin önemli uygulama alanlarından biri de sulu ortam örneklerinde eser elementlerin tayinidir. Her durumda, tayin sınırları orta ile alt ng/L aralığındadır. Buna göre, kütle spektrometrisi ve nötron aktivasyon analizi gibi (aletlerin çok daha pahalı olduğu) çok daha karmaşık tekniklerle birlikte

adsorptif sıyırma voltametrisi, aletli analizlerde kullanılabilcek en hassas yöntemlerden biridir.

Adsorptif olarak biriktirilerek yükseltgenme veya indirgenme ile elektrot yüzeyinden sıyırılarak tayin edilebilen bileşiklere örnek olarak boyalar, benzodiazepinler, tetrasiklinler, indoller ve çeşitli bitki koruyucu ajanlar sayılabilir.

Diferansiyel puls taraması hem anodik sıyırma hem de adsorptif sıyırma tayinlerinde en yaygın kullanılan tarama tekniğidir. Ancak ASV'de potansiyel tarama hızı, difüzyon hızıyla sınırlı olup bu hız, biriken metalin, cıva damlasının içinden yüzeyine difüzyon hızıdır. Aksine, adsorptif birikmeden sonra analit zaten elektrot yüzeyinde bulunduğu için sinyal akımı, difüzyon süreçlerine bağımlı olmaz ve sadece tarama hızıyla tespit edilir.

2.5.3.1.1. AdSV'de Kullanılan Elektrotlar

Çoğu adsorptif sıyırma işlemlerinde indirgenebilen türlerin ölçümü için asılı cıva damla elektrotu kullanılırken, yükseltgenebilen türlerin ölçümü için karbon pasta, vaks emdirilmiş grafit ve platin elektrotlar kullanılır. Özellikle durgun cıva damlası şeklinde dizayn edilmiş olan asılı cıva elektrotu tekrarlanabilir yüzey alanı, yenilenebilir yüzeyi ve otomatik kontrol edilebilir özellikleri nedeniyle avantajlıdır. Katı elektrotlarda voltametik tarama sırasında analit ya da kompleksleştirici ligandın desorpsiyonunun olmadığı durumlarda bir temizleme adımı gereklidir. Karbon pasta elektrotu kullanıldığında değişik bileşiklerin adsorptif birikimi elektrotun içine ekstraksiyon ile olur. Düşük zemin akımı nedeniyle cıva elektrotların tayin alt sınırı (1×10^{-10} M- 1×10^{-11} M), katı elektrotlarla karşılaştırıldığında (1×10^{-8} M- 1×10^{-9} M) daha iyidir. Tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapması cıva elektrotlar için % 2-6 iken katı elektrotlarda % 5-12 arasındadır.

2.5.3.1.2. AdSV'de Girişimler

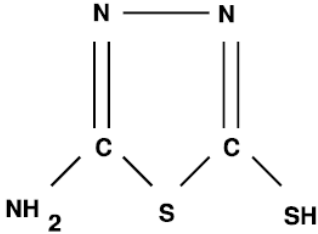
AdSV'de en önemli girişim örnekteki diğer yüzey aktif maddelerdir. Bu türler elektrot yüzeyinde yarışmalı birikme nedeniyle istenilen maddenin birikmesini etkileyebilir. Bunun sonucunda ilgilenilen sıyırma piki küçülür, hatta kaybolabilir. Örneğin 1 mg/L jelatin, bilirubinın sıyırma pikinde % 25, riboflavinde ise % 45 azalmaya neden olur. Bu değişimlerin artması veya azalması analit ve girişimcinin

elektrot yüzeyine olan bağıl ilgilerine ve bunların derişim oranlarına bağılıdır. Benzer etki yüzey aktif maddenin elektrot yüzeyini bloke etmesi ve metalin birikmesine engel olması nedeniyle klasik sıyırma yönteminde de gözlenebilmektedir. Spesifik adsorbsiyon yapabilen halojenürlerin varlığında da benzer etkiler olabilir. Bu değişimler özellikle biyolojik örneklerle çalışırken ciddi problemler yaratabilir. Bu değişimlerin farkında olunması bu etkileri minimuma indirebilir. Yüzey aktif maddelerin varlığı doğrusal çalışma aralığını değiştirir. Yüzey aktif maddenin girişimi daha kısa biriktirme süresi ve/veya uygun biriktirme potansiyeli seçilmesiyle azaltılabilir. Bu yaklaşımlar sonucunda % 10-50 pik azalmaları makul görülebilir. Daha ciddi pik azalmaları gözleniyorsa, örneğin bir ön işlemden geçirilmesi gerekir. Bu amaçla girişim yapan yüzey aktif maddenin moleküler boyut eleme kromatografisi (exclusion kromatografi) veya Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ile ayrılması önerilen ön işlemler arasındadır. Ayrıca, değişik durumlarda kimyasal bozundurma da yararlı olabilmektedir. Metal iyonlarının tayininde, bunların adsorplanabilen komplekslerinin kullanılması durumunda yüzey aktif madde girişimlerinin giderilmesi için kompleksleştirici ligand eklenmeden önce örneğin UV ile bozundurulması oldukça etkili bir yöntemdir. Örnekteki metallerin kullanılan kuartz kabın çeperlerine adsorpsiyonunu önlemek için bozundurma öncesi asitlendirilmelidir.

Yüzey aktif maddeler yüzeyde yarışmalı toplanabilmesinin yanında bir sıyırma piki verebilirler. Bu nedenle pik potansiyeline ve bağıl derişimlerine bağılı olarak iki adsorbe olabilen tür aynı anda ölçülebilir. Eğer karışımın bileşenleri aynı özelliklere sahip ise, toplam derişim ile doğru orantılı tek bir pik gözlenir. Çözelti fazındaki elektroaktif türler, pik potansiyellerine ve derişimlerine bağılı olarak girişim yapabilirler. Bazı girişimler, ortam değiştirilerek elimine edilebilirler. Organik maddelerin analizinde bu girişimciler, indirgenebilen metal iyonları olduğunda Etilendiamin tetraasetik asit (EDTA) ilavesi ile maskeleyebilir. Kompleks oluşumu ve adsorpsiyona dayalı metal iyonlarının analizinde, kompleks yapıcı iyon ile kompleks yapabilen diğer maddelerin varlığı analizi etkileyebilir. Çoğu durumlarda uygun ligand veya çözelti koşullarının seçimi bu tür girişimleri aza indirebilir. Klasik sıyırma ve diğer eser analiz yöntemlerinde olduğu gibi adsorptif sıyırma verilerinin güvenilirliği ve geçerliliği kirlenmenin ve girişimin minimum olmasına şiddetle bağılıdır. Bu nedenle kirlenme riskinin azaltılması için yeterince dikkat edilmelidir.

2.6. Kaynak Özetleri

2.6.1. 5-amino 1,3,4-tiyadiazol 2-tiyol (AMT) Yapısı ve İz Metal Analizlerinde Kullanımı



Şekil 2.9. 5-amino 1,3,4-tiyadiazol 2-tiyol

Heterosiklik yapıdaki $-N=C-S$ grubundan dolayı bakteri öldürücü özelliği bulunmaktadır. 2,5-disübsitiye 1,3,4-tiyadiazol grubunun herbisit, radyoprotektif, diüretik ve bakteriyostatik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. (2-benzoilaminometil)-1,3,4-tiyadiazolün asetamid türevlerinin de antiritmik, antimetastatik, psikonöroz, fungusit, herbisit ve pestisit aktiviteleri mevcuttur.

AMT'nin analitik amaçlar için kullanılmasına ilişkin örneklerin literatürdeki sayısı çok fazla değildir. Bu az sayıdaki çalışmalardan üç tanesi AMT'nin silika jel üzerine immobilize edilmesi ve bu şekilde immobilize edilmiş taneciklerle ağır metallerin sudan uzaklaştırılmasına dairdir.

Tzvetkova vd. (2010), ağır metalleri ayırmak için 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol ile modifiye edilmiş silika jel kullanmışlardır. Silika jelin modifikasyonu, başlangıçta oda sıcaklığında hidrolize edilen, tetraetil ortosilikat (TEOS) üzerine 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol'ün bir manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırılarak, hidrolize TEOS'a eklenmesiyle sağlanmıştır. Modifiye silika jel, yüzey alanları, gözenek hacimleri, işlevsel grupların içeriği, IR spektrumları, kükürt ve azot içeriği ile karakterize edilmiştir. Ağır metallerden (Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) ve Hg(II)) metalleri için adsorpsiyon özellikleri incelenmiş ve modifiye silika jelin modifiye olmamış olana göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gösterilmiştir.

Doğan ve Akcin (2008), immobilize silika jel sorbenti (ATT-immobilize silika jel) elde etmek için silika jeli 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol ile işleme tabi tutmuşlardır. Bu sorbent yüksek çözünürlükte katı hal ^{13}C CP/MAS NMR, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), termal analiz (TGA ve DTA), element analizi, ve BET yüzey analizinin yanı sıra, infrared spektroskopisi (FTIR) dahil, çok çeşitli fiziksel ve kimyasal teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol ile modifiye edilmiş silika jel üzerinde sulu numunelerdeki kurşun iyonlarının adsorpsiyonu gerçekleştirilmiş, adsorbe olan kurşunun EDTA ile geri alınmasından sonra kurşun derişimi alevli AAS ile tayin edilmiştir.

Padilha vd. (1999), Silika jel üzerine bağlanan 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol gruplarını, sulu çözeltilerden Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Her metal iyonunun adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiştir. Modifiye silika jel, su numunelerindeki (nehir ve bataklık suyu) eser düzeyde metal iyonlarının ön deriştirilmesi ve nicelleştirilmesinde kullanılmıştır.

AMT'nin analitik amaçlar ile kullanımına ilişkin diğer çalışmaların hemen hemen tümü Kalimuthu ve John tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalar genellikle karbon elektrotlar üzerine elektropolimerizasyon ile oluşturulan 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol ince film elektrotların elektrokataliz etkisi ile seçicilik ve sinyal artırıcı etkilerinin sergilendiği çalışmalardır. Bu çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol'ün camımsı karbon elektrotlar üzerine elektropolimerizasyonu ile elde edilen modifiye elektrot üzerinde, askorbik asit varlığında epinefrin, ürik asit ve ksantin'in voltametrik sinyallerinin birbirinden ayrılabilindiği ve yanıtların, çıplak camımsı karbon elektrota kıyasla daha yüksek olduğu gösterilmiştir (Kalimuthu ve John, 2009a).

5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol'ün camımsı karbon elektrotlar üzerine elektropolimerizasyonu ile elde edilen modifiye elektrot, elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiş ve interferant askorbik asit varlığında L-sisteinin voltametrik olarak tayinin mümkün olduğu gösterilmiştir (Kalimuthu ve John, 2009b).

Voltametik camısı karbon elektrotu, 5-amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol'ü elektropolimerize ederek ince bir film ile kaplamışlar ve bu elektrotu ciddi bir interferant olan askorbik asit (AA) mevcudiyetinde, parasetamolün (PA) seçimli elektrokimyasal tayini için kullanmışlardır. Çıplak camısı karbon elektrotta karışımdaki AA ve PA'nın voltametik sinyallerini çözümlmek mümkün değilken p-ATT, modifiye elektrot ile AA ve PA'nın voltametik sinyalleri ayrılmış ve aynı zamanda tepe akımlarını arttırmıştır (Kalimuthu ve John, 2010).

5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol'ün camımsı karbon elektrotlar üzerine elektropolimerizasyonu ile elde edilen modifiye elektrotun, interferantlar olan askorbik ve ürik asitler varlığında 3,4-dihidroksifenilasetik asidin (DOPAC) voltametik tayini için kullanılabilceği gösterilmiştir (Kalimuthu ve John, 2011).

Çevrimli voltametri ile ince bir film halinde camımsı karbon elektrot üzerine 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazolün elektropolimerize edilmesiyle hazırlanan modifiye elektrot elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiş ve ürik asidin sinyalini artırdığı ve yükseltgenme potansiyelini daha negatif potansiyellere kaydırıldığı gösterilmiştir (Revin ve John, 2011).

5-amino-2-mercapto-1,3,4-thiadiazol ile stabilize edilen altın mano tanecikler ile modifiye edilen camımsı karbon elektrotun, askorbik asit varlığında L-sistein'in voltametik tayini için kullanılabilceği gösterilmiştir (Kannan ve John, 2011).

Ayrıca, He vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol'ün karbon pasta karbon elektrotlar üzerine elektropolimerizasyonu ile elde edilen modifiye elektrot ile aynı elektroaktif gruba sahip biyoflavonoid izomerleri olan luteolin ve fisetin'in voltametik piklerinin birbirinden ayrılabilceği gösterilmiş, ayrıca. Tayinin doğrusal çalışma aralıkları ve sınırları hesaplanmıştır.

Çok önceki yıllarda Cu-AMT kompleksinin aydınlatılmasına ilişkin olarak yapılan bir çalışmada (Chufan vd., 1997) $CuCl_2$ ve AMT'nin alkollü ortamda karıştırılması ve sonra amonyak eklenmesiyle oluşan koyu yeşil kristal katının Raman spektroskopik analizi yapılmış ve kompleksteki AMT'nin iki dişli bir ligant olarak amin azotu ile halka azotu üzerinden Cu(II) ile kompleks oluşturduğu, ancak, bu bağlanmanın halka azotu ile tiyokarbonilik kükürt üzerinden de olabileceği tahminleri yapılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasallar

	Marka
5-amino 1,3,4-tiyadiazol 2-tiyol (AMT)	Sigma-Aldrich
Amonyum metavanadat (NH_4VO_3)	Sigma-Aldrich
Asetik asit (CH_3COOH)	Sigma-Aldrich
Bakır (II) klorür dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Merck
Borik asit (H_3BO_3)	Merck
Çinko (Zn) granül	Sigma-Aldrich
Dimetilformamid (DMF)	Sigma-Aldrich
Fosforik asit (H_3PO_4)	Sigma-Aldrich
Hidroklorik asit (HCl)	Sigma-Aldrich
Kadmiyum klorür hemi penta hidrat ($\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$)	Sigma
Metalik cıva (Hg)	
Nitrik asit (HNO_3)	Sigma-Aldrich
Potasyum klorür (KCl)	Sigma-Aldrich
Sodyum hidroksit (NaOH)	Sigma-Aldrich

3.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Kullanılan cihaz	Üretici Firma
Ivium Compact Stat (Elektrokimyasal analizör)	Ivium Technologies B.V.
Cıva damla elektrot	Bioanalytical Systems, Inc.
pH metre	Orion Star, Thermo Scientific
Terazi	XB Serisi, Precisa
Vorteks	Classic, Velp Scientifica
Manyetik karıştırıcı	MS 3000 serisi, Misung Scientific Co.
Sonikatör	Bandelin Sonorex

3.3. Deneylerde Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanması

3.3.1. Stok Çözeltilerin Hazırlanması

10⁻² M Cu²⁺ stok çözeltisi: 0.1705 g CuCl₂.2H₂O'nun 100 mL ultra saf suda çözülmesiyle hazırlandı.

10⁻² M Cd²⁺ stok çözeltisi: 0.2284 g CdCl₂.5/2H₂O'nun 100 mL ultra saf suda çözülmesiyle hazırlandı.

10⁻² M Zn²⁺ stok çözeltisi: 0.38 g Zn granülü üzerine, 0.805 mL derişik HNO₃ ve 1.610 mL ultra saf su eklenerek sıcakta, çeker ocakta çözüldü. Çözüldükten sonra istenilen stok derişim için üzerine 581.1 mL ultra saf su eklendi.

5-amino 1,3,4-tiyadiazol 2-tiyol (AMT): Günlük olarak 10⁻² M derişiminde hazırlandı. 0.0133 g AMT, 10 mL dimetilformamid (DMF)'te çözüldü.

3.3.2. Tampon Çözeltilerin Hazırlanması

0.1 M Britton-Robinson tampon çözeltisinin hazırlanması: 6.1830 g H_3BO_3 , 6.75 mL H_3PO_4 (%85, d=1.71 g/mL), 5.75 mL CH_3COOH (% 100, d= 1.05 g/mL) ve 7.45 g KCI karıştırılarak ultra saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan stok tampon çözeltiden alınan 250 mL'lik kısımlar üzerine 2 M NaOH çözeltisinden damla damla ilave edilerek pH'sı istenilen değere ayarlandı. pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 Britton-Robinson (BR) tampon çözeltileri elde edilerek bu pH'larda çalışmalar yapıldı.

3.4. Cıvanın Temizlenmesi

Kirli cıva yaklaşık 5'er mL olacak şekilde falcon tüplerine alındı. Üzerlerine 40 mL'ye kadar çeşme suyu ilave edildi ve vorteksledi. Bu işlem en az 5 kere tekrarlandı. Çeşme suyu geçirilen cıva kısımları tek bir tüpte toplandı ve tekrar vorteksledi (homojenliği sağlamak amacıyla). Aynı işlemler 2 M HNO_3 eklenerek tekrarlandı. HNO_3 ile vortekslenen cıva kısımları asitlikleri giderilinceye kadar saf su ile vorteksledi. Asitliği giderilen cıva temiz bir behere alındı ve süzgeç kağıdının üzerine alınarak etüvde 50 °C'de kurutuldu. Cıva haznesine alınan cıvanın safsızlık içerip içermediği voltametrik olarak kontrol edildi.

3.5. Analiz Çözeltilerindeki Çözünmüş O_2 'nin Uzaklaştırılması

2.3.4'te bahsedilen nedenlerden dolayı, analiz çözeltilerindeki çözünmüş O_2 'nin uzaklaştırılması gerekmektedir. Oksijenin uzaklaştırılmasında kullanılan en elverişli yöntem, önceden saflaştırılmış azot gazının analiz çözeltisinden kabarcıklar halinde geçirilmesiyle yapılmaktadır. Analit derişimi yüksek olan çözeltiler için, doğrudan tanktan alınan azot kullanılabilir. Ancak, analit derişimi düşük olan çözeltilerde, tank azotunun doğrudan kullanımı uygun değildir. Oksijen temizleme sistemiyle azot gazındaki oksijenin de önceden uzaklaştırılması gerekmektedir.

Bu son saflaştırma süreci için farklı kullanım kolaylığı seviyelerinde farklı yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden en yaygın olanı - ki bu tez kapsamındaki voltametrik çalışmalarda uygulanan yöntemdir - vanadyumlu klorür çözeltisinin kullanılmasıdır. Bu çözelti, iki gram amonyum metavanadatın 25 mL derişik hidroklorik asit ile kaynatıldıktan sonra su ile 250 mL'ye seyreltilmesini ve

birkaç gram çinko amalgamı eklenerek indirgenmesini içermektedir. Elde edilen mavi ya da yeşil vanadyum çözeltisinden iz düzeyde oksijen içeren azot gazı geçirilmeye başlandığında vanadyum (II) aşamasına indirgenir ve çözelti berrak mor renk alır. Tükendiğinde (mor rengin kaybolmasıyla anlaşılır) vanadyumlu klorür çözeltileri birkaç mL derişik hidroklorik asit veya daha fazla cıvayla karıştırmış çinko tozu eklenerek tekrar elde edilebilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Klasik olarak, iz metallerin voltametrik tayininde kullanılan en yaygın yöntem anodik sıyırma voltametrisidir. Bu yöntemde metaller cıva damlası üzerinde indirgenme potansiyellerinden daha negatif bir potansiyelde cıva ile amalgam oluşturmak üzere biriktirilir ve daha sonra anodik yöndeki bir tarama ile elektrottan yükseltgenerek sıyırılır. Tarama tekniği olarak genellikle diferansiyel puls tekniği kullanılır.

Metaller, katodik yöndeki bir tarama ile de tayin edilebilir. Bu yaklaşımda bir biriktirme basamağı söz konusu olamayacağından yöntemin tayin sınırı, ASV'ye göre daha yüksektir.

Adsorptif sıyırma voltametrisi, tayin sınırı yeterince düşük olmayan veya redoks potansiyeli tayinde kullanılan elektrotun potansiyel penceresi dışında veya anodik/katodik potansiyel sınırlarına yakın potansiyellerde olan iz metallerin tayininde kullanılan alternatif bir tayin yaklaşımıdır. Tayin edilecek metal ile kararlılığı yeteri kadar yüksek olan kompleksin çözeltide veya elektrot yüzeyinde oluşarak, elektrot yüzeyine adsorbe olan kompleksin anodik veya katodik yöndeki taramalar sonucunda gözlenen voltametrik pikleri vasıtasıyla, metalin derişimi tayin edilir.

Bu tezin kapsamında, adsorptif sıyırma ile tayin olasılığı araştırılan metaller Cu, Cd ve Zn'dur. Kompleksleştirici ajan olarak, 5-amino 1,3,4-tiyadiazol 2-tiyol (AMT) seçilmiştir. *Daha önce Bölüm 2.6'da gösterildiği gibi, AMT'nin adsorptif sıyırma için kullanımı ilk kez bu çalışma ile gösterilmiş olacaktır.*

Anılan metallerin AMT ile kompleksleştirilerek adsorptif sıyırma yöntemiyle tayin olanaklarını araştırmak üzere, aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

1. AMT'nin çevrimsel ve diferansiyel puls voltametrik davranışlarının incelenmesi.
2. Saf metallerin ve metal-AMT komplekslerinin diferansiyel puls yanıtlarının incelenmesi.
3. Kompleksin yapısını aydınlatmak amacıyla, katodik tarama piklerinin incelenmesi.

Elektrot olarak kullanılan asılı cıva damlası 3.2’de belirtilen cihazın “dispense=oluştur” ve “size=boyut” fonksiyonları kullanılarak elde edilmiştir. Size olarak “8” seçilmiş, dispense butonuna ard arda 5 kez basılarak damla oluşturulmuştur. Voltametrik taramalar yapılmadan önce çözeltiden en az 3 dakika boyunca saf azot gazı geçirilerek çözeltide çözülmüş olarak bulunması olası O₂ uzaklaştırılmıştır.

Yukarıda sıralanan incelemeler için yapılan anodik/katodik tarama ve sıyırma voltametri deneylerindeki koşullar, aksi belirtilmedikçe, daima aşağıdaki gibidir.

Katodik tarama koşulları:

E _{başlangıç}	: 0.0 V
E _{son}	: -1.1 V
Puls süresi	: 25 ms
Puls yüksekliği	: 50 mV
E _{adım}	: 2 mV
Tarama hızı	: 20 mV/s

Anodik tarama koşulları:

E _{başlangıç}	: -1.1 V
E _{son}	: 0.0 V
Puls süresi	: 25 ms
Puls yüksekliği	: 50 mV
E _{adım}	: 2 mV
Tarama hızı	: 20 mV/s

Anodik sıyırma koşulları:

E _{başlangıç}	: -1.1 V
E _{son}	: 0.0 V
Puls süresi	: 25 ms
Puls yüksekliği	: 50 mV
E _{adım}	: 2 mV

Tarama hızı : 20 mV/s

Biriktirme potansiyeli : -1.1 V

Biriktirme süresi : 60 s

4.1. AMT'nin ve Metal-AMT Komplekslerinin Çevrimli Voltametrik Davranışları

Dört farklı pH ortamında, 10^{-5} M AMT çözeltisinin asılı cıva damla elektrot üzerinde aşağıdaki çevrimli voltametrik koşullarda elde edilen voltamogramları Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Düşük pH'da anodik ve katodik piklere rastlanmazken, pH=7 ve 9'da özellikle katodik pikler ortaya çıkmakta, pH artışıyla (pH=9) katodik pik daha belirgin hale gelmekte ve daha pozitif potansiyellere kaymaktadır.

Çevrimli Voltametri (CV) Koşulları:

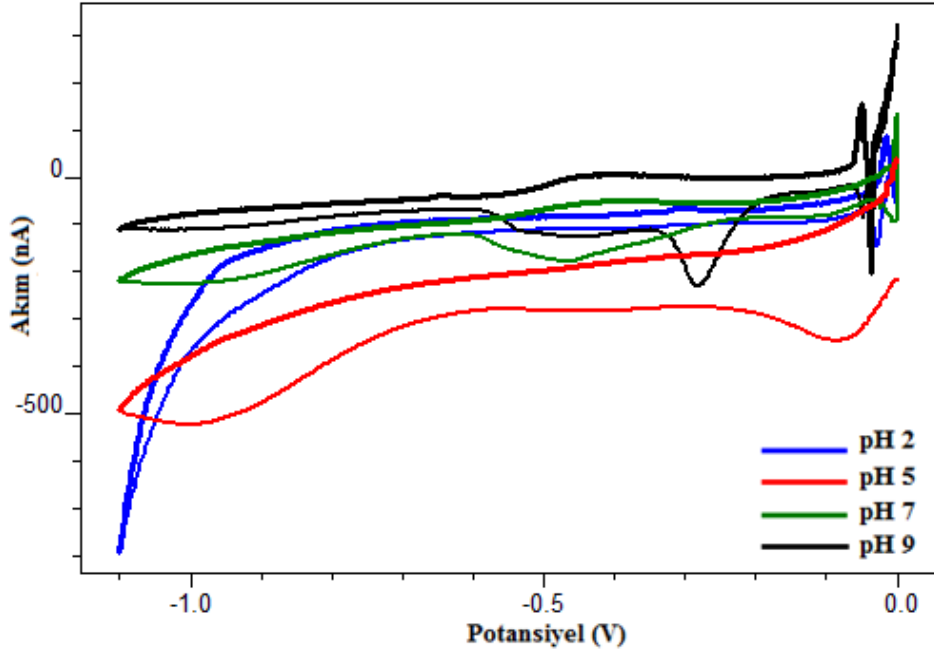
$E_{\text{başlangıç}}$: 0.000 V

$E_{\text{çevrim}}$: -1.100 V

E_{son} : 0.000 V

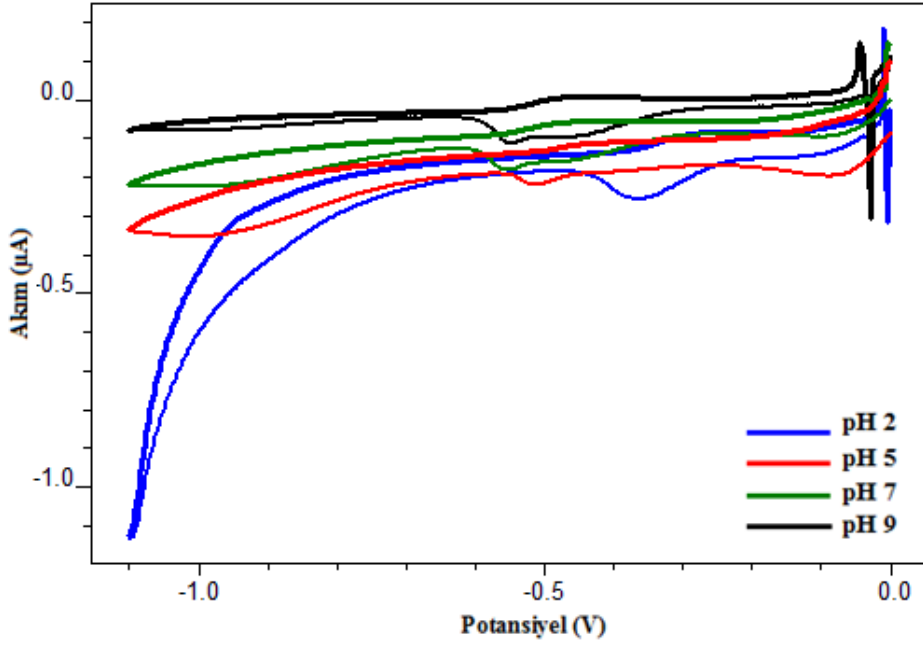
$E_{\text{adım}}$: 2 mV

Tarama hızı : 50 mV/s

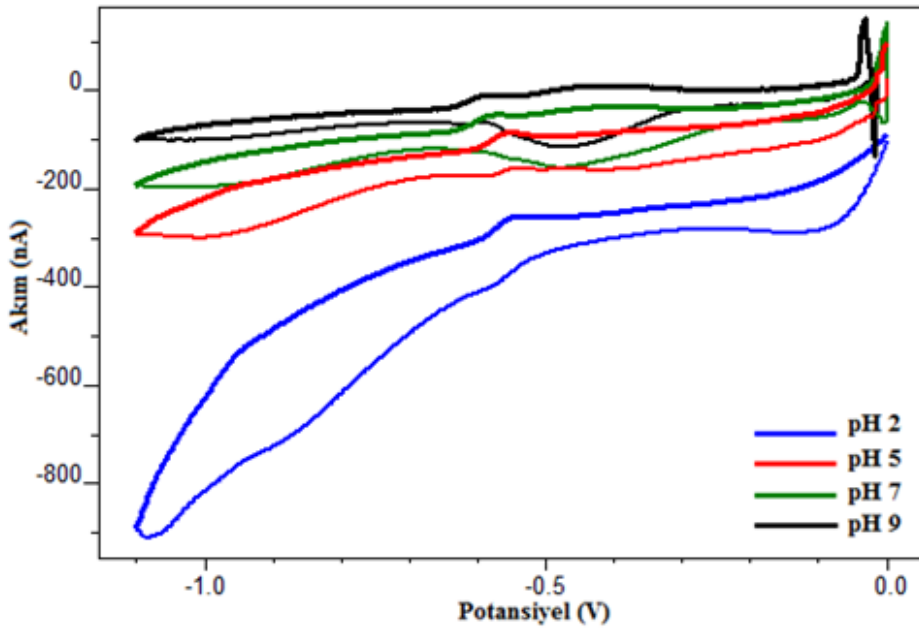


Şekil 4.1. 10^{-5} M AMT'nin pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda alınan çevrimli voltamogramlarının karşılaştırılması

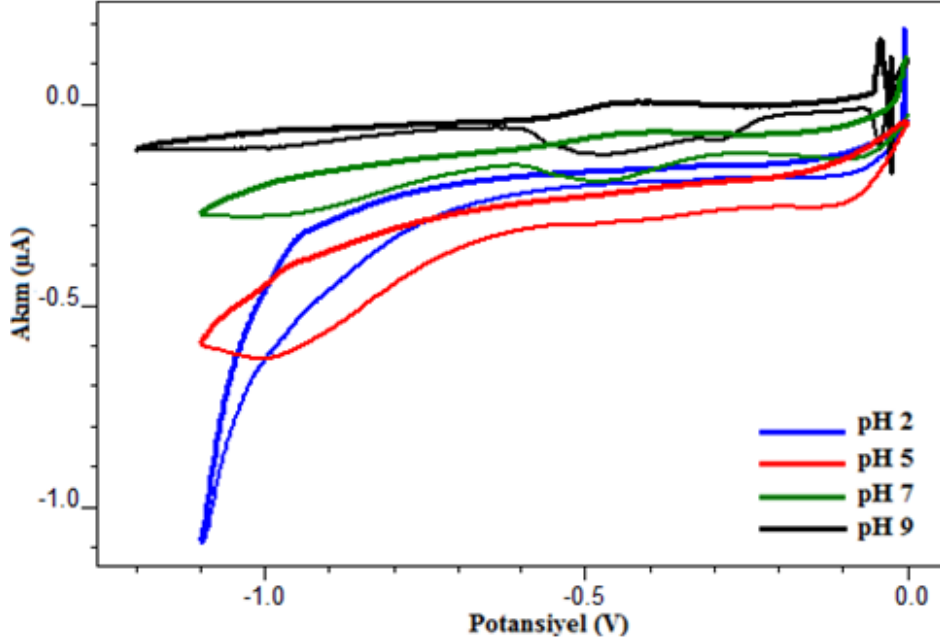
10^{-6} M metal ve 10^{-5} M AMT (1:10 metal:AMT mol oranı) içeren çözeltilerin asılı cıva damla elektrot üzerinde farklı pH'larda elde edilen çevrimli voltametik davranışları her bir metal için ayrı ayrı olmak üzere aşağıda Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'de gösterilmiştir. Dört farklı pH ortamında ortamın pH'sına ve metalin cinsine bağlı olarak özellikle katodik taramada ortaya çıkan küçük piklerin bizzat AMT'den veya muhtemel bir metal:AMT kompleksinden kaynaklanıp kaynaklanmadığını bu aşamada kesin olarak belirlemek mümkün olamamaktadır.



Şekil 4.2. Cu-AMT (1:10) kompleksinin pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda alınan çevrimli voltamogramlarının karşılaştırılması

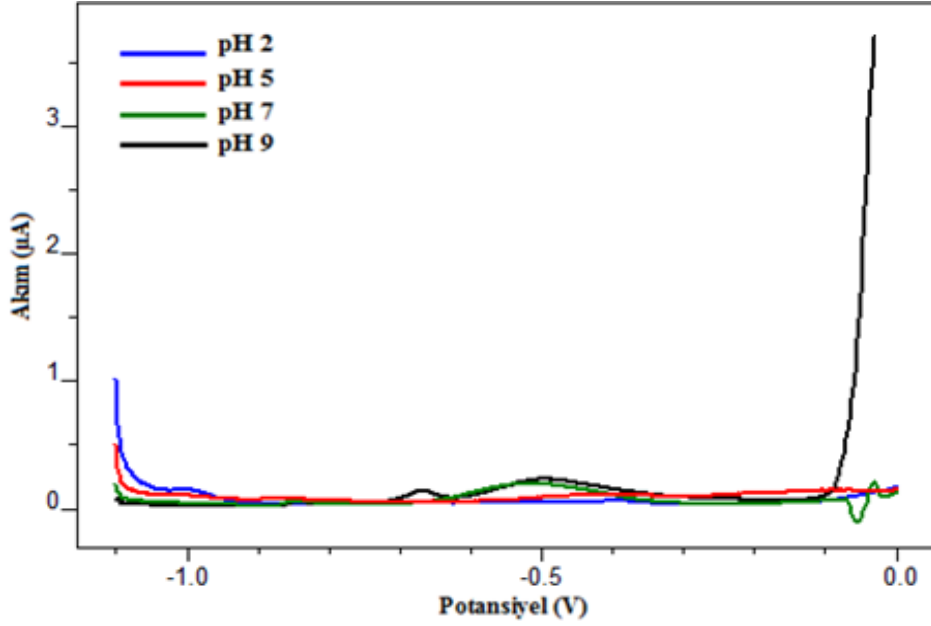


Şekil 4.3. Cd-AMT (1:10) kompleksinin pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda alınan çevrimli voltamogramlarının karşılaştırılması

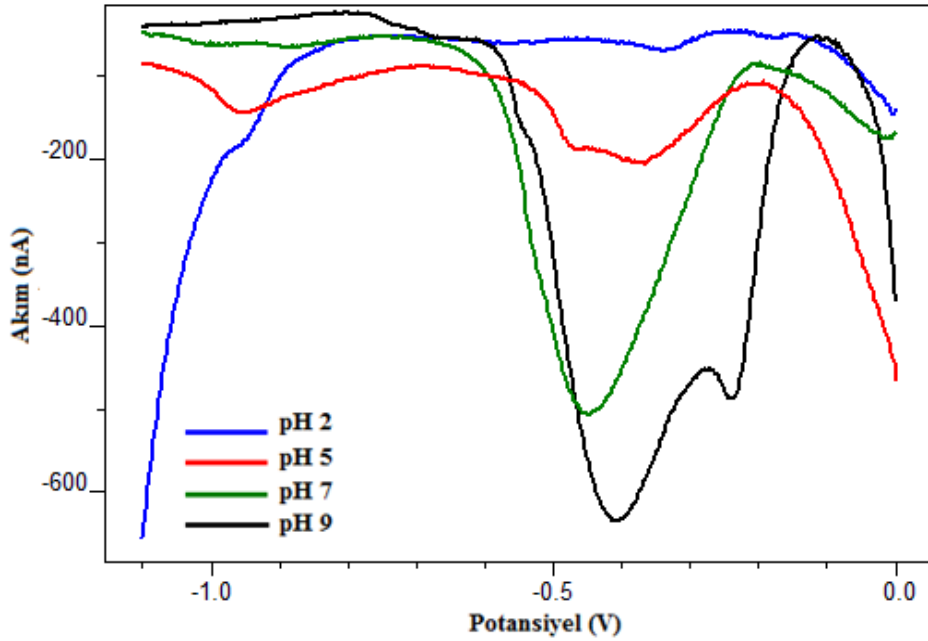


Şekil 4.4 Zn-AMT (1:10) kompleksinin pH 2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda alınan çevrimli voltamogramlarının karşılaştırılması

Ancak, salt AMT'nin katodik ve anodik yöndeki diferansiyel puls voltamogramları, metal-AMT çözeltileri için aynı deneysel koşullarda elde edilen voltamogramlarla karşılaştırıldığında piklerin hangi türden (metal veya metal-AMT kompleksi) kaynaklandığı söylenebilecektir. Bu karşılaştırma Bölüm 4.2'de yapılmıştır. Karşılaştırmada kullanılan 10^{-5} M AMT'nin 4 farklı pH ortamındaki anodik ve katodik diferansiyel puls voltamogramları aşağıda Şekil 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.5. 10^{-5} M AMT'nin pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda anodik tarama ile elde edilen diferansiyel puls voltamogramları



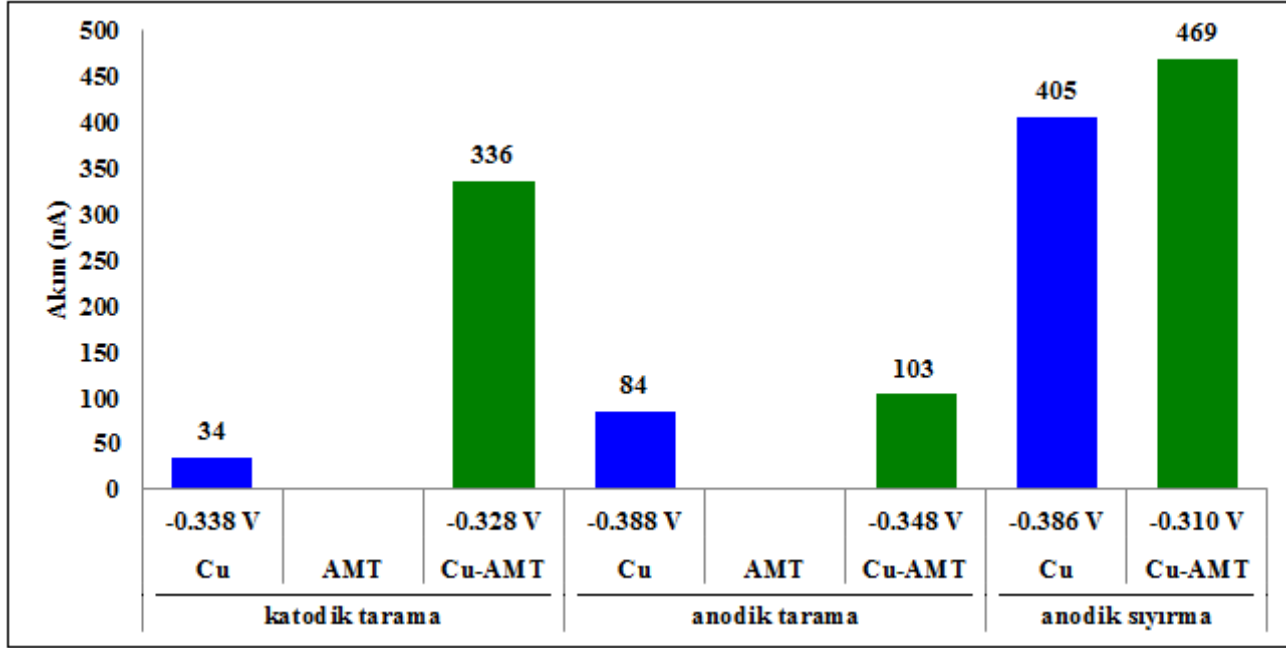
Şekil 4.6. 10^{-5} M AMT'nin pH 2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda katodik tarama ile elde edilen diferansiyel puls voltamogramları

4.2 Ortam pH'sının Metal ve Metal-AMT Komplekslerinin Katodik Tarama, Anodik Tarama ve Anodik Sıyırma Pikleri Üzerine Etkisi

Aşağıda, dört farklı pH'da salt AMT, metal ve metal:AMT (1:10) kompleks çözeltileri ile alınan voltamogramlardaki pik yükseklikleri ve konumları her bir metal için ayrı ayrı olmak üzere ve karşılaştırma amacıyla, aynı histogram üzerinde gösterilmiştir. Ancak, pH=2'de anodik ve katodik taramalarda salt AMT pikleri görülmediği için, salt AMT ile karşılaştırma diğer üç pH ortamı için yapılabilecektir. Histogramdaki verilerin çokluğu nedeniyle, karşılaştırmanın daha kolay takip edilebilmesi için, salt AMT (kırmızı), metal (mavi) ve metal:AMT (1:10) kompleksi (yeşil) farklı renklerde gösterilmiştir.

4.2.1. Bakır ile yapılan çalışmalar

Bakırın pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda elde edilen voltamogramlardan ölçülen pik yükseklikleri ve konumları aşağıdaki histogramlarda gösterilmiştir. pH=2 için elde edilen histogram Şekil 4.7'de verilmektedir.



Şekil 4.7. Cu^{2+} , salt AMT ve Cu-AMT'nin pH=2 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen

pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması. (salt AMT (**kırmızı**), salt metal (**mavi**) ve metal:AMT

(1:10) kompleksi (**yeşil**))

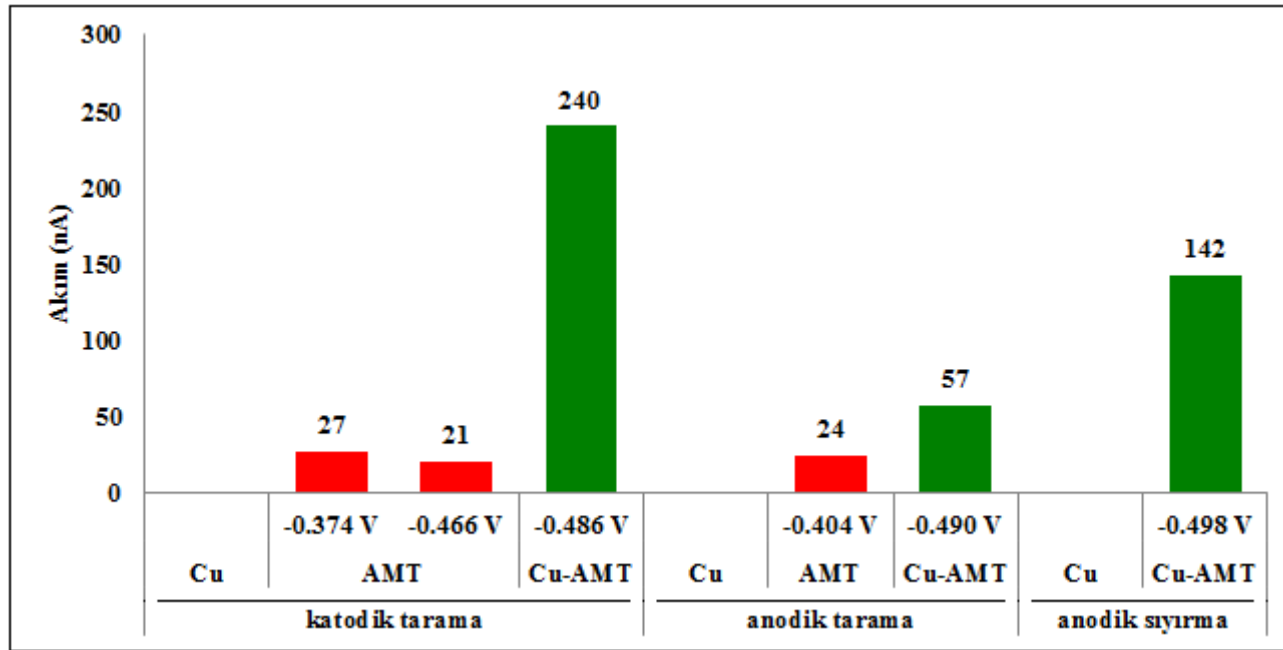
pH=2'de Cu^{2+} , katodik taramada küçük (34 nA) bir indirgenme piki vermektedir. Anodik yöndeki taramalarda bakıra ait pikler daha yüksektir (84 ve 405 nA). Sıyırma modunda Cu^{2+} , 60 s süre ile cıva damlası üzerinde amalgam oluşturarak deriştirildiği için anodik sıyırma pikinin (405 nA) bu kadar yüksek olması beklenen bir durumdur. Çökelme basamağı olmaksızın anodik yöndeki Cu^{2+} pikinin, katodik yöndeki pikten büyük olması (84 nA>34 nA), anodik taramanın başlangıcı olan -1.1 V'tan itibaren Cu^{2+} pikinin ortaya çıkmasına kadar (-0.388 V) geçen kısa sürede elektrotta uygulanan negatif potansiyel etkisiyle Cu^{2+} 'nın cıva elektrot yüzeyinde birikmesi ile açıklanabilir.

Bakır metali için çizilen histogram, açıkça göstermektedir ki, bu pH'da Cu-AMT kompleksi oluşmakta ve katodik taramada bu komplekse ait pik, salt bakır pikine kıyasla yaklaşık 10 kat (336/34~10 kat) büyüklükteki bir pike neden olmaktadır.

Öte yandan, AMT varlığında anodik sıyırma tekniğiyle elde edilen pik ortamda ligand yok iken elde edilen pikten daha yüksektir (469 nA>405 nA).

Bakır metaline ait pH=2 ortamındaki sonuçlar, açıkça göstermektedir ki AMT'nin varlığı gerek katodik tarama gerekse anodik sıyırma voltametriyle daha yüksek pik akımları elde etmeye imkan vermektedir.

pH=5 için elde edilen histogram Şekil 4.8'de verilmektedir.



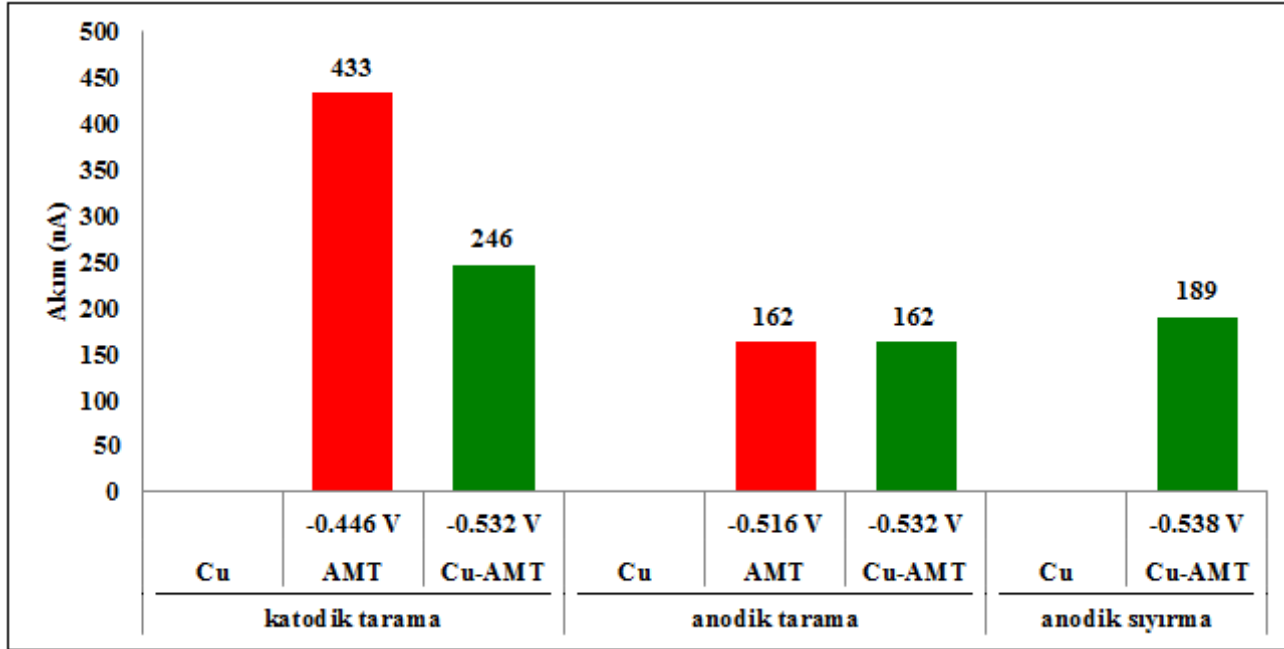
Şekil 4.8. Cu^{2+} , salt AMT ve Cu-AMT'nin pH=5 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen

pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması. (salt AMT (**kırmızı**), salt metal (**mavi**) ve metal:AMT

(1:10) kompleksi (**yeşil**))

Histogram incelendiğinde, bu pH'da metal-AMT komplekslerinin oluştuğu ve bu komplekslerin hem katodik hem anodik ve hem de anodik sıyırma da ortaya çıktığı görülmektedir. Katodik taramadaki pik şiddeti en yüksektir (240 nA). Ayrıca, bu pH'da ve daha sonra görüleceği üzere, daha yüksek pH'larda voltamogramlarda kompleks pikleri yanında AMT'ye ait pikler de ortaya çıkmaya başlamaktadır.

pH=7 için elde edilen histogram Şekil 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.9. Cu^{2+} , salt AMT ve Cu-AMT'nin pH=7 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen

pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması. (salt AMT (**kırmızı**), salt metal (**mavi**) ve metal:AMT (1:10) kompleksi (**yeşil**))

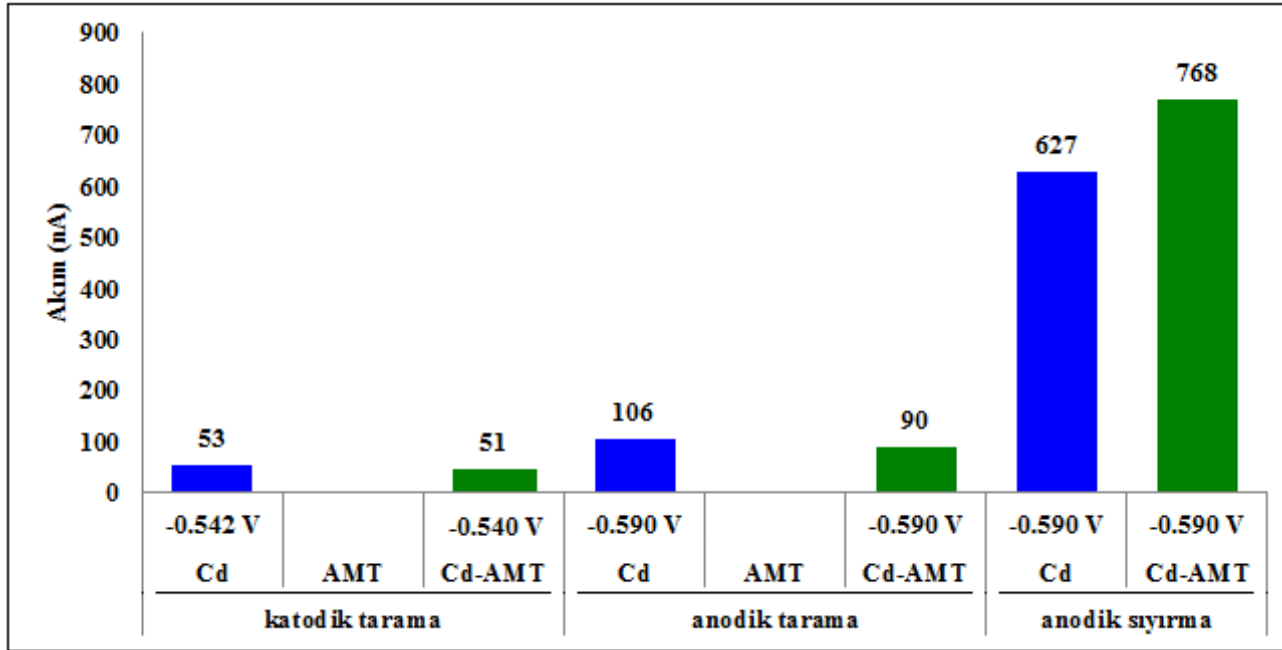
pH=7’de elde edilen voltamogram sonuçları incelendiğinde, gerek katodik, gerek anodik taramalar ile anodik sıyırma pH=5’te olduğu gibi, salt Cu^{2+} piklerine rastlanmamıştır. Ancak, AMT varlığında her üç teknikte de dikkate değer büyüklükte pikler ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, bu pH değerinde ortaya çıkan salt AMT pikleri, pH=5’teki AMT piklerine kıyasla çok daha yüksektir.

pH=9’da ise, Cu ve Cu-AMT’ye ait katodik, anodik tarama pikleri ile anodik sıyırma piklerine rastlanmamıştır. Çok küçük pikler varsa bile, zemin gürültüsü nedeniyle, bunları belirleyebilmek mümkün olmamıştır.

4.2.2. Kadmiyum ile yapılan çalışmalar

Kadmiyumun pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda elde edilen voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumları aşağıdaki histogramlarda gösterilmiştir.

pH=2 için elde edilen histogram Şekil 4.10’da verilmektedir.



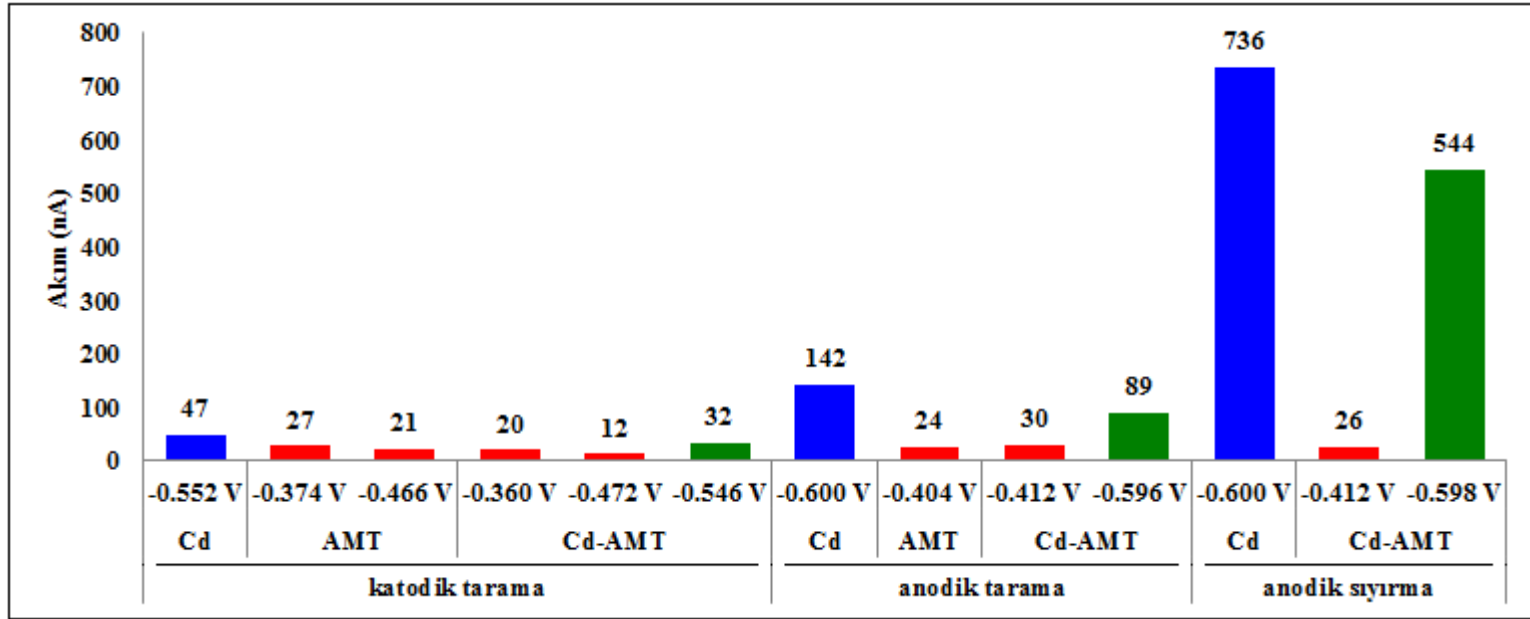
Şekil 4.10. Cd^{2+} , salt AMT ve Cd-AMT'nin pH=2 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen

pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması. (salt AMT (**kırmızı**), salt metal (**mavi**) ve metal:AMT

(1:10) kompleksi (**yeşil**))

Kadmiyuma ait histogram incelendiğinde, AMT'nin katodik ve anodik taramalarda kompleks pikine neden olmadığı, anodik sıyırmada ise salt Cd pikinin şiddetinin artmasına neden olduğu görülmektedir.

pH=5 için elde edilen histogram Şekil 4.11'de verilmektedir.

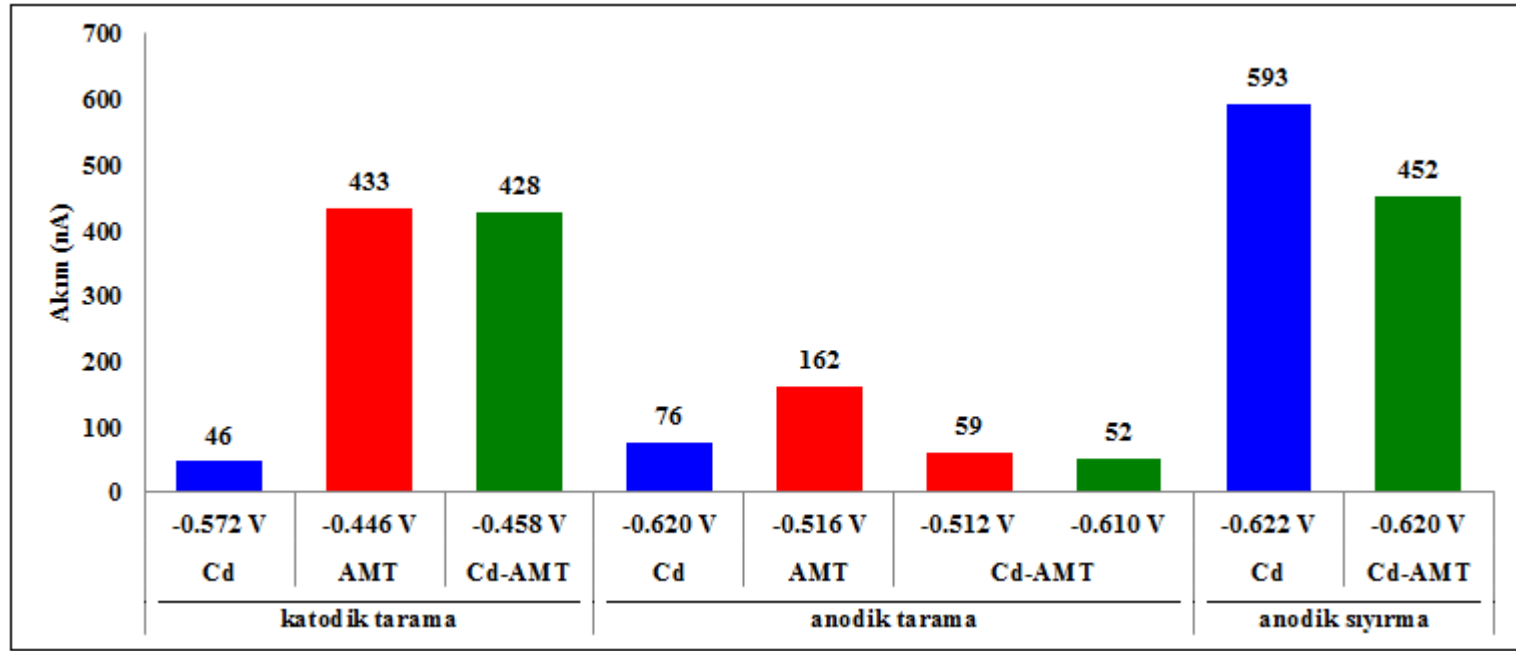


Şekil 4.11. Cd^{2+} , salt AMT ve Cd-AMT'nin pH=5 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen

pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması. (salt AMT (**kırmızı**), salt metal (**mavi**) ve metal:AMT (1:10) kompleksi (**yeşil**))

Kadmiyuma ait histogram incelendiğinde, katodik taramada salt Cd için bir pik (-0.552 V, 47 nA) varken, metal kompleksi için üç pik görülmektedir. Keza, anodik taramada salt metale ait bir pik varken, AMT varlığında pik sayısı 2'ye çıkmaktadır. Her iki durumda da komplekse ait piklerden sadece birinin konumu salt metalin pik konumundadır veya ona çok yakındır. Ayrıca, AMT varlığında elde edilen ve konumu salt metal konumuna yakın olan piklerin büyüklükleri salt metal ile elde edilen piklerden daha küçüktür. Katodik sıyırmada (32 nA<47 nA), anodik sıyırmada (89 nA<142 nA). Bir başka deyişle, metal-AMT komplekslerinin oluşmadığı söylenebilir. Hatta, AMT'nin varlığının Cd piklerinin küçülmesine yol açtığı ileri sürülebilir.

pH=7 için elde edilen histogram Şekil 4.12'de verilmektedir.



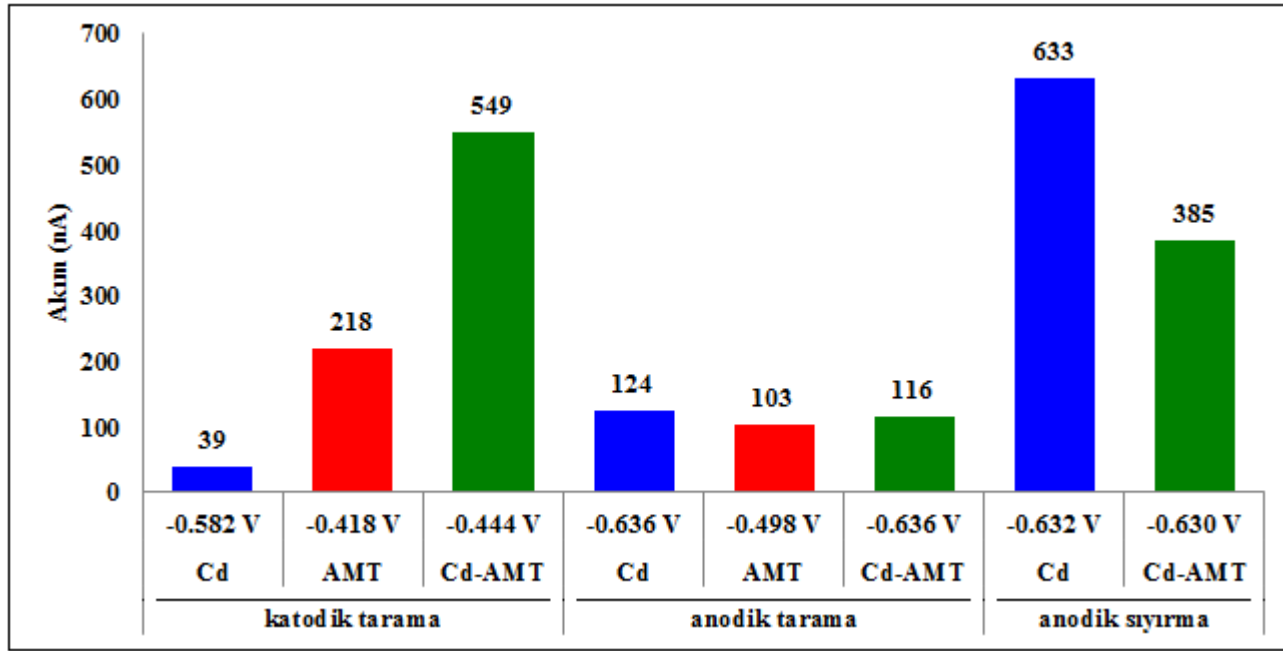
Şekil 4.12. Cd^{2+} , salt AMT ve Cd-AMT'nin pH=7 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen

pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması. (salt AMT (**kırmızı**), salt metal (**mavi**) ve metal:AMT

(1:10) kompleksi (**yeşil**))

pH=7'de AMT varlığında katodik/anodik tarama pikleri ve ayrıca anodik sıyırma piki ortaya çıkmaktadır. Ancak, bu piklerin şiddetleri ortamda AMT yokken salt Cd'da elde edilen piklerden daha düşüktür. Yani, pH=5 için söylendiği gibi bu pH'da da Cd-AMT kompleks pikleri oluşmamaktadır.

pH=9 için elde edilen histogram Şekil 4.13'de verilmektedir.



Şekil 4.13. Cd^{2+} , salt AMT ve Cd-AMT'nin pH=9 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen

pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması. (salt AMT (**kırmızı**), salt metal (**mavi**) ve metal:AMT

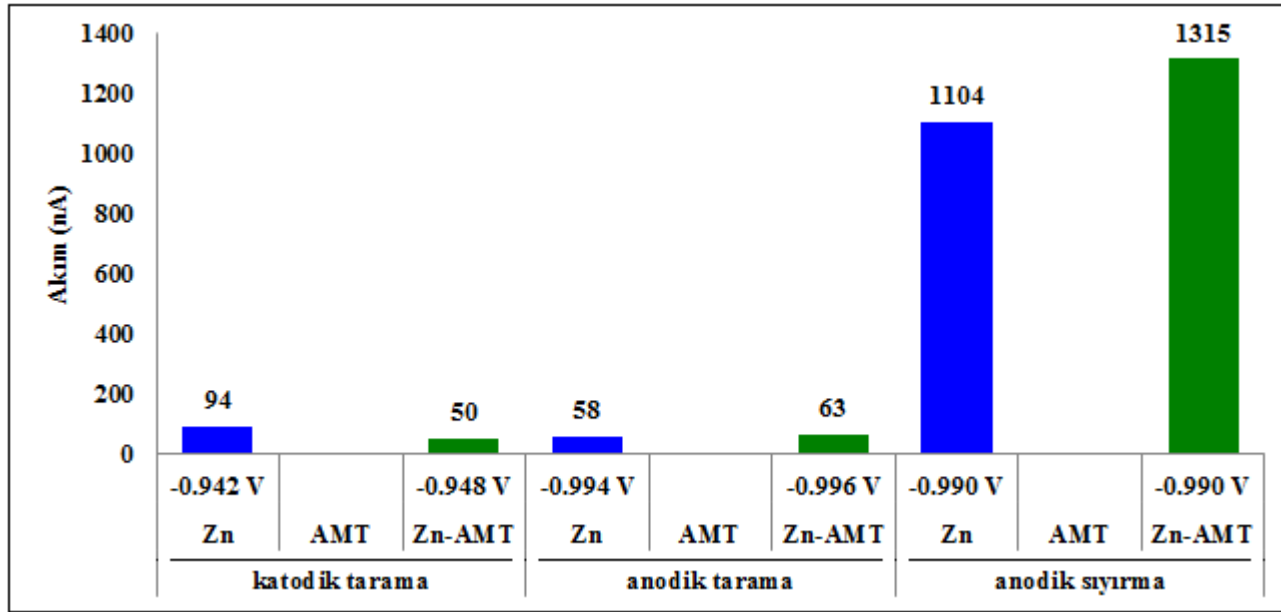
(1:10) kompleksi (**yeşil**))

pH=9'da elde edilen voltamogram sonuçları incelendiğinde, katodik taramada elde edilen Cd-AMT pikinin salt AMT pikiyle neredeyse aynı konumda olması, bu sinyalin AMT'den kaynaklandığını göstermektedir. Anodik taramada elde edilen kompleks piki de salt Cd piki ile aynı konumda ve neredeyse aynı büyüklüktedir. Yani, bu pH'da Cd-AMT kompleks piklerine rastlanmamaktadır.

4.2.3. Çinko ile yapılan çalışmalar

Çinkonun pH=2.0, 5.0, 7.0 ve 9.0 BR tamponunda elde edilen voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri ve konumları aşağıdaki histogramlarda gösterilmiştir.

pH=2 için elde edilen histogram Şekil 4.14'de verilmektedir.



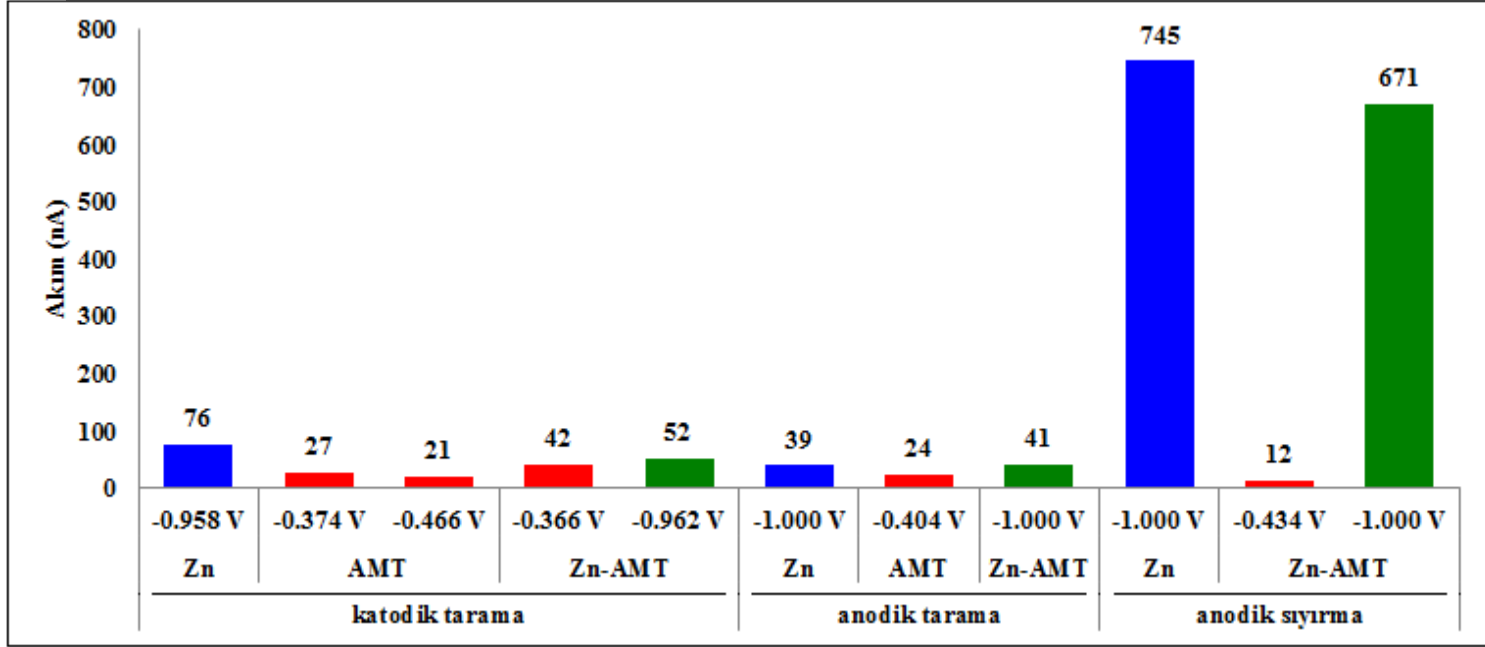
Şekil 4.14. Zn^{2+} , salt AMT ve Zn-AMT'nin pH=2 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen

pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması. (salt AMT (**kırmızı**), salt metal (**mavi**) ve metal:AMT

(1:10) kompleksi (**yeşil**))

Şekil 4.14'de verilen histogramda, AMT'nin katodik ve anodik taramalarda kompleks pikine neden olmadığı, anodik sıyırmada ise salt Zn pikinin şiddetinin artmasına neden olduğu görülmektedir.

pH=5 için elde edilen histogram Şekil 4.15'de verilmektedir.



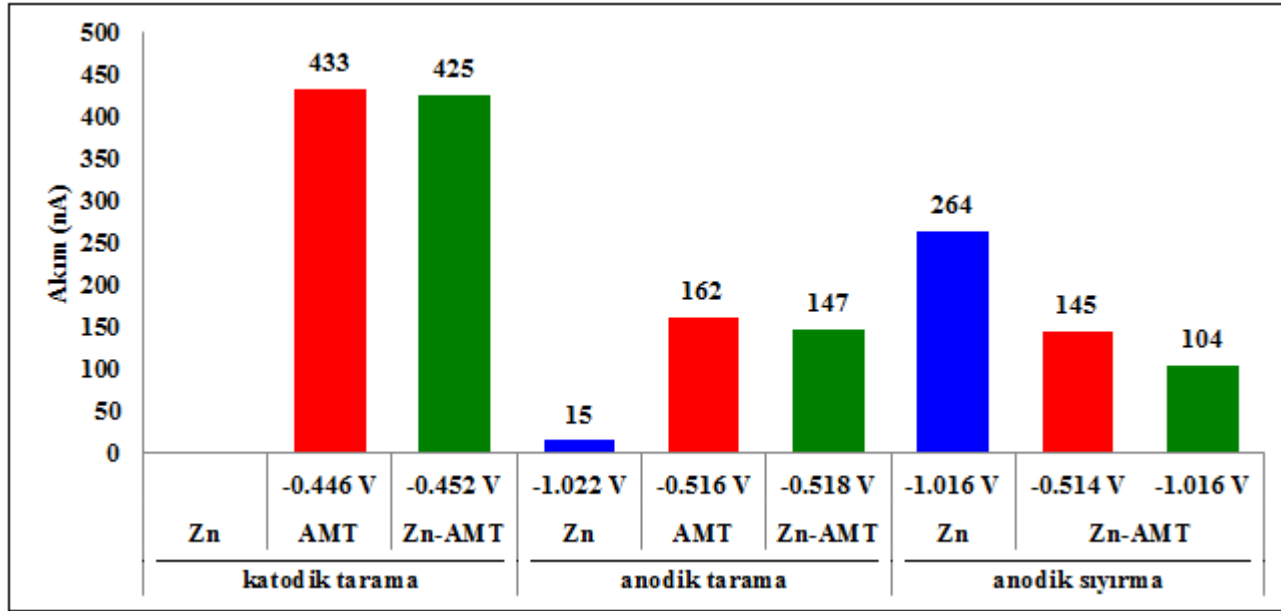
Şekil 4.15. Zn^{2+} , salt AMT ve Zn-AMT'nin pH=5 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen

pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması. (salt AMT (**kırmızı**), salt metal (**mavi**) ve metal:AMT

(1:10) kompleksi (**yeşil**))

pH=5 için verilen histogramda, AMT'nin katodik ve anodik taramalarda kompleks pikine neden olmadığı, katodik taramada Zn pikinin hafifçe azalmasına, anodik taramada kabaca aynı düzeyde kalmasına, anodik sıyırma ise salt Zn pikinin şiddetinin, pH=2'den farklı olarak, küçülmesine neden olduğu görülmektedir.

pH=7 için elde edilen histogram aşağıda Şekil 4.16'da verilmektedir.

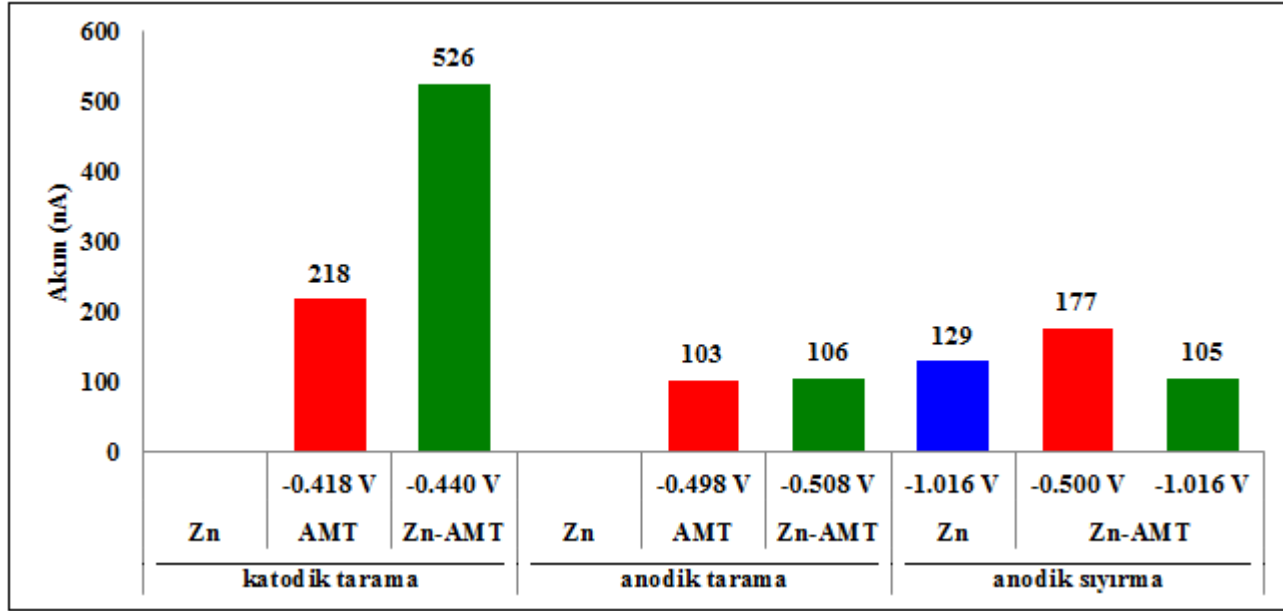


Şekil 4.16. Zn^{2+} , salt AMT ve Zn-AMT'nin pH=7 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen

pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması. (salt AMT (**kırmızı**), salt metal (**mavi**) ve metal:AMT (1:10) kompleksi (**yeşil**))

pH=7'de AMT varlığında, sadece anodik sıyırma ve konumu, salt Zn anodik sıyırma pik konumuyla aynı yerde bir pik ortaya çıkmaktadır. Bu pik oldukça küçüktür (104 nA), AMT'nin varlığı bu pikin şiddetini etkilememektedir.

pH=9 için elde edilen histogram Şekil 4.17'de verilmektedir.



Şekil 4.17. Zn^{2+} , salt AMT ve Zn-AMT'nin pH=9 BR tamponunda alınan voltamogramlarından ölçülen

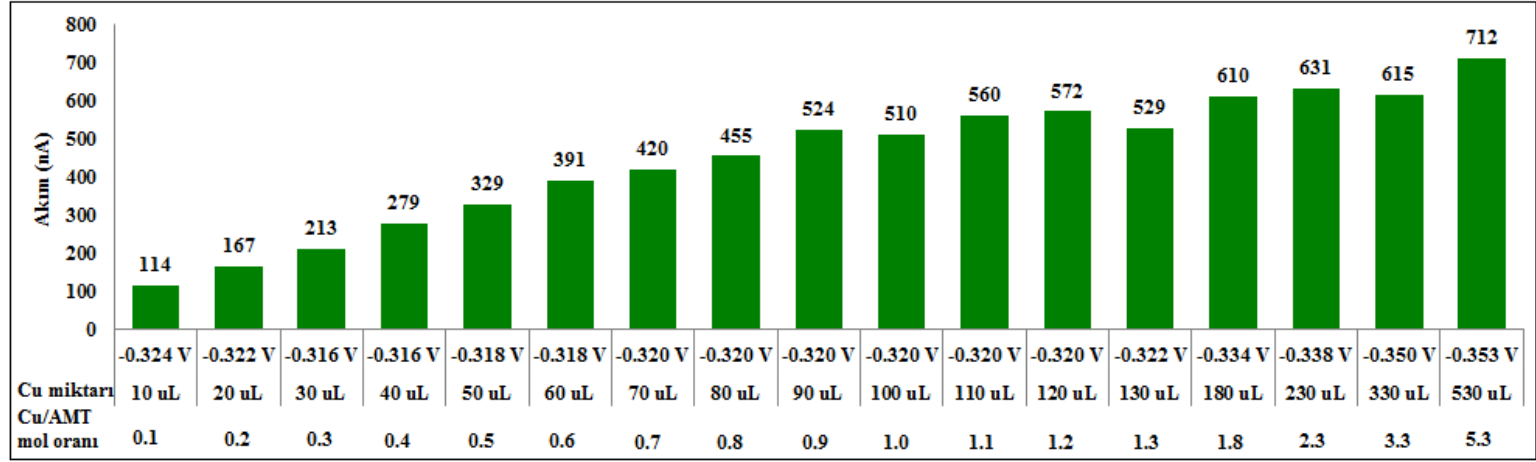
pik yükseklikleri ve konumlarının karşılaştırılması. (salt AMT (**kırmızı**), salt metal (**mavi**) ve metal:AMT

(1:10) kompleksi (**yeşil**))

pH=9'da katodik ve anodik taramalarda çinko pikine rastlanmazken, anodik sıyırma ile AMT varlığındaki pik konumu, salt Zn pikiyle aynı konumdadır. Yani AMT'nin varlığı, bu pH değerinde Zn'nun anodik sıyırma pikine herhangi bir etki yapmamaktadır.

4.3 Kompleksin Yapısını Aydınlatmak Amacıyla, Katodik Tarama Piklerinin İncelenmesi

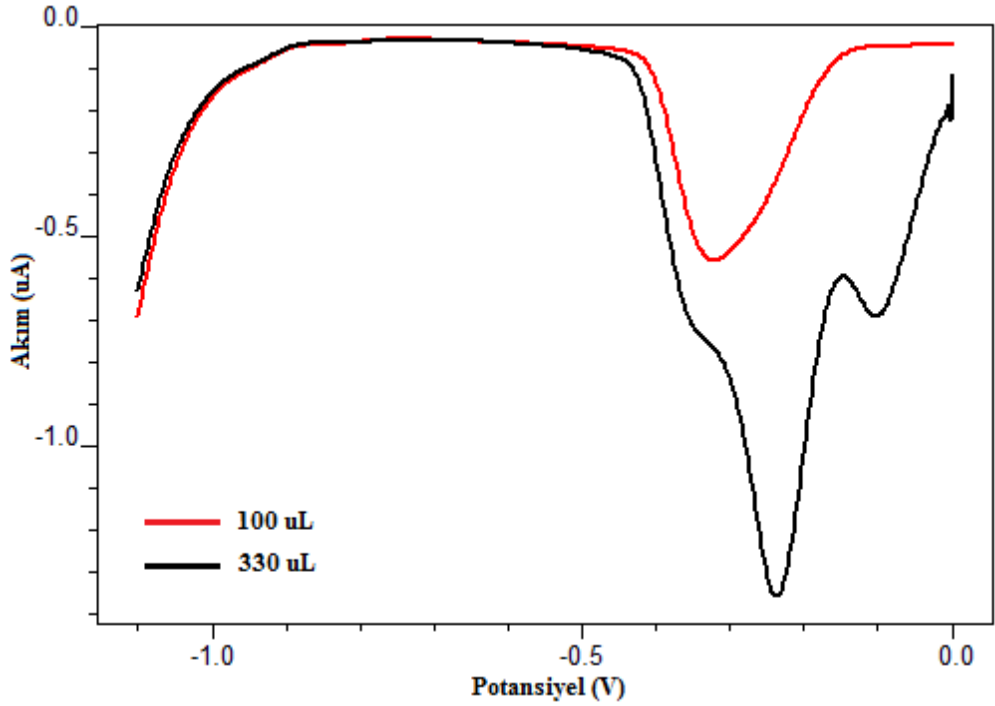
Seçilen metallere sadece Cu^{2+} 'nin, AMT ile pH 2 BR tamponunda kompleks oluşturduğu görülmüştür (Şekil 4.7). Cu-AMT kompleks yapısını aydınlatmaya yönelik olarak Cu-AMT mol oranlarının sistematik olarak değiştirildiği bir seri çözeltide katodik taramalar yapılmıştır. 10^{-5} M AMT çözeltisine 10^{-6} M Cu çözeltisinden her defasında en az 10 μL eklenerek elde edilen katodik tarama voltamogramlarından ölçülen pik yükseklikleri sütun grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. 10^{-5} M AMT çözeltisine 10^{-6} M Cu çözeltisinden her defasında en az $10 \mu\text{L}$ eklendikten sonra pH 2 BR tamponunda alınan katodik tarama voltamogramlarının yanıtlarını veren histogram.

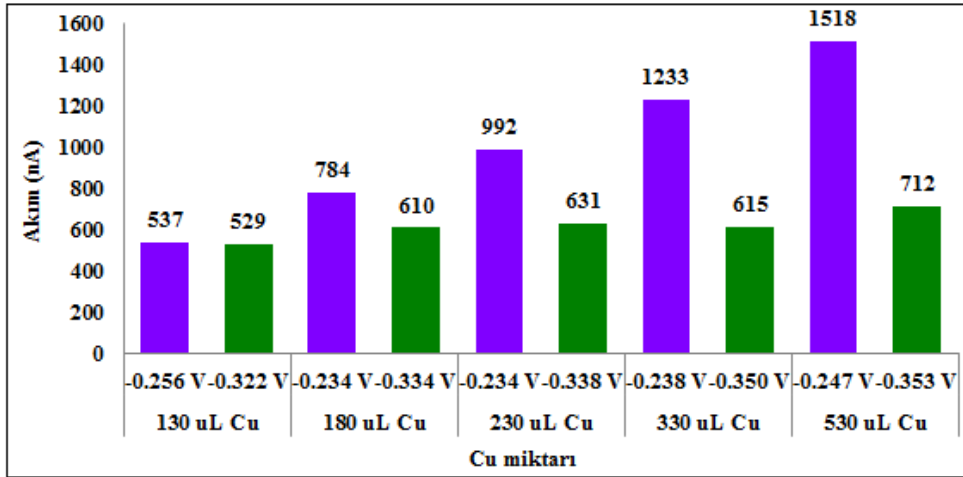
Grafiğin yatay ekseninde hem eklenen Cu^{2+} çözeltisi hacimleri hem de Cu-AMT mol oranları gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde Cu-AMT kompleks pikinin Cu-AMT mol oranı kabaca 1 olana kadar düzenli olarak arttığı görülmektedir. Bu nedenle, oluşan kompleksin 1:1 kompleksi olduğu söylenebilir.

Çözeltiye bu oranı aşacak miktarda Cu^{2+} eklendiğinde ($>130 \mu\text{L}$) komplekse ait olduğu düşünülen pikte yarılmalara ortaya çıkmaya başlamaktadır. Örnek olmak üzere ortama $100 \mu\text{L}$ ve $330 \mu\text{L}$ Cu^{2+} eklendiğinde, elde edilen voltamogramlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.19. $100 \mu\text{L}$ (kırmızı) ve $330 \mu\text{L}$ Cu^{2+} (siyah) ilavesinden sonra elde edilen voltamogramların karşılaştırılması.

Daha önce söylendiği gibi 130 μL 'den daha yüksek Cu^{2+} çözeltisi eklendiğinde oluşan pik yarılımalarının bulunduğu voltamogramlardaki yaklaşık 320-350 mV aralığındaki kompleks pikinden başka ortaya çıkan ikinci pik yükseklikleri de dikkate alınarak çizilen sütun grafiği aşağıda Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Yaklaşık 235-255 mV aralığında çıkan bu ikinci pikin salt Cu^{2+} 'nın indirgenmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



Şekil 4.20. 130 μL Cu^{2+} ilavesinden sonra ortaya çıkan pikin (mor), ilk pikle (yeşil) karşılaştırılmasını gösteren histogram.

5. SONUÇ

pH=2 ortamında, AMT'nin varlığı Cu için hem katodik tarama hem anodik tarama ve hem de anodik sıyırma piklerinde, salt metal piklerine kıyasla, artışlara neden olmaktadır.

pH=2 ortamında, Cd'un AMT varlığında salt metale kıyasla daha yüksek anodik sıyırma pikleri verdiği görülmektedir.

pH=5 ortamında, her üç teknikte de salt metal piklerine rastlanmaması ilgi çekicidir. Bu durum ayrıca incelenmeye değer bulunmalıdır. Ancak, bu ortamda ve AMT varlığında, Cu-AMT kompleks pikinin gözlenmesi daha da ilgi çekicidir. Bakır için benzer durum pH=7 içinde geçerlidir.

pH=5'ten itibaren, Cd için alınan voltamogramlarda, metal ve kompleks pikleri yanında salt AMT'den kaynaklanan pikler de ortaya çıkmaya başlamaktadır. Ayrıca ve daha önemli olmak üzere, AMT varlığında oluşan Cd kompleks piklerinin salt Cd piklerinden daha küçük olduğu görülmektedir. Yani AMT'nin varlığı Cd piklerinde bir düşüşe neden olmaktadır. AMT'nin Cd piklerinde neden olduğu düşüş, cıva damlasının AMT ile kaplanması ve bu kaplanmanın cıva ile metal arasında elektron alışverişini kısmen engellemesi veya kompleks oluştursa bile kompleksin çok zayıf olmasıyla açıklanabilir.

pH=7'den itibaren AMT'nin varlığı, katodik taramada Cd piklerinin gözlenmemesine, anodik tarama ile anodik sıyırmada ise, Cd piklerinde düşüşe neden olduğu görülmektedir.

Çinko için, tüm pH ortamlarında yukardakine benzer bir durum söz konusudur. Yani, anodik ve katodik taramalarda AMT varlığında metal pikleri görülmemekte, anodik sıyırma pikleri ise, pH=2'deki salt metal ve metal-AMT pikleri kabaca eşit şiddette iken daha yüksek pH'larda Zn-AMT piklerinin şiddetleri azalmaktadır.

Cu(II)'nin AMT ile oluşturduğu kompleksin yapısının aydınlatılmasına yönelik yapılan çalışmada kompleks yapısının muhtemelen 1:1 oranlarında olabileceği tahmin edilmiştir. Nitekim, literatürdeki çok eski tarihli bir çalışmada Cu(II)-AMT katı kristal kompleksinin Raman spektroskopik analizi ile AMT'nin iki dişli bir ligand olarak amin azotu ile halka azotu üzerinden Cu(II) ile kompleks oluşturduğu gösterilmiştir.

Komplekslerin yapısı kompleksin oluşma koşullarına çok bağlı olmalıdır. Bu koşullar:

Ligand ve merkez atomun derişimleri, bunların mutlak mol sayıları, mol sayılarının oranı, ortamda merkez atomun koordinasyonunu tamamlayacak liganttan gayrı türlerin cinsi ve derişimi, ortamın sıcaklığı, çözücü veya çözücü karışımının cinsi olabilir. Ligand/merkez atom mol sayılarına bağlı olarak farklı stokiyometride kompleksler oluşabilir.

Ayrıca, kinetik faktörlerde önemlidir. Kompleksin oluşması için belli bir süre de gerekebilir.

AMT'nin bu çalışmada incelenen metallerle (Cu, Cd, Zn), deneylerin yapıldığı koşullarda kompleks oluşturup oluşturmadığı, eğer oluşturuyorsa kompleks stokiyometrisinin ne olduğu konularında kesin yargıya varmak oldukça güçtür. Deney koşulları iki grupta ele alınabilir. Birinci grup olarak çözücü cinsi, voltametik çalışmalar için çözeltide bulunması gereken elektrolit tür ve derişimleri, çözelti pH'sını tamponlamak için kullanılan elektrolitler, metal ve AMT'nin mol sayıları ve molar derişimleri sayılabilir. İkinci grupta incelemenin yapıldığı elektrotun cinsi (bu çalışmada cıva kullanılmıştır) ve voltametik çalışma koşulları (elektrota uygulanan potansiyel, taramanın yönü, tarama modu ve cıva damlasının büyüklüğü) metal ve ligand arasındaki etkileşimin derecesine muhtemelen katkı yapacaktır.

Metallerin cıva elektrot yüzeyinde katodik tarama veya anodik sıyırma ile tayini, elektrot tepkimeleri bakımından karmaşık olmayan bir mekanizmaya dayanmaktadır. Ancak, elektroliz ortamında metalle kompleks oluşturması muhtemel bir ligandın bulunması çok karmaşık ve birbiri ile yarışmalı mekanizmaları mümkün kılabilir. Bu mekanizmalar:

- Bizzat ligandın kendisi elektrot yüzeyinde adsorbe oluyor ve metal adsorbe olan ligantla daha sonra kompleks oluşturabilir.
- Kompleks çözeltide oluşuktan sonra elektrot yüzeyine adsorbe olabilir. Bu adsorpsiyonun derecesi, ligandın aşırısı durumunda elektrota önceden adsorbe olmuş liganda bağlı olacaktır.

- Eğer, metalin aşırısı söz konusu ise kompleks veya serbest ligandın, metalin indirgenerek amalgam oluşturduğu cıva yüzeyine adsorpsiyonu, metalin cinsi ve başlangıçtaki derişiminden etkilenecektir.

Çok karmaşık ve olumlu veya olumsuz sinerjik etkilerle birbirine bağlı olan bu mekanizmaların ortaya konabilmesi için daha fazla çalışmanın yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Adams, R.N., Mc Clure, J.H., Morris, J.B. 1958. Chrono – potentiometric studies at solid electrodes. **Anal. Chem.**, 30: 471-475.
- Bond, A.M. 1980. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry. Marcel Dekker Inc. N.Y.
- Chufan, E.E., Pedregosa J.C., Borrás, J. 1997. Spectroscopic behaviour of metal-drug complexes. Infrared spectra of Cu(II) complexes with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (Hatm). **Vibrational Spectroscopy**, 15: 191-199.
- Dogan, C.E., Akcin, G. 2008. Sorption and desorption of lead on 5-amino 1,3,4-thiadiazole 2-thiol immobilized silica gel by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). **Instrum. Sci. Technol.**, 36: 476-492.
- Fagan, D.T., Hu, I.F., Kuwana, T. 1985. Vacuum heat treatment for activation of glassy carbon electrode. **Anal. Chem.**, 57: 2759-2763.
- Fleet, B., Gunasingham, H. 1992. Electrochemical sensors for monitoring environmental pollutants. **Talanta**, 39: 1449-1457.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J. 1990. Instrumental Methods in Electrochemistry. Ellis Harwood Series in Physical Chemistry, London.
- He, J., Qi, F., Wang, Y., Deng N. 2010. Solid carbon paste-based amperometric sensor with electropolymerized film of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole. **Sensors and Actuators B**, 145: 480–487.
- Henden, E., Gökçel, H.İ., Ertuş, F.N. 2001. Eser Analiz Yaz Okulu. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilimdalı, pp. 151-160, İzmir.
- Henze, G. 2003. Introduction to Polarography and Voltammetry. Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland, pp. 19-42
- Kalimuthu, P., John, S. A. 2009a. Simultaneous determination of epinephrine, uric acid and xanthine in the presence of ascorbic acid using an ultrathin

polymer film of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified electrode. **Analytica Chimica Acta**, 647: 97–103.

Kalimuthu, P., John, S. A. 2009b. Highly sensitive and selective amperometric determination of nitrite using electropolymerized film of functionalized thiadiazole modified glassy carbon electrode. **Electrochemistry Communications**, 11: 1065-1068.

Kalimuthu, P., John, S.A. 2010. Selective electrochemical determination of paracetamol using nanostructured film of functionalized thiadiazole modified electrode. **Electroanalysis**, 22(3): 303-309.

Kalimuthu, P., John, S. A. 2011. Selective determination of 3,4 dihydroxyphenylacetic acid in the presence of ascorbic and uric acids using polymer film modified electrode. **J. Chemical Science**, 123: 349-355.

Kannan, P., John, S. A. 2011. Ultrasensitive detection of l-cysteine using gold–5-amino-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole core–shell nanoparticles film modified electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, 30: 276–281.

Nişli, G., Yenigül, B., Ertaş, F.N. 2012. II. Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu. Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Çanakkale.

Olsen, K., Wang, J., Setiadji, R., Lu, J. 1994. Field screening of chromium, cadmium, zinc, copper and lead in sediments by stripping analysis. **Environmental Sci. Technol.**, 28: 2074.

Özkan, S.A., Biryol, İ., Şentürk, Z. 1994. An activation method for glassy carbon electrode. **Tr. J. Chem.**, 18: 34-38.

Padilha, P.M., Melo Gomes, L.A., J.C., Padilha, C.C.F., Moreira, J.C., Filho, N.L.D. 1999. Determination of metal ions in natural waters by flame-AAS after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. **Analytical Letters**, 32(9): 1807-1820.

Princeton Applied Research, Analytical Instrument Division, Application note D-2.

- Princeton Applied Research, Basics of Voltammetry and Polarography, Application note P-2.
- Revin, S. B., John, S. A. 2011. Electropolymerization of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole on glassy carbon electrode and its electrocatalytic activity towards uric acid. **Electrochimica Acta**, 56: 8934– 8940.
- Salam, M. A. 2003. Determination of Cd(II), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) Speciation in Aqueous Solutions by Electrochemical Techniques. Carleton University, Ottawa.
- Skoog, D.A., Leary, J.J., 1996. Principles of Instrumental Analysis. 4th Ed. Saunders College Publishing, New York.
- Stara, V., Kopanica, M. 1988. Cathodic stripping voltammetry and adsorptive stripping voltammetry of selenium (IV). **Anal. Chim. Acta**, 208: 231-236.
- Tercier, M. L., Buffle, J. 1993. In situ voltammetric measurements in natural waters: Future prospects and challenges. **Electroanalysis**, 5: 187-200.
- Thongngamdee, S. 2006. Novel Electrochemical Sensors For Environmental Monitoring. New Mexico University, New Mexico.
- Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N. 2006. Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler. Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, pp.194-197, İzmir.
- Tzvetkova, P., Vassileva, P., Nickolov, R. 2010. Modified silica gel with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol for heavy metal ions removal. **J. Porous Mater.**, 17: 459-463.
- Wang, J., Hutchins, L.D. 1985. Activation of glassy carbon electrodes by alternating current electrochemical treatment. **Anal. Chim. Acta**, 167: 325-334.
- Wang, J. 2001. Analytical Electrochemistry Second Edition. Wiley-VCH, New York, pp.68-72.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Kübra GENÇDAĞ

Doğum Yeri ve Tarihi : Aydın / 23.07.1988

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü,
2006-2010

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üni., Fen Bilimleri Ens., Kimya
Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı, 2010-2013

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Makaleler

b) Bildiriler

-Ulusal

3. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi 13-15 Eylül 2012, Didim, (Sözlü
Bildiri)

c) Katıldığı Projeler

Elektrokimyasal DNA Sensörü İçin Molekül Baskılı Polimer Elektrot
Materyallerinin Geliştirilmesi, Tübitak Projesi, 109T813, **Bursiyer**, 2011.

Adsorptif Sıyırma Voltametri İle Bazı Eser Elementlerinin Miktar
Tayini, BAP Projesi, FEF 12020, 2012.

İLETİŞİM

E-posta Adresi : kubra.gencdag@gmail.com

Tarih :