

67042

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ADSORPTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE GERMANYUM
TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez No:Kim.YL.004

Tezi Hazırlayan

Nuri ÜNLÜ

TEZ YÖNETİCİLERİ

Prof.Dr.Ali Osman SOLAK

Yrd.Doç.Dr.Mustafa YİĞİTOĞLU

KIRIKKALE-1997

Bu Çalışma, Jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

14.104.1997

Başkan : Prof. Dr. Feynel Kılıç
Üye : Prof. Dr. Ali Osman Solak
Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa Lale

ONAY

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

14.104.1997

Fen Bil. Enst. Müdürü

Prof. Dr. Ali ERİŞEN

ÖZET

Bu çalışmada adsorptif sıyırma voltametrisi ile germanyumun eser miktarda tayini için bir metot geliştirilmiştir. Asılı duran civa damla elektroduna adsorbe olmuş germanyumun(IV)-N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin kompleksine ait indir-genme piki -0,42 V'ta (Ag/AgCl'ye karşı) gözlenmiş ve bu pik analitik amaçlı olarak değerlendirilmiştir. Kare dalga ve lineer taramalı sıyırma teknikleri için sıyırma şartları ve parametreleri incelenerek belirlenmiştir. Her iki teknik için de doğrusal çalışma aralıkları regrasyon analizleri yapılarak belirlenmiş ve bu iki metot doğ-rusallık sınırları, hassasiyet ve tespit limitleri esas alınarak karşılaştırılmıştır. Her iki teknik için de bazı iyonların girişim etkileri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler

Germanyum tayini, Adsorptif Sıyırma Voltametrisi, Karedalga Voltametrisi, Lineer Taramalı Voltametrisi.

SUMMARY

An adsorptive stripping voltammetric technique for the determination of germanium was developed. The reduction peak of the adsorbed germanium(IV)-N-(phenyl)-3-hydroxysalicylaldehyde complex on the hanging mercury drop electrode was observed at -0,42 V vs. Ag/AgCl electrode and exploited for analytical purposes. The adsorption conditions of the complex were explored and effects of the operational parameters on the response for both of the square wave and linear sweep stripping techniques were established. By regression analysis two methods were compared on the basis of linear ranges, sensitivities and detection limits. The possible interferences by some ions were determined.

Key words : Germanium, Adsorptive Stripping Voltammetry, Square Wave Voltammetry, Linear Sweep Voltammetry.

TEŐEKKÜR

Çalışmalarım süresince benden destek ve ilgisini esirgemeyen bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocalarım Sayın Prof.Dr.Ali Osman SOLAK'a ve Yrd.Doç.Dr.Mustafa YIĞITTOğLU'na sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

A.Ü.Fen Fakóltesi Kimya Bölümü'nede çalışmalarım süresince göstermiş oldukları kolaylıklardan dolayı teőekkür ederim.

Kırıkkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Dekanlığı'na, Fen Bilimleri Enstitüsü'sü Müdürlüęü'ne çalışmalarıma verdikleri destek için teőekkür ederim.

Ayrıca Eőim Melahata'da gösterdiği sabır ve manevi desteği için teőekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BÖLÜM1.GİRİŞ.....	1
BÖLÜM2. TEORİK TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Voltametri ve Voltametrik Teknikler.....	3
2.1.1. Polarografi.....	3
Klasik Polarografi.....	3
Artık Akım:.....	6
Damlayan Civa Elektrodu (DCE).....	6
2.1.1.1. Difüzyon Kontrollü Sınır Akımı.....	7
Akım Maksimumu.....	8
İyonik Göç.....	9
Akım Potansiyel İlişkileri.....	10
2.1.1.2. Diğer Sınır Akımları.....	11
Kinetik kontrollü sınır akımı.....	11
Katalitik Kontrollü Sınır Akım.....	13
Adsorpsiyon Akımı.....	15
2.1.1.3. Oksijenin Polarogramı.....	18
2.1.1.4. Diğer Polarografik Metotlar.....	19
Akım Örnekli Polarografi, SCP	
(Sampled Current Polarography).....	20
Puls Polarografisi.....	20
A) Normal Puls Polarografisi, NPP.....	21
B) Diferansiyel Puls Polarografisi, DPP.....	21
C) Kare Dalga Polarografisi (Voltametri).....	23

2.1.2. Doğrusal Taramalı (LSV) ve Dönüşümlü Voltametri (CV).....	25
2.1.3. Sıyırma Voltametrisi.....	28
2.1.3.1. Elektrot Seçimi.....	31
2.1.3.2. Biriktirme Süresi ve Çözeltinin Karıştırılması.....	32
2.1.3.3. Biriktirme Potansiyelinin Seçimi.....	33
2.1.3.4. Sıyırma Basamağı.....	34
2.1.3.5. Anodik Sıyırma Voltametrisi (ASV).....	36
2.1.3.6. Katodik Sıyırma Voltametrisi (KSV).....	37
2.1.3.7. Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (AdSV).....	38
2.2. Kaynak Araştırılması.....	41
2.2.1. Germanyumun Çeşitli Metotlarla Tayini.....	41
2.2.2. Elektroanalitik Tekniklerle Germanyum Tayin Metotları.....	42
DC (klasik) Polarografi ile Germanyum Tayini Çalışmaları.....	43
AC Polarografisiyle Germanyum Tayini Çalışmaları.....	44
Diferansiyel Puls Polarografisiyle (DPP) Germanyum Tayini Çalışmaları.....	45
Osilopoloragrafik (Doğrusal Taramalı Voltametri) Metotla Germanyum Tayini.....	46
Anodik Sıyırma Voltametrisiyle Germanyum Tayini.....	46
Adsorptif Sıyırma Voltametrisiyle (AdSV) Germanyum Tayini Çalışmaları.....	47

Potansiyometrik ve Adsorptif Potansiyometrik Sıyırma ile Germanyum Tayini Çalışmaları.....	49
Diğer Elektro Analitik Metotlar.....	50
BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT.....	51
3.1. Deneylerde Kullanılan Aletler ve Düzenekler.....	51
3.2. Kullanılan Metotlar.....	52
3.3. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler....	53
3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması.....	54
3.3.2. Teknik Alkolün Saflaştırılması.....	54
3.3.3. Civanın Temizlenmesi.....	54
3.3.4. Azot gazının Saflaştırılması.....	55
3.4. Deneysel Yöntem.....	56
3.4.1. Kare Dalga Sıyırma Voltametri (OSWSV) ve Kare Dalga Voltametri (OSWV) Teknikleri İçin Deneysel Parametrelerin Seçimi.....	56
3.4.2. LSSV İçin Deneysel Parametrelerin Seçimi.....	57
3.4.3. Oksijen Gazının Uzaklaştırılması.....	57
3.4.4. Karıştırma ve Elektroaktif Maddenin Elektrot Yüzeyine Biriktirilmesi.....	58
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	59
4.1. Destek Elektrolit, Ligand, Germanyum+Ligandın Voltametik Davranışları.....	59
4.1.1. Destek Elektrolitin Voltametik Davranışı.....	59
4.1.2. Destek Elektrolit+Ligand (N-(fenil)-3-hidroksalisilaldimin) Kompleksinin Voltametik Davranışı.....	60

4.1.3. Germanyum-(N-(feinil)-3-hidroksisalisilaldimin) Kompleksinin Voltametrik Davranışının İncelenmesi.....	62
4.2. Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (AdSV) için Uygun Şartların Belirlenmesi.....	66
4.2.1. Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Optimizasyonu.....	66
4.2.2. Ligand(N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin) Konsantrasyonu Optimizasyonu.....	67
4.2.3. Biriktirme Potansiyeli Optimizasyonu.....	69
4.2.4. Biriktirme Süresinin Pik Yüksekliğine Etkisi.....	71
4.2.5. Ge(IV) konsantrasyonu-Pik Yüksekliği (i_p -c) İlişkisi (kalibrasyon Grafikler i).....	72
4.2.6. Tespit Limiti.....	78
4.2.7. İnorganik Girişim Etkileri.....	79
4.2.8. SWadSV ve LSadSV nin Karşılaştırılması.....	88
KAYNAKLAR.....	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polarografi cihazının basit bir şeması.....	5
Şekil. 2.2. Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi... ..	5
Şekil 2.3. Polarografik maksimumlar.....	9
Şekil 2.4. Elektroaktif maddenin ve ürünün adsorplanma durumunda polarogramda meydana gelen değişiklikler.....	17
Şekil 2.5. Adsorpsiyon akımının konsantrasyonla değişimi.....	18
Şekil 2.6. Damla ömrü süresince Faraday ve kapasitif akımın değişmesi i _f : Faraday akımı, i _c : kapasitif akım.....	20
Şekil 2.7. a) NPP de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi b) NPP de akım-potansiyel eğrisi.....	21
Şekil 2.8. (a) DPP de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi (b) DPP de akım-potansiyel eğrisi (c) DC de akım-potansiyel eğrisi.....	22
Şekil 2.9. Kare dalga voltmetresinde potansiyel-zaman değişimi ve akım ölçüm şekli. E _{sw} :Kare dalga yüksekliği (yarı pikten-pike), ΔE _s :basamaklı adım yüksekliği, τ:basamak periyodu, τ _p =τ/2:puls genişliği, t _s :Akım ölçümünün yapıldığı zaman aralığı, t _i :E _i başlama potansiyelindeki bekleme süresi.....	23
Şekil 2.10. Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi.....	26
Şekil 2.11. Dönüşümlü voltamogramlara örnekler (a) Elektron aktarımı tersinir, (b) Elektron aktarımı yarı tersinir (c) Elektron aktarımı tam tersinmez.....	27
Şekil 2.12. Sıyırma tekniklerinde potansiyel-zaman profili.....	30
Şekil 2.13. AdSV'de önderiştirme ve sıyırma mekanizmaları.....	40
Şekil 4.1. (Etil alkol+0,7 M H ₃ PO ₄) çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı.....	60
Şekil 4.2. 1.0x10 ⁻³ M N-(fenil)-3- hidroksisalisilaldimin'in 0,7 M H ₃ PO ₄ ortamında CV voltamogramı.....	61

- Şekil 4.3. 1.0×10^{-3} M N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin'in 0,7 M H_3PO_4 ortamında SWV voltamogramı.....61
- Şekil 4.4. 0,7 M H_3PO_4 ortamında 5.0×10^{-4} M Ge(IV) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand çözeltisinin CV voltamogramı.....62
- Şekil 4.5. 0,7 M H_3PO_4 ortamında germanyum kompleksinin CV voltamogramı.....63
- Şekil 4.6. 0,7 M H_3PO_4 ortamında ligandın CV voltamogramı.....63
- Şekil 4.7. 0,7 M H_3PO_4 ortamında 5.0×10^{-4} M Ge(IV) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand çözeltisinin SWV voltamogramı.....64
- Şekil 4.8. 0,7 M H_3PO_4 ortamında germanyum kompleksinin anodik tarama ile elde edilen SWV voltamogramı.....65
- Şekil 4.9. SWAdSV'de $[H_3PO_4]$ 'un pik yüksekliğine etkisi. S.W.Amp= 17mV, Freq.=75 Hz, Step= 3 mV, QT=30 s.....67
- Şekil 4.10. LSAdSV'de $[H_3PO_4]$ 'un pik yüksekliğine etkisi V=200 mV/s QT=30 s67
- Şekil 4.11. SWAdSV'de ligand konsantrasyonunun pik yüksekliğine etkisi. S.W.Amp.=17 mV Freq=75Hz, Step=3 mV, QT= 30s...68
- Şekil 4.12. LSAdSV'de ligand konsantrasyonunun pik yüksekliğine etkisi V=200 mV/s, QT=30s.....68
- Şekil 4.13. SWAdSV'de biriktirme potansiyelinin pik yüksekliğine etkisi S.W.Amp.= 17 mV Freq.=75 Hz, Step = 3 mV $t_{bir} = 30$ s, QT=5s.....70
- Şekil 4.14. LSAdSV'de biriktirme potansiyelinin pik yüksekliğine etkisi. V= 200 mV/s $t_{bir} = 30$ s, QT = 5s.....70
- Şekil 4.15. SWAdSV'de $1,0 \times 10^{-7}$ M Ge(IV) için biriktirme süresinin pik yüksekliğine etkisi S.W. Amp.= 17 mV, Freq=75 Hz, Step= 3 mV, $E_{bir} = -250$ mVQT= 5s.....71
- Şekil 4.16 LSAdSV'de $1,0 \times 10^{-7}$ M Ge(IV) için biriktirme süresinin pik yüksekliğine etkisi. V= 200 mV/s $E_{bir} = -250$ mV QT= 5s....71

- Şekil 4.17. 0,7 M H₃PO₄ + 1,0x10⁻³ M ligand +
(0-10) x 10⁻⁸ M Ge(IV) çözeltisinin SWAdSV kalibrasyon
grafiği. E_{bir}= -250 mV, t_{bir}= 90 s, QT=5s, S.W.Amp.=
17 mV, Freq.= 75 Hz, Step= 3 mV.....71
- Şekil 4.18. 0,7 M H₃PO₄+1,0x10⁻³M ligand+(0-10)x10⁻⁷ M Ge(IV)
çözeltisinin SWAdSV kalibrasyon grafiği. E_{bir}= -250 mV,
t_{bir}= 60s, QT=5s, S.W.Amp.= 17 mV, Freq.75 Hz.,
Step= 3 mV.....74
- Şekil 4.19. 0,7 M H₃PO₄+1,0x10⁻⁷M ligand+(3-10)x10⁻⁸ M Ge(IV)
çözeltisinin LSAdSV kalibrasyon grafiği. E_{bir}= -250 mV,
t_{bir}= 120s, QT=5s, V= 200 mV/s.....75
- Şekil 4.20. 0,7 M H₃PO₄+1,0x10⁻³M ligand+(0-10)x10⁻⁷ M Ge(IV)
çözeltisinin LSAdSV kalibrasyon grafiği. E_{bir}= -250 mV,
t_{bir}= 60s, QT=5s, V=200 mV/s.....76
- Şekil 4.21 SWAdSV de Pb⁺²'nin girişim etkisinin gözlemlendiği SWAdSV
voltamogramı.....87
- Şekil 4.22 . LSAdSV'de Pb⁺²'nin girişim etkisinin gözlemlendiği
LSAdSV voltamogramı.....87

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. SWAdSV tekniğiyle elde edilen konsantrasyon akım verileri(I).....	72
Tablo 2. SWAdSV tekniğiyle elde edilen konsantrasyon akım verileri(II).....	74
Tablo 3. LSAdSV tekniğiyle elde edilen konsantrasyon akım verileri(I).....	75
Tablo 4. LSAdSV tekniğiyle elde edilen konsantrasyon akım verileri(II).....	76
Tablo 5. Kalibrasyon grafiklerinin istatistiksel değerlendirilmesi.....	78
Tablo 6. SWAdSV ve LSAdSV teaknikleri ile Ge(IV) tayinine Ca^{2+} nin girişim etkisi.....	80
Tablo 7. SWAdSV ve LSAdSV teknikleri ile Ge(IV) tayinine Mg^{+2} nin girişim etkisi.....	81
Tablo 8. SWAdSV ve LSAdSV teknikleriyle Ge(IV) tayinine Co^{+2} nin girişim etkisi.....	81
Tablo 9. SWAdSV ve LSAdSV teknikleri ile Ge(IV) tayinine Al^{+3} ün giriş etkisi.....	82
Tablo 10. SWAdSV ve LSAdSV teknikleri ile Ge(IV) tayinine Zn^{+2} nin girişim etkisi.....	83
Tablo 11. SWAdSV ve LSAdSV teknikleriyle Ge(IV) tayinine Cu^{+2} 'nin girişim etkisi.....	83

Tablo 12. SWAdSV ve LSAdSV teknikleri ile Ge(IV) tayinine Ni ⁺² nin girişim etkisi.....	84
Tablo 13. SWAdSV ve LSAdSV teknikleriyle Ge(IV) tayinine Fe ⁺³ 'ün girişim etkisi.....	84
Tablo 14. SWAdSV ve LSAdSV teknikleriyle Ge(IV) tayinine Pb ⁺² 'nin girişim etkisi.....	85
Tablo 15. SWAdSV ve LSAdSV tekniklerinin karşılaştırılması.....	88



BÖLÜM 1. GİRİŞ

Germanyum yarı iletken teknolojisinde, bilgisayar çiplerinin, fiber optik sistemlerinin, dozimetrelerin, refraktometre ve optik camların yapımında ayrıca Au, Fe ve Mo'in özel alaşımlarının ve hassas termometrelerin yapımında kullanılan önemli bir elemettir [1]. Bunun yanı sıra germanyum insan vücudu içinde biyolojik öneme sahip bir elementtir. Mesela germanyumun dokularda birikmesi akut böbrek rahatsızlıklarına yol açmaktadır. Ayrıca germanyumun vücutta eksikliğinin kanser oluşumuna neden olduğu bilinmektedir [2,3].

Germanyum doğada dağınık vaziyette ve insan vücudunda eser miktarlarda bulunmaktadır. Bu yüzden germanyumun eser miktarlarının tayini önemlidir. Bu amaca yönelik olarak literatürde UV-spektrofotometri, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, atomik emisyon spektroskopisi, x-ışınları floresansı metodu gibi değişik tayin metotlarına sıkça rastlanmaktadır.

Elektroanalitik metotların basitliği, ucuzluğu ve hassasiyeti bu metotları eser element analizlerinde cazip hale getirmiştir. Germanyumun eser miktarlarının anodik sıyırma voltametri (ASV) ve adsorptif sıyırma voltametri (AdSV) teknikleriyle tayini için geliştirilmiş metotlar literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca direkt polarografik metotlarla germanyum tayini çalışmalarına da rastlanmaktadır. Bölüm 2'de germanyum tayini için geliştirilmiş elektroanalitik ve diğer analitik metotlar kapsamlı olarak ele alınmıştır. Bu çalışmamızda germanyumun adsorptif sıyırma voltametri tekniğiyle tayini için metot geliştirilmesi amaçlanmıştır. Literatürde germanyumun adsorptif sıyırma çalışmalarında o-difenoller sıklıkla kullanılmıştır. Fakat o-difenol içeren Schiff bazları adsorptif sıyırma amaçlı kullanılmamıştır. Bu tür Schiff

bazılarının Ge(IV) ile kompleks oluşturduğu bilinmektedir. Buradan hareketle Ge(IV)'ün o-difenol içeren N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin Schiff bazı ile yaptığı kompleksten yararlanılarak adsorptif sıyırma voltametrisi tekniğiyle germanyum tayin metodu geliştirilmiştir.

Germanyumun sıyırma voltametrisi tekniğiyle tayininde sıyırma basamağında DC, AC osilopolarografik, diferansiyel puls gibi teknikler sıklıkla kullanılmıştır. Fakat literatürde nispeten yeni olan kare dalga tekniğiyle germanyum tayini çalışmaları fazla yer almamıştır. Bu teknikle germanyumun anodik sıyırma çalışmalarına sadece bir kez rastlanmıştır [4]. Kare dalga voltametrisi tekniğinin özellikle yarı tersinir [5] ve tersinir [6] sistemler için uygun olduğu bilinmektedir. Ön denemeler esnasında germanyum kompleksinin yarıtersinir/tersinir, özellik gösterdiği gözlemlenmiştir. Buradan hareketle sıyırma çalışmalarında kare dalga tekniğinin kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Doğrusal taramalı sıyırma tekniği kare dalga sıyırma tekniğine göre hız ve hassasiyet yönünden karşılaştırılabilir özelliklere sahiptir. Buradan hareketle çalışmamızda doğrusal taramalı sıyırma ve kare dalga sıyırma teknikleri için uygun şartların belirlenmesi ve avantaj-dezavantajları karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır. Her iki teknik için optimum sıyırma şartları ve tespit limitleri belirlenmiştir. Ayrıca metodun uygulanabilirliğiyle ilgili olarak toprak ve biyolojik numunelerde karşılaşılabilecek muhtemel girişim etkileride araştırılmıştır. Geliştirilen metot bir gerçek numuneye uygulanmıştır.

BÖLÜM 2. TEORİK TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Voltametri ve Voltametrik Teknikler

2.1.1. Polarografi

Klasik Polarografi:

Polarografi, 1922 yılında Çekoslovak bilim adamı J. Heyrovsky tarafından geliştirilmiş bir metottur. Bundan 30 yıl öncesine kadar *DC polarografisi* (*normal polarografi*) ile sınırlı kalan bu metot son gelişmeler ile çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir duruma gelmiştir. Önemli bir eser analiz metodu olan polarografi ile periyodik cetvelde yer alan elementlerin büyük bir kısmı ile organik maddelerin indirgenebilir veya yükseltgenabilir fonksiyonel grup bulunduran büyük bir kısmının doğrudan veya dolaylı analizi yapılabilmektedir

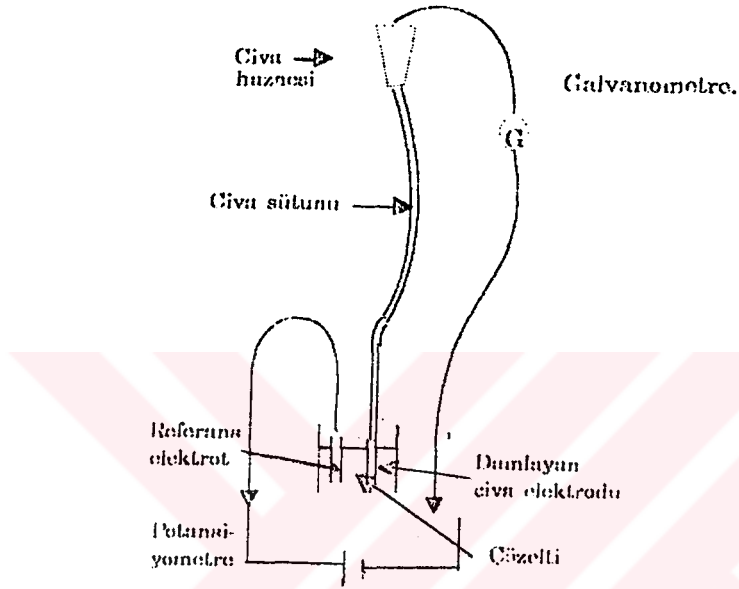
Polarografi, voltametrik metotlardan bir tanesidir. *Voltametri*, elektrot potansiyelinin değişmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Potansiyeli değişen elektrot, indikatör elektrot veya çalışma elektrodu adını alır. Voltametriye çok çeşitli tür ve şekilde indikatör elektrot kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, grafit vb. elektrotlardır. Polarografide çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodu kullanılır. *Damlayan civa elektrodu*, (DCE) 0,05-0,08 mm iç çaplı bir kılcal cam borudan civanın sürekli olarak damlatılması suretiyle oluşturulan elektrottur. Bu kılcalın bir ucu 1-50 mL kadar çözelti bulunduran bir hücreye

daldırılır, diğer ucu 30-80 cm yüksekliğindeki bir boru yardımıyla civa haznesine bağlanır. Kılcalın yukarısında bulunan civa sütununun hidrostatik basıncıyla civa, çözelti içerisine damlalar halinde düşer. Damla büyüklüğü kılcal borunun iç yarı çapı ve damla süresi ile değişir. Damla süresi 1-8 s/damla civarındadır. Son geliştirilen bir sistemle damla ömrü, mekanik damla düşürücüsü yardımıyla istenildiği şekilde ayarlanabilmektedir. Şekil 2.1'de polarografi cihazının çok basitleştirilmiş bir şekli gösterilmiştir. Damlayan civa elektrodunun potansiyeli bir referans elektroda karşı değiştirilir. *Referans elektrot* genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Damlayan civa elektrodu ile referans elektrot arasına bir potansiyometre yardımıyla potansiyel uygulanır. Hücreden geçen akım bir galvanometre ile ölçülür. Ölçülen akımın uygulanan potansiyele karşı grafiği *polarogram* adını alır. Şekil 2.2'de normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi görülmektedir [7].

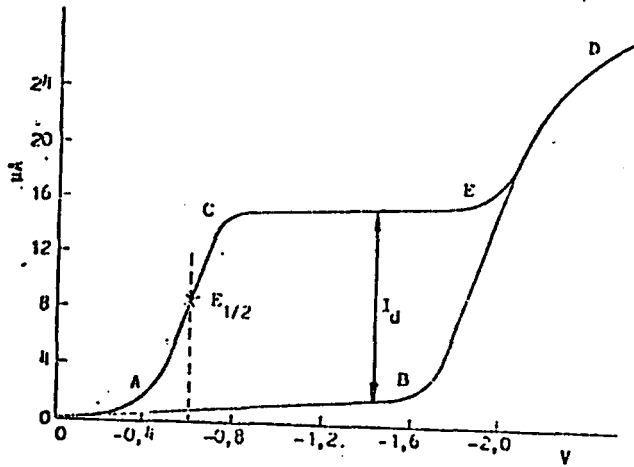
Çözelti direncinden dolayı çalışma elektrodunun potansiyelini iR potansiyel etkisi de değiştirmektedir. Bu problemi ortadan kaldırabilmek için üç elektrotlu sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerde elektrokimyasal hücrede DCE, referans elektrot ve bir karşıt elektrot bulunur. Potansiyel ek bir devreyle DCE ve referans elektrot arasında kontrol edilir. Fakat akım DCE ile karşıt elektrot arasında olur, referans elektroddan ise akım geçmez.

Polarografide akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* denir. Katodik akımın işareti pozitif ve anodik akımın işareti ise negatif olarak kabul edilmiştir. Şekil 2.2 deki polarogramdan görüldüğü gibi belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılmaktadır. Bu akıma *sınır akımı* adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçük te

olsa bir akım gözlenir. Bu akıma *artık akım* denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik *dalga yüksekliği*dir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Bu özellik nedeniyle polarografi kantitatif analizlerde kullanılabilir.



Şekil 2. 1. Polarografi cihazının basit bir şeması



Şekil 2. 2. Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi

Artık Akım:

Dalga yüksekliği, sınır akımı ile artık akım arasındaki farktır ve çözeltide analizi yapılan maddelerin indirgenmesinden veya yükselt-genmesinden dolayı oluşan akımın büyüklüğüdür. Dalga yüksekliği *elektroaktif maddenin* konsantrasyonuyla artar. Bu özellik nedeniyle polarografi kantitatif analizlerde kullanılmaktadır.

Artık akım iki sebepten meydana gelir. Birincisi saf suda bulunan ağır metal iyonları veya az miktarda çözünmüş oksijenden ve destek elektrolitten gelen safsızlıklardan kaynaklanabilmektedir. İkincisi ise çözeltideki elektroda göre zıt yüklü iyonların elektrot çevresinde meydana getirdikleri elektriksel çift tabakanın bir kondansatör gibi davranmasından kaynaklanmaktadır. Civa damlasının yüzeyine çok yakın bir bölgedeki bu tabakanın özelliği elektrodun potansiyeline ve çözeltinin bileşimine bağlıdır ve bu şekilde oluşan akım da potansiyelle doğrusal olarak değişir.

Damlayan Civa Elektrodu (DCE):

Polarografide çalışma elektrodu olarak kullanılan Damlayan Civa Elektrodunun (DCE) avantajları yanında birtakım dezavantajları da vardır. Bu avantajlar ve dezavantajlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

1. Civa üzerinde H^+ iyonlarının indirgenmesi, kinetik aşırı gerilim nedeniyle diğer metallere göre daha negatif potansiyellere kayar. Bu aşırı gerilimin yüksek olması nedeniyle Cd^{2+} , Zn^{2+} gibi normalde H^+ dan daha zor indirgenen katyonlar, civa üzerinde H^+ indirgenmesinden daha pozitif potansiyelerde indirgenirler.

2. Civanın sürekli damlatılması nedeniyle her an taze bir elektrot yüzeyi elde edilir. Elektrot yüzeyinin kirlenmesi söz konusu değildir.

3. Civanın en büyük dezavantajı da toksik oluşudur. Polarografide çok saf civa kullanılması gerekir. Bu nedenle destilasyon veya diğer bir metotla temizlenmesi esnasında buharlaşır. Civa buharları ise çok zehirlidir.

2.1.1.1. Difüzyon Kontrollü Sınır Akımı

Çözelti içerisinde bulunan elektroaktif maddeler elektrot yüzeyine konveksiyon, iyonik göç ve difüzyon olmak üzere üç şekilde taşınır. Elektroliz, karıştırılmayan durgun ortamda ve destek elektrolit eklenerek yapılırsa konveksiyon ve iyonik göç önleneneğinden akım yalnız difüzyonla gelen madde miktarına bağlı olur. DCE'ye uygulanan potansiyel, polarogramın sınır akımı bölgesinde ise ve elektron aktarım hızı elektrot yüzeyine gelen depolarizeri (elektroaktif maddeyi) hemen indirgeyecek veya yükseltgeyecek kadar büyük ise, akım elektrot yüzeyine difüzyonla gelen depolarizer miktarı ile belirlenir. Bu durumda akım *difüzyon kontrollüdür* denir. Sınır akımı bölgesinde potansiyel uygulanır uygulanmaz elektrot yüzeyindeki iyon veya moleküller hemen elektrolizleneceğinden, elektrot yüzeyine çok yakın bir bölgede depolarizer konsantrasyonu sıfır olacaktır. Ana çözelti ve elektrot yüzeyindeki bu konsantrasyon farkı ile depolarizer elektrot yüzeyine doğru difüzlenecektir.

İlkoviç'e göre damlayan civa elektrodu ile elde edilen difüzyon akımı, i_d , için eşitlik aşağıda verilmiştir

$$i_d = 0,732 nFCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte verilen akım, damla ömrünün sonundaki difüzyon kontrollü akımdır. Damla ömrü (t) sabit bir değere sahiptir. Damlanın oluşmaya başlama ve kopma zamanı arasında akım artar. Bu artış $t^{1/6}$ ile orantılıdır. Ortalama akım damla ömrü sonundaki maksimum akımın 6/7 si kadardır. İlkoviç eşitliği ortalama akım için yazılırsa katsayı 0,627 olarak değişir ve

$$i_{d(ort)} = 0,627 nFCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.2)$$

olur [8].

Bu eşitliklerdeki terimlerin açıklamaları aşağıdaki gibidir:

i_d : Bir damla ömrü sırasındaki maksimum akım (A)

$i_{d(ort)}$: Bir damla ömrü sırasındaki ortalama akım (A)

n : Aktarılan elektron sayısı (eq/mol)

F : Faraday sabiti, (C/mole⁻¹)

C : Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, mol/cm³

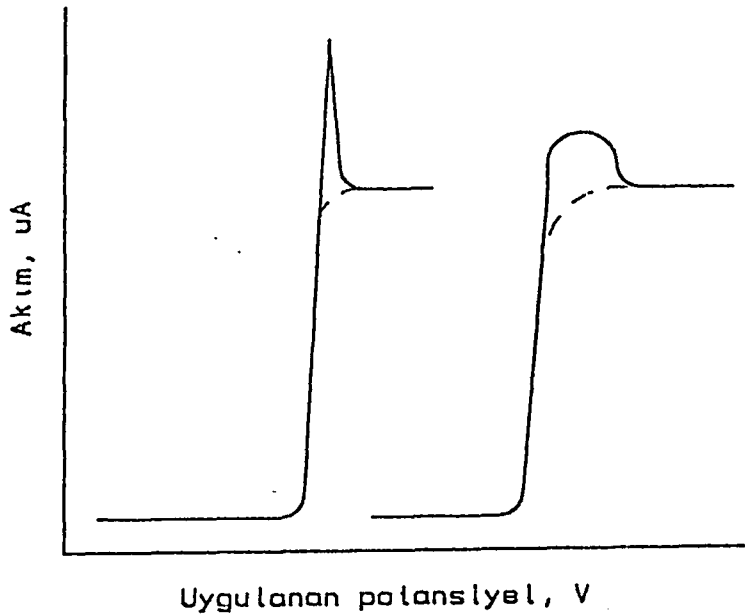
D : Difüzyon katsayısı, cm²/s

m : civanın akış hızı, g/s

t : damla ömrü, s

Akım Maksimumu:

Polarografide damlayan civa elektrodu ile alınan polarogramlar oluşan maksimumlarla bozulur. Sebebi her ne olursa olsun maksimumlar istenmeyen durumlardır (Şekil 2.3).



Şekil 2. 3. Polarografik maksimumlar

Bu maksimumları yok etmek için genelde yüzey aktif maddeler çözelti içerisindeki konsantrasyonları dikkatlice ayarlanarak kullanılmaktadır. Genellikle jelatin, Triton X-100 vb. yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır.

İyonik Göç:

İyonların elektriksel alan etkisiyle hareket etmeleri olayına iyonik göç denir. Her iyonun elektriksel alandaki hareket hızı diğerinden farklıdır. Akım, çözelti içerisinde iyonlar tarafından taşınır. Akımın bir iyon tarafından taşınan kesri o iyonun mobilitesine (iyonik iletkenliğine) bağlıdır. Elektroaktif madde yüksüz ise akımın taşınmasına katkısı olmaz. Elektrot katod ve indirgenen madde katyon ise bu madde katodun oluşturduğu elektriksel alan etkisiyle elektroda doğru hareket edecektir. Yani elektroaktif maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanmış olacaktır. Polarografide iyonik göç istenmeyen bir olaydır ve en aza indirilmesi gerekir. Bu işlem maddenin

taşıma sayısını küçültülmekle yapılır. Bu amaçla çözeltiliye elektroaktif olmayan bir *destek elektrolit* eklenir. Bu sayede elektrostatik etkileşim enaza indirilerek iyonik göç engellenmiş olur. Genelde elektroaktif maddenin konsantrasyonundan 50-100 kat fazla bir destek elektrolit konsantrasyonu yeterlidir.

Destek elektrolit eklemenin bir diğer yararı da çözeltinin direncini düşürerek IR potansiyelini azaltmasıdır.

Maddelerin elektroda en kolay şekilde taşınması, çözeltinin mekanik karıştırılmasıyla yapılır. Bu olaya *konveksiyon* denir. Konveksiyon polarografide istenmediğinden polarografik deneyler durgun ortamlarda yapılır.

Akım Potansiyel İlişkileri:

Şekil 2.2'den de görüleceği üzere polarogramın plato bölgesinde akım potansiyelden bağımsızdır. Bu bölgede tam bir konsantrasyon polarizasyonu söz konusudur. Polarogramın yükselen kısmında ise akım potansiyelle değişmektedir. Bu değişim



şeklinde akımın difüzyon kontrollü olduğu termodinamik olarak tersinir bir elektrot reaksiyonu için şu eşitlikle ifade edilir.

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (2.4)$$

Bu eşitlik Heyrovsky-Ilkoviç eşitliği olarak bilinir [9]. Burada $E_{1/2}$ (*yarı dalga potansiyeli*) akımın, sınır akımı değerinin yarısına eşit olduğu durumdaki potansiyeli ifade etmektedir.

Yarı dalga potansiyeli tersinir reaksiyonlarda madde konsant-rasyonuna bağlı değildir. Her madde için karakteristik bir değeri olduğundan maddelerin polarografik olarak tanınmasında kullanılabilir. Polarografinin kalitatif analizlere uygulanması bu prensibe dayanır. Yarı dalga potansiyeli çeşitli ortam şartlarından etkilenir. Bunlardan biri, ortamda depolarizer katyon ile kompleks yapabilen bir ligandın bulunmasıdır. Bir katyon ligand ile kompleks oluşturunca daha kararlı hale geleceği için indirgenmesi zorlaşır. Dolayısıyla kompleks oluşturmuş bir katyonun yarı dalga potansiyeli daha negatif değerlere kayar. Bu kaymanın miktarından kompleksin yapısı ve oluşma sabiti hesaplanabilir. Yarı dalga potansiyelini etkileyen bir diğer faktör de ortamın pH değeridir. Elektrod yüzeyinde meydana gelen reaksiyonda H^+ iyonu tüketiliyor veya oluşturuluyorsa $E_{1/2}$ ortamın pH'sı ile değişir. Mesela kinonun hidrokinaona indirgenmesi ortamın pH'sına bağlıdır. Bu nedenle $E_{1/2}$ değeri pH ile değişir. Organik reaksiyonların büyük bir kısmında kinonun indirgenmesinde olduğu gibi H^+ reaksiyonda yer alır. Bu nedenle organik maddelerin analizinde ortam tamponlanmalıdır.

2.1.1.2. Diğer Sınır Akımları

Kinetik kontrollü sınır akımı:

Bazen elektrot yüzeyinde indirgenen veya yükseltgenen madde elektroaktif olmayan bir maddenin kimyasal değişikliğe uğramasıyla meydana gelebilir. Yani elektron aktarım basamağından önce bir kimyasal basamak gelebilir. Bu mekanizmaya CE mekanizması denir. C harfi kimyasal, E harfi ise elektron aktarım basamağını ifade eder.



Eğer indirgenen madde (A) konsantrasyonu Y konsantrasyonu ile sınırlı ise oluşan akım da Y konsantrasyonu ile sınırlıdır ve akım kinetik kontrollüdür. Bu durumda difüzyon ne kadar hızlı olursa olsun elektrot yüzeyindeki A konsantrasyonu Y nin konsantrasyonu ve k_1 ile (veya K denge sabiti) ile kontrol edilir.

Eğer A konsantrasyonu ve k_1 küçük ise akım saf kinetik kontrollüdür ve bu durumda kinetik akım aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir [9].

$$i_f = i_k = 0,493 nD^{1/2} [Y] m^{2/3} t^{2/3} \frac{k_1}{k_2^{1/2}} \quad (2.7)$$

Kinetik akım görüldüğü gibi Y konsantrasyonu ile doğrusal olarak değişir. Bu akım, k_1 ve k_2 ye bağlı olduğu için sıcaklık, pH ve iyonik şiddet gibi faktörlerden çok etkilenir.

Kinetik akım, civa sütun yüksekliği ile değişmez. Çünkü: $m^{2/3} t^{2/3} \propto h^{2/3}$. $h^{-2/3} \propto h^0=1$ dir. Böylelikle bir akımın difüzyon kontrüllü mü, kinetik kontrollü mü olduğu kolayca anlaşılır. A' nın konsantasyonu biraz daha büyük ise, başka bir ifade ile k_1 büyük ise (yani $Y \rightarrow A$ dönüşümü hızlı ise) oluşan akım hem çözelti içinde oluşan A nın elektrot yüzeyine difüzlenmesiyle gelen hem de Y nin A ya dönüşme reaksiyonuyla oluşan kinetik akımın toplamına bağlıdır.

$$i_l = i_d + i_k$$

Koutecky tarafından ortalama akım için böyle durumda aşağıdaki eşitlik türetilmiştir [10].

$$\frac{i_k}{i_d - i_k} = 0,886 \frac{k_1}{k_2^{1/2}} t^{1/2} \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte i_k gözlenen kinetik akımdır, i_d ise Y nin tamamen A ya dönüşmesi ile, yani $Y \rightarrow A$ dönüşmesinin çok hızlı olması ile ölçülen akımdır. Bu durumda elektrot reaksiyonu,

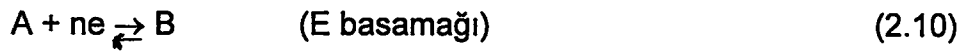


gibi gözükür. Bu durumda, yani sınır akımının kinetik akım ve difüzyon akımının toplamına eşit olduğu durumda aşağıdaki eşitlik geçerlidir [11].

$$\frac{i_l}{m^{2/3} t^{1/6}} = 0,607 n D^{1/2} [A] + 0,493 n D^{1/2} [Y] t^{1/2} \frac{k_1}{k_2^{1/2}} \quad (2.9)$$

Katalitik Kontrollü Sınır Akımı:

Bazı durumlarda elektron aktarım basamağını bir kimyasal basamak takibederek ürünü elektroaktif bir maddeye dönüştürebilir. Bu mekanizma aşağıdaki gibi yazılabilir:



Bu mekanizmaya EC mekanizması adı verilir. Mesela, birçok organik maddenin elektrottaki değişikliğe uğramasını takiben protonlanması, çözücü ile reaksiyona girmesi ve dimerleşmesi çok rastlanan elektro-kimyasal olaylardır.

EC mekanizmasında takibeden kimyasal reaksiyonun sınır akımı üzerine etkisi yoktur. Sınır akımı difüzyon kontrollüdür ve $A + ne \rightarrow B$ reaksiyonundan beklenen değerdedir. Ancak dalganın yeri yani indirgenme veya yükseltgenme potansiyeli k_1 hız sabitine bağlıdır. k_1 değeri büyü-dükçe $E_{1/2}$ değeri pozitif bölgeye kayar. Ancak takibeden kimyasal reaksiyonun hissedilmesi damlama süresiyle alakalıdır. Damlama süresi kısa ise kimyasal reaksiyonun etkisi gözlenemeyebilir. Yalnız elektron transfer olayı gibi gözlenir.

Bu tür elektrot reaksiyonlarının çalışılmasında polarografiden daha çok LSV, ACve diğer voltametrik teknikler daha aydınlatıcıdır.

Bazen elektrokimyasal değişikliğe uğrayan B maddesi ortamdaki elektroaktif Z ile reaksiyona girerek yeniden A maddesini oluşturabilir. Katalitik mekanizma adı verilen bu mekanizma aşağıdaki gibi yazılabilir:



B ürünü Z ile reaksiyona girip A yı yeniden oluşturur. Elektroaktif A maddesi tekrar tekrar indirgeneceği için difüzyon kontrüllü akımdan çok daha büyük bir akım gözlenecektir. Elektrot yüzeyine bir taraftan difüzyonla madde gi-derken

bir taraftan da elektrot yüzeyinde $B+Z \rightarrow A$ reaksiyonu oluşur. Elektrot yüzeyindeki yüksek A konsantrasyonu büyük bir akım oluşmasına yol açar.

Katalitik akım ortam şartlarından çok etkilenir. Çünkü Z'nin katalitik etkisi ile k hız sabitleri ortam şartlarından çok etkilenen iki parametredir.

$B+Z \rightarrow A$ kimyasal reaksiyonunda $k_1[Z]_{x=0}$ küçük ise az miktarda B maddesi A ya yükseltgenecektir. Bu durumda akım Z nin yokluğundaki $A+ne \rightarrow B$ reaksiyonundan beklenen difüzyon kontrollü değerde olacaktır. $k_1[Z]_{x=0}$ değeri büyüdükçe daha çok A oluşacak bu nedenle akım katalitik karakter kazanacak ve daha da artacaktır. Elektrot yüzeyine difüzyonla gelen A, elektrot yüzeyinde kimyasal reaksiyonla oluşan A yanında çok küçük kalacaktır.

Katalitik kontrollü akım için aşağıdaki eşitlik türetilmiştir [12].

$$i_c = 0,493 n D^{1/2} [A] m^{2/3} t^{2/3} \{ (k_1 + k_2) [Z]_{x=0} \}^{1/2} \quad (2.14)$$

Katalitik ve kinetik akımlar benzer özelliklere sahiptir. Katalitik akımın var olduğu sınır akımı, difüzyon akımı ile katalitik akımın toplamına eşittir. Yani $i_t = i_c + i_d$ dur. Eğer difüzyon akımı yeterli büyüklükte ise katalizörsüz ortamda ölçüldükten sonra sınır akımından çıkarılarak i_c bulunur.

Adsorpsiyon Akımı:

Çözeltide bulunan maddeler elektrot yüzeyine adsorbe olunca hem kapasitif akım hem de faraday akımı etkilenir. Faraday akımının etkilenmesi iki farklı şekilde olabilir:

1. Elektroaktif tür veya ürün adsorplanabilir. Böyle bir durumda normal dalganın yanında ikinci bir dalga gözlenir. Adsorpsiyon dalgası adı verilen bu

dalga reaktif veya ürünün adsorplanmasına bağlı olarak normal dalgadan sırasıyla daha negatif veya daha pozitif potansiyelde gözlenebilir. Ayrıca sınır akımı bölgesinde maksimum, minimum ve başka düzensizliklere yol açabilir.

2. Çözeltilerde reaktif ve ürünün dışında bir maddenin adsorplanması halinde dalgada kayma, bölünme ve deformasyon gibi düzensizlikler meydana gelebilir.

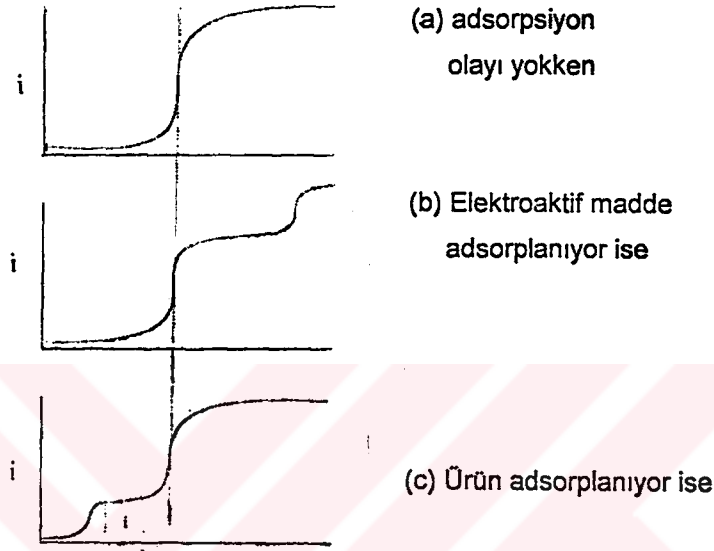
Adsorpsiyon ve diğer yüzey olaylarını (film oluşumu gibi) teorik olarak incelemek oldukça zordur. Çünkü adsorpsiyon izoterminin yapısı, adsorpsiyonun kinetiği ve adsorplanmış yüzeyde elektron aktarımının kinetiği durumdan duruma farklılık gösteren karmaşık olaylardır. Adsorpsiyon, aslında yüzey kuvvetleri nedeniyle ortaya çıkan molekül boyutunda olaydır. Bir yüzeyin tek tabakalı adsorpsiyona uğradığı kabul edilerek teorik açıklamalar buna göre yapılır.

Elektrot yüzeyinde meydana gelen $A + ne \rightarrow B$ reaksiyonunda A'nın ve B'nin adsorplandığı durumlar aşağıda gösterilmiştir.



Eşitlik 2.15b de A adsorbe olur. Adsorplanan A'nın serbest enerjisi düşer ve indirgenmesi zorlaşır. Bu durumda $E_{1/2}$ değeri daha negatif olan ikinci bir dalga gözlenir. Bu ikinci dalga akımı adsorpsiyon kontrollü akımdır. Ürünün (B'nin) adsorplanması ise indirgenmeyi kolaylaştırır. Bu nedenle Eşitlik 2.15c nin $E_{1/2}$ değeri normal indirgenme reaksiyonu olan Eşitlik 2.15a ninkinden daha pozitiftir. Yukarıdaki eşitliklere ait polarogramlar Şekil 2.4 de gösterilmiştir.

Eğer elektrot yüzeyine elektroaktif madde (A) adsorplanıyor ve damla oluşur oluşmaz yüzey hızlı bir şekilde kaplanıyor ise akım tamamen adsorpsiyon

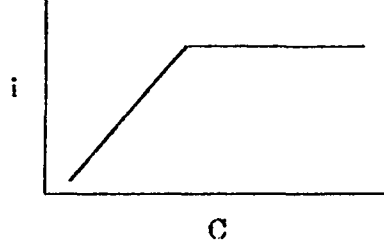


Şekil 2. 4. Elektroaktif maddenin ve ürünün adsorplanması durumunda polarogramda meydana gelen değişiklikler.

kontrollüdür. Bu durum için ortalama adsorpsiyon akımı aşağıdaki formülle ifade edilir [9].

$$i_a = nFz 0,85 m^{2/3} t^{-1/3} \quad (2.16)$$

Yukarıdaki eşitlikte z , birim elektrot yüzeyine adsorplanan maddenin maksimum mol sayısıdır. Görüldüğü gibi adsorpsiyon akımı madde konsantrasyonundan bağımsızdır. Düşük konsantrasyonlarda elektrot yüzeyini kaplayacak kadar madde olmadıktan sonra akım difüzyon kontrollüdür. Belli bir konsantrasyondan sonra elektrot yüzeyi tamamen kaplanırsa akım sabitleşir. Bu durum Şekil 2.5 de görülmektedir.



Şekil 2. 5. Adsorpsiyon akımının konsantrasyonla değişimi.

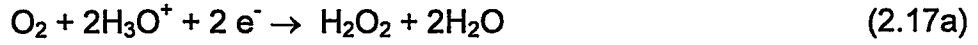
Adsorpsiyon akımı civa sütun yüksekliği ile doğrusal olarak değişir. Çünkü $m^{2/3} t^{-1/3}$ terimi h ile orantılıdır. Bir akımın adsorpsiyon kontrollü olup olmadığını anlamak için aşağıdaki kriterlerin test edilmesi gerekir.

1. Akım civa sütun yüksekliği ile orantılıdır.
2. Akım, konsantrasyonla önce doğrusal olarak artar. Belli konsantrasyondan sonra sabitleşir.
3. Konsantrasyon değişince iki dalga gözlenir.
4. Sıcaklık katsayısı çok düşüktür. (Difüzyon kontrollü akımın sıcaklık katsayısından da düşüktür).

2.1.1.3. Oksijenin Polarogramı

Polarografik deneyler oksijensiz ortamlar da gerçekleştirilir. Çünkü çözeltilerde çözülmüş oksijen molekülü DCE üzerinde indirgenir. Bu indirgenme iki kademelidir. Birincisi $-0,05$ V'da peroksida, ikincisi ise $-0,9$ V'da gözlenen

peroksitin suya indirgenme reaksiyonudur. Bu potansiyeller ortamın pH'sı ile değişir. Asidik ortam için bu reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

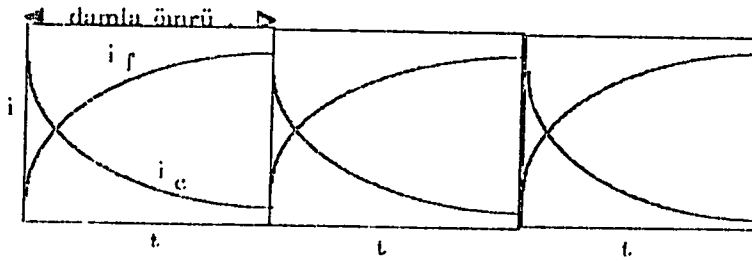


Bu reaksiyonların oluşumu ile polarografide sıfır (0) ve -1 Volt arası gibi birçok indirgenme reaksiyonunun gözlemlendiği bir bölge kapatılmış olur. Bunu önlemek için deney öncesinde çözümden azot veya argon gazı gibi inert bir gaz geçirilerek çözülmüş oksijen ortamdan uzaklaştırılır.

2.1.1.4. Diğer Polarografik Metotlar

Normal polarografinin kullanımında bazı önemli sınırlamalar vardır. Birincisi kapasitif akımın büyük olması sebebiyle duyarlığın düşmesidir. Diğer mahzurlar ise tarama hızının yavaş olması nedeniyle deneyin zaman alması, salınımlar sebebiyle dalganın değerlendirilmesinin zor olması, adsorpsiyon olayının polarogramı etkileyerek değerlendirilmesini zorlaştırmasıdır. Damla ömrü kısaltılarak adsorpsiyon olayı kısmen ortadan kaldırılabilir. Ancak bu mahzur yok edilirken başka bir mahzur ortaya çıkar: Faraday akımının kapasitif akıma oranı düşer ve bu nedenle duyarlık sınırı azalır. İlkoviç eşitliğinden difüzyon kontrollü akımın damla ömrünün $1/6$ kuvveti ile ($t^{1/6}$), kapasitif akımın ise $-1/3$ ü ile ($t^{-1/3}$) değiştiği bilinmektedir. i_f/i_c oranı ise $t^{1/2}$ ile orantılı olduğundan t düşerse i_f/i_c oranı da düşer.

Bir damla ömrü süresince Faraday akımı zamanla artarken kapasitif akım azalır. Damlanın düşme anında Faraday akımı maksimum, kapasitif akım ise minimumdur. Şekil 2.6 da damla ömrü süresince Faraday akımı ile kapasitif akımın değişimi görülmektedir.



Şekil 2. 6. Damla ömrü süresince Faraday ve kapasitif akımın değişmesi i_f : Faraday akımı, i_c : kapasitif akım

Akım Örnekli Polarografi, SCP (Sampled Current Polarography):

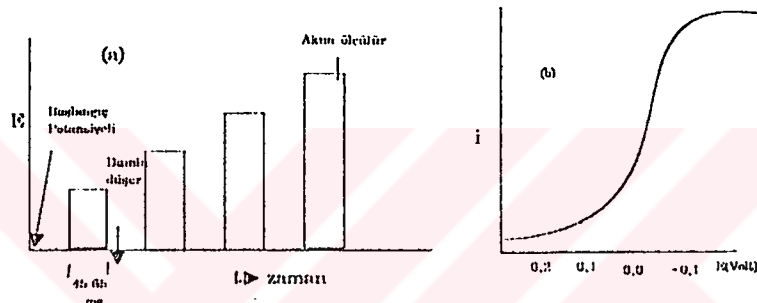
Akım ölçümleri damla kopmadan çok kısa bir süre önce yapılırsa, toplam akım içerisinde kapasitif akım en aza düşürülmüş olur. *Akım örnekli polarografi* adı verilen bu metotla duyarlığın artırılması yanında polarogramdaki damla salınımları da yok edilmiş olur. Bu metot *Tast* veya *Strobe polarografisi* olarak ta bilinir.

Puls Polarografisi:

Klasik polarografide bir civa damlasının oluşma ve kopma süresi içerisinde uygulanan potansiyel değişimi çok küçük olduğu için (2-3 mV) potansiyel sabit kabul edilebilir. *Puls polarografisinde* ise damla ömrünün sonuna doğru potansiyel pulsları uygulanır ve oluşan akım ölçülür. Uygulanan pulsun şekline göre puls polarografik metodlar geliştirilmiştir.

A) Normal Puls Polarografisi, NPP:

Bu teknikte, başlangıç potansiyeli temel alınarak her damla ömrü sonunda *artan genlikli* pulslar uygulanır. Her puls uygulanmasından sonra başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu metod *Normal Puls Polarografisi* adını alır. Normal puls polarografisinde uygulanan potansiyel ve elde edilen polarogram Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

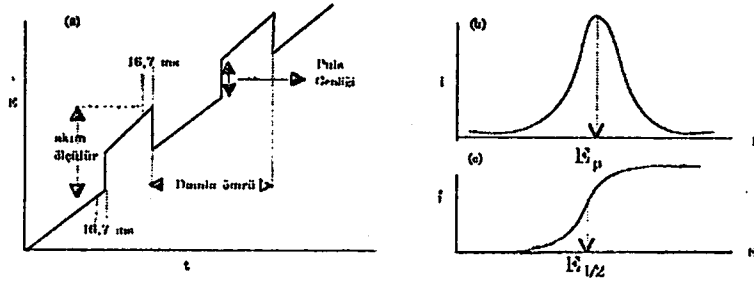


Şekil 2.7.a) NPP de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

b) NPP de akım-potansiyel eğri

B) Diferansiyel Puls Polarografisi, DPP:

Bu metotta klasik polarografideki artan DC voltajına damla ömrü sonlarına doğru sabit genlikli pulslar bindirilir. Akım puls uygulanmasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. İki akım arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçirildiği için polarogram pik şeklinde çıkar. Pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir ve E_p şeklinde gösterilir. Pik potansiyeli $E_{1/2}$ civarındadır. *Diferansiyel puls polarografisinde* uygulanan potansiyel ve elde edilen pik Şekil 2.8'te gösterilmiştir. Ayrıca aynı şart-larda çekilen aynı maddenin DPP ve NPP polarogramları karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.8. (a) DPP de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi
 (b) DPP de akım-potansiyel eğrisi
 (c) DC de akım-potansiyel eğrisi

DPP de pik akımının konsantrasyonla doğrusal olduğu bilinmektedir. DC polarografide elektrot olayını etkileyen katalitik ve diğer etkiler difüzyon sınır akımını ne şekilde etkilerse normal ve diferansiyel puls polarografisindeki sınır ve pik akımlarını da aynı şekilde etkiler.

Normal puls polarografisinde, DC de olduğu gibi tersinir elektrot olaylarında E nin $\log[(i_r - i)/i]$ ye karşı grafiği $2.303 RT/nF$ eğimli bir doğru-dur. NPP' de tersinmez indirgenmede $E_{1/2}$, t_m nin bir fonksiyonudur. Çünkü NPP de damla ömrünün (t) karşılığı t_m dir.

Puls polarografisinde kapasitif akım hemen hemen yok edilerek duyarlık klasik polarografiden en az 6-7 kat daha fazla artırılmıştır. Polarogram hem normal puls hem de diferansiyel puls polarografisinde daha düzenli ve değerlendirilmesi daha kolaydır. Özellikle DPP de karışımlardaki maddelerin ayrılabilirlikleri daha yüksektir. Bu avantajlara rağmen puls polarografisinin teorik esasları normal polarografideki kadar net ve açık değildir. Bu nedenle analitik amaçlı çalışmalar dışında fazla kullanılmaz. Polarografik metotlar

yüksekliği, τ :basamak peryodu, $\tau_p=\tau/2$:puls genişliği, t_s :Akım ölçümünün yapıldığı zaman aralığı, t_i : E_i başlama potansiyelindeki bekleme süresi.

E_{sw} (50 mV/n) nin düşürülmesi pik akımının düşmesine yol açar, büyütülmesi ise pik yüksekliğinde önemli bir artışa yol açmadığı gibi yayvanlaşmasına neden olur. Bu yüzden E_s den bağımsız olarak en iyi çözümleme $E_{sw} = 50/n$ mV için elde edilir. Bu ilişki diferansiyel puls polarografisi için de geçerlidir.

Pik akımı değeri ve hassasiyeti, frekansla ($f^{1/2}$ veya $t_p^{-1/2}$) artar. Çok yüksek frekanslarla çalışmak dikkat gerektirebilir. Fakat analitik açıdan kabaca 200 Hz frekans problemsiz bir frekanstır.

Kare dalgada DCE, de veya SCDE de istenen potansiyel aralığında tarama yapılabilir. Etkin tarama hızı $\Delta E_s/\tau$ veya $f.\Delta E_s$ dir. Yani ΔE_r gibi bir potansiyel aralığında taramak için sadece $(\Delta E_r/\Delta E_s)$ kadar bir zaman gereklidir. Çok küçük deneysel süreler uygun frekanslarla sağlanabilir. Mesela eğer $\Delta E_s = 10$ mV, frekans $f = 200$ Hz ise etkin tarama hızı 2 V/s ve bu hızla mesela 500 mV'luk bir potansiyel taraması 0,25 saniyede taranabilir. Yani $t_p = 2,5$ ms kromoamperometride yeteri kadar hızlı bir puls zamanıdır. Bu hız elektrokimyasal kinetik çalışmalar için yeteri kadar hızlıdır.

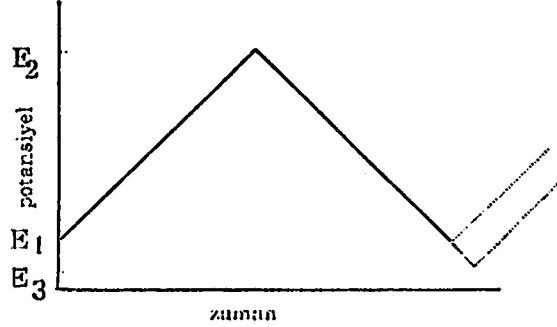
Kare dalga tekniğinin hızı ile ilgili şöyle karşılaştırmalı bir örnek verilebilir. Mesela DCE de kare dalga polarografisi çalışıyorsunuz. Damla ömrü 6 saniyeye ayarlanmış bir damlanın 5,5 inci saniyesinde tarama başlatıldığında yukarıda bahsedilen parametrelere sahip tarama hızıyla 1 V'luk bir potansiyel aralığı taranabilir. DPP de ise aynı deney 10 mV/s hızla 1 V'luk tarama için 100 damla ile veya 600 saniyede yapılabilir. Ayrıca SWP'deki ölçüm DPP den daha hassastır.

Artık akımlar kare dalgada diğer puls tekniklerine göre daha iyi elimine edilebilmektedir. Mesela eser analizlerde oksijenden doğan artık akım önemli bir problem oluşturmaktadır. Fakat kare dalgada oksijene ait bu artık akım otomatik olarak çıkarılmaktadır. Ayrıca kare dalgada oluşan net akım koveksiyonla madde transferinden de etkilenmez tabii madde transfer zamanı uygulanan puls genliğinden büyük olduğu zaman bu durumdan söz edilebilir. Bütün bir potansiyel taraması 1 damlada gerçek-leştirildiği için (Kare dalga voltametrosinde) damla büyüklüğü artırılarak artık akımdan kurtulmak mümkündür. Bilindiği gibi kapasitif akım $t^{-1/3}$ ile orantılıdır. Ayrıca tek damla üzerinde adsorpsiyondan gelen olumsuzluklar adsorpsiyon hızı yavaşsa kare dalgada önemli bir problem teşkil etmemektedir [13].

2.1.2. Doğrusal Taramalı (LSV) ve Dönüşümlü Voltametri (CV)

Normal polarografide potansiyel tarama hızı damla ömrüne göre çok yavaştır. Örneğin 5 mV/s tarama hızında damla süresi 1 s ise bir damla ömrü esnasında potansiyeldeki değişme 5 mV kadardır. Tarama hızı bir damla ömrü için 100-200 mV/s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk taramanın ters yönünde tarama yapılırsa bu voltametrik metot dönüşümlü voltametri (CV) adını alır.

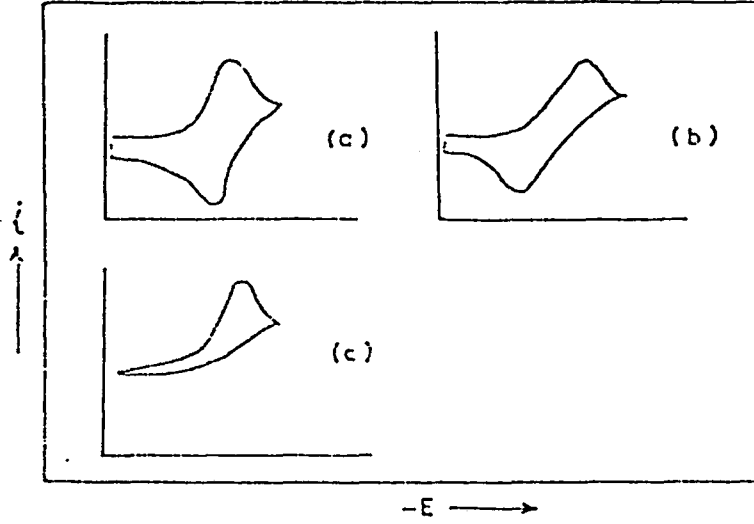
CV de uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.10 da gösterilmiştir. Potansiyel taraması E_1 ve E_2 arasında yapılırsa metot doğrusal taramalı voltametri (LSV) adını alır. Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametridir. Ters taramada potansiyel E_1 de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir.



Şekil 2.10. Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi

CV de akım potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 100 mV/s den birkaçüz mV/s ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç bin mV/s) çift tabaka yüklenmesi ve iR problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelektrot kullanıldığı zaman bu tür problemler minimuma indirilir.

Dönüşümlü voltametrde, bir maddenin katodik yönde taranması ile indirgenme davranışları incelenebiliyorsa, ileri yönde tarama sırasında indirgenme sonucu oluşan ürünün kararlılığına bağlı olarak geri yöndeki tarama sırasında bu ürüne ait yükseltgenme piki gözlenebilir. Elde edilen voltamogramlar, bağıl elektron aktarım hızlarına, kütle aktarım hızına ve elektrot yüzeyinde ya da çözelti içinde oluşan ardışık kimyasal reaksiyonlara bağlı olarak değişik biçimler alır. Şekil 2.11 de değişik voltamogramlar görülmektedir.



Şekil 2.11. Dönüşümlü voltamogramlara örnekler

- (a) Elektron aktarımı tersinir,
- (b) Elektron aktarımı yarı tersinir
- (c) Elektron aktarımı tam tersinmez

CV'de tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir. CV'de genellikle katodik ve anodik yöndeki tarama hızları eşit alınır. Ancak özellikle hızlı homojen kimyasal reaksiyonların varlığında anodik ve katodik tarama hızları farklı da alınabilir.

2.1.3. Sıyırma Voltametrisi

Sıyırma voltametrisi tekniği çevre ve klinik örneklerdeki eser elementlerin tayinine duyulan ihtiyacı karşılayacak tarzda son yirmi yılda gelişme gösteren elektroanalitik bir metottur. Karışım analizlerine uygulanabilirliği, cihazların ucuzluğu ve ölçüm kolaylığı sebebiyle analizcilerin dikkatleri bu metot üzerinde yoğunlaşmaktadır. Elektroanalitik metotlar içerisinde en duyarlı sıyırma metotlarıdır. Sıyırma metotları ile periyodik cetvelde bulunan birçok element doğrudan veya dolaylı olarak tayin edilebilmektedir [14].

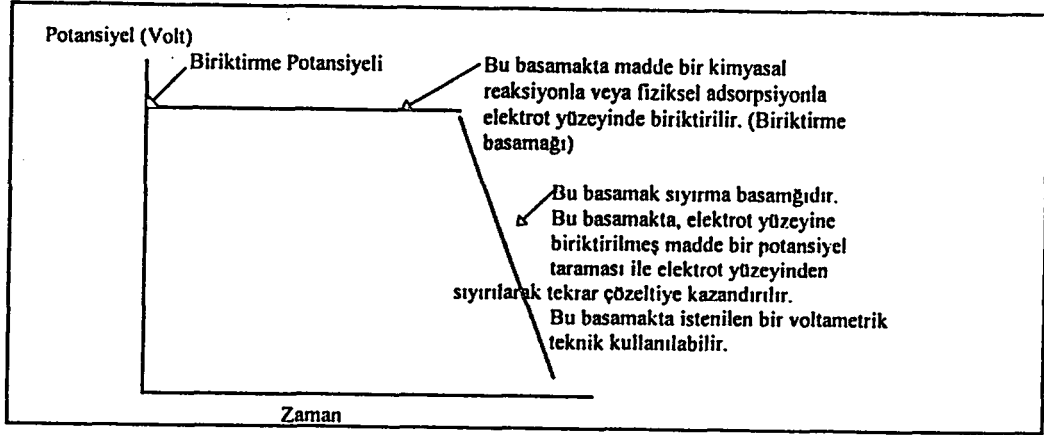
Sıyırma metotları iki farklı şekilde uygulanır. Birincisinde analizi yapılacak madde seyreltik çözeltiden indirgenme veya yükseltgenme suretiyle alınarak elektrot yüzeyinde biriktirilir. Bu basamakta yapılan, bir elektrokimyasal *önderiştirme* işlemidir. Bu basamak bir çok metotta başvuru olan çözücü ekstraksiyonuna karşılık gelen bir işlem olarak görülebilir. Elektroda uygulanan sabit potansiyelde çözeltideki bir metal iyonu indirgenerek elektrot yüzeyinde çözünmez duruma dönüştürülür. Çoğunlukla biriktirilen tür metaldir. Daha sonra elektroda pozitif (anodik) veya negatif (katodik) yönde potansiyel taraması uygulanır. Bu tarama esnasında elektrot yüzeyinde yoğunlaşmış madde indirgenme veya yükseltgenme ile elektrot yüzeyinden sıyırılarak tekrar çözeltiye geri kazanılır. Metoda *sıyırma voltametrisi* adı verilmesinin sebebi işte bu basamak dolayısıyladır. Bu esnada oluşan akım ölçülerek madde miktarı tayin edilir [14, 15].

İkinci sıyırma tekniği ise *adsorptif sıyırma voltametrisi* (AdSV) dir. Bu teknikte çözeltide bulunan madde sabit potansiyelde herhangi bir kimyasal değişikliğe uğratılmadan doğrudan doğruya elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla toplanır. Toplanan bu madde yine bir potansiyel taraması ile indirgenmeye veya yükseltgenmeye uğratılarak oluşan akım ölçülür. Son yıllarda geliştirilen

bu metot ile hem çok duyarlı bir analitik metot elde edilmiş hem de voltametriye dezavantaj olarak bilinen adsorpsiyon olayı bir avantaj haline dönüştürülmüştür [9].

Her iki sıyırma tekniği de iki işlem basamağından meydana gelir. İlk işlem basamağı biriktirme basamağıdır. Her iki durumda da sabit bir potansiyelde bir ön deriştirme işlemi yapılır. Ancak bu ön deriştirme işlemi birinde kimyasal bir reaksiyon ile yapılırken, diğesinde fiziksel adsorpsiyonla yapılmaktadır. İkinci işlem olan sıyırma basamağına ise her iki teknikte de biriktirilen maddenin özelliğine göre sıyırma anodik yönde yapılırsa metot, *anodik sıyırma voltametrisi* (ASV), katodik yönde yapılırsa katodik sıyırma voltametrisi (KSV). Sıyırma esnasında istenilen bir voltametrik teknik kullanılabilir. Yapılan potansiyel taramasına göre metot DC sıyırma voltametrisi, doğrusal taramalı sıyırma voltametrisi (LSSV) diferansiyel puls sıyırma voltametrisi (DPSV) kare dalga sıyırma voltametrisi (SWSV) gibi adlar alır. Mesela alüminyumun 8-hidroksikinolinle oluşturduğu kompleksin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu ile biriktirilmesinden sonra sıyırma basamağına diferansiyel puls metodu kullanılmışsa bu teknik diferansiyel puls adsorptive sıyırma voltametrisi (DPAdSV) olarak anılır. Eğer kare dalga metodu kullanılırsa kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi (SWAdSV) adını alır.

Her iki tekniğin de potansiyel-zaman profili şematik olarak Şekil 2.12 de verilmiş ve her basamakta yapılan işlemler özetlenmiştir.



Şekil 2.12. Sıyırma tekniklerinde potansiyel-zaman profili

Analizin duyarlılığı, toplama basamağında ürünün elektrot yüzeyindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Bu ürün ana çözeltiliye tekrar difüzyonlanır. Elektrot olarak civa damlası elektrodu kullanılırsa ürün civayla amalgam oluşturarak çözünür ASV ve KSV de damlayan civa elektrodu kullanılmaz. Çünkü civayla amalgam halindeki metal ürün damla kopması ile çözeltiliye geri taşınmış olur. Bunun için bu sıyırma metotlarında sabit bir civa damlası veya bir katı elektrot kullanılır.

Anodik ve katodik sıyırma voltametrisinde hem indirgenme hem de yükseltgenme olduğundan dolayı elektrot reaksiyonlarının tersinir olması gereklidir. Yukarıda anlatıldığı gibi sıyırma voltametrisinde iki işlem basamağı vardır. İlk basamakta elektrot yüzeyinde biriktirilen ürünün ikinci basamakta eski haline gelebilmesi durumunda ancak bu sıyırma teknikleri kullanılabilir. Ürünün bozunması halinde veya elektroaktif bir duruma geçmesi halinde bu teknikleri uygulamak mümkün olmaz. Adsorptif sıyırma voltametrisinde ise elektrot reaksiyonlarının tersinirliği şart değildir. Çünkü önderiştirme işlemi

fiziksel adsorpsiyonla sağlanmaktadır. Adsorptif sıyırma tekniğinde elektroaktif maddenin adsorpsiyonu ve kararlılığı esastır.

2.1.3.1. Elektrot Seçimi

Sıyırma çalışmalarıında, asılı duran civa damla elektrodu, statik civa damla elektrodu, camsı karbon elektrodu ve diğer katı elektrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılabilir [16]

Metal analizlerinde elektrot olarak civa kullanıldığında metalik halde toplanan ürün civada amalgam oluşturarak çözünür. Bundan dolayı elektrot yüzeyindeki ürünün çözeltiye geri kazanımı katı elektrotlara nazaran civa damla elektrotlarında daha kolay gerçekleşmektedir. Ayrıca civa elektrotlarla daha geniş negatif potansiyel aralıklarında çalışmak mümkündür. Konsantrasyonu 1 ppb den daha düşük çözeltilerin analizlerinde civa damla elektrodu, 1 ppb den daha düşük çözeltilerin analizinde ise civa film elektrodu tercih edilebilir.

Asılı duran civa elektrodu (HMDE), katı elektrotlara göre yeni bir elektrot yüzeyi oluşturmanın hızlı ve basit oluşu yönüyle daha üstün özelliklere sahiptir. Sıyırma çalışmalarıında kelat ve ligandlardan arındırılmış tekrarlanabilir bir elektrot yüzeyi elde etmek oldukça önemlidir. Analiz sırasında daha önceki işlemde adsorbe olmuş türler yeniden indirgenme veya yükseltgenme gösterirler. Civa damla elektrotlarında her seferinde yeni bir damla oluşturularak bu tür dezavantajlar yok edilebilmektedir.

Grafit elektrot mekanik bakımdan HMDE den daha karardır. Civa elektrot civa iyonlarının sıyırma voltametriyle belirlenmesinde kullanılamamaktadır. Grafit, altın ve platinden daha geniş bir katodik çalışma bölgesine sahip iken

Hg dan daha geniş anodik çalışma bölgesine de sahiptir. Grafit, civa film elektrodun yapımında civa filmini tutmak için mükemmel bir substrattır.

2.1.3.2. Biriktirme Süresi ve Çözeltinin Karıştırılması

Analiz edilecek maddenin biriktirme basamağında elektrot yüzeyinde biriktirme hızını artırmak için yapılan karıştırma işlemleri kontrol edilebilir bir hızda olması gerekir. ASV ve KSV de elektrot yüzeyindeki reaksiyonlar tersinir olduğundan dolayı elektrot yüzeyinde biriktirilen maddenin sıyırma işleminden sonra tekrar çözelteye geçmesi gerekir. Bu ise karıştırma hızı ve biriktirme süresi ile doğrudan ilgilidir. Karıştırma çok yavaş olursa daha az madde birikir ve ürünün geri kazanım verimi artar. Ancak bu durum duyarlılığın azalmasına ve daha uzun bir zaman harcanmasına yolaçar. Sıyırma voltametrisinde bazen çözelteyi hiç karıştırmadan, yalnız difüzyonla madde göçü sağlanarak ta biriktirme yapılabilir.

Biriktirme basamağında karıştırma hızının ve süresinin ayarlanması hem maddenin geri kazanılması hem de duyarlılıkla ilgili parametreler olduğundan bu iki parametrenin optimum değerlerinin seçilmesi gerekir. Çok hızlı bir karıştırma geri kazanma verimini düşürebilir. Ayrıca karıştırma işleminin homojenliğini bozar. HMDE kullanılıyorsa damlanın kopmasına sebep olabilir. Çözeltinin saçılmasına yol açabilir. Bütün bu sebeplerden dolayı optimum bir karıştırma hızı seçilmelidir. Çözelteyi karıştırma yerine hızı kolay ayarlanabilen dönen elektrotlar kullanılarak da madde transfer hızı artırılabilir [16].

Biriktirme süresinin belirlenmesi de sıyırma voltametrisinde en önemli parametrelerden birini teşkil eder. Analizin duyarlılığı biriktirme zamanı ile doğru orantılıdır. Teorik olarak elektrot yüzeyinde ne kadar çok madde

biriktirilirse duyarlılık ta o kadar yüksektir. Çözeltideki maddenin tamamının elektrot yüzeyine toplanması durumunda maksimum duyarlık elde edilir. Ancak bu, uzun biriktirme süresine yol açabileceği gibi daha başka sakıncaların da ortaya çıkmasına neden olur. Uzun biriktirme süresi, yukarıda da açıklandığı gibi elektrot yüzeyine çok madde birikmesine ve bu maddenin geri kazanılmasına engel olur. Bir diğer önemli sakınca da uzun bekleme sonucunda elektrot yüzeyinde arzu edilmeyen kimyasal reaksiyonlar meydana gelebilir. Ürün kararsız olabilir ve elektroaktif bir şekle bozunabilir. Bunlara ilaveten beklenmeyen başka komplikasyonlar da çıkabilir. Örneğin, adsorptif sıyırma tekniklerinde genellikle adsorpsiyon yapma eğilimi yüksek olan büyük moleküllü ligandlarla çalışıldığı için zaman uzarsa polimerleşme meydana gelebilir. Bu ise maddenin geri kazanılmasını önleyebileceği gibi elektrot yüzeyinin etkinliğini de azaltır.

Eğer duyarlık yeterli ise çözeltide bulunan maddenin %2'sini elektrot yüzeyinde toplayacak bir biriktirme süresinin ve karıştırma hızının seçilmesi yeterlidir.

2.1.3.3. Biriktirme Potansiyelinin Seçimi

Normal sıyırma voltametrisinde (ASV, KSV) maddeler elektrot yüzeyine elektroliz yoluyla biriktirilir. Bu amaçla elektroda bir biriktirme potansiyeli uygulanır. Uygulanan bu potansiyel pik yüksekliğini etkiler. Biriktirme potansiyeli seçilirken analizi yapılacak maddenin yarı dalga potansiyelinden daha büyük bir potansiyel seçilmesi gerekir. Çünkü normal sıyırma voltametrisinde maddeler elektrot yüzeyine bir reaksiyon ile biriktirilir. Adsorptif sıyırma voltametrisinde ise uygulanacak potansiyelin herhangi bir kimyasal reaksiyona yol açmayacak değerde tutulması gerekir. Çünkü AdSV de maddelerin elektrot yüzeyinde hiç bir değişikliğe uğramadan, çözeltide

buldukları gibi fiziksel adsorpsiyonla birikmeleri istenir. AdSV de bu potansiyelin, artık akım bölgesinde seçilmesi gerektiği açıktır. Her iki teknikte de biriktirme potansiyeli seçilirken DC polarografideki yarı dalga potansiyeli kriter alınır ve normal sıyirmada bu değer in plato bölgesi tarafı, AdSV de ise artık akım tarafından bir potansiyel seçilir.

Sıyırma tekniklerinde karışımlarda bulunan maddelerin aynı anda analizini yapmak mümkündür. Biriktirme potansiyeli özellikle karışım analizlerinde önemlidir. Birkaç tane metal iyonu bulunan bir çözeltilerden biriktirme yapılırken sıyırma esnasında tayin edilecek maddenin pikini kapatacak maddenin biriktirilmesinin engellenmesi gerekir. Girişim yapacak bileşenlerin bilinip, biriktirme potansiyelinin buna göre seçilmesi lazımdır. Çok sayıda maddenin bulunduğu bir çözeltilerde ne kadar negatif bir biriktirme potansiyeli uygulanırsa girişim yapma ihtimali de o kadar artırılmış olur.

2.1.3.4. Sıyırma Basamağı

Sıyırma basamağında elektrot yüzeyine bir reaksiyonla veya fiziksel adsorpsiyonla biriktirilmiş olan madde elektroda uygulanan bir potansiyel ile tekrar çözeltilere geri kazanılır. Potansiyel uygulaması çok çeşitli şekillerde yapılabilir. Sıyırma tekniğı, bu basamakta uygulanan potansiyel-zaman profiline göre adlandırılır. Örneğ in sabit hızla değış en bir doğrusal potansiyel uygulanmış sa değış me hızına bağı lı olarak metot DC veya doğrusal taramalı sıyırma voltametresidir. Ayrıca potansiyelin tarama yönüne bağı lı olarak da tekniğ in adı anodik veya katodik sıyırma voltametri si adını alır.

En basit potansiyel uygulama şekli DC veya doğrusal taramalı voltametredir. Her ikisinde de doğrusal bir potansiyel taraması yapılır. Burada potansiyelin zamana karşı değış imi sabit ve potansiyel-zaman grafiğı

bir doğru şeklidir. Örneğin bir çözeltide bulunan metal iyonlarının analizinde bu iyonları metalik hale indirgeyecek bir biriktirme potansiyelinden sonra bu metalleri tekrar yükseltmek için pozitif yönde (anodik yönde) doğrusal bir sıyırma taraması yapılır. Bu tarama esnasında metaller yükseltgenerek elektrot yüzeyinden çözeltiliye sıyrılır. Bu metot, doğrusal taramalı anodik sıyırma voltametri (DCASV veya LSASV) adını alır. LSASV de tarama hızı DCASV den daha yüksektir. LSASV de tarama hızı 50-200 mV/s arasında değişir.

Sıyırma basamağında diferansiyel puls polarografisi (DPP) kullanılırsa, metot diferansiyel puls sıyırma voltametri adını alır (DPSV). Aynı şekilde sıyırma işleminde kare dalga tekniği kullanılmış ise metot kare dalga sıyırma voltametri (SWSV) olarak anılır. Kare dalga sıyırma voltametrisinde uygulanan potansiyel-zaman profili Şekil 2.9 da görülmektedir. Diferansiyel puls sıyırma voltametrisinde ise potansiyel taraması klasik diferansiyel puls polarografisindeki benzer bir taramadır (Şekil 2.8). Bu metotta normal DC polarografisindeki artan DC potansiyeline ömrü sonlarına doğru sabit genlikli pulslar bindirilir. DPSV tekniği DCSV den çok daha duyarlı bir metottur. Ayrıca elektrot yüzeyine az miktarda madde biriktirilmesi yeterli olduğu için biriktirme süresi de çok kısa tutulabilir. Sıyırma basamağında maddenin çözeltiliye geri kazanılma oranı da DPSV de yüksektir. Bu tekniğin duyarlılığı çok yüksek olduğu için bazen karıştırılmayan bir çözeltide de ön elektrolize izin verilebilmektedir. Böylece maddenin geri kazanılma oranı %100 ler mertebesine çıkarılabilir. Fakat 50 ppm nin daha altında olan çok seyreltik çözeltileri karıştırmak gerekir.

2.1.3.5. Anodik Sıyırma Voltametrisi (ASV)

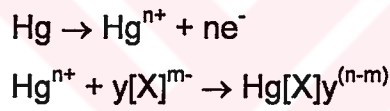
Metallerin eser miktarlarının tayinlerinde ASV tekniği oldukça yaygın bir uygulama alanına sahiptir. Bu metot ile metallerin yaklaşık 10^{-10} M konsantrasyonları tayin edilebilmektedir. Ayrıca diğer eser element tayin metotlarına göre karışım analizlerine uygulanabilirliği ve düşük maliyet gibi avantajları da vardır.

Anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme basamağında şayet birden çok metal iyonu toplanırsa sıyırma basamağında farklı potansiyellerde ayrı ayrı pikler ortaya çıkar. Ama metaller arası bileşiklerin oluşması bir takım problemleri ortaya çıkarır. Örneğin, Cu ve Zn gibi metaller çözeltide bir arada bulunduğunda elektrot yüzeyinde fazla birikme olduğu zaman Cu-Zn metaller arası bileşliği oluşabilir. Aynı şekilde Germanyum (IV)'ün ASV ile tayininde [9] bakır germanyumla elektrot yüzeyinde $GeCu_3$ metal-metal bileşliğini oluşturarak girişim etkisi oluşturur. Metaller arası bileşiklerin oluşması birtakım problemleri ortaya çıkarır. Metaller arası bileşikler oluştuğuunda metal bileşenleri için sıyırma piklerinde kaymalar gözlenebilir ve pik küçülmeleri meydana gelebilir. Hatta böyle bir durumda metal pikleri yok olabilir [16]. ASV de bu tür girişim etkileri, biriktirme zamanını iyi ayarlayarak, biriktirme potansiyelini uygun seçerek veya toplanan madde miktarını azaltarak yok edebilir. ASV ile metal analizlerinde civa damlası elektrodu, civa film elektroduna tercih edilir. Çünkü film elektrotta metal yoğunluğu yüksek olacağından metal-metal bileşiklerinin oluşma ihtimali de yüksek olur.

ASV de yalnızca amalgam oluşturan elementler etkin olarak toplanabilir. Amalgam oluşturmayan veya çok negatif potansiyellerde metalik hale indirgenen elementler ASV ile tayin edilemezler. İndirgenme potansiyelleri kompleksleşme durumunda daha negatif değerlere kayarlar [17].

2.1.3.6. Katodik Sıyırma Voltametrisi (KSV)

Katodik sıyırma voltametrisiyle anyonlar ve moleküller tayin edilebilmektedir. Halojenürler, sülfatlar ve tiyoüre, KSV ile civa elektrotta tayin edilebilen maddelere örnek verilebilir. Katodik sıyırma voltametrisinde biriktirme basamağında elektrot yüzeyinde toplama basamağında gerçekleşen anodik reaksiyon, Hg metalinin Hg(l) iyonlarına yükseltgenmesidir. Oluşan Hg(l) iyonları da halojenürlerle çözünmeyen Hg(l) halojenür tuzları halinde elektrot yüzeyinde çökerler. Gerekli anodik toplama potansiyeli ilgili anyonlara bağlıdır. Elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar genel olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.



Katodik sıyırma voltametrisi çok sayıda ilaç ve pestisit olarak kullanılan organik bileşiğin analizi için uygundur. Bunlar genelde S^{2-} anyonu içerirler. Toplama basamağında bu anyon ile çözünmeyen bir civa tuzu oluşur.

Mn^{2+} ve Pb^{2+} gibi birkaç metal iyonları karbon veya platin elektrot üzerinde oksitlerinin katodik sıyırılmasıyla tayin edilebilir.

Bütün katodik sıyırma işlemlerinde, toplama basamağında elektrot yüzeyi üzerinde çözünmeyen bir tabaka oluşur. Eğer çok madde toplanırsa sıyırma piki bozulur. Bu nedenle KSV, çok seyreltik çözeltilerin analizi için uygun bir metottur [16].

2.1.3.7. Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (AdSV)

AdSV, eser element analizlerinde son bir kaç yıldır önemli derecede ilgi çekmiş metotlardan biridir. Bu ilginin nedeni yöntemin mükemmel duyarlılığı, doğruluğu, hızı ve düşük maliyetidir. AdSV, ASV ve KSV ile tayin edilmesi çok zor veya mümkün olmayan eser miktardaki metallerin tayininde başvurulan bir metottur. Ayrıca bu metotla hem inorganik hem de organik maddelerin tayini yapılabilmektedir.

Önderiştirme ve sıyırma basamakları ile ilgili mekanizma çalışmaları detaylı olarak ele alınmıştır. Buna göre önderiştirme basamağında eğer metal iyonu M^{n+} , L ligandıyla ML_n^{n+} yüzey aktif kompleksi aşağıdaki mekanizmaya göre elektrot yüzeyinde toplanabilir [18].

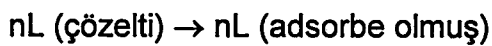
1) En basit durumda M^{n+} , çözelti içerisinde L ligandıyla reaksiyona girer. Bu işlem kimyasal basamaktır.



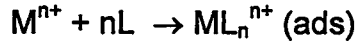
Çözeltide oluşan bu kompleks daha sonra elektrot yüzeyinde adsorplanır.



2) Elektrot yüzeyinde kompleks oluşmadan önce ligand adsorbe olur.

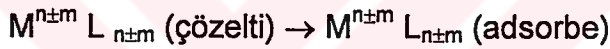
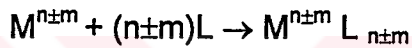
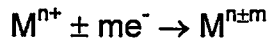


Daha sonra adsorplanmış ligand M^{n+} ile reaksiyona girer. Bu basamak da kimyasal basamaktır.

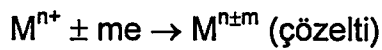
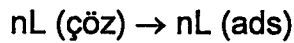


Eğer adsorpsiyon ve kimyasal basamağın hızları aynı derecede ise, ligandın ve kompleksin adsorpsiyonu aynı anda olur.

3) M^{n+} iyonu, L ligandıyla bir yüzey aktif kompleks oluşturmaz ama elektrokimyasal olarak yükseltgenmiş veya indirgenmiş M^{n+} ürünü böyle bir kompleks oluşturur.



4) Son olarak M^{n+} nın önderiştirilmesi, yukarıda tarif edilen ikinci ve üçüncü mekanizmalara göre olur.



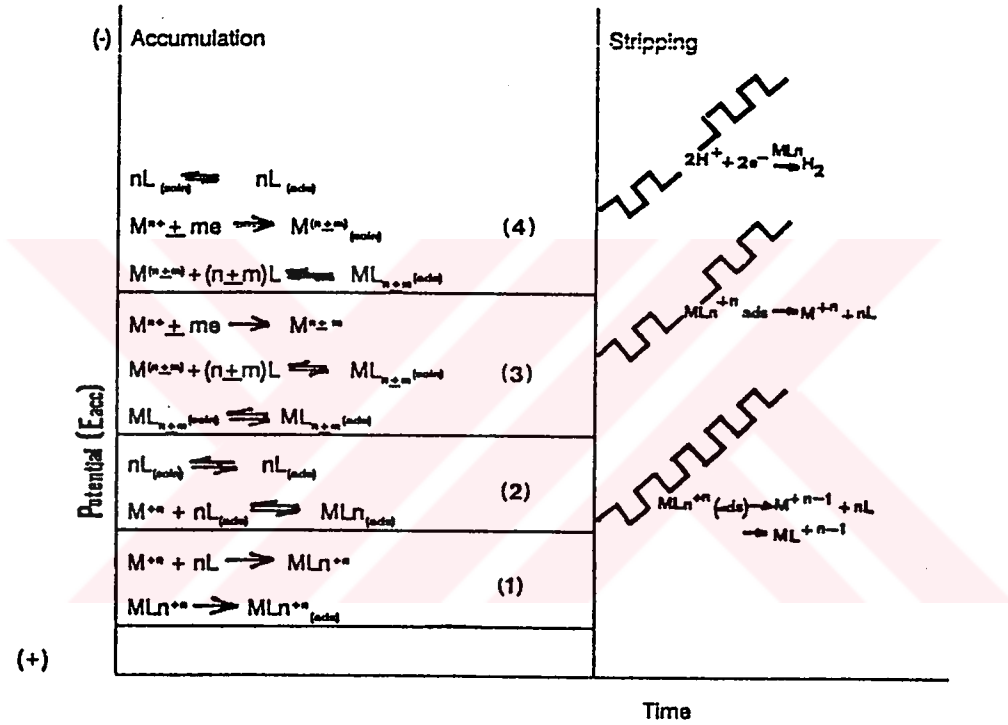
Önderiştirme işleminden sonra, negatif yönde yapılan potansiyel taraması sonucunda elektrot yüzeyine adsorbe olmuş kompleks aşağıdaki üç farklı mekanizmaya göre indirgenebilir [19].

1. Adsorplanmış kompleksteki metalin indirgenmesi

2. Adsorplanmış kompleksdeki ligandın indirgenmesi

3. Hidrojen iyonlarının katalitik indirgenmesi

Önderiştirme mekanizmaları ve sıyırma düzeni Şekil 13'te özetlenmiştir.



Şekil 2.13. AdSV'de önderiştirme ve sıyırma mekanizmaları

Son yıllarda kompleks kimyası üzerinde yapılan çalışmalar ve sentezlenen yeni ligandlar sayesinde metallerin AdSV ile tayinlerinde geniş bir ligand spektrumu elde edilmiştir. AdSV de çok çeşitli ligand kullanılır. Bunlara hidroksiazoboyar maddeler, dimetilglioksim, oksin, dimetiltriamin-pentaasetik asit pyrogallol ve katekol örnek gösterilebilir. Bu ligandların çoğunda N, O ve

S gibi donör atomları bulunur. Genel olarak AdSV de kullanılan ligandlar yüzey aktif özelliği olan veya civa ile kimyasal olarak etkileşebilen bileşiklerdir. Böyle bir özelliğe sahip bir ligand ancak HMDE üzerinde adsorbe olabilir veya kimyasal olarak bağlanabilir. Adsorpsiyon olayına molekülün elektronları yardım eder. Ligandların bazıları elektro-kimyasal olarak aktif iken bazıları inaktiftir. Ligandın aktif olması duru-munda ligandın ve metal kompleksinin redoks potansiyelleri yeteri kadar farklı olmalıdır. Bu tür ligandlar metal tayinlerinde oldukça kullanışlıdır. Oluşan kompleks kararlı olmalı ve elektrokimyasal aktivite göstermelidir. Kompleks oluşum hızı ve kompleksin elektrot yüzeyine adsorbe olma hızı yeterince yüksek olmalıdır.

2.2. Kaynak Araştırması

2.2.1. Germanyumun Çeşitli Metotlarla Tayini

Germanyumun çeşitli örneklerde tayinleri ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bunların en önemlileri UV-spektrofotometrik, atomik absorpsiyon, atomik emisyon ve X-ışınları spektroskopisidir.

Sato ve Tanaka [20] germanyumu Malachite Green (MG) klorbenzene ekstrakte ettikten sonra mandelik asit ile oluşturduğu kompleksin 628 nmde absorbansını ölçerek tayin etmişlerdir. Ayrıca UV-spektroskopik metotla çeşitli reaktifler kullanılarak yapılan germanyum tayinleri ile ilgili çalışmalarda vardır [21-24]. Bu çalışmada kalibrasyon grafiğinin doğrusallık sınırının $(0.17-8,63) \times 10^{-6}$ M olduğu ve bu metot ta Fe, Ti, Sn(IV), Sb(III) un germanyum ile girişim yaptığı belirtilmiştir.

Davidson ve arkadaşları [25] bir sindirme işlemi ile (%5 HNO₃, %3HF, 25 g/L H₃PO₃ ve 2 g/LK standart matrisinde), N₂O/C₂H₂ gaz karışımıyla

oluşturulmuş alev kaynağı ve 265,1 nm'lik ışın kaynağı kullanarak alevli atomik absorpsiyon spektroskopisiyle germanyum tayini metodu önermişler ve tayini sınırını 1 mg/L olarak belirtmişlerdir. Literatürde AAS tekniğiyle değişik germanyum tayin metotlarında rastlamak mümkündür [26-28].

Sohrin [29] ICP-Atomik Emisyon Spektrometrisi tekniğiyle germanyum tayini için metot geliştirmiştir. Geliştirilen bu metotla organometalik ve inorganik germanyumun tayin edilebildiği belirtilmiştir. ICP-AES deneyleri sonucuna göre 0,1 M sodyum hidroksit ortamının nitrik asit ve sodyum klorür ortamına göre emisyon yoğunluğunun daha fazla olduğu belirtilerek monometil-germanyum için bu ortamda alt tayin sınırı $9,8 \times 10^{-7}$ M olarak verilmiştir. Ayrıca literatürde AES tekniğiyle germanyum tayini çalışmalarında rastlamak mümkündür [30,31].

Khan ve Chow [32] x-ışınları floresans spektroskopisi metoduyla germanyumun polyüretan köpük üzerine molibdogermanat halinde ekstrakte edilmesini takiben kurutulmuş köpük üzerinde germanyum tayinini çalışmışlardır. Bu metotla 100 mL sulu çözeltide 7 µg germanyumun tayin edilebildiği belirtilmiştir.

2.2.2. Elektroanalitik Tekniklerle Germanyum Tayin Metotları

Valenta ve Zuman Ge(IV) indirgenabilirliğini amonyum-amonyum klorür ortamında çalışmışlar ve -1,4 V' ta tek polarografik dalga gözlemişlerdir [33]. Das Gupta ve Nair, yine 1 M amonyum klorür-0,1 M amonyak ortamında Ge(IV)'e ait -1,45 V ve -1,70 V'ta olmak üzere iki dalga varlığından bahsetmişlerdir [34]. Bu araştırmacılara göre Ge(IV)'e ait, ikişer elektronlu iki indirgenme basamağı sonucunda iki dalga meydana gelmektedir.

1954 yılında Valenta ve Zuman 1952 yılında yaptıkları çalışmayla ilgili olarak yayınladıkları notta, sözkonusu çalışmada iki dalgayı da gözlediklerini ve bu dalgalardan birincisinin Ge(IV)' e ait difüzyon kontrollü 4 elektronlu bir indirgenmeye ve ikinci dalganın ise katalitik hidrojen dalgasına ait olduğunu belirtmişlerdir. Kantitatif analizlerin Das Gupta ve Nair'in iddia ettiği gibi söz konusu iki dalganın toplamı ile değilde sadece Germanyum (IV) e ait birinci dalga ile yapmanın daha uygun olacağını söylemişlerdir [35].

1954 te Sauvenier ve Duyckaerts yaptıkları çalışma ile germanyum indirgenmesinin difüzyon kontrollü 4 elektronlu tersinmez bir indirgenme olduğu ve germanyum (IV)'ün metalik germanyuma dönüştüğünü bulmuşlardır.

Bu çalışma KCl içeren borik asit tamponu ortamında pH=8-9 aralığında gerçekleştirilmiştir. Yine aynı çalışmada birinci dalganın Germanyum konsantrasyonu ile orantılı olduğunu ve ikinci dalganın da yine katalitik hidrojen dalgası olduğunu belirtmişlerdir [36].

Aşağıda elektroanalitik metotlarla yapılmış germanyum tayini çalışmaları sınıflandırma yapılarak ele alınmıştır.

DC (klasik) Polarografi ile Germanyum Tayini Çalışmaları:

Değişik zamanlarda bilim adamları Ge(IV)'ün indirgenmesine ait DC polarografisi çalışmaları yapmışlardır. Bu çalışmaları üç grupta toplamak mümkündür. Birincisi ortamda herhangi bir kompleksleştirici veya katalitik etkinin olmadığı durumlarda DC polarografisiyle Ge(IV)'ün indirgenmesinin polarografik davranışının incelendiği ve elde edilen polarografik dalgalardan Ge(IV) tayininin yapıldığı çalışmalardır (37,38,39,40,41,42). Bu tür çalışmalardan en dikkat çekici olanı Nelly Konopik'in sodyumperklorat ortamında yaptığı çalışmadır [43]. Konopik yaptığı bu çalışmasıyla germanyumun 10^{-5} - 10^{-2} M konsantrasyon aralığında tayininin yapılabileceğini

söylemiştir. DC polarografisiyle yapılan ikinci tür çalışmalarda destek elektrolitin yanında bir kompleksleştiricinin de varlığı söz konusudur. Bu çalışmalarda germanyum kompleksinin polarografik davranışından yararlanılarak germanyum tayini çalışmaları yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda katekol [44] pirogallol [44-45], Tiron [44], L-dopa ve dopamin [46] gallik asit [44,47] gibi kompleksleştiriciler kullanılarak germanyum tayininin yapılabileceği belirtilmiştir. Bu çalışmalardan, komp-leksleştirici varlığında yapılan, germanyum tayinlerinin kompleksleştirici yokken yapılan çalışmalardan daha hassas olduğu anlaşılmaktadır. Bu şekilde yapılan bir çalışmada [45] germanyum'un tespit aralığı $7,8 \times 10^{-6}$ - $2,6 \times 10^{-5}$ M olarak verilmiştir. Ayrıca L-dopa ve dopamin [46] ortamında yapılan çalışmada oluşan katalitik dalganın germanyum tayini yanında L-dopa ve dopaminin tayininde de kullanılabildiği belirtilmiştir. DC polarografisiyle yapılan üçüncü tür bir çalışmada [48] destek elektrolit ve kompleksleştiriciye ilaveten katalitik etki gösteren bir üçüncü bileşenin varlığı sözkonusudur. Wei yaptığı bu çalışmada germanyumun pirogallol ile yaptığı kompleksin, H_2SO_4 ortamında pH= 2 de ve 2×10^{-2} M V(IV) varlığında, oluşturduğu katalitik dalganın germanyum tayininde kullanılabilceğini söylemiştir. Bu sistemde dalga yüksekliğinin germanyum konsantrasyonu ile orantılı olduğu belirtilmiş ve $5,5 \times 10^{-9}$ - $1,4 \times 10^{-8}$ M kon-santrasyonlarında germanyumun tayininin mümkün olduğu belirtilmiştir. Ayrıca tespit limiti $0,0004 \mu g/mL$ olarak belirtilmiştir. Bu çalışmalardan da anlaşıldığı üzere DC polarografisi çalışmalarında kompleksleştiricilerin varlığının ve katalitik etkinin germanyum tayininde hassasiyeti artırdığı söylenebilir.

AC Polarografisiyle Germanyum Tayini Çalışmaları:

AC polarografisi metoduyla germanyum tayinleri oldukça asidik ortamlarda veya kompleksleştiricilerin varlığında çalışılmıştır. Alpizar ve arkadaşları [49]

hidroklorik asit ortamında (≥ 8 M HCl ortamında) ve bir başka bilim adamı grubu da [50] hidrobromik asit 5,1 M' dan büyük olduğu ortamlarda A.C polarografisiyle germanyum tayinini çalışmışlardır. Alam ve arkadaşları [51] 3,4-dihidroksibenzaldehit, Kopanskaya ve arkadaşları [52] pirogallol, Odabesku ve arkadaşları [53] pirogallol ve gallik asit, Li ve arkadaşları da [54] alizarin kırmızısı-S kompleksleştiricileri varlığında germanyum tayinini çalışmışlardır. Li ve arkadaşları [54] yaptıkları çalışmada germanyumun alizarin kırmızısı-S ile yaptığı kompleksin amonyak-amonyum klorür destek elektroliti ortamında pH= 8,2-8,6 iken üç adsorptif dalga oluşturduğunu ve dalga yüksekliklerinin germanyum konsant-rasyonuyla doğrusallık gösterdiğini belirtmişlerdir. Yaptıkları bu A.C. pola-rografisi çalışması ile germanyumun 1×10^{-7} - 1×10^{-5} M konsantrasyonu aralığında tayininin yapılabileceğini belirtmişlerdir. Gladyshev ve arka-daşları [55] yine A.C polarografisiyle yaptıkları çalışmada Te(IV) ve Ge(II) tayinini birlikte tayin etmişlerdir. Bu çalışmada A.C. polarogramlarında sinyal farklılaşmasından meydana gelen ters piklerin değerlendirilmesiyle germanyum ve tellür için 10^{-3} - 10^{-2} M konsantrasyon aralığında tayinlerin yapılabileceği belirtilmiştir.

Diferansiyel Puls Polarografisiyle (DPP) Germanyum Tayini Çalışmaları:

DPP tekniğiyle germanyum tayini çalışmaları da bir kompleksleştiricinin varlığında adsorptif sıyırma çalışmaları veya kompleks katalitik adsorptif sıyırma çalışmaları şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu teknikle adsorptif sıyırma çalışmalarında değişik kompleksleştiriciler kullanılmıştır. Kompleksleştirici olarak pirogallol [56] alizarin kırmızısı-S [57,58], alizarin komplekson [59] L-dopa ve dopamin [46] ve 3,4-dihidroksibenzaldehit [51], katekol [60,61,62] gibi ligandlar kullanılarak adsorptif sıyırma çalışmaları yapılmıştır. 1990 yılında Hasebe ve arkadaşlarının [61] yaptıkları çalışma metodun hassasiyetini ortaya koymak açısından önemli çalışmalardan biridir. Bu

çalışmada asetat tamponu ortamında (pH=4,5), germanyumun katekol ile yaptığı kompleksin pikinin, DPP ile germanyumun adsorptif sıyırma çalışmalarına imkan tanıdığı belirtilmiştir. Kompleksin pik potansiyeli -0.61 V olarak verilmiştir. Sonuç olarak optimum şartlarda germanyumun 1,0-510 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ konsant-rasyonlarının tayin edilebileceği belirtilmiştir. Ayrıca tespit limiti 0,053 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ (3,9 ppb) olarak verilmiştir. Ayrıca aynı yazarlar yaptıkları bir başka çalışma [62] ile de germanyum katekol kompleksine ait elektrot reaksiyon mekanizmasını da önermişlerdir.

DPP tekniğiyle yapılan adsorptif katalitik sıyırma çalışmalarına da literatürde rastlanmıştır. Bu çalışmalarda [63,64,65,] germanyum tayininin oldukça hassas bir şekilde yapılabildiği belirtilmektedir. Mesela alizarin kırmızısı-S+V(IV) sisteminde [64] önerilen metotla germanyumun 2×10^{-3} -0,2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ konsantrasyonlarının tayin edilebileceği belirtilmiştir.

Osilopolarografik (Doğrusal Taramalı Voltametri) Metotla Germanyum Tayini:

Literatürde osilopolarografik metotla germanyum tayininde rastlanmıştır [50,66]. Tserkovnitskaya ve arkadaşları [66] yaptıkları çalışmayla okzalik asit ortamında osilopolarografik metotla germanyum tayininin 5×10^{-6} - 10^{-5} M konsantrasyon aralığında mümkün olduğunu söylemişlerdir. Li ve arkadaşları da [54] lineer taramalı kompleks katalitik dalga-nın, 3×10^{-9} - 6×10^{-6} M germanyum tayinine imkan tanıdığını belirtmişlerdir.

Anodik Sıyırma Voltametriyle Germanyum Tayini:

Literatürde germanyumun ASV metoduyla tayini ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır [67,68,69,70,71], Moon [69], Au çalışma elektrodu kullanarak sodyum borat ortam,ında anodik sıyırma voltametri çalışmaları yapmıştır.

Diferansiyel puls tekniği kullanarak yaptığı sıyırma çalışmalarıda germanyuma ait iki anodik sıyırma piki gözlemiştir. Bu anodik piklerden birincisini -1,1 V ta ikincisini ise -0,6 V ile -0,2 V potansiyel aralığında gözlemiştir. Önerdiği metotla tespit limitinin 0,01 ng/mL olduğunu iddia etmiştir. Kublik ve arkadaşları [71] yaptıkları çalışmada asılı duran civa damlası elektrodu kullanmıştır ve sıyırma çalışmalarını perklorik asit pirogallol ortamında gerçekleştirmişlerdir. Gözledikleri iki anodik pikten daha negatif potansiyelde olanının germanyum konsantrasyonuyla doğru orantılı olduğunu ve önerdikleri metotla 2×10^{-7} - 1×10^{-6} M konsantrasyon aralığında Ge (IV) ün tayin edilebileceğini belirtmişlerdir. Choi ve arkadaşları [70] perklorat ortamında germanyumun katekol ile yaptığı kompleksin diferansiyel puls anodik sıyırma tekniğiyle adsorptif sıyırma çalışmasını yapmışlardır. Geliştirdikleri metotla 3-15 µg/L konsantrasyonlarında germanyumun tayin edilebildiğini iddia etmişlerdir.

Adsorptif Sıyırma Voltametriyle (AdSV) Germanyum Tayini Çalışmaları:

Literatürde germanyumun pirogallol [72,73] katekol [74], 3,4 dihidroksi benzaldehit [75] alizarin kırmızısı-S [76], fenilfloron [77], rutin [78], resorsin, hidrokinon [74] gibi kompleksleştiriciler kullanılarak adsorptif sıyırma voltametri tekniğiyle tayini için geliştirilmiş metotlara rastlanmaktadır. Ayrıca katalitik adsorptif sıyırma voltametri tekniğiyle çeşitli ortamlarda da germanyum tayini çalışmaları yapılmıştır. Bu tür kompleks katalitik sıyırma çalışmalarına, 3,4 dihidroksi benzaldehit-V(IV)-EDTA [75,] katekol-H₂SO₄-H₂O₂ [79] quercetin-KBrO₃ [80] sistemlerinde yapılmış sıyırma çalışmaları örnek verilebilir. Yukarıda bahsedilen bütün adsorptif sıyırma çalışmalarında ppb seviyesinde germanyum tayininin yapılabildiği belirtilmiştir.

Sun ve arkadaşları [81] germanyum-pirogallol kompleksinin HCl-KCl ortamındaki voltametik davranışını araştırmışlar ve kompleksin optimum şartlarda $-0,42$ V'ta (Ag/AgCl'e karşı) oluşturduğu pikten yararlanarak adsorptif sıyırma çalışmaları yapmışlardır. Sonuç olarak önerdikleri metotla germanyum tayini için tespit limitini $1,2 \times 10^{-9}$ M olarak vermişlerdir. Ayrıca metodun geçerliliğini germanyum içeriği bilinen gerçek numunelere uygulayarak denemişlerdir. Bu çalışmada sıyırma basamağında Diferan-siyel Puls tekniği kullanılmıştır.

Gyves ve arkadaşları da [82] yine germanyum pirogallol kompleksinin adsorptif sıyırma şartlarının belirlenmesini çalışmışlardır. Bu çalışmalarında sülfür cevherlerinde AdSV ile germanyum tayini için uygun sıyırma şartlarını araştırmışlardır. Diferansiyel puls tekniğiyle yaptıkları çalışmada sülfürik asit ortamını kullanmışlardır. Sentetik sülfür cevherlerinde önerdikleri metotla germanyum tayinleri yaparak metodun geçerliliğini araştırmışlardır. Sonuç olarak $10^{-7}, 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında germanyum tayininin yapılabildiğini ve tespit limitinin 3×10^{-8} M olduğunu ifade etmişlerdir.

Schleich ve Henze [83] pirogallol ve katekol kompleksleştiricilerini ayrı ayrı ele alarak diferansiyel puls tekniğiyle germanyum tayini metodu geliştirmeyi karşılaştırmalı olarak ele almışlar ve önerdikleri metodu ginseng ve sarmısak bitkilerinde germanyum tayininde kullanmışlardır. Hidroklorik asit ortamında optimum şartlarda katekol ile yapılan çalışmalarda germanyum tespit limiti $0,05$ ng/mL, pirogallol ile yapılan çalışmalarda ise yine aynı ortamda tespit limiti $0,1$ ng/mL olarak verilmiştir.

Jiao ve arkadaşları [84] asetik asit-sodyum asetat destek elektroliti ortamında, Ge(IV)-katekol-NaBrO₃ sistemi için gerçekleştirdikleri doğrusal taramalı polarografi çalışmasında germanyum-katekol kompleksine ait katalitik bir

pikin varlığını gözlemlemişlerdir. Bu katalitik pikin germanyum tayininde kullanılabileceğini öngörerek optimum sıyırma şartlarını belirlemişlerdir. Ayrıca katalitik etki ve elektrot reaksiyonu ile ilgili mekanizma önermişlerdir. Geliştirdikleri metotla 1×10^{-9} - 7×10^{-6} konsant-rasyonlarında germanyumun tayin edilebileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca toprakta germanyum analizi için örnek hazırlama metodu da önermişlerdir.

Sun ve arkadaşları [85], germanyum-3,4-dihidroksibenzaldehit kompleksinin voltametik hassasiyetinin V(IV) varlığında arttığını gözlemlemişler ve oluşan kompleks katalitik pikin adsorptif sıyırma voltametrisi tekniğiyle germanyum tayininde kullanılabileceğini söylemişlerdir. Yaptıkları çalışmada optimum sıyırma şartları belirlenerek katalitik elektrot reaksiyonu için bir mekanizma önermişlerdir. Optimum şartlarda 1×10^{-10} - 1×10^{-8} M germanyum konsantrasyonunun tayin edile-bileceği belirtilmiş ve tespit limiti 5×10^{-11} M olarak verilmiştir. Metot cevher örneklerinde germanyum tayini için denenmiştir. Yapılan bu çalışmada sıyırma basamağında diferansiyel puls tekniği kullanılmıştır.

Potansiyometrik ve Adsorptif Potansiyometrik Sıyırma ile Germanyum Tayini Çalışmaları:

Germanyum tayini ile ilgili potansiyometrik [86,87,88] ve adsorptif potansiyometrik sıyırma [89,90] ile analiz yöntemlerine de literatürde rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda Ge(IV)'ün elektrolitik olarak veya önce adsorptif daha sonra elektrolitik olarak biriktirilmesini takiben çözünmüş oksijen veya Hg(II) gibi oksidantlar yardımıyla elektrot yüzeyinden sıyırılması gözlemlenmiştir. Bu şekilde elde edilen potansiyel-zaman ilişkisi germanyum konsantrasyonu ile doğrusallık göstermektedir. Gözlenen sıyırma zamanı

konsantrasyon ilişkileri germanyumun eser miktarlarının tayinine imkan tanımaktadır.

Feng ve arkadaşları [91] potansiyometrik ve adsorptif potansiyometrik sıyırma teknikleriyle germanyum tayinini çalışmışlardır. Bu adsorptif potansiyometrik çalışmada alizarin kırmızısı kullanılmıştır. Civa film elektrodunda gerçekleştirilen sıyırma analizlerinde kaplama potansiyelinin metalik germanyumun toplama potansiyeline göre daha pozitif değerlerde gerçekleştiğini belirtmişler ve bunu da alizarin kırmızısının germanyumun indirgenmesini kolaylaştırdığı şeklinde yorumlamışlardır. Ayrıca sıyırma çalışmalarında Hg(II) yi oksitleyici olarak kullanmışlardır. Feng ve arkadaşları geliştirdikleri metotla $8,5 \times 10^{-9}$ M germanyumun tayin edilebildiğini söylemişlerdir.

Diğer Elektroanalitik Metotlar:

Yukarıda bahsedilen çalışmalara ek olarak amperometrik titrasyon [92] ve indirekt polarografi metotlarıyla [93,94] germanyum tayini çalışmaları da yapılmıştır. Castrillege ve arkadaşları [94] geliştirdikleri indirekt polarografik metotta 12-molibdogermanik asitte bulunan ve H₂O₂ nin indirgenmesini katalizleyen Mo(VI)'yı tayin ederek, buradan germanyum konsantrasyonunu tespit edebilmişlerdir. Önerdikleri metotla 1×10^{-7} - 1×10^{-6} M germanyum konsantrasyonlarının tayin edilebileceğini ve tespit limitinin 0,11 µg/L olduğunu ileri sürmüşlerdir.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneylerde Kullanılan Aletler ve Düzenekler

Bütün voltametrik çalışmalar üçlü elektrot sistemi ihtiva eden BAS100B Electrochemical Analyzer cihazı ve PARC 303A Model Statik Civa Damla Elektrodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

BAS 100B Electrochemical Analyzer Cihazı 6 kısımdan oluşmaktadır.

1. Güç kaynağı

2. BAS Model C2 ve PARC Model 303A SMDE (Static Mercury Drop Electrode) hücre sistemleri

3. EG & G Model 305 magnetik karıştırıcı

4. HP 600 Inkjet printer

5. Panasonic Model KXP1180 dot matrix printer

6. Panasonic Model FPG-310 Color Plotter

7. PC-486 Bilgisayar

BAS1000B polarografi cihazı mikroprosesör kontrollüdür ve birçok elektroanalitik teknikleri kullanabilecek özelliğe sahiptir. Hücredeki çözeltinin karıştırılması ve azot gazının geçirilmesi otomatik olarak kontrol

edilebilmektedir. Veriler ekranda grafiklendirilip gerekirse built-in floppy diskette saklanabilmektedir.

Polarografi cihazı PC-486 bilgisayara bağlanmış ve çok sayıda veri bilgisayarda saklanarak değerlendirilmiştir.

Çalışmada statik civa damla elektrodu (SMDE) (çalışma elektrodu), platin tel (yardımcı elektrot) ve Ag/AgCl elektrodundan (referans elektrot) oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır.

Voltametik çalışmalarda kullanılan kılcal EG & G PARC Model G0199 capillary dir.

Çalışmalar PARC firmasına ait 15 mL' lik hücrelerde yapılmıştır.

3.2. Kullanılan Metotlar

Deneyler esnasında yukarıda bahsedilen polarografi cihazıyla aşağıdaki teknikler kullanılarak deneysel çalışmalar yapılmıştır.

- 1) Dönüşümlü Voltametri (cyclic voltammetry, CV)
- 2) Kare Dalga Voltametrisi (Square Wave voltammetry, SWV)
- 3) Osteryoung Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi (Osteryoung Square Wave Stripping Voltammetry, OSWSV)
- 4) Doğrusal Taramalı Sıyırma Voltametrisi (Linear Sweep Stripping Voltammetry, LSSV)

3.3. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler

2,3-Dihidroksibenzaldehit: Aldrich firmasından temin edilmiştir. N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin (Ligand) sentezinde kullanılmıştır.

Anilin: Fluka firmasından temin edilmiş ve yukarıda adı geçen ligandın sentezinde kullanılmıştır.

N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin (ligand): Yukarıda bahsedilen aldehit ve aminden A.Ü. Fen Fakültesi laboratuvarlarında, bir doktora tezinde tarif edildiği üzere sentezlenmiştir [95].

GeO₂: Aldrich firmasından temin edilmiştir. Standart Ge(IV) çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

NaOH: Merck firmasına aittir. 1×10^{-2} M Ge(IV)'ün %2 lik NaOH'te stok çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır..

H₃PO₄: Merck firmasından temin edilmiştir ve destek elektrolit olarak kullanılmıştır.

Al(NO₃)₃·9H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, CaCl₂, Mg(NO₃)₂·6H₂O, FeCl₃·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, ZnCl₂, Pb(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂·6H₂O kimyasalları merck firmasına aittir ve girişim etkilerinin araştırılmasında kullanılmıştır.

Ayrıca çözeltilerin hazırlanmasında bidestile alkol ve bidestile su kullanılmıştır.

3.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması

Stok Ge(IV) çözeltisi: GeO_2 den yeteri kadar alınarak %2 NaOH'in 100 mL'lik sulu çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır.

Stok ligand (N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin) çözeltisi: 50 ml'lik 10^{-2} M stok çözeltiler hazırlanmıştır.

3.3.2. Teknik Alkolün Saflaştırılması

Saf kalsiyum oksit bir elektrik fırınında 6 saat süreyle ısıtılır, havayla temas ettirilmeden soğutulur. Bu iş alkolü damıtmadan hemen önce yapılmalıdır. 1 L ticari alkol 2 L'lik yuvarlak pyrex balona konur. 250 g yeni hazırlanmış kalsiyum oksit ilave edilir. Balona bir geri soğutucu takılır, su banyosu üstünde 6 saat süreyle yavaşça kaynatılır. Bir gece dinlenmeye bırakılır. Dinlendirildikten sonra damıtılarak saflaştırılır.

3.3.3. Civanın Temizlenmesi

Civa içerisindeki kirliliklerin elektrot reaksiyonunu engellemesi ve hidrojen iyonu aşırı gerilimini azaltması gibi sakıncası vardır. Bu nedenle kullanılan civanın çok saf olması gerekmektedir.

Literatürde çok çeşitli civa temizleme yöntemine rastlanmakta ise de bunlardan aşağıdaki anlatılan yöntem amacımıza en uygun olduğu için seçilmiştir.

Kirli civa su trompu ile bir hafta çeşme suyunda çalkalandıktan sonra 0,2 M NaOH eklenir ve siyahlanma olmayıncaya kadar çalkalamaya devam edilir.

NaOH ile siyahlaşma vermeyen civa saf su ile 3-4 kez yıkanır. Üzerine 0,2 M HNO₃ ilave edilip su trompu ile yine bir hafta çalkalanır. Bu işlem bittikten sonra boyu bir metreye yakın üst boğum yerinde süzme hunisi olan, içi 0,2 M HNO₃ dolu kolondan geçirilir. Kolon deiyonize su ile doldurularak civa bu kolondan elek veya iğne ucu delikli bir süzgeç kağıdından küçük zerrecikler halinde geçirilir. Civa içinde homojen olarak dağılmış olan su da vakum pompasıyla alınır. Bu işlemden sonra iğne ucu delikli süzgeç kağıdı bir kantitatif huniye yerleştirilir. Civanın huniden yavaşça akması sağlanırken su süzgeç kağıdına emdirilir. Bu şekilde kurutulan civa azot atmosferinde saklanır [96]. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan su ELGASTAT su damıtma ve deiyonizasyon cihazında saflaştırılmıştır.

3.3.4. Azot gazının Saflaştırılması

Vanadyum klorür çözeltisi, azot gazı içinde bulunabilecek safsızlık mertebesindeki O₂ gazını tutmak için kullanılmıştır. Çözelti bir yıkama şişesine konarak azot gazı hücreye gönderilmeden önce bu çözeltiden geçirilmiştir. Vanadyum klorür çözeltisi amonyum metavanadattan aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

2 g NH₄VO₃ (Amonyum metavanadat) 25 mL derişik HCl'de kaynatılıp 250 mL'ye destile su ile tamamlanır. Oluşan çözeltinin rengi mavi veya yeşildir. Bu şekilde hazırlanan çözelti bir yıkama şişesine konur ve üzerine 10-15 g çinko-amalgamı eklenir. Oluşan menekşe renk vanadyum klorürü gösterir.

Çinko-amalgamı hazırlanışı: 10-15 g Zn tozu bir behere konur. Üzerini kapatacak kadar deiyonize su ve birkaç damla derişik HCl ilave edilir. Üzerine metalik civa ilave edildiğinde amalgam (Zn-Hg) oluşur.

Vanadyum klorür çözeltisinin (V^{+2}) menekşe rengi, yeşile dönerse (V^{+3}) çözeltiye çinko amalgamı ve derişik HCl ilave edilir. Böylece çözelti rejenere edilmiş olur.

Hazırlanan bu çözelti uzun bir süre bozulmadan kullanılabilir. (SMDE instruction Manual 1984-1991) Vanadyum klorür çözeltisinden geçirilen azot gazı son olarak içinde su + alkol karışımı bulunan bir tuzaktan geçirilerek hücreye gönderilir.

Bütün polarografik deneyler azot atmosferinde yapılmıştır. SMDE hücre sisteminde damla büyüklüğü (dropsize) büyük (large(L))'de çalışılmıştır.

3.4. Deneysel Yöntem

Bu çalışmada Osteryoung Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi (OSWSV) ve doğrusal Taramalı Sıyırma Voltametrisi (LSSV) sıyırma teknikleri için optimum şartlarının araştırılması paralel olarak yürütülmüştür.

3.4.1. Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi (OSWSV) ve Kare Dalga Voltametrisi (OSWV) Teknikleri İçin Deneysel Parametlerin Seçimi

Kare dalga tekniğinde tersinir bir reaksiyon için kare dalga puls genliği (S.W.amplitude) aktarılan elektron sayısına göre 50 mV/n ilişkisiyle belirlidir. Ayrıca ΔE_s parametresinde $n\Delta E_s=10 \text{ mV}$ eşitliğiyle belirlidir [13]. Aynı literatürde 200 Hz'lik frekansa kadar olan frekansların problemsiz olduğu belirtilmiştir. Esasında frekans hız belirleyen bir faktör olarak isteğe bağlı olarak seçilebilir. Çalışmalarımızda 75 Hz'lik bir frekans tercih edilmiştir. Bütün bu teorik bilgiler ve pik yüksekliğinin kararlılığı, şekli ve kompleksin pikinin ligandın pikinden ayrılabilirliği gözönüne alınarak kare dalga için

aşağıdaki spesifik parametreler seçilmiştir. Teorik bilgiler ışığında S.W. amplitude parametresi $n=1,2,3,4$ için tek tek denenmiş ve beklendiği üzere $n=4$ için seçilen S.W. amplitude değerinde (17 mV) komplekse ait pikler düzgün ve yüksek çıkmıştır. ΔE_s parametresinde $n=4$ olduğu gözönüne alınarak ve yeterince bir hız sağlayabilmek için $\Delta E_s = 3$ mV olarak alınmıştır. Buna göre kare dalga için spesifik parametreler

S.W. Amplitude : 17 mV

Frequency: 75 Hz

Step: 3mV

olarak seçilmiştir.

3.4.2. LSSV İçin Deneysel Parametrelerin Seçimi

Burada en önemli parametre tarama hızıdır. Bu çalışmamızda bütün sıyırma çalışmalar boyunca sıyırma hızı $V=200$ m V/S olarak seçilmiştir. LSSV'de 200 m V/S ile 225 mV/S sıyırma hızları arasında pik yükseklikleri göz önüne alındığında pek fazla bir fark görülmediğinden piklerin yeterince ayrık olması amacıyla $V=200$ mV/s lik sıyırma hızı yeterli görülmüştür.

3.4.3. Oksijen Gazının Uzaklaştırılması

Oksijen gazının uzaklaştırılmadığı ortamlarda pik yüksekliğinin daha düşük olduğu tespit edildi. Bu yüzden oksijen gazının uzaklaştırmak amacıyla sıyırma çalışmalarına başlamadan önce hücrelerden 15 dk süreyle azot gazı geçirildi.

3.4.4. Karıştırma ve Elektroaktif Maddenin Elektrot Yüzeyine Biriktirilmesi

Her iki sıyırma modundada toplama süresi uygulandığında cihaz otomatik olarak biriktirme süresi boyunca azot gazı geçişini başlatıp bitirmektedir. Dolayısıyla karıştırma işlemi cihaz tarafından kontrol edilmiş ve azot gazı geçişiyle karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu karıştırma şekli yeterli görülmüştür.

Çalışmalarımız boyunca iki tür biriktirme şekli uygulanmıştır. Bunlardan birincisi cihaza belirli bir biriktirme süresi kodlanarak yapılmıştır. Bu şekilde yapılan elektrot yüzeyine madde biriktirme işlemi azot karıştırma olarak gerçekleşmektedir. Bu tip biriktirmede otomatik olarak cihaz bir biriktirme potansiyeli uygulamaktadır. Bu yüzden bu tür biriktirme şekli biriktirme potansiyeli optimizasyonu gerçekleştirildikten sonra uygulanmıştır. Yani biriktirme süresinin etkisi ve Ip konsantrasyon ilişkilerinin araştırılmasında kullanılmıştır.

İkinci tip biriktirme herhangi bir biriktirme süresi dolayısıyla herhangi bir biriktirme potansiyeli uygulamaksızın biriktirmenin yapıldığı durgun çözelti ortamında yapılan biriktirmedir. Bu tür biriktirme zamanında bilgisayar kontrollü ve otomatik olarak uygulanabilmektedir. Çalışmalarımızda biriktirme potansiyeli optimizasyonuna kadar bu tür bir biriktirme gerçekleştirilmiştir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

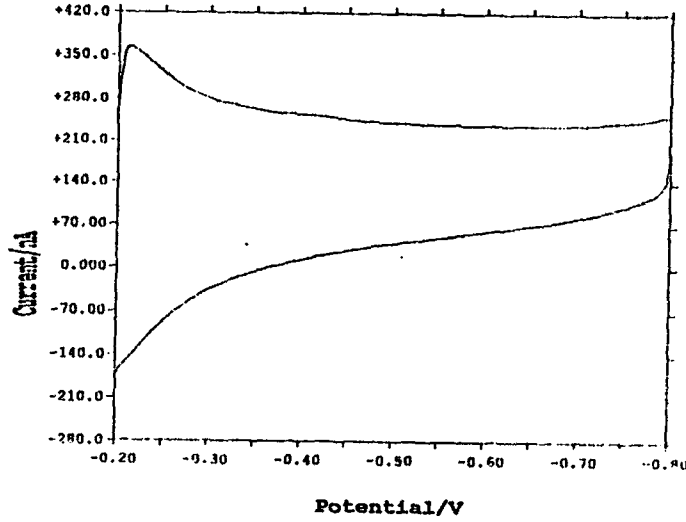
Bu çalışmada ilk olarak destek elektrolit ortamının, ligandın ve ligand+germanyumun voltametik davranışının belirlenmesine çalışılmıştır. Komplekse ait indirgenme pikinin germanyumun kantitatif tayinine uygun olduğu anlaşıldıktan sonra kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi (SWAdSV) ve lineer taramalı adsorptif sıyırma voltametrisi (LSAdSV) teknikleri için optimum sıyırma şartlarının belirlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla destek elektrolit (H_3PO_4) konsantrasyonu, ligand (N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin) konsantrasyonu ve toplama potansiyeli optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca toplama süresinin pik yüksekliğine etkisinde incelenmiştir.

Daha sonra optimum tayin şartlarında her iki teknikle germanyum tayin limitlerinin belirlenmesi ve gerçek numunelere uygulanabilmesi için muhtemel girişim etkisi gösterebilecek elementlerin bu etkileri araştırılmıştır.

4.1. Destek Elektrolit, Ligand, Germanyum+Ligandın Voltametik Davranışları

4.1.1. Destek Elektrolitin Voltametik Davranışı

Çalışma ortamı olarak, ligandın ve Ge-ligand kompleksinin çözünürlüğü dikkate alınarak etil alkol ve 0,7 M H_3PO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Etil alkol ve fosforik asit çözeltisi oranı etil alkol miktarı minimum olacak şekilde 1:9 (v/v) olarak seçilmiştir. Bu çözeltiye germanyum ve ligand ilavelerinde aynı oran muhafaza edilmiştir.



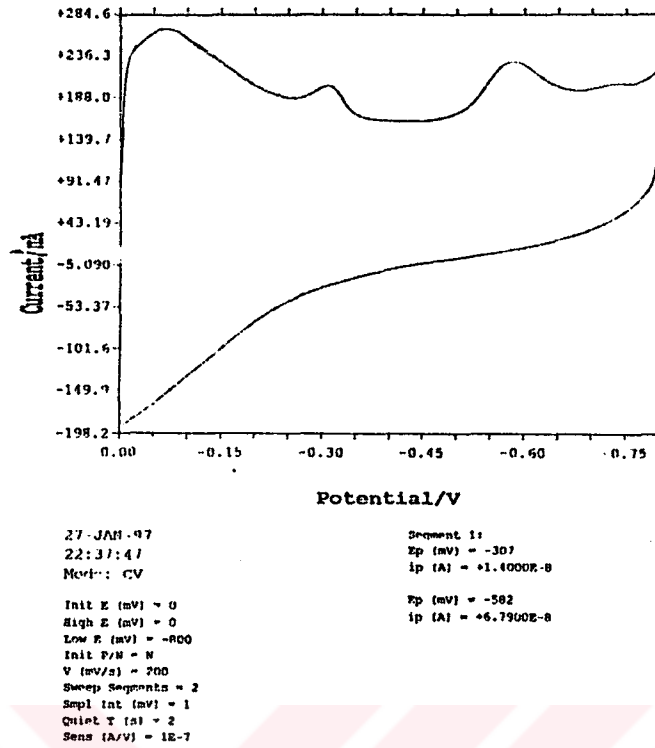
25-MAR-17
11:13:31
Mode: CV
Init E (mV) = -200
High E (mV) = -200
Low E (mV) = -800
Init P/M = 0
V (mV/s) = 25
Sweep Segments = 2
Sweep Int (mV) = 1
Quiet T (s) = 2
Sens: IA(V) = 1E-6

Şekil 4.1. (Etil alkol+0,7 M H₃PO₄) çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı

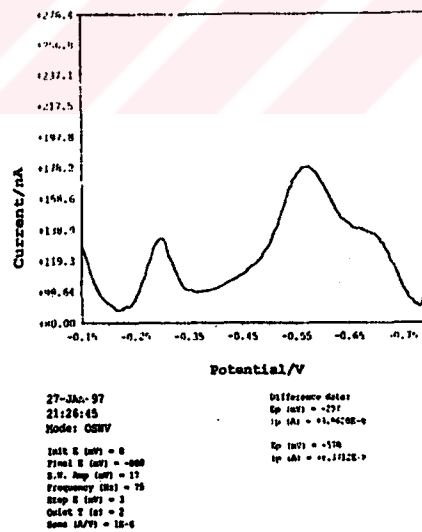
Şekil 4.1 den anlaşılacağı üzere destek elektrolit ortamında -200 mV/-800 mV potansiyel aralığında herhangi bir anodik ya da katodik pik gözlenmemiştir.

4.1.2. Destek Elektrolit+Ligand (N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin) Voltametrik Davranışı

10 mL 0,7 M H₃PO₄ ve 1x10⁻³ M olacak şekilde çözelti hazırlanarak daha önce belirtilen parametrelerde CV ve SWV çalışmaları yapıldı. Burada da etil alkol/fosforik asit çözeltisi oranı 1:9 (v/v) olacak şekilde ayarlanmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda bu oran sabit tutulmuştur. Sadece ligand konsantrasyonu optimizasyonunda aşağı yukarı sabit tutulduğu farzedilmiştir.



Şekil 4.2. 1.0×10^{-3} M N-(fenil)-3- hidroksisalisilaldimin'in 0,7 M H_3PO_4 ortamında CV voltamogramı

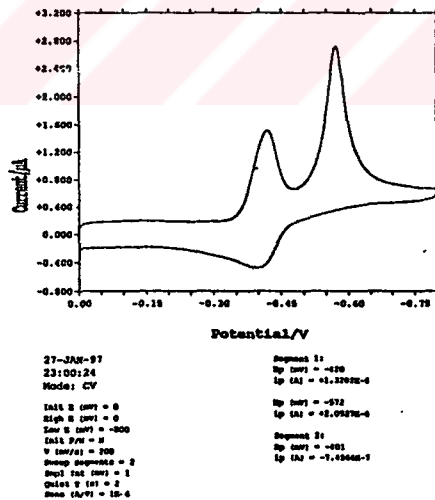


Şekil 4.3. 1.0×10^{-3} M N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin'in 0,7 M H_3PO_4 ortamında SWV voltamogramı

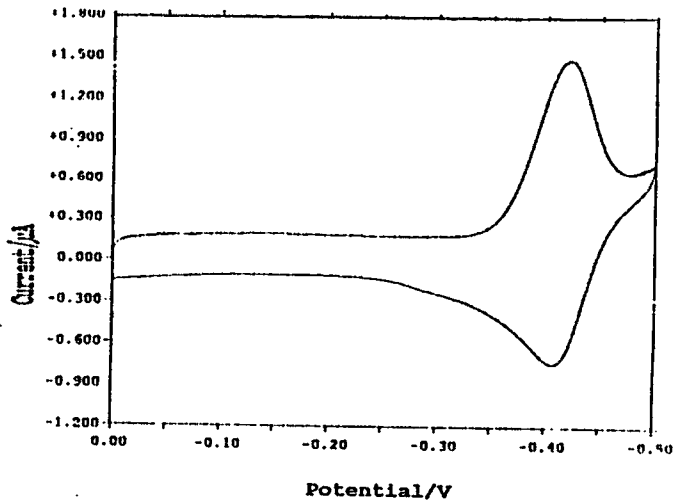
Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 ten de anlaşılacağı üzere yapılan CV ve SWV çalışmaları sonucunda liganda ait iki pikin varlığı tespit edilmiştir. Her iki teknikle alınan voltamogramlar birbirini doğrular niteliktedir. Buna göre liganda ait birisi -300 mV civarında diğeri ise -570 mV/-583 mV civarında olmak üzere iki indirgenme pikinin varlığı tespit edilebilmiştir. CV voltamogramında liganda ait herhangi bir anodik pik gözlenememiştir.

4.1.3. Germanyum-(N-(feinil)-3-hidroksisalisilaldimin) Kompleksinin Volta-metrik Davranışının İncelenmesi

Bu amaçla, 0,7 M H_3PO_4 , $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand (N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin) ve $5,0 \times 10^{-4}$ M Ge(IV) olacak şekilde 10 mL'lik bir çözelti hazırlanarak CV ve SWV çalışmalarıyla komplekse ait indirgenme/yükseltgenme pikinin tespiti çalışmaları yapıldı.



Şekil 4.4. 0,7 M H_3PO_4 ortamında $5,0 \times 10^{-4}$ M Ge(IV) ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand çözeltisinin CV voltamogramı



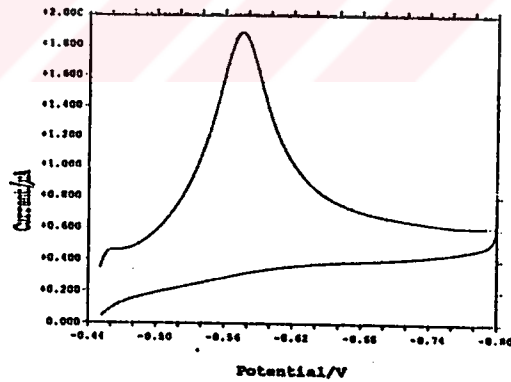
27-JAN-97
23:04:01
Moda: CV

Segment 1:
Ep (mV) = -421
Ip (A) = +1.3204E-6

Segment 2:
Ep (mV) = -414
Ip (A) = -5.2369E-7

Init E (mV) = 0
High E (mV) = 0
Low E (mV) = -500
Init P/N = N
V (mV/s) = 200
Sweep Segments = 2
Smp Int (mV) = 1
Quiet T (s) = 2
Sens (A/V) = 1E-6

Şekil 4.5. 0,7 M H_3PO_4 ortamında germanyum kompleksinin CV voltamogramı



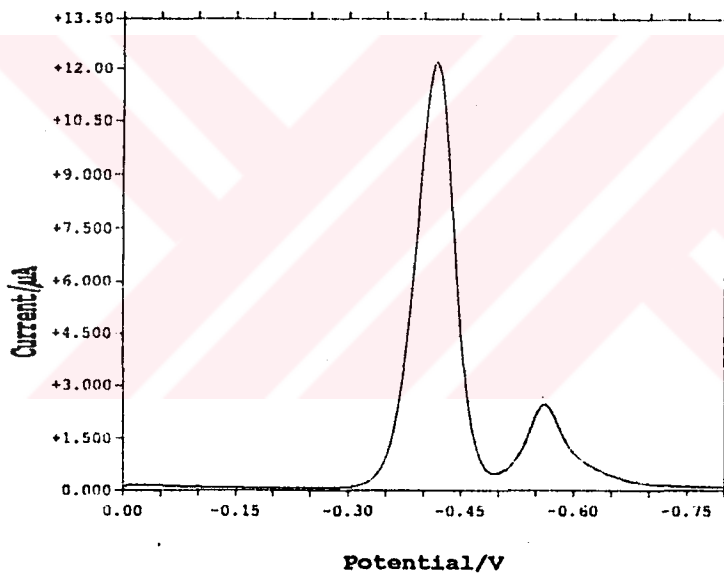
27-JAN-97
23:05:50
Moda: CV

Segment 1:
Ep (mV) = -514
Ip (A) = +1.5510E-6

Init E (mV) = -550
High E (mV) = -550
Low E (mV) = -900
Init P/N = N
V (mV/s) = 200
Sweep Segments = 2
Smp Int (mV) = 1
Quiet T (s) = 2
Sens (A/V) = 1E-6

Şekil 4.6. 0,7 M H_3PO_4 ortamında ligandın CV voltamogramı

Şekil 4.4'te CV voltamogramından da görüleceği üzere Ge(IV) varlığında daha önce destek elektrolit ve ligand ortamlarında rastlanmayan -420 mV civarında Ge(IV) kompleksine ait katodik pik ortaya çıkmıştır. Şekil 4.4'teki anodik pikin komplekse mi yoksa liganda mı ait olduğunu anlamak için uygun potansiyel aralıkları seçilerek CV voltamogramları alınmıştır. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 daki voltamogramlardan anlaşılacağı üzere söz konusu anodik pik komplekse aittir. Aynı şekilde SWV tekniğiyle Şekil 4.7 deki gibi katodik yönde ve Şekil 4.8 deki gibi anodik yönde uygun potansiyel aralıklarında alınan voltamogramlardan da anlaşılacağı üzere söz konusu anodik pikin Ge(IV) kompleksine ait olduğu anlaşılmıştır.



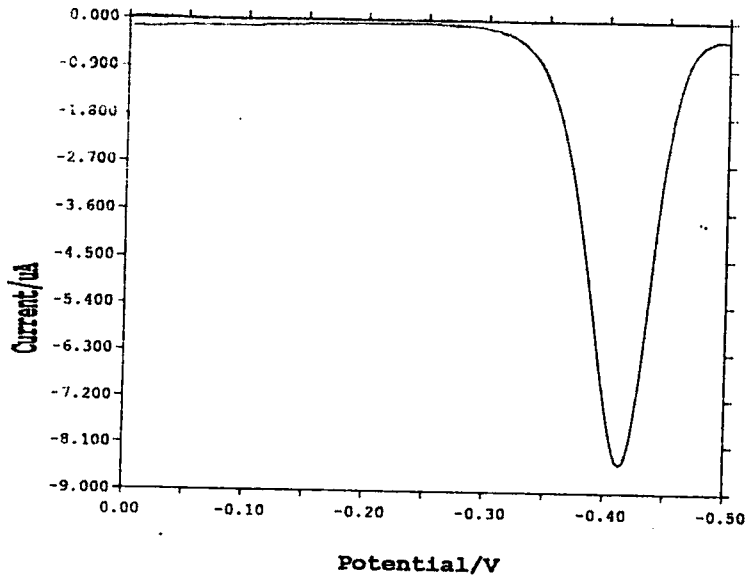
27-JAN-97
23:11:49
Mode: OSWV

Init E (mV) = 0
Final E (mV) = -800
S.W. Amp (mV) = 17
Frequency (Hz) = 75
Step E (mV) = 3
Quiet T (s) = 2
Sens (A/V) = 1E-5

Difference data:
Ep (mV) = -417
Ip (A) = +1.1856E-5

Ep (mV) = -561
Ip (A) = +2.0277E-6

Şekil 4.7. 0,7 M H₃PO₄ ortamında 5,0x10⁻⁴ M Ge(IV) ve 1,0x10⁻³ M ligand çözeltisinin SWV voltamogramı



27-JAN-97
23:12:51
Mode: OSWV

Difference data:
Ep (mV) = -413
Ip (A) = -8.2058E-6

Init E (mV) = -500
Final E (mV) = 0
S.W. Amp (mV) = 17
Frequency (Hz) = 75
Step E (mV) = 3
Quiet T (s) = 2
Sens (A/V) = 1E-5

Şekil 4.8. 0,7 M H_3PO_4 ortamında germanyum kompleksinin anodik tarama ile elde edilen SWV voltamogramı.

Yapılan bu CV ve SWV çalışmaları sonucunda Ge(IV) kompleksine ait bir katodik ve bir de anodik pik varlığı anlaşılmıştır.

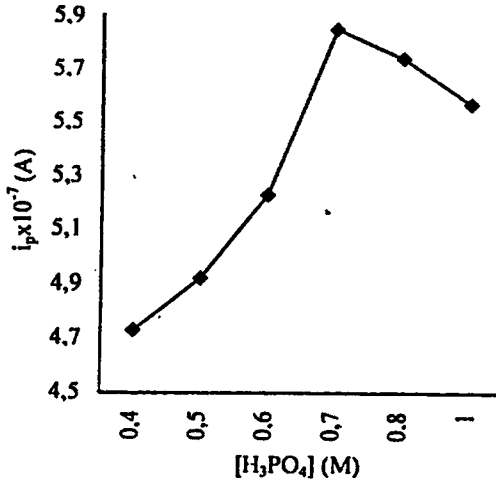
Yukarıdaki çalışmalar ışığında germanyum (IV)'ün etil alkol H_3PO_4 (1:9) ortamında N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin Schiff bazı ile vermiş olduğu kararlı kompleksin adsorptif katodik ve adsorptif anodik sıyırma teknikleriyle eser miktarda germanyum tayininde kullanılabileceği anlaşılmıştır. Ancak bu çalışmada kompleksin katodik pikinden yararlanılarak Ge(IV) tayini için adsorptif sıyırma voltametri (AdSV) metodu geliştirilmiştir.

4.2. Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (AdSV) için Uygun Şartların Belirlenmesi

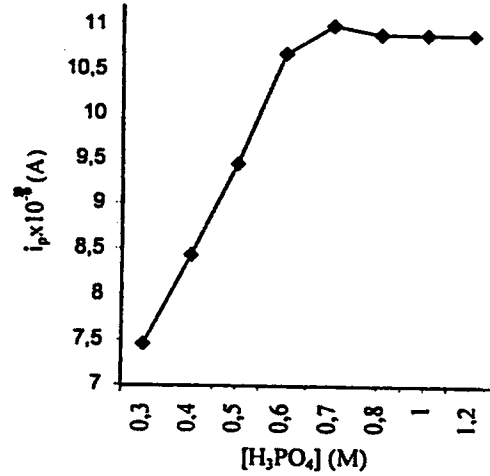
Germanyumun adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini için iki ayrı sıyırma tekniği, kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi (SWAdSV) ve lineer taramalı adsorptif sıyırma voltametrisi (LSAdSV), birlikte düşünölmüş ve optimum şartların araştırılması her iki teknik için paralel olarak yürütölmüşür.

4.2.1. Destek Elektrolit Konsantrasyonunun Optimizasyonu

Bu çalışmada $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand, $1,0 \times 10^{-6}$ M Ge(IV) olacak şekilde 10 mL'lik çözeltiler hazırlandı. Yukarıda belirtilen Ge(IV) ve ligand konsantrasyonları sabit tutularak fosforik asit konsantrasyonu değiştirilmiştir. SWAdSV ve LSAdSV voltamogramları alınarak fosforik asit konsantrasyonunun pik yüksekliğine etkisi incelenmiştir. SWAdSV ve LSAdSV sıyırma analizleri Bölüm 3'te belirtilen parametreler doğrultusunda yapılmıştır. Bu amaçla çalışma elektroduna potansiyel uygulaması yapılmadan farklı konsantrasyonlardaki fosforik asit çözeltilerinde 30 saniye bekletildikten sonra sıyırma çalışmaları yapılmıştır. Durgun çözeltili ortamında 30 saniyelik bekleme sonunda pik akımlar ölçölmüşür. Ayrıca herhangi bir karıştırma işlemi yapılmamıştır.



Şekil 4.9. SWAdSV'de [H₃PO₄]'un pik yüksekliğine etkisi. S.W.Amp= 17mV, Freq.=75 Hz, Step= 3 mV, QT=30 s



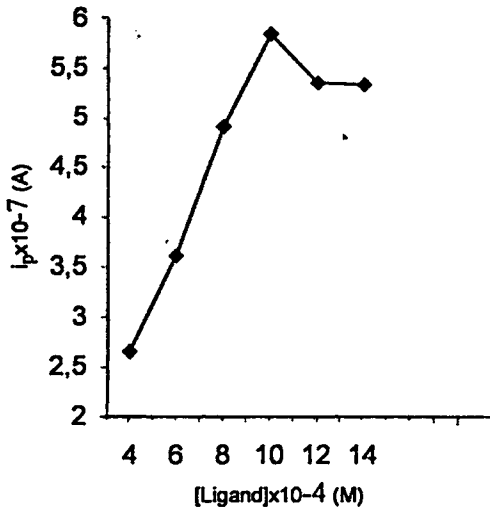
Şekil 4.10. LSAdSV'de [H₃PO₄]'un pik yüksekliğine etkisi V=200 mV/s QT=30

Şekil 4.9 ve 4.10'dan anlaşılacağı üzere fosforik asit konsantrasyonu arttıkça pik yüksekliği SWAdSV ve LSAdSV teknikleri için artmıştır. Ayrıca her iki teknikte de komplekse ait pik giderek fosforik asit konsantrasyonu ile pozitif kaymıştır. Bu kayma SWAdSV'de -432 mV'tan -405 mV'a kadar, LSAdSV'de ise -448 mV'tan -401 mV'a kadar olmaktadır. Belirli bir konsantrasyondan sonra kare dalga tekniğinde pik yüksekliği düşmüş lineer taramalıda ise sabitleşmiştir. Bu çalışmanın sonunda her iki teknik içinde destek elektrolit (fosforik asit) konsantrasyonu 0,7 M olarak optimize edilmiştir.

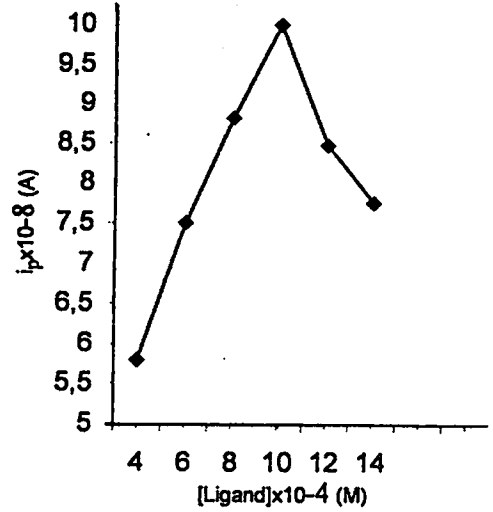
4.2.2. Ligand(N-(fenil)-3-hidroksisalisilaldimin) Konsantrasyonu Optimizasyonu

Bu çalışmada 0,7 M H₃PO₄ ve 1,0x10⁻⁶ M Ge(IV) olacak şekilde 10 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir çözeltide SWAdSV ve LSAdSV

siyırma teknikleriyle Ge(IV) ve H_3PO_4 konsantrasyonları sabit tutularak $1,0 \times 10^{-2}$ M'lik



Şekil 4.11. SWAdSV'de ligand konsantrasyonunun pik yüksekliğine etkisi. S.W.Amp.=17 mV Freq=75Hz, Step=3 mV, QT= 30s.



Şekil 4.12. LSAdSV'de ligand konsantrasyonunun pik yüksekliğine etkisi V=200 mV/s, QT=30s

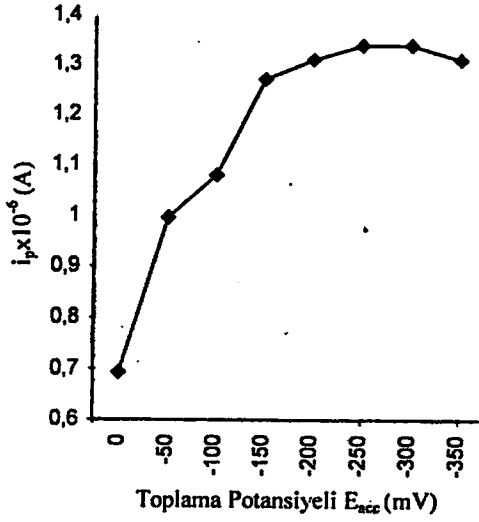
ligandın stok çözeltisinden farklı hacimler ilavesiyle değişik konsantrasyonlarda ligand çözeltileri hazırlanmıştır. Siyırma analizleri yine belirtilen parametlerde yapılmıştır. Çalışma elektroduna biriktirme potansiyeli uygulanmadan siyırma deneyleri durgun ortamlarda 30 saniyelik beklemlerden sonra yapılmıştır.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'den anlaşılacağı üzere her iki teknikte de ligand konsantrasyonu ile pik yüksekliği önce artmış, belirli bir konsantrasyondan sonra düşüş göstermiştir. Ayrıca her iki teknikte de bu düşüş ile birlikte ligandın aşırısında komplekse ait pik'in giderek negatife kaydığı gözlenmiştir. Ligand konsantrasyonundaki artışla gözlenen bu kayma elektrot reaksiyonundaki ad-sorpsiyon etkisinin bir göstergesidir.

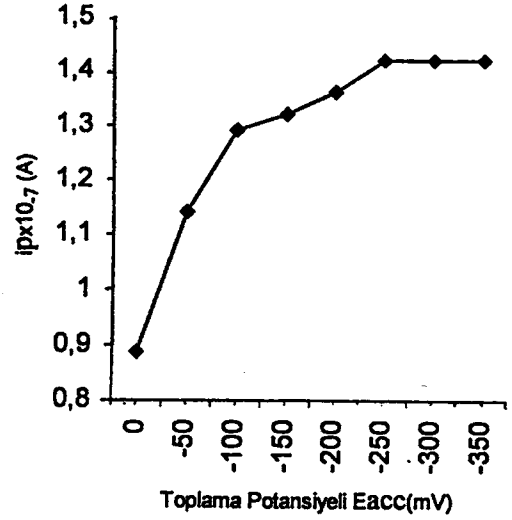
Her iki sıyırma tekniğinde de pik yükseklikleri $1,0 \times 10^{-3}$ ligand konsantrasyonuna kadar artmış ve bu konsantrasyondan sonra giderek düşmüştür. Sonuç olarak SWAdSV ve LSAdSV teknikleri için pik yüksekliklerinin $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand konsantrasyonu için en yüksek değerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak bu ligand konsantrasyonu optimum konsantrasyon olarak belirlenmiştir.

4.2.3. Biriktirme Potansiyeli Optimizasyonu

Bu çalışmada hücre içerisindeki çözelti $0,7$ M H_3PO_4 , $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand ve $1,0 \times 10^{-6}$ M Ge(IV) olacak şekilde hazırlanmıştır. Deneyler esnasında 30 saniyelik bir biriktirme süresi uygulanmıştır. Biriktirme süresince otomatik olarak azot gazı geçirilerek karıştırma sağlanmıştır. 30 saniyelik bu azot karıştırma toplama süresini takiben otomatik olarak azot gazı geçişi durdurulmuştur. Azot gazı geçişi durduktan sonra 5 saniyelik bir durulma (equilibration) periyodunu müteakiben voltamogramlar alınmıştır. Değişik biriktirme potansiyelleri uygulanarak biriktirme potansiyelinin etkisi araştırılmıştır.



Şekil 4.13. SWAdSV'de biriktirme potansiyelinin pik yüksekliğine etkisi
S.W.Amp.= 17 mV Freq.=75 Hz,
Step = 3 mV t_{bir} = 30 s, QT=5s.



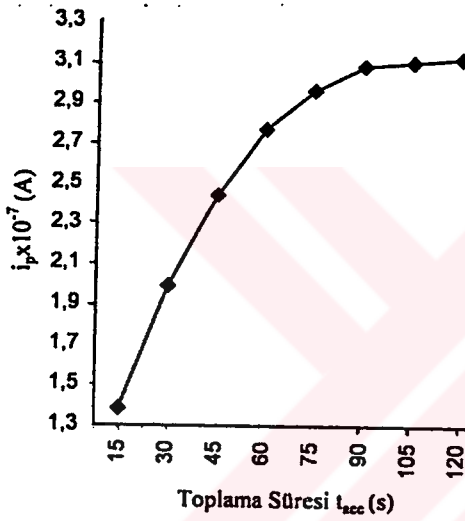
Şekil 4.14. LSAdSV'de biriktirme potansiyelinin pik yüksekliğine etkisi.
V= 200 mV/s t_{bir} = 30s, QT = 5s.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te görüldüğü gibi değişik biriktirme potansiyellerinde yapılan sıyırma çalışmalarında -250 mV ve -300 mV biriktirme potansiyelinde pik yüksekliği maksimuma ulaşmıştır.

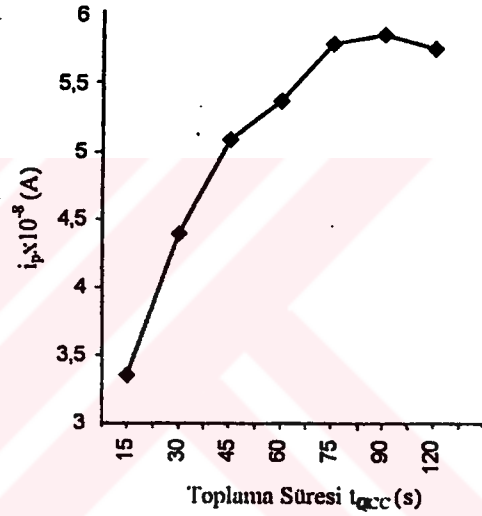
Bu çalışma sonucunda biriktirme potansiyelinin -200 mV ve -350 mV arasında bir değerde tutulabileceği görülmüştür. Bundan sonraki çalışmalarımızda biriktirme potansiyeli -250 mV olarak seçilmiştir.

4.2.4. Biriktirme Süresinin Pik Yüksekliğine Etkisi

Optimum biriktirme potansiyelinde (-250 mV) ve optimum destek elektrolit ve ligand konsantrasyonlarında (0,7 M H_3PO_4 , $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand), $1,0 \times 10^{-7}$ M Ge(IV) içeren hücrede değişik biriktirme süreleri uygulanarak biriktirme süresinin pik yüksekliğine etkisi araştırılmıştır. Biriktirme süreleri boyunca azot gazı geçirilerek karıştırma sağlanmıştır. Bu biriktirme sürelerini takiben 5 saniyelik bir durulma süresi sonunda ölçümler alınmıştır.



Şekil 4.15. SWAdSV'de $1,0 \times 10^{-7}$ M Ge(IV) için biriktirme süresinin pik yüksekliğine etkisi S.W.Amp.=17 mV, Freq=75 Hz, Step=3 mV, $E_{br} = -250$ mV QT= 5s



Şekil 4.16. LSAdSV'de $1,0 \times 10^{-7}$ M Ge(IV) için biriktirme süresinin pik yüksekliğine etkisi. $V = 200$ mV/s $E_{br} = -250$ mV QT= 5s.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 da görüldüğü gibi pik yüksekliği biriktirme süresiyle artmış belirli bir süre sonrada sabit kalmıştır.

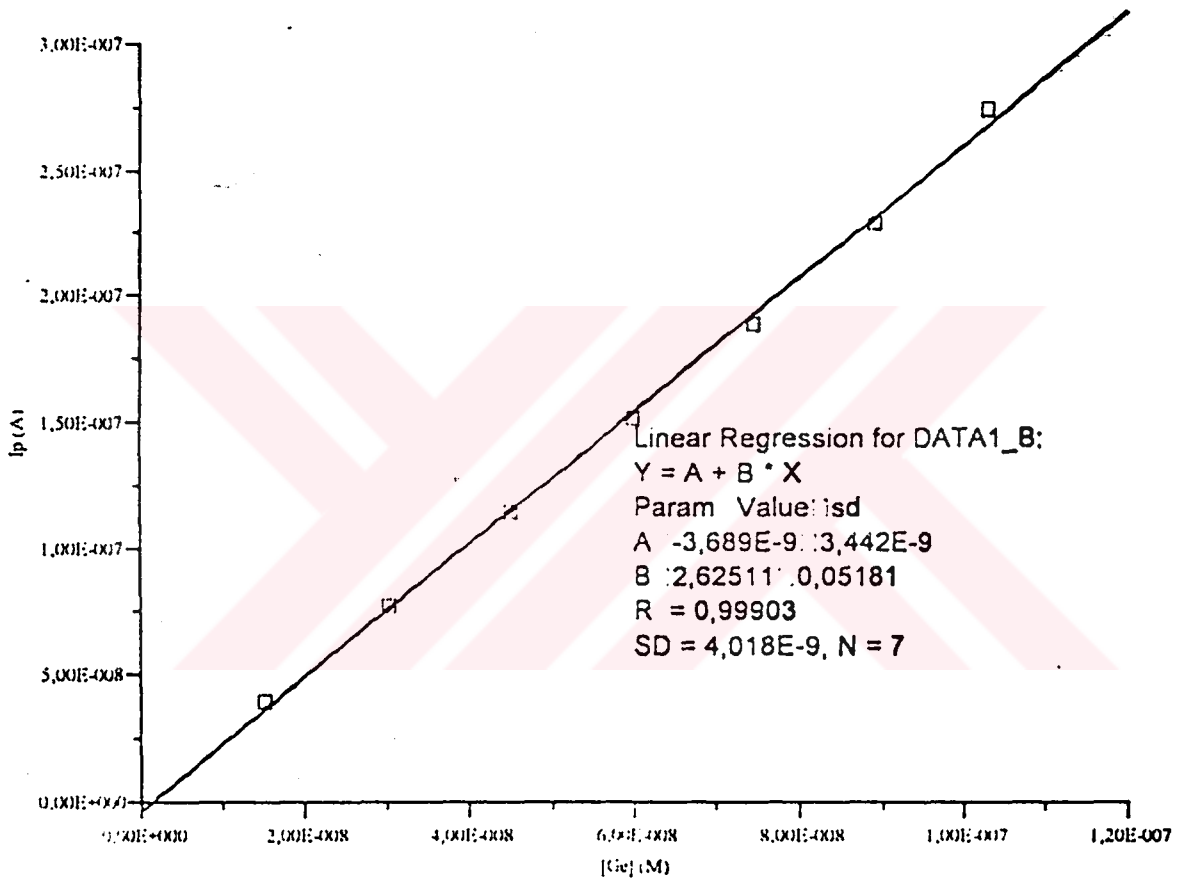
4.2.5. Ge(IV) konsantrasyonu-Pik Yüksekliği (i_p -c) İlişkisi (Kalibrasyon Grafikleri):

Önerilen hücre şartlarında (0,7 M H_3PO_4 , $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand), ve biriktirme potansiyelinde, değişik Ge(IV) konsantrasyon seviyeleri için uygun görülen biriktirme süreleri uygulanarak i_p -c ilişkisi araştırılmıştır. Biriktirme işlemi süresince bilgisayar kontrollü olarak azot gazı geçişi ile çözelti ortamının karıştırılması sağlanmıştır. Uygulanan biriktirme süreleri sonunda 5 saniyelik durulma süresinden sonra ölçümler alınmıştır. Herbir germanyum konsantrasyonu seviyesi stok çözeltilerden aynı çözelti içerisine $50 \mu L$ 'lik eklemelerle sağlanmıştır. Bu şekilde ortam şartlarının fazla değiştirilmemesine özen gösterilmiştir.

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 de SWAdSV tekniği için kalibrasyon grafikleri ve lineer regrasyon verileri, Tablo I ve II'de de konsantrasyona karşılık ölçülen pik akımları, i_p , değerleri görülmektedir.

Tablo 1. SWAdSV tekniğiyle elde edilen konsantrasyon akım verileri(I)

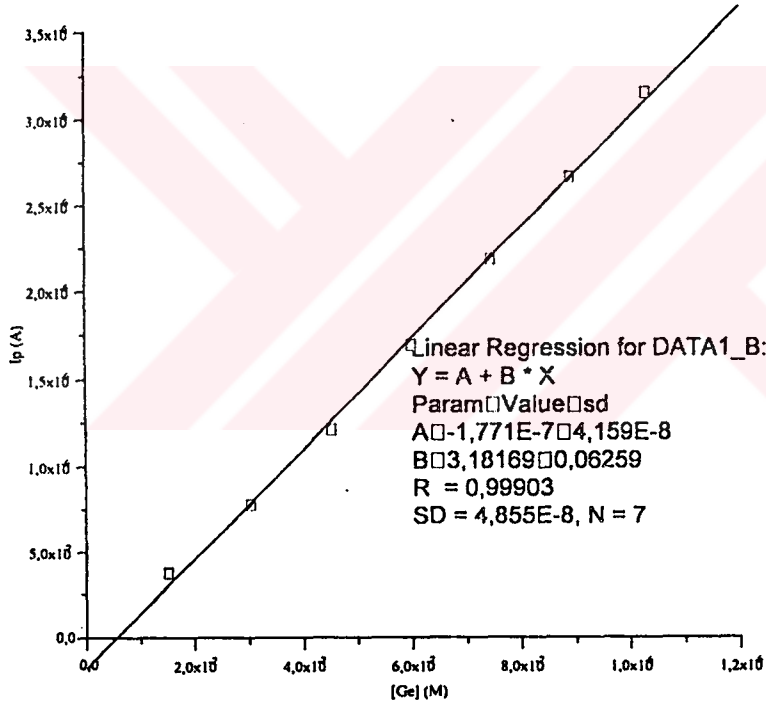
[Ge][M]	i_p (A)									
$1,52 \times 10^{-6}$	$3,93 \times 10^{-6}$	$3,69 \times 10^{-6}$	$3,90 \times 10^{-6}$	$3,76 \times 10^{-6}$	$3,78 \times 10^{-6}$	$3,95 \times 10^{-6}$	$3,87 \times 10^{-6}$	$3,93 \times 10^{-6}$	$3,84 \times 10^{-6}$	$4,15 \times 10^{-6}$
$3,03 \times 10^{-6}$	$7,66 \times 10^{-6}$									
$4,52 \times 10^{-6}$	$1,14 \times 10^{-5}$									
$6,0 \times 10^{-6}$	$1,51 \times 10^{-5}$									
$7,46 \times 10^{-6}$	$1,88 \times 10^{-5}$									
$8,91 \times 10^{-6}$	$2,26 \times 10^{-5}$									
$1,03 \times 10^{-5}$	$2,66 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^{-5}$	$2,72 \times 10^{-5}$	$2,74 \times 10^{-5}$	$2,71 \times 10^{-5}$	$2,74 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-5}$	$2,72 \times 10^{-5}$	$2,72 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-5}$
Çözelti Şartları: 0,7 M H_3PO_4 + $1,0 \times 10^{-3}$ M Ge(IV) + (0-10) x 10^{-6} M Ge(IV)										
Sıyırma Parametreleri: $E_{bir} = -250$ mV, $t_{bir} = 90$ s, $QT = 5_s$, S.W.Amp. = 17 mV, Freq. = 75 Hz, step = 3 mV										



Şekil 4.17. 0,7 M H₃PO₄ + 1,0x10⁻³ M ligand + (0-10) x 10⁻⁸ M Ge(IV) çözeltisinin SWAdSV kalibrasyon grafiği. E_{bir}= -250 mV, t_{bir}= 90 s, QT=5s, S.W.Amp.= 17 mV, Freq.= 75 Hz, Step= 3 mV.

Tablo 2. SWAdSV tekniğiyle elde edilen konsantrasyon akım verileri(II)

[Ge][M]	i_p (A)									
$1,52 \times 10^{-7}$	$3,74 \times 10^{-7}$	$3,63 \times 10^{-7}$	$3,66 \times 10^{-7}$	$3,73 \times 10^{-7}$	$3,76 \times 10^{-7}$	$3,61 \times 10^{-7}$	$3,72 \times 10^{-7}$	$3,74 \times 10^{-7}$	$3,78 \times 10^{-7}$	$3,82 \times 10^{-7}$
$3,03 \times 10^{-7}$	$7,77 \times 10^{-7}$									
$4,52 \times 10^{-7}$	$1,21 \times 10^{-6}$									
$6,0 \times 10^{-7}$	$1,69 \times 10^{-6}$									
$7,46 \times 10^{-7}$	$2,18 \times 10^{-6}$									
$8,91 \times 10^{-7}$	$2,66 \times 10^{-6}$									
$1,03 \times 10^{-6}$	$3,15 \times 10^{-6}$	$3,13 \times 10^{-6}$	$3,13 \times 10^{-6}$	$3,15 \times 10^{-6}$	$3,14 \times 10^{-6}$	$3,13 \times 10^{-6}$	$3,13 \times 10^{-6}$	$3,17 \times 10^{-6}$	$3,15 \times 10^{-6}$	$3,14 \times 10^{-6}$
Çözelti Şartları: 0,7 M H_3PO_4 + $1,0 \times 10^{-3}$ M Ligand + $(0-10) \times 10^{-7}$ M Ge(IV)										
Sıyırma Parametreleri: $E_{bir} = -250$ mV, $t_{bir} = 60$ s, $QT = 5$ s, S.W.Amp.= 17 mV, Freq.= 75 Hz, Step = 3 mV.										

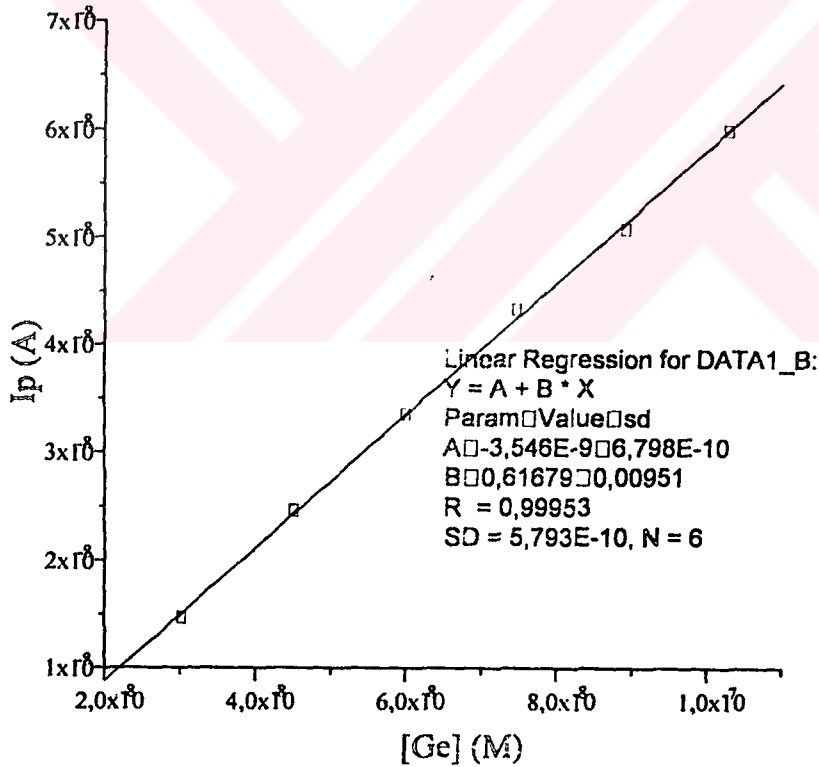


Şekil 4.18. 0,7 M H_3PO_4 + $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand + $(0-10) \times 10^{-7}$ M Ge(IV) çözeltisinin SWAdSV kalibrasyon grafiği. $E_{bir} = -250$ mV, $t_{bir} = 60$ s, $QT = 5$ s, S.W.Amp=17 mV, Freq= 75 Hz, Step= 3 mV

Şekil 4.19. ve Şekil 4.20'de LSAdSV tekniği için kalibrasyon eğrileri (I_p -c) ve lineer regrasyon verileri, Tablo 3 ve 4 de konsantrasyona karşılık ölçülen pik akımı (I_p -c) değerleri görülmektedir.

Tablo 3. LSAdSV tekniğiyle elde edilen konsantrasyon akım verileri

[Ge][M]	I_p (A)									
$3,03 \times 10^{-8}$	$1,47 \times 10^{-8}$	$1,51 \times 10^{-8}$	$1,48 \times 10^{-8}$	$1,53 \times 10^{-8}$	$1,56 \times 10^{-8}$	$1,24 \times 10^{-8}$	$1,71 \times 10^{-8}$	$1,75 \times 10^{-8}$	$1,60 \times 10^{-8}$	$1,30 \times 10^{-8}$
$4,62 \times 10^{-8}$	$2,46 \times 10^{-8}$									
$6,0 \times 10^{-8}$	$3,35 \times 10^{-8}$									
$7,46 \times 10^{-8}$	$4,33 \times 10^{-8}$									
$8,91 \times 10^{-8}$	$5,08 \times 10^{-8}$									
$1,03 \times 10^{-7}$	$5,99 \times 10^{-8}$	$5,78 \times 10^{-8}$	$5,91 \times 10^{-8}$	$5,85 \times 10^{-8}$	$5,65 \times 10^{-8}$	$6,02 \times 10^{-8}$	$5,63 \times 10^{-8}$	$6,18 \times 10^{-8}$	$6,42 \times 10^{-8}$	$5,44 \times 10^{-8}$
Çözeltili Şartları: 0,7 M H_3PO_4 + $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand + $(3-10) \times 10^{-8}$ M Ge(IV)										
Sıyırma Parametreleri: $E_{bir} = -250$ mV, $t_{bir} = 120$ s, $QT = 5$ s, $V = 200$ mV/s.										

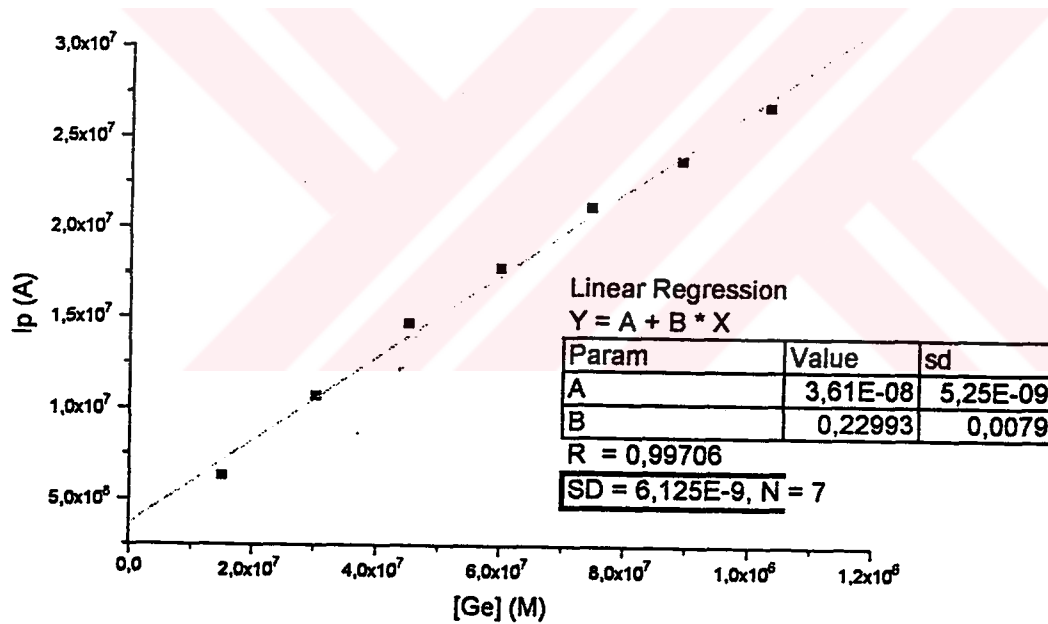


Şekil 4.19. 0,7 M H_3PO_4 + $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand + $(3-10) \times 10^{-8}$ M Ge(IV) çözeltisinin LSAdSV kalibrasyon grafiği. $E_{bir} = -250$ mV, $t_{bir} = 120$ s, $QT = 5$ s, $V = 200$ mV/s.

Tablo 4. LSAdSV tekniğiyle elde edilen konsantrasyon akım verileri(II)

[Ge][M]	i_p (A)									
$1,52 \times 10^{-7}$	$6,27 \times 10^{-8}$	$6,05 \times 10^{-8}$	$5,78 \times 10^{-8}$	$5,69 \times 10^{-8}$	$5,79 \times 10^{-8}$	$5,94 \times 10^{-8}$	$5,85 \times 10^{-8}$	$5,81 \times 10^{-8}$	$6,19 \times 10^{-8}$	$6,11 \times 10^{-8}$
$3,03 \times 10^{-7}$	$1,07 \times 10^{-7}$									
$4,52 \times 10^{-7}$	$1,47 \times 10^{-7}$									
$6,0 \times 10^{-7}$	$1,78 \times 10^{-7}$									
$7,46 \times 10^{-7}$	$2,12 \times 10^{-7}$									
$8,91 \times 10^{-7}$	$2,38 \times 10^{-7}$									
$1,03 \times 10^{-6}$	$2,68 \times 10^{-7}$	$2,67 \times 10^{-7}$	$2,65 \times 10^{-7}$	$2,63 \times 10^{-7}$	$2,56 \times 10^{-7}$	$2,61 \times 10^{-7}$	$2,59 \times 10^{-7}$	$2,69 \times 10^{-7}$	$2,65 \times 10^{-7}$	$2,61 \times 10^{-7}$

Çözelti Şartları: 0,7 M H_3PO_4 + $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand + $(0-10) \times 10^{-7}$ M Ge(IV)
 Sıyırma Parametreleri: $E_{bir} = -250$ mV, $t_{bir} = 60$ s, $QT = 5$ s, $V = 200$ mV/s.



Şekil 4.20. 0,7 M H_3PO_4 + $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand + $(0-10) \times 10^{-7}$ M Ge(IV)
 LSAdSV kalibrasyon grafiği. $E_{bir} = -250$ mV, $t_{bir} = 60$ s, $QT = 5$ s, $V = 200$ mV/s.

Şekil 4.17 ve 4.18 deki SWAdSV ve Şekil 4.19 ve 4.20 deki LSAdSV teknikleriyle elde edilen kalibrasyon grafiklerinin doğrusallık testleri ve metotların istatistiksel değerlendirilmesi ISO 8466-1 uluslararası standardına göre yapılmıştır [97].

Öncelikle her kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu gözlenen aralığı için varyans homojenlik testi yapılmıştır. Bunun için doğrusal olduğu varsayılan aralığın en alt ve en üst noktalarında 10'ar ölçüm, bu aralıkta ise yalnız 1'er ölçüm yapılmıştır. En alt ve en üst konsantrasyon seviyeleri için yapılan sıyırma akım ölçümlerinin standart sapmaları (s_1 ve s_{10}) ve varyansları (s_1^2 ve s_{10}^2) hesaplanarak $PG=s_1^2/s_{10}^2$ veya $PG=s_{10}^2/s_1^2$ formülleri ile bir PG değeri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değer s_1 ve s_{10} için serbestlik dereceleri yardımıyla bulunan F tablo değeri ile karşılaştırılmıştır. $PG \leq F$ ise en alt ve en üst noktaların varyanslarının homojen olduğu ve çalışma aralığının tespiti için lineerlik testinin yapılabileceğine karar verilir. $PG > F$ ise varyanslar homojen değildir ve bu durumda doğrusallık sınırları daraltılarak yeniden homojenlik testi yapılır ve bu işleme homojenlik testi olumlu sonuç verinceye kadar devam edilir. Bundan sonra seçilen en alt ve en üst sınırlar arasında doğrusallık testi yapılmış ve kalibrasyon doğrusunun çalışma aralığı belirlenmiştir. Bu aralıkta en küçük kareler metodu ile kalibrasyon doğrusunu ifade eden eşitlik bulunmuştur. Her kalibrasyon grafiği için standart sapma ve varyasyon katsayıları hesaplanmış ve kalibrasyon grafikleri karşılaştırılarak en uygun olanı seçilmiştir. SWAdSV ve LSAdSV teknikleriyle yapılan sıyırma kalibrasyon grafikleri için çalışma aralığı, doğru denklemleri, residual standart sapma, standart sapma ve varyasyon katsayıları Tablo V de gösterilmiştir.

Tablo 5. Kalibrasyon grafiklerinin istatistiksel değerlendirilmesi

Sıyırma Tekniği	Çalışma aralığı [M]	Doğrunun eğimi (b)	Doğrunun kesim noktası (a)	Residual standart sapma (s_y)	Metodun standart sapması	Varyasyon katsayısı ($V_{\%0}$)	Tespit limiti [M]
SWAdSV	$1,52 \times 10^{-8}$ - $1,03 \times 10^{-7}$	$2,626 \pm 0,062$	$-3,689 \times 10^{-9}$	$4,018 \times 10^{-9}$	$1,53 \times 10^{-9}$	2,57	$1,50 \times 10^{-8}$
SWAdSV	$1,52 \times 10^{-7}$ - $1,03 \times 10^{-6}$	$3,182 \pm 0,063$	$-1,771 \times 10^{-7}$	$4,855 \times 10^{-8}$	$1,53 \times 10^{-8}$	2,56	$1,18 \times 10^{-7}$
LSAdSV	$3,03 \times 10^{-8}$ - $1,03 \times 10^{-7}$	$0,617 \pm 0,009$	$-3,546 \times 10^{-9}$	$5,793 \times 10^{-10}$	$9,39 \times 10^{-10}$	1,40	$2,38 \times 10^{-8}$
LSAdSV	$1,52 \times 10^{-7}$ - $1,03 \times 10^{-6}$	$0,230 \pm 0,008$	$3,61 \times 10^{-8}$	$6,125 \times 10^{-9}$	$2,66 \times 10^{-9}$	4,47	$2,73 \times 10^{-8}$

* Eğitim standart sapması

Tablo 5' te görüldüğü gibi kare dalga tekniğinin duyarlılığı her iki konsantrasyon aralığında da doğrusal tarama tekniğinin duyarlılığından fazladır. Ayrıca çalışma aralığı yüksek konsantrasyonlarda her iki metotta aynı, düşük konsantrasyonlarda ise kare dalga metodunda daha geniştir. Ancak doğrusal taramalı metodun, varyasyon katsayısının yüksek konsantrasyonlarda büyük olması gibi bir dezavantajı vardır. Bu metodun düşük konsantrasyonlarda ise avantajı varyasyon katsayısının düşük olmasıdır. Her iki metod için tespit limitleri düşük konsantrasyon aralıklarında daha düşüktür. Bu sebeple analizlerde SWAdSV ve LSAdSV metodlarında sırasıyla $1,52 \times 10^{-8}$ - $1,03 \times 10^{-7}$ M ve $3,03 \times 10^{-8}$ - $1,03 \times 10^{-7}$ M çalışma aralıkları için çizilen kalibrasyon grafikleri kullanılmalıdır.

4.2.6. Tespit Limiti

Tespit limiti IUPAC tanımı esas alınarak yapılmıştır [98]. Bu tanıma göre boş numune sinyal veriyorsa bu sinyallerin ortalaması X_B ve standart sapması S_B ve en küçük numune sinyali X_L ise bunlar arasındaki ilişki aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$X_L = X_B + 3 S_B$$

Tespit limiti UIPAC'a göre

$$CL = (X_L - X_B) / m$$

eşitliğıyel tanımlanmıştır. Burada m, kalibrasyon doğrusunun eğimidir.

Boş numune deneylerinde heriki metotta da kompleks pikinin potansiyeli civarında herhangi bir sinyal okunmadığı için $X_B=0$ alınmıştır. X_L değerini belirlemek için konsantrasyon değerleri azaltılarak cihazın okuyabileceği en düşük değere kadar ölçüm yapılır. Bu konsantrasyondaki pik akımı X_L değeri olarak alınır ve tespit limiti hesaplanır. Her iki teknik için hesaplanan tespit limiti değerleri Tablo 5' te verilmiştir. Tablo 5'te de görüldüğü gibi SWSAdSV metodunun tespit limiti LSAdSV'ninkinden daha düşük gözlenmiştir.

4.2.7. İnorganik Girişim Etkileri

Geliştirilen metodun 5×10^{-8} Ge(IV) konsantrasyonu seviyesi için toprak ve biyolojik numunelerde girişim etkisi göstermesi muhtemel Co^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} , Ca^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} ve Pb^{+2} nin girişim etkileri incelendi. Bu çalışmada toplama potansiyeli -250 mV alınmış ve 30 saniyelik biriktirme süresini takiben yine 5 saniyelik durgun beklemeden sonra ölçümler alınmıştır. Toplama süresi boyunca azot gazının geçmeye başlaması ve durması bilgisayarla verilen komuta göre otomatik olarak başlayıp durmaktadır.

Bakırın civa yüzeyinde GeCu_3 intermetalik bileşimini oluşturma göz önüne alındığında Cu^{+2} nin girişim etkisinin incelenmesi bilhassa önemlidir. Germanyum(IV) e göre sözkonusu metallerin oranları ve elde edilen ortalama pik akımları ile pik akımlarının standard sapmaları Tablo 6-14 te verilmiştir.

Tablo 6. SWAdSV ve LSAdSV teaknikleri ile Ge(IV) tayinine Ca^{2+} nin girişim etkisi

SWAdSV		LSAdSV
Ca:Ge	$(ip \pm s.s) \times 10^{-7}$ A	$(ip \pm s.s) \times 10^{-8}$ A
0:1	1,57 \pm 0,19	3,63 \pm 0,08
1:1	1,72 \pm 0,03	3,69 \pm 0,11
1:4	1,72 \pm 0,2	3,68 \pm 0,07
14:1	1,73 \pm 0,02	3,62 \pm 0,05
44:1	1,70 \pm 0,01	4,08 \pm 0,09
115:1	1,69 \pm 0,02	3,65 \pm 0,16
408:1	1,63 \pm 0,03	3,60 \pm 0,2
1384:1	1,61 \pm 0,03	3,58 \pm 0,08
Ortalama	1,67 \pm 0,02	3,69 \pm 0,04

Tablo 7. SWAdSV ve LSAdSV teknikleri ile Ge(IV) tayinine Mg^{+2} nin girişim etkisi

SWAdSV		LSAdSV
Mg:Ge	$(ip \pm s.s) \times 10^{-8}$ A	$(ip \pm s.s) \times 10^{-8}$ A
0:1	5,71 \pm 0,17	1,36 \pm 0,07
1:1	5,70 \pm 0,17	1,42 \pm 0,15
4:1	5,65 \pm 0,28	1,36 \pm 0,12
14:1	5,48 \pm 0,07	1,31 \pm 0,06
44:1	5,23 \pm 0,07	1,35 \pm 0,04
115:1	5,66 \pm 0,11	1,38 \pm 0,04
408:1	5,48 \pm 0,24	1,32 \pm 0,12
1384:1	5,59 \pm 0,17	1,31 \pm 0,05
Ortalama	5,56 \pm 0,06	1,35 \pm 0,02

Tablo 8. SWAdSV ve LSAdSV teknikleriyle Ge(IV) tayinine Co^{+2} nin girişim etkisi

SWAdSV		LSAdSV
Mg:Ge	$(ip \pm s.s) \times 10^{-8}$ A	$(ip \pm s.s) \times 10^{-9}$ A
0:1	5,77 \pm 0,14	9,24 \pm 1,88
14:1	5,90 \pm 0,28	9,18 \pm 1,57
115:1	6,35 \pm 0,24	9,50 \pm 1,67
1384:1	6,04 \pm 0,40	9,38 \pm 1,13
Ortalama	6,02 \pm 0,09	9,33 \pm 0,27

Tablo 9. SWAdSV ve LSAdSV teknikleri ile Ge(IV) tayinine Al⁺³ ün giriş etkisi

SWAdSV		LSAdSV
Mg:Ge	(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A	(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A
0:1	5,31±0,07	1,23±0,17
1:1	5,34±0,15	1,20±0,10
4:1	5,27±0,14	1,18±0,05
14:1	5,41±0,11	1,08±0,10
44:1	5,48±0,09	1,26±0,18
115:1	5,61±0,21	1,21±0,20
408:1	5,41±0,08	1.19±0.18
1384:1	5,35±0,18	1.25±0,16
Ortalama	5,40±0,05	1,20±0,03

Tablo 10. SWAdSV ve LSAdSV teknikleri ile Ge(IV) tayinine Zn⁺² nin girişim etkisi

SWAdSV		LSAdSV	% Girişim
Zn:Ge	(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A	(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A	
0:1	5,97±0,35	1,05±0,21	
1:1	5,79±0,41	0,9816±0,23	
4:1	5,64±0,58	1,06±0,29	
14:1	5,62±0,37	1,19±0,16	
44:1	5,34±0,04	-	
115:1	5,29±0,08	1,14±0,27	
408:1	5,61±0,29	1,13±0,22	
1384:1	5,68±0,19	1,34±0,18	%28↑
Ortalama	5,62±0,08	1,13±0,03	

Tablo 11. SWAdSV ve LSAdSV teknikleriyle Ge(IV) tayinine Cu⁺² 'nin girişim etkisi

SWAdSV		Girişim %	LSAdSV
Cu:Ge	(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A		(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A
0:1	6,39±0,31		1,34±0,19
1:1	6,58±0,22		1,31±0,21
4:1	6,39±0,12		1,14±0,08
14:1	6,29±0,17		1,37±0,11
44:1	5,99±0,08		1,22±0,14
115:1	6,19±0,18		1,32±0,20
408:1	6,21±0,08		Pik Okutulamadı
1384:1	5,14±0,13	20%↓	Pik Okutulamadı
Ortalama	6,29±0,06		1,28±0,03

Tablo 12. SWAdSV ve LSAdSV teknikleri ile Ge(IV) tayinine Ni⁺² nin girişim etkisi

SWAdSV		LSAdSV	
Ni:Ge	(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A	(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A	% Girişim
0:1	5,69±0,1	1,43±0,15	
1:1	5,72±0,11	1,56±0,06	
4:1	5,60±0,12	1,40±0,24	
14:1	5,73±0,18	1,38±0,14	
44:1	5,77±0,21	1,58±0,24	
115:1	5,69±0,28	1,59±0,18	
408:1	5,65±0,21	1,96±0,16	+37%↑
1384:1	5,59±0,18	1,83±0,18	+28%↑
Ortalama	5,68±0,06	1,59±0,03	

Tablo 13. SWAdSV ve LSAdSV teknikleriyle Ge(IV) tayinine Fe⁺³ 'ün girişim etkisi

OSWSV		LSSV	
Fe:Ge	(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A	(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A	Girişim%
0:1	5,44±0,38	0,981±0,039	
1:1	5,39±0,08	1,00±0,050	
4:1	5,43±0,15	1,01±0,049	
14:1	5,37±0,09	0,97±0,13	
44:1	5,33±0,04	0,94±0,049	
115:1	5,33±0,06	1,13±0,17	15%↑
408:1	5,31±0,13	1,35±0,15	38%↑
1384:1	5,31±0,13	1,69±0,14	72%↑
Ortalama	5,36±0,06	1,13±0,02	

Tablo 14. SWAdSV ve LSAdSV teknikleriyle Ge(IV) tayinine Pb⁺²'nin girişim etkisi.

OSWSV			LSSV	
Pb:Ge	(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A	Girişim%	(ip±s.s)x10 ⁻⁸ A	Girişim%
0:1	7,35±0,17	-	1,34±0,16	-
1:1	7,54±0,11	-	1,72±0,14	+28 %↑
4:1	7,26±0,17	-	2,37±0,2	+77 %↑
14:1	6,75±0,3	8,2↓	2,75±0,33	+105%↑
44:1	Pik Okutulamadı	-	Pik Okutulamadı	-
Ortalama	7,23±0,09	-	2,045±0,05	-

Tabloların değerlendirilmesinden sözkonusu metallerin etkileri aşağıda özetlenmiştir.

1) Ca⁺², Mg⁺², Al⁺³, Co⁺² nin 1384 kat fazlası girişim etkisi yapmamıştır.

2) Zn⁺² nin SWAdSV tekniğinde girişim etkisinin 1384 kat Zn⁺² 'nin Ge(IV)'e göre fazlasında gözlenmediği söylenebilir. LSAdSV tekniğinde ise 400 kat Zn⁺² 'nin fazlasında girişim etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Fakat 1384 kat Zn⁺² 'nin fazlasında +%28 oranında pik yüksekliğini artıran tarzda girişim etkisi gözlenmiştir.

3) Cu⁺²'nin SWAdSV tekniğinde 400 kat fazlasının girişim etkisi göstermediği, ancak 1384 kat Cu⁺²'nin %20 oranında relatif bir düşmeye neden olarak girişim etkisi yaptığı gözlenmiştir. LSAdSV tekniğinde ise 115 kat Cu⁺²'nin

girişim etkisi gözlenmemiştir ancak 400 kat Cu^{+2} 'nin varlığında Ge kompleksine ait pik okutulmamıştır.

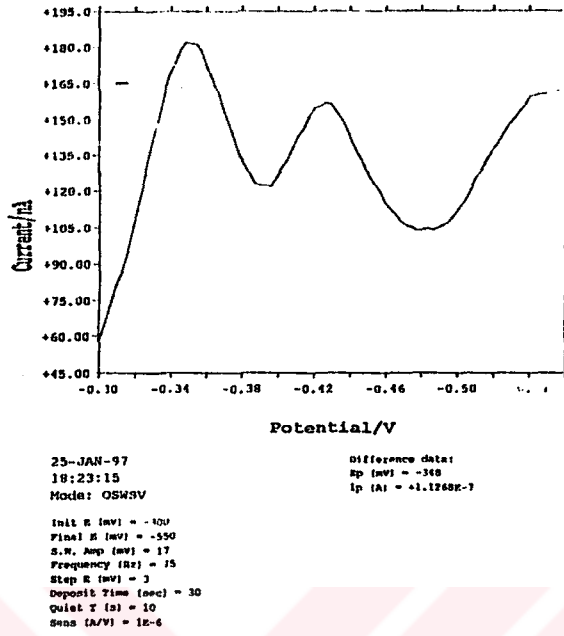
4) Ni^{+2} 'nin SWAdSV tekniğinden Germanyum konsantrasyonuna göre 1384 kat fazlasının girişim etkisi göstermediği ancak LSAdSV de 400 kat Ni^{+2} 'nin fazlasının %28-%37 kadar pik yüksekliğini artıracak tarzda girişim etkisi yaptığı gözlenmiştir.

5) Fe^{+3} 'ün SWAdSV tekniğinde 1384 kat fazlasında (Germanyum'a göre) girişim etkisi gözlenmemiştir. LSAdSV tekniğinde ise Fe^{+3} 'ün 115 kat fazlasında, %15,408 kat fazlasında %38, 1384 kat fazlasında ise %72 oranında pik yüksekliğini artıran tarzda girişim etkisi gözlenmiştir.

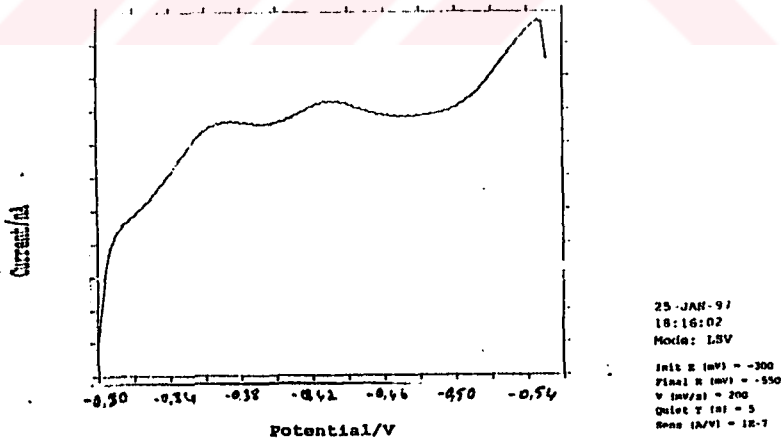
6) Her iki teknikte (SWAdSV, LSAdSV) kurşunun ciddi oranında girişim etkisinin olduğu görülmüştür. SWAdSV de 14 kat Pb^{+2} 'nin varlığında pik yüksekliği %8,2 oranında azalmıştır. 44 kat Pb^{+2} varlığında ise Germanyum kompleksine ait pik okutulmamıştır.

LSAdSV'de ise 1:1 oranındaki Pb^{+2} varlığında %28 oranında, 4 kat Pb^{+2} fazlasında %77 oranında, 14 kat Pb^{+2} varlığında ise %105 oranında artış şeklinde girişim etkisi gözlenmiştir. 44 kat Pb^{+2} varlığında ise komplekse ait pik, Pb^{+2} 'ye ait pik tarafından kapatılarak okutulmamıştır. Ve ciddi girişim etkisi gözlenmiştir.

Her iki teknikte de karşılaşılan Pb^{+2} 'nin pikinin de gözlendiği LSAdSV ve SWAdSV teknikleriyle alınmış voltamogramlar görülmektedir.



Şekil 4.21. SWAdSV de Pb^{+2} 'nin girişim etkisinin gözlemlendiği SWAdSV voltamogramları



Şekil 4.22. LSAdSV'de Pb^{+2} 'nin girişim etkisinin gözlemlendiği LSAdSV voltamogramı

Tablo 15. SWAdSV ve LSAdSV tekniklerinin karşılaştırılması

Sıyırma Tekniği		DEĞERLENDİRME
	SWAdSV	LSAdSV
Çalışma Aralığı	1,52x10 ⁻⁶ M - 1,03x10 ⁻⁷ M (t _{bir} =90s) 1,52x10 ⁻⁷ M - 1,03x10 ⁻⁸ M (t _{bir} =60s)	3,03x10 ⁻⁶ M- 1,03x10 ⁻⁷ M (t _{bir} =120s) 1,52x10 ⁻⁷ M - 1,03x10 ⁻⁸ M (t _{bir} =60s)
Hassasiyet - Doğrunun eğimi (b)	1,52x10 ⁻⁶ M - 1,03x10 ⁻⁷ M (t _{bir} =90s) için b=2,625 1,52x10 ⁻⁷ M - 1,03x10 ⁻⁸ M (t _{bir} =60s) için b=3,182	3,03x10 ⁻⁶ M - 1,03x10 ⁻⁷ M (t _{bir} =120s) için b=0,617 1,52x10 ⁻⁷ M - 1,03x10 ⁻⁸ M (t _{bir} =60s) için b=0,230
Varyasyon Katsayısı	1,52x10 ⁻⁶ M - 1,03x10 ⁻⁷ M (t _{bir} =90s) için V _{x0} =2,57 1,52x10 ⁻⁷ M - 1,03x10 ⁻⁸ M (t _{bir} =60s) için V _{x0} =2,56	3,03x10 ⁻⁶ M - 1,03x10 ⁻⁷ M (t _{bir} =120s) için V _{x0} =1,40 1,52x10 ⁻⁷ M - 1,03x10 ⁻⁸ M (t _{bir} =60s) için V _{x0} =4,47
Tesbit Limiti	1,50x10 ⁻⁶ M	2,38x10 ⁻⁶ M
		Düşük konsantrasyonlarda LSAdSV'nin, Yüksek konsantrasyonlarda ise SWAdSV'nin Varyasyon katsayısı düşük SWAdSV'nin tespit limiti daha düşük

KAYNAKLAR

1. Nazarenko, V.A., *Anal. Chem. of Germanium*, New York, Wiley, 1974.
2. Nagata, N., Yoneyama, T., Yanagihara, K., Ushio, K., Yanagihara, S., Matsubara, O., Eishi, Y., *J. Toxicol. Sci.* 10, 333, 1985.
3. S.S. Legha, Jani J.A.A, Bodey, G.P., *J. Clin. Oncol* 1(1983) 331.
4. Adsorptive Square Wave Anodic Stripping Voltammetry of Germanium, *Chem. Abstr.*, 120: 44734t, 1994.
5. Rodriguez Flores, J.M., Fernandez Alvarez, Adsorptive Stripping Square Wave Voltammetry of Enzyme Adenosine Deaminase, *Electroanalysis*, 4, 347, 1992.
6. Ecanomou, A, Fielden, P.R., "Square wave adsorptive stripping voltammetry on mercury film electrodes", *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 27-34.
7. Harris, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*, W.H. Freeman and Company San Francisco, 1982.
8. Heyrovsky, J., Kuta J., *Principles of Polarography*, Academic Press, New York, 1969.
9. Bond, A.M., *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker Inc. New York, 1980.
10. Crow, D.R., *Polarography of Metal Complexes*, Academic Press, New York, 1969.
11. Delahay, P., Theory of Kinetic Polarographic Currents and Conversion of Rate Constants, *Amer. J. Chem. Soc.*, 74, 3506, 1952.
12. Brdicka, R., Hamus, V. ve Koutecky, J., in *Progress in Polarography* (Zuman, P. and Kolthoff, I.M., eds), *Interscience*,

New York, Vol.1, p.145, 1962.

13. Osteryoung, J.G., Osteryoung, R.A., Square Wave Voltammetry, *Anal.Chem.*, 55, 1, 101A, 1985.
14. Tacussel Polaroprocasseur cihazı kullanma el kitabı.
15. Vydra, F., Stuluk, K., Julakova, E., Electrochemical Stripping Analysis, 1978.
16. Riley, T., Watson, A., James, A.M., Polarography and other voltammetric Methods, London, 1987.
17. Van den Berg, C.M.G., Potential and Potentialitie of Cathodic Stripping Voltammetry of Trace Elements in Natural Waters,*Anal. Chim. Acta*, 265, 276, 1991.
18. Paneli, G.M. and Voulgaropoulos,A., Adsorptive Stripping Voltammetry, *Electroanalysis* 5, 355, 1993.
19. Van den Berg, C.M.G.,Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry of Trace Elements in Sea Water, *Analyst*, 114, 1527, 1989.
20. Sato, S., Tanaka, H., Extraction-Spectrophotometric Determination of Germanium (IV)-with Mandelic Acid and Malachite Green, *Talanta*, 36, 3, 391, 1989.
21. Cluley, H.J.,Determination of Germanium.1.,Titration of mannitogermanic acid, *Analyst*, 76, 523, 1951.
22. Leong, C.L., Spectrophotometric Determination of Germanium with Catechol Violet and Cetyltrimethylammonium bromide, *Talanta*, 18, 845, 1971.
23. Nashine, N., Mishra, R.K., Selective Extractive Spectrophotometric Determination of Germanium with N-hydroxy-N,N'-diphenylbenzamidine and Iodide, *Anal. Chim. Acta*, 285, 365, 1994.

24. Harada, A., Tarutani, T., Yoshimura, K., Spectrophotometric Determination of Germanium in Rocks After Selective Adsorption on Sephadex Gel, *Anal.Chim.Acta*, 209, 333, 1988.
25. Davidson, R.A., Harbuck, D.D., Hammergren, D.D., A Rapid Method for the Determination of Gallium and Germanium in Solid Samples by Atomic Absorption Spectrometry, *Atomic Spectroscopy*, 11,7, 1990.
26. Andrae, M.O., Froelich, P.N., Detn. of Germanium by GFAAS with Hydride Generation, *Anal. Chem.*, 53(2), 287, 1981.
27. Castillo, J.R., Lanajo, L., Aznarez, J., Detn. Of Germanium in Coal Ashes by Hydride Generation and Flame AAS, *Analyst*, 107, 89, 1982.
28. Abbasi, S.A., AAS and Spectrophotometric Trace Analysis of Germanium in Environmental Samples with N-p-bromophenyl(-2-furylacryloylohydroxamic) acid and Phenylfluorone, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 33(2), 149, 1988.
29. Sohrin, Y., Determination of Organometallic and Inorganic germanium by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Anal.Chim. Acta*, 247, 1, 1991.
30. Hambrick, G.A., Froelich, P.N., Andrae, M.O., Lewis, B.L., Detn. of Germanium Species in Natural Waters by GFAAS with Hydride Generation, *Anal.Chem.* 56, 421, 1984.
31. Thompson and Phalavanpour, B., Reduction of Tin and Germanium to Hydrides for Determination by ICP-AES, *Anal.Chim. Acta*, 109, 251, 1979.
32. Khan, A.S., Chow, A., X-ray Fluorescence Spectrometric Determination of Germanium After Extraction with Polyurethane Foam, *Anal.Chim.Acta*, 238, 423, 1990.
33. Valenta, P., Zuman, P., Use of Complexone in Chemical

Analysis.XXXI. The Polarography of Germanium, *Chem. Listy*, 46, 478, 1952. C.A.; 46: 10953 f.

34. Das Gupta, A.K. and Nair, C.K., Polarographic Reduction of Germanium, *Anal. Chim. Acta*, 9, 287, 1953.
35. Valenta, P. and Zuman, P., a Note to the Article Polarographic Reduction of Germanium by Das Grupta and K.N.Nair, *Anal. Chim. Acta*, 10, 591, 1954.
36. Sauvenier, G.H., Duyckaerts, G., Etude Du Comportement Polarographique De Ge(IV), *Anal. Chim. Acta*, 13, 396, 1955.
37. Trifonov, A., Polarographic Determination of Ge in solutions containing H₂O₂, *Chem. Abstr.*, 59: 9308h, 1963.
38. Gorbatova, T.A., Kovalenko, P.N., Lektorskaya, N.A., Polarographic Determination of Germanium, *Chem. Abstr.*, 62: 5881 g, 1965.
39. Gorbatova, T.A., Kovalenko, P.N., Lektorskaya, N.A., The Polarographic Reduction of Germanium in Several Media, *Chem. Abstr.*, 62: 7101f, 1965.
40. Zelyanskaya, A.I., and Stashkova, N.V., Polarographic Study of Reduction of Germanium in a solution of ammonium oxalate, *Chem. Abstr.*, 64: 14947h, 1966.
41. Khizhnyak, N.D., Tsebrii, L.S., Lenkevich, Zh. K., Derivative Polarography, for Determination of Germanium in the Presence of Trivalent Arsenic, *Chem. Abstr.*, 77: 96596n, 1972.
42. Kati, O., Mullaj, G., Polarographic Determination of Germanium in Albanian Copper-Zinc mineral, *Chem. Abstr.*, 99: 41209n, 1983.
43. Konopik, N., Polarographic Determination of Germanium,

- Z. Anal. Chem.*, 186, 127, 1962.
44. Tserkvnikskaya, I.A., Epimakhov, V.N., Polarographic Behavior of Complexes of Ge with Some Polyphenols, *Chem. Abstr.*, 66: 72143j, 1967.
 45. Kuleva, Z.P., Kopanskaya, L.S., Polarographic behavior of Germanium(IV) in Acid Supporting Electrolytes in the presence of pyrogallol, *Chem. Abstr.*, 75: 157908y, 1971.
 46. Lopez Fonseca, J.M., Otero, A., Catalytic Polarographic Waves of Ge(IV) in the Presence of Dopamine and L-Dopa, *Chem. Abstr.*, 108:88166r, 1988.
 47. Kopanskaya, L.S., Kuleva, Z.P., Odvobdeku, N.S., Polarographic Analysis of Ternary $A^{II}B^{IV}C^V_2$ compounds, *Chem. Abstr.*, 80:33463h, 1974.
 48. Wei, X., Polarographic Catalytic waves of Germanium and its Application in Ore Analysis, *Chem. Abstr.*, 97: 192424p, 1982.
 49. Alpizar, J., Kamenev, A.I., Agasyan, P.K., Polarographic Determination of Germanium in HCl as Supporting Electrolyte. *Chem. Abstr.*, 105:34700e, 1986.
 50. Polarographic Determination of Germanium in HBr as Supporting Electrolyte, *Chem. Abstr.*, 108: 105574s, 1988.
 51. Alam, A.M. Shafiqul, Vittori, O., Porthult, M., Determination of Germanium(IV), in Perchloric Acid Solution by A.C. Polarography and Differential Puls Polarography in the presence of 3,4-dihydroxybenzaldehyde, *Anal. Chim. Acta*, 102, 113, 1978.
 52. Kopanskaya, L.S., Odebesku, N.S., Effect of Pyrogallol Adsorption on the Sensitivity of the Polarographic Determination of Germanium, *Chem., Abstr.*, 90:33443h, 1979.

53. Odobesku, N.S., Kopanskaya, L.S., Effect of the Adsorption of polyphenols on the Polarographic Determination of Germanium, *Chem. Abstr.*, 94:57548e, 1980.
54. Li, N. Cui, Y., Polarographic Adsorptive Complex Wave of Ge-Alizarin Red-S, *Chem. Abstr.*, 104:141353v, 1983.
55. Gladyshev, V.P., Kovaleva, S.V., Sarieva, L.S., A.C.Polarography Study of Elements Slightly Soluble in Mercury, *Chem. Abstr.*, 98: 46103n, 1983.
56. Xia Y., Zhang W., Li S., Microdetermination of Ge in Water, *Chem. Abstr.*, 107:28088m, 1987.
57. Lu, K., Yanshi, K.J., Polarographic Adsorption Catalytic Wave of Germanium and its Application in Germanium Determination in Ores, *Chem. Abstr.*, 101:182833h, 1984.
58. Lu, K., Yanshi, K., Polarographic Adsorption Catalytic Wave of Ge and its Application in Ge Determination in Ores, *Chem., Abstr.*, 105:1245302w, 1986.
59. Li, N., Shang X., Studies on the Polarographic Adsorptive Complex Waves of Ge-Alizarin Complexone (ALC), *Chem. Abstr.*, 107:69851y, 1987.
60. McCrory-Joy, C., Rosamilla, J.M., Differential Puls Polarography of Germanium (IV), Tin(IV), Arsenic(V), Antimony(V), Selenium(IV) and Tellurium(IV) at the Static Mercury Drop Electrode in the Catechol-Perchlorate Media, *Anal.Chim.Acta*, 142, 231, 1982.
61. Hasebe, K., Hikima, S., Kakizaki, T. Iwashimizu, T., Aoki, K., Trace Determination of Germanium by Means of Adsorption Waves in Differential-Puls Polarography, *Analyst.*, 115,413, 1990.

62. Hasebe, K., Hikima, S., Kakizaki, T. And Yoshida, H., Electroanalytical Aspects of Puls Polarography for Determination of Germanium(IV), *Analytical Science* 5, 235, 1989.
63. Chang, C-K., Hsueh, H-F., Catalytic Polarograms of Germanium-Pyrogallol-H₂O₂ System, *Chem. Abstr.*, 94:57436s, 1980.
64. Qin T., Wang, Z., Catalytic Differential Polarographic Determination of Trace Ge in Rocks and Minerals, *Chem., Abstr.*, 107:189843u, 1987.
65. Liu, Yuefen., Polarographic Determination of Trace Ge in Gelenite, *Chem. Abstr.*, 111:224334k, 1988.
66. Tserkovnitskaya, I.A. and Epimaklov, V.N., Polarography of Germanium in the Presence of Oxalic Acid, *Chem. Abstr.*, 66:61278f, 1967.
67. Zakharov, M.S., Stromberg, A.G., Stepanova, O.S., Gurskaya, S.F., Determination of Trace Amounts of Germanium Barium, Potassium and Nickel, *Chem. Abstr.*, 61: 1255f, 1964.
68. Zakharov, E.A., Kilina, Z.G., Khimai, N.A., Determination of Microamounts of Germanium in the Gallium Arsenide by Stripping Analysis, *Chem. Abstr.*, 78:66625z, 1973.
69. Moon, D.C., Determination of Germanium (IV) by Differential Puls Anodic Stripping Voltammetry, *Chem. Abstr.*, 99:47166t, 1983.
70. Choi, W.H., Lee, J.S., Lee, J.M., Determination of trace Germanium by Anodic Stripping Voltammetry, *Chem. Abstr.*, 118:72652s, 1983.
71. Karpinski, Z.J., Polosak, A., Kublik, Z., Anodic Stripping

- Voltammetry of Germanium at the Hanging Mercury Drop Electrode, *Anal. Chim. Acta*, **120**, 55, 1980.
72. Sun, CQ., Gao Q., Liu L., Adsorption Voltammetry of Ge(IV)-Pyrogallol System with Differential puls polarography, *Chem. Abstr.*, **109**:204050v, 1988.
 73. Chen H., Fang, H., Wang, X., Detn. of Trace Ge by Second Order Derivative Convolution Adsorptive Voltammetry, *Chem. Abstr.*, **113**:125552q: 1990.
 74. Shi, J., Jiao, K., Comparison in Polarographic Adsorptive Complex Waves of Ge(IV)-Catechol,-Resorcin, and-Hydroquinone, *Chem. Abstr.*, **125**:211332x, 1996.
 75. Sun, CQ., Gao, Q., Xi, J., Xu, H., Detn. of Trace Ge by Adsorptive Catalytic Voltammetry. *Chem. Abstr.*, **112**:210144g, 1990.
 76. Lu, X., Cai, Q., Yang, X., Shi, W., Adsorptive Voltammetric Determination of Trace Germanium(IV)-Alizarin Red-S Complex, *Chem. Abstr.*, **116**:187049b, 1992.
 77. Choi, W.H., Lee, J.S., Kim, D.H., The Determination of Germanium(IV) by lineer Sweep Voltammetry and UV-Visible Spectrophotometry, *Chem. Abstr.*, **117**:244719s, 1992.
 78. Zhang, C., He, W., Li, N., Polarographic Adsorptive Complex Wave of Germanium-Rutin, *Chem. Abstr.*, **121**:117856s, 1994.
 79. Sun, C., Su, X., Gao, Q., Xu, H., Determination of Germanium in Ginseng by Adsorptive Stripping Catalytic Voltammetry, *Chem., Abstr.*, **117**:56125w, 1992.
 80. Chen, J., Li,N., Polarographic Adsorption Catalytic Wave of Ge(IV)-Quercetin-KBrO₃ system, *Chem., Abstr.*, **121**:124224n, 1994.
 81. Sun, C.Q., Gao, Q., Liu, L.L., Adsorptive Stripping

- Measurement of Germanium(IV) in the Presence of Pyrogallol, *Talanta*, 42, 881, 1995.
82. Aguilar, J.C., de Gyves, J., Determination of Germanium(IV) in Sulphide Ores by Differential Puls Polarography in Pyrogallol-Sulphuric Acid Media, *Anal.Chim. Acta*, 306, 243, 1995.
 83. Scleich, C., Henze, G., Trace Analysis of Germanium. Part2: Polarographic Behavior and Determination by AdSV, *Fresenius' J.Anal. Chem.* 338, 145, 1990.
 84. Shi, J., Jiao, K., Adsorptive Complex Catalytic Polarographic Determination of Germanium in Soils and Vegetables, *Anal.Chim. Acta.*, 309, 103, 1995.
 85. Sun, C., Gao, Q., Xi, J., Xu, H., Determination of Germanium(IV) by Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 309, 89, 1995.
 86. Bizina, L.P., Zakrharov, M.S., Pnev, V.V., Stripping,Analysis Study of Intermetallic Compounds of Gallium and Germanium with Copper in Mercury., *Chem. Abstr.*, 80:90815y, 1974.
 87. Qin, W., Guo, G., Zhang, M., Differential Potentiometric Stripping Analysis of Trace Germanium on Gold Film Electrode and its Application., *Chem.,Abstr.*, 118:55432c, 1993.
 88. Li, J., Sun, Q., Potentiometric Stripping Determination of Trace Amount of Germanium Using Gold Film Electrode, *Chem. Abstr.*, 119:285351a, 1993.
 89. Feng, D., Yang, P., Yang, Z., Determination of Germanium by Potentiometric Stripping Analysis and Adsorption Potentiometric Stripping Analysis., *Chem. Abstr.*, 116:119984c, 1992.
 90. Yang, P., Feng, D., Xu, W., Zheng, J., Jinans, D., Detn. of Ge by PSA with a Gold Film Electrode., *Chem. Abstr.*, 124:305832s, 1996.

91. Feng, D., Yang, P., Yang, Z., Detn, of Germanium by Potentiometric Adsorptive Stripping Analysis and Adsorption Potentiometric Analysis, *Talanta*, 38(12), 1493, 1991.
92. Hahn, H., Wagenknecht, R., Polarographic Behavior of Heteropoly Acids of Molybdenum IV. Detn., of Silican, Germanium, Phosphorus and Arsenic by Amperometric Titration of the Molybdate Acids with Nitron., *Chem. Abstr.* 56:4083g, 1962.
93. Kannan, R., Ramakrishna, T.V., Rajagopalan, S.R., A D.C. Polarographic Method For the Determination of Germanium at $\mu\text{g/mL}$ Levels., *Chem. Abstr.*, 118:182334x, 1993.
94. Castrilleje, Y., Barado, E., Pardo, R., Sanchez, B.P., Detn., of Ge by an Indirect Polarographic Method., *Chem. Abstr.*, 108:15477h, 1988.
95. Atakol, O., Doktora Tezi, A.Ü.Fen Fak. Ankara, 1986.
96. Gordon, C.L., Cleaning of Mercury, *Wichers Annals*, N.Y., *Acad. Sci. Vol. 65*, 369, 1957.
97. ISO8466-1, International Standard, 1993-03-01 *First edition*.
98. Long, G.L., Winefordner, J.D., Limit of Detection "A Closer Look at the IUPAC Definiton", *Anal.Chem.*, 55, 713A, 1983.