



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BİR KOMPLEKSLEŞTİRİCİ KULLANILARAK ADSORPTİF
SIYIRMA VOLTAMETRİSİ (AdSV) İLE GERMANYUM TAYİNİ
YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meltem SAİNKAPLAN

DANIŞMAN

Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

AKSARAY, 2016



**T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**YENİ BİR KOMPLEKSLEŞTİRİCİ KULLANILARAK ADSORPTİF
SIYIRMA VOLTAMETRİSİ (AdSV) İLE GERMANYUM TAYİNİ
YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meltem SAİNKAPLAN

DANIŞMAN

Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ

AKSARAY, 2016

**AKSARAY ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ KABUL ve ONAY
BELGESİ**

Öğrenci Meltem SAİNKAPLAN'ın “YENİ BİR KOMPLEKSLEŞTİRİCİ KULLANILARAK ADSORPTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİ (AdSV) İLE GERMANYUM TAYİNİ YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı lisansüstü tez çalışması, Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararı ile oluşturulan aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak **Oy Birliği** ile kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Doç. Dr. Nuri ÜNLÜ
(Aksaray Üniversitesi)

Üye : Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ
(Aksaray Üniversitesi)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Didem BALUN KAYAN
(Aksaray Üniversitesi)

Tezin Savunulduğu Tarih : 03/09/2016

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı dűşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden olduğunu ve bu eserleri her kullanımında alıntı yaparak yararlandığımı belirtir; bunu şerefimle doğrularım.

Enstitű tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Meltem SAİNKAPLAN

ÖNSÖZ

Bilinen minerali germanit olan germanyum yer kabuğunda ortalama 7 ppm civarında bir konsantrasyon değerine sahiptir. Germanyum doğada dağınık halde ve insan vücudunda eser miktarlarda bulunmaktadır. 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. Bu yüzden germanyumun eser miktarlarının tayini önemlidir.

Elektroanalitik metotların basitliği, ucuzluğu ve hassasiyeti bu metotları eser element analizlerinde cazip kılmaktadır. Germanyumun eser analizlerinde Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (AdSV) ile geliştirilmiş metotlar literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmalar genel itibariyle Adsorptif Katodik Sıyırma Voltametrisi (AdCSV) çalışmaları şeklindedir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim süresince danışmanlığımı yapan ve çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen ve çalışmalarımı ve beni sürekli yönlendiren Sayın Hocam Doç.Dr. Nuri ÜNLÜ' ye ayrıca bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen kimya bölümünde ki bütün hocalarıma şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda desteğini ve bilgilerini esirgmeden bana yardımcı olan eşim Sayın Mahmut Çaylar'a ve ayrıca tüm eğitim hayatım boyunca benden maddi manevi hiçbir yardımı esirgemeyen, babama ve anneme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÖZET.....	v
ABSTRACT.....	vi
ŞEİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER.....	x
KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Germanyum.....	1
2. TEORİK TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1 Voltametri ve Voltametik Yöntemler	3
2.1.1 Voltametrimin çalışma prensibi.....	4
2.1.2 Günümüzde voltametik ve polarografik yöntemler:.....	4
2.2 Voltametik Hücrenin Bileşenleri	4
2.2.1 Destek elektrolit.....	4
2.2.2 Çalışma (indikatör) elektrodu	5
2.2.2.1 Civa kökenli elektrotlar	5
2.2.2.2 Katı elektrotlar ve modifiye elektrotlar	6
2.2.3 Karşılaştırma (referans) elektrodu	7
2.2.4 Yardımcı (karşıt) elektrot	7
2.2.5 Voltametik kap	8
2.3 Voltametik Analizi Etkileyen Parametreler	8
2.3.1 Destek elektrolitin seçimi	8
2.3.2 Ph ayarı	9
2.3.3 Sıcaklık kontrolü	9

2.3.4 Oksijenin uzaklaştırılması	9
2.3.5 Polarografik maksimumların giderilmesi	10
2.3.6 Elektrotlara yapılan ön işlemler.....	11
2.4 Voltametrik Yöntemler	11
2.4.1 Polarografi	11
2.4.2. Dönüşümlü voltametri (CV).....	19
2.4.3 Sıyırma metotları	20
2.5 Kaynak Araştırması.....	26
3. MATERYAL VE METOT	30
3.1 Deneyde Kullanılan Aletler ve Düzenekler	30
3.2 Kullanılan Metotlar	30
3.3 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözeltiler	30
3.4 Sıyırma Çalışmalarında Kullanılan Deneysel Yöntem	31
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
4.1 Destek Elektrolit, Tannik Asit ve Ge(IV)-Tannik Asit Kompleksinin Voltametrik Davranışları.....	33
4.1.1 Destek elektolitinin ve tannik asitin voltametrik davranışı	33
4.1.2 Ge(IV)-tannik asit kompleksinin voltametrik davranışı.....	35
4.2 Ortam Şartlarının Optimizasyonu	38
4.2.1 Tannik asit derişiminin etkisi	38
4.2.2. Ph etkisi	39
4.2.3 Katalizörün etkisi.....	40
4.2.4. Katalizör (KClO3) derişiminin etkisi	41
4.3 Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması: Ge (IV) Konsantrasyonu – Pik Yükseliği (İp- c) İlişkisi	41
4.4 İnorganik Girişim Etkileri	44
SONUÇLAR	45
KAYNAKLAR	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ÖZ GEÇMİŞ	50

ÖZET

YENİ BİR KOMPLEKSLEŞTİRİCİ KULLANILARAK ADSORPTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİ (AdSV) İLE GERMANYUM TAYİNİ YÖNTEMİ GELİŞTİRİLMESİ

Bu çalışmada Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (AdSV) ile Ge(IV)'ün eser miktarda tayini için yeni bir metot geliştirilmiştir. Geliştirilen metotta Tannik asit Ge(IV)'ün sıyırma voltametrisi ile tayini için yeni bir alternatif kompleksleştirici olarak kullanılmıştır. Voltametrik sinyaller üçlü elektrot sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Bu sistemde, Asılı Civa Damla Elektrodu (HMDE) çalışma elektrodu, Ag/AgCl (doy.KCl) elektrodu referans elektrot ve platin (Pt) tel elektrotta karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Kare Dalga Voltametrisi (SWV) ve Dönüşümlü Voltametri (CV) teknikleri kullanılarak tayin yöntemi geliştirmede kullanılacak komplekse ait -680 mV'ta karakteristik katodik bir pik tanımlanarak Adsorptif Kare Dalga Sıyırma (SWAdSV) tekniği için sıyırma şartları ve parametreleri belirlenmiştir. Sıyırma çalışmalarında optimum hücre şartları : 0,07 M asetik asit-asetat tampon (pH=4,7) (Destek Elektrolit), $3,0 \times 10^{-6}$ M tannik asit (Kompleksleştirici Ligant), $1,0 \times 10^{-4}$ M KClO₃ (Katalizör) olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda yapılan çalışmalarla kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Ayrıca, geliştirilen yöntemde girişim etkisi yapabilecek bazı iyonların girişim etkileri belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Germanyum tayini, Adsorptif Sıyırma Voltametrisi, Kare Dalga Voltametrisi.

ABSTRACT

In this study, a novel Adsorptive Stripping Voltammetric (AdSV) determination method was developed for the determination of trace amounts of Ge(IV). In the method developed, tannic acid was used as a new alternative complexing agent for the stripping voltammetric determination of Ge(IV). A three electrode system was used to monitor the voltammetric signals. This electrode system consists of a Hanging Mercury Drop Electrode (HMDE) as the working electrode a Ag/AgCl (saturated KCl) electrode as the reference electrode and a platinum (Pt) wire as the auxiliary electrode. A characteristic cathodic peak was identified and characterized with Square Wave Voltammetry (SWV) and Cyclic voltammetry techniques at -680 mV that could be exploited for the method development. With further studies stripping conditions and parameters were evaluated by using Square Wave Stripping Voltammetry (SWSV) technique. The optimum stripping conditions was determined to be acetic acid-acetate buffer (pH=4,7) (as the supporting electrolyte), $3,0 \times 10^{-6}$ M tannic acid (as the complexing agent) and $3,0 \times 10^{-4}$ M KClO_3 (as the catalyst). Calibration curves were obtained under optimum conditions. Possible interferences from some other ions were also evaluated.

Key Words: Germanium determination, Adsorptive Stripping Voltammetry, Square Wave Voltammetry.

ŞEİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.....	3
Şekil 2.2	Voltametik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması	5
Şekil 2.3 a)	Damlayan civa elektrodunda, hava ile doyurulmuş 0,1 mol L ⁻¹ KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları,.....	10
Şekil 2.3 b)	1. Birinci tür, 2. İkinci tür polarografik maksimumların oluşumu. Noktalı eğriler yüzey aktif maddeler varlığında oluşan eğrileri göstermektedir.	10
Şekil 2.4	Polarografi cihazı L) Mikro civa damlalı katot, K) Kalomel elektrot E) Gözenekli cam disk, M) Analiti ve destek maddesini içeren çözelti, CD) Potansiyometre, B) Batarya A) Amperometre, V) Voltmetre, H) Civa haznesi	13
Şekil 2.5	Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi.....	14
Şekil 2.6 a)	NPP' de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi b) NPP' de akım- potansiyel eğrisi.....	15
Şekil 2.7 a)	Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması b) Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen akım- potansiyel eğrisi.....	17
Şekil 2.8	Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu. Akım cevabı Δ_i , 1 potansiyelindeki akımdan 2 potansiyelindeki akımı çıkarılarak bulunur.....	17
Şekil 2.9	Tersinir bir reaksiyon için kare dalga voltamogramı. i_1 : ileri doğru akım, i_1 : geriye akım, Δ_i : net akım.....	18
Şekil 2.10a)	Dönüşümlü voltametrizde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi b) Tersinir bir elektrot olayı için akım-potansiyel eğrisi.....	19
Şekil 2.11	Cd ⁺² ve Pb ⁺² iyonlarının civa film elektrot kullanılarak elde edilen anodik sıyırma voltamogramının aşamaları	22
Şekil 4.1	SWV çalışması. a) 0,07 mol/ L Asetik Asit-Asetat (pH= 4,7); b) a + 1,0x10 ⁻⁶ mol/ L Tannik Asit; c) a + 1,0x10 ⁻⁶ mol/ L Ge(IV) (t _{biriktirme} = 1 dk).....	34
Şekil 4.2	CV çalışması. a) 0,07 mol/ L Asetik Asit-Asetat n(pH= 4,7); b) a + 1,0x10 ⁻⁶ mol/ L Tannik Asit; c) a + 1,0x10 ⁻⁶ mol/ L Ge(IV) (t _{biriktirme} = 1 dk)	34
Şekil 4.3	0.07 mol/L asetik asit (pH=4,7) – 1,0x10 ⁻⁶ mol/L tannik asit ortamı + Ge(IV) xM eklemelerine ait Kare Dalga Voltametrisi (SWV) voltamogramları (t _{biriktirme} = 1 dk)	35

Şekil 4.4 a) 0,07 mol/L asetik asit (pH=4,7) – $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L Ge(IV) + $x \times 10^{-7}$ M tannik asit eklemelerine ait Kare Dalga Voltametrisi (SWV) voltamogramlar ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk)	36
Şekil 4.4 b) 0,07 mol/L asetik asit (pH=4,7) – $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L Ge(IV) + $x \times 10^{-6}$ M tannik asit eklemelerine ait Kare Dalga Voltametrisi (SWV) voltamogramlar ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk)	37
Şekil 4.5 0,07 M asetik asit asetat tamponu (pH=4,7) + $1,0 \times 10^{-6}$ M Ge(IV) + xM Tannik asit ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk)	38
Şekil 4.6 $2,0 \times 10^{-6}$ M Ge(IV) + $1,0 \times 10^{-6}$ M Tannik + 0,07 M asetik asit asetat tamponu (pH= x) ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk)	39
Şekil 4.7 a) 0,07 M asetik asit asetat tamponu (pH=4,7) + $2,0 \times 10^{-6}$ M Ge(IV) + $1,0 \times 10^{-6}$ M tannik asit b) a + $1,0 \times 10^{-4}$ M KClO_3 ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk)	40
Şekil 4.8 0,07 M asetik asit asetat tamponu (pH=4,7) + $2,0 \times 10^{-6}$ M Ge(IV) + $1,0 \times 10^{-6}$ M tannik asit + xM KClO_3 ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk)	41
Şekil 4.9 0,07 M asetik asit asetat tamponu (pH=4,7) + $1,0 \times 10^{-6}$ M tannik asit + $1,0 \times 10^{-4}$ M KClO_3 + xM Ge(IV) ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk)	42
Şekil 4.10 0,07 M asetik asit asetat tamponu (pH=4,7) + $1,0 \times 10^{-6}$ M tannik asit + $1,0 \times 10^{-4}$ M KClO_3 + xM Ge(IV) ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk)	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 inorganik girişim etkileri.....	44
---	----



SİMGELER

A	Elektrodun yüzey alanı
Dt	Biriktirme süresi
E_{sw}	Yarı puls yüksekliği
E_p	Pik Potansiyeli
F	Faraday sabiti
i_p	Pik akımı
n	Aktarılan elektron sayısı
R	İdeal gaz sabiti
r	Korelasyon katsayısı
T	Sıcaklık
t	Damla ömrü
λ	Puls periyodu
π	Pi sayısı
δ	Difüzyon katman kalınlığı

KISALTMALAR

AdCSV	Adsorptif katodik sıyırma voltametrısı
AdSV	Adsorptif sıyırma voltametrısı
AdTS	Adsorptif sıyırma voltametrısı
CG-FAAS	Klorür oluşum sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometrısı
CSV	Katodik sıyırma voltametrısı
CV	Dönüşümlü voltametri
DCE	Damlayan civa elektrot
DKE	Doygun kalomel eletrot
DPP	Diferansiyel puls polarografısı
HG-ETAAS	Hidrür oluşum sistemli eletrotermal atomik absorpsiyon spektrometrısı
HG-FAAS	Hidrür oluşum sistemli alevli atomik absorpsiyon spetrometrısı
HMDE	Asılı damla civa eletrodu
ICP-OES	İndütif eşleşmiş plazma optik emisyon spetrometr
LSV	Doğrusal taramalı voltametrısı
NPP	Normal puls polarografısı
SWAdSV	Adsorptif sıyırma kare dalga voltametrısı
SWV	Kare dalga voltametrısı

1. GİRİŞ

1.1 Germanyum

Bilinen minerali germanit olan germanyum yer kabuğunda ortalama 7 ppm civarında bir konsantrasyon değerine sahiptir. Arjirodit, sfalerit, wurtzit, kalkopirit ve enarjit gibi minerallerin içinde bulunur. Yarı iletken teknolojisinde, bilgisayar çiplerinin, fiber optic sistemlerinin, dozimetrelerin, refraktometre ve optik camların yapımında ayrıca Au, Fe, ve Mo' in özel alaşımlarının ve hassas termometrelerin yapımında kullanılan önemli bir elementtir (Nazarenko, 1974).

Germanyum doğada dağınık halde ve insan vücudunda eser miktarlarda bulunmaktadır. 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 (Legha 1983, Nagata 1985). Bu yüzden germanyumun eser miktarlarının tayini önemlidir. Bu amaca yönelik olarak literatürde UV-spektrofotometri, Hidrür sistemli alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, ICP atomik emisyon spektroskopisi, X-ışınları floresansı metodu gibi değişik tayin yöntemlerine sıkça rastlanmaktadır.

Elektroanalitik metotların basitliği, ucuzluğu ve hassasiyeti bu metotları eser element analizlerinde cazip kılmaktadır. Germanyumun eser analizlerinde Adsorptif Sıyırma Voltametri (AdSV) ile geliştirilmiş metotlar literatürde önemli bir yer tutmaktadır. Bu çalışmalar genel itibariyle Adsorptif Katodik Sıyırma Voltametri (AdCSV) çalışmaları şeklindedir. Literatürde yer alan bu sıyırma çalışmalarında kompleksleştirici olarak o-difenollerin sıklıkla kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca Sıyırma basamağında genellikle diferansiyel puls ve Kare dalga gibi puls teknikleri kullanılmıştır. Bölüm 2'de germanyum tayini için geliştirilmiş elektroanalitik ve diğer analitik metotlar kapsamlı olarak ele alınmıştır. Bu çalışmamızda yeni bir kompleksleştirici kullanılarak germanyumun adsorptive sıyırma voltametri tekniğiyle tayini için metot geliştirilmesi amaçlanmıştır. Kare Dalga Voltametri (SWV) tekniğinin özellikle yarı tersinir (Rodriguez, 1992) ve tersinir (Economou,

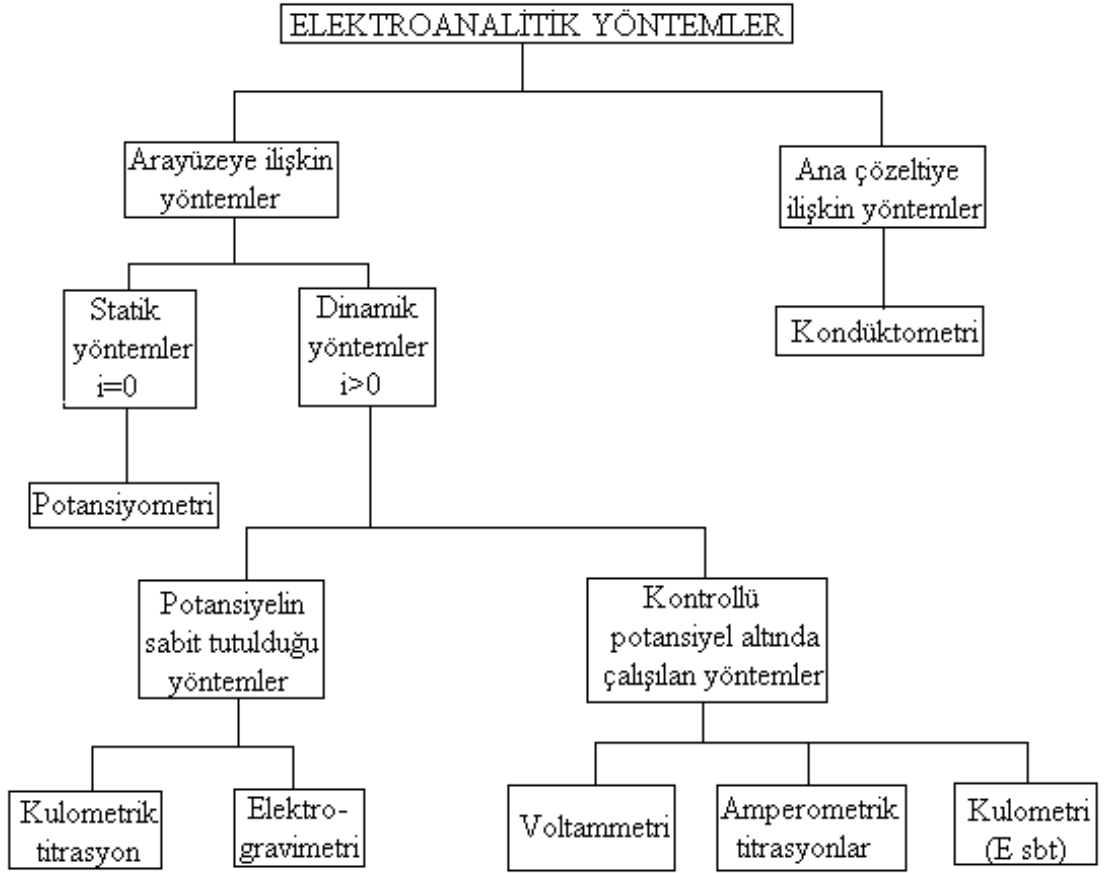
1993) sistemler için uygun olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada da, hassasiyet açısından daha iyi sonuçlar elde edildiğinden sıyrma çalışmaları kare dalga tekniği kullanılarak yapılmıştır.



2. TEORİK TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Voltametri ve Voltametrik Yöntemler

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



Şekil 2.1 Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.

Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden

faydalanarak, analit hakkında (yükseltgenebilen ve/veya indirgenebilen, elektroaktif, elektrot tepkimesine giren, organik ve inorganik maddeler) bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir.

2.1.1 Voltametrinin çalışma prensibi

Voltametrinin çalışma prensibi; elektrokimyasal hücrede, polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodu ile karşılaştırma (referans) elektrodu arasına değeri zamanla değiştirilen potansiyel uygulanması sonucu ortaya çıkan akımın, üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile yardımcı (karşıt) elektrot, iki elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasından ölçülmesi ilkesine dayanır (Skoog, 2000).

2.1.2 Günümüzde voltametrik ve polarografik yöntemler

Günümüzde voltametrik ve polarografik yöntemler, eczacılık alanında ve klinik çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun nedeni; düşük derişimlerde farmasötik analizlerin yapılabilmesi, numunelerin kolayca ve çok kısa bir sürede hazırlanabilmesi, analiz süresinin kısa olması, ortamda bulunan katkı maddelerinin veya safsızlıkların analiz sonucunu etkilememesi, bu tekniklerin ürün kalite kontrolünde kullanabilmesidir. Tablet, kapsül, süspansiyon, şurup v.b. ilaç formülasyonlarının çözünmeyen kısımlarının veya katkı maddelerinin genelde elektroaktiviteleri bulunmadığı için herhangi bir ayırma işlemine gerek olmadan analizleri yapılabilir. Ayrıca bu yöntemlerin diğer bir avantajı da, daha ekonomik olması ve ilaçların analizinde çok az miktarda numuneye ihtiyaç duyulmasıdır (Zuman, 2006).

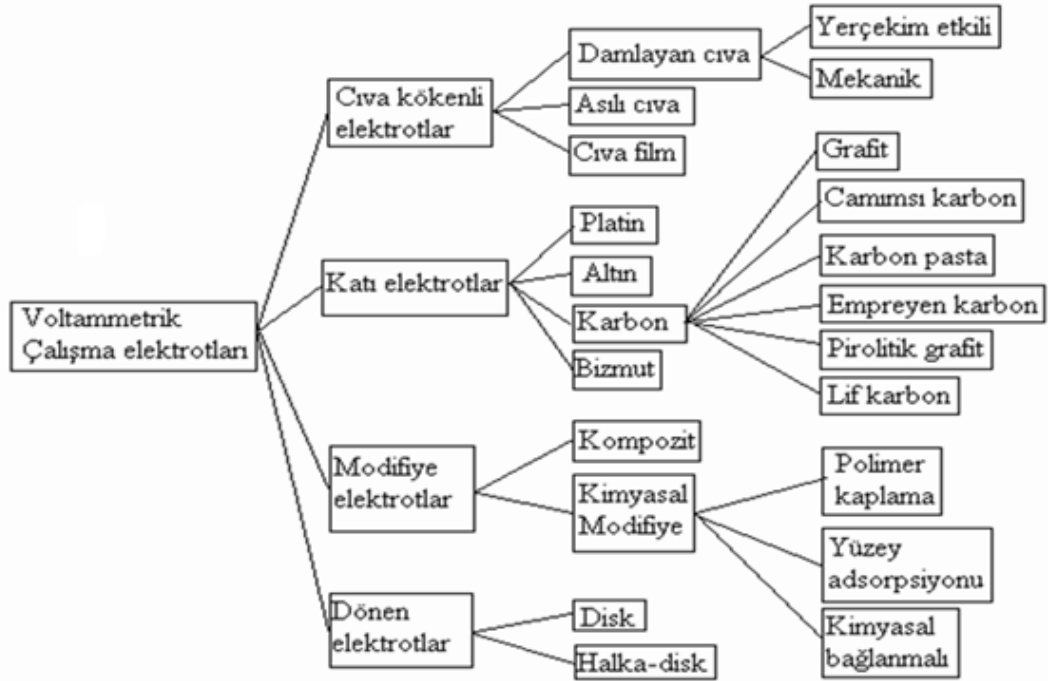
2.2 Voltametrik Hücrenin Bileşenleri

2.2.1 Destek elektrolit

Voltametride elde edilen akımın yalnız difüzyon kontrollü olabilmesi için ortama iyonik göçün tamamını üstlenmek üzere destek elektrolit eklenir. Bu amaçla ortama KCl, KNO₃ gibi bir inorganik tuz, bir mineral asidi veya baz katılabilir. Sitrik asit/sitrat veya asetik asit/asetat gibi tampon sistemleri pH kontrolünün gerektiği konularda destek elektrolit olarak kullanılabilir.

2.2.2 Çalışma (indikatör) elektrodu

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



Şekil 2.2 Voltammetrik çalışma elektrotlarının genel sınıflandırılması.

2.2.2.1 Cıva kökenli elektrotlar

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

a) Damlayan civa elektrot (DCE)

İnce bir cam kılcal borunun civa deposuna bağlanması ile oluşturulur. Bu kılcal borudan civanın damlatılması yer çekimi etkisiyle ve mekanik yolla gerçekleştirilebilir.

b) Asılı civa damla elektrot

Bu elektrot bir civa deposuna bağlı bir kılcal borudan oluşur. Damla bir vida düzeneği yardımıyla kılcal borunun ucunda oluşturulur. İstenilen büyüklükteki civa damlası vidanın belli bir oranda döndürülmesi ile elde edilir. Civa damlasının büyüklüğü, kılcal boru ucunda oluşan damlanın düşürülüp tartılması ile saptanır.

c) Civa film (zar) elektrotlar

Bu elektrotlar, inert bir destek üzerine, 1-100 µm düzeyinde ince bir civa film kaplanarak oluşturulurlar. İnter destek olarak genellikle platin, altın, gümüş, grafit ve camsı karbon kullanılır. Bu destekler bir tel ya da disk şeklinde olabilirler. Durağan bir elektrot olarak kullanılabilirler gibi dönen elektrot olarak da kullanılabilirler (Tural, 2003).

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

2.2.2.2 Katı elektrotlar ve modifiye elektrotlar

Civa kökenli elektrotların anodik çalışma bölgesi dardır. Daha pozitif potansiyelerde gerçekleşen yükseltgenme olaylarının incelenmesi gerektiğinde elektrot çalışma penceresinin buna izin vermesi, başka bir deyişle elektrot malzemesinin anodik çözünmesinin daha pozitif potansiyelerde olması gerekir. Bu özelliğe sahip platin, altın gibi soy metaller ve karbon gibi materyaller elektrot yapımında kullanılır. Bu yolla elde edilen katı elektrotlar daha geniş anodik çalışma bölgesi sağlamakla birlikte; kimi sorunlara da neden olur. Deney süresince elektrot yüzeyine adsorblanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı katı elektrotlar son derece düzensiz davranış gösterirler ve bu nedenle de elde edilen sonuçların tekrarlanabilirliği azalır. Bu sorunu gidermek amacıyla katı elektrotların yüzeyinin

her ölçümden önce temizlenmesi gerekir. Ön işlem adı verilen bu işlemler her metal için kendine özgü olmaktadır (Wang 1985, Fagan 1985, Özkan 1994).

Voltametri de değişik tipte katı elektrotlar kullanılmaktadır. Örneğin soy metal elektrotlar, çeşitli karbon elektrotlar, modifiye elektrotlar gibi. Şekil 2.1 gösterilmiştir.

Katı elektrotların kullanıldığı voltametri, özellikle indirgenme olaylarına oranla az incelenmiş olan yükseltgenme tepkimelerindeki rolü ile biyoloji alanında ve dolayısıyla fizyolojik önem taşıyan pek çok bileşiğin farmakolojik etki mekanizmalarının açıklanmasında da başarıyla kullanılmaktadır. Bu amaçla geliştirilen ultramikroelektrotlar canlı organizmada *in-vivo* çalışmaların yapılmasına olanak sağlamaktadır (Lane 1976, Tunçel 1996).

Bu yöntemdeki en önemli gelişmelerden biri de biyosensör denilen ve enzim, doku, bakteri elektrotları kapsayan modifiye elektrotlarla, biyoloji ortam tepkimelerinin reaktant ve ürünleri ölçülerek biyolojik önemi olan bileşiklerin tayinlerinin yapılabilmesidir. Bunlara örnek olarak; glikoz elektrotu, üre elektrotu vb. verilebilir.

2.2.3 Karşılaştırma (referans) elektrodu

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

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

2.2.4 Yardımcı (karşıt) elektrot

İki elektrotlu sistemlerdeki polarlanmayan elektrot, üzerinden akım geçtiği için, yüksek akımlarda polarlanır. Ayrıca çözelti direnci yüksek ise bu direnci

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

2.2.5 Voltametik kap

Voltametik analizler cam, kuartz veya teflon kaplarda yürütülür. Kabin yapıldığı malzeme kirlenme ve adsorpsiyon yanlıgılarının en az olduğu maddelerden seçilir.

2.3 Voltametik Analizi Etkileyen Parametreler

2.3.1 Destek elektrolitin seçimi

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

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

2.3.2 Ph ayarı

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

2.3.3 Sıcaklık kontrolü

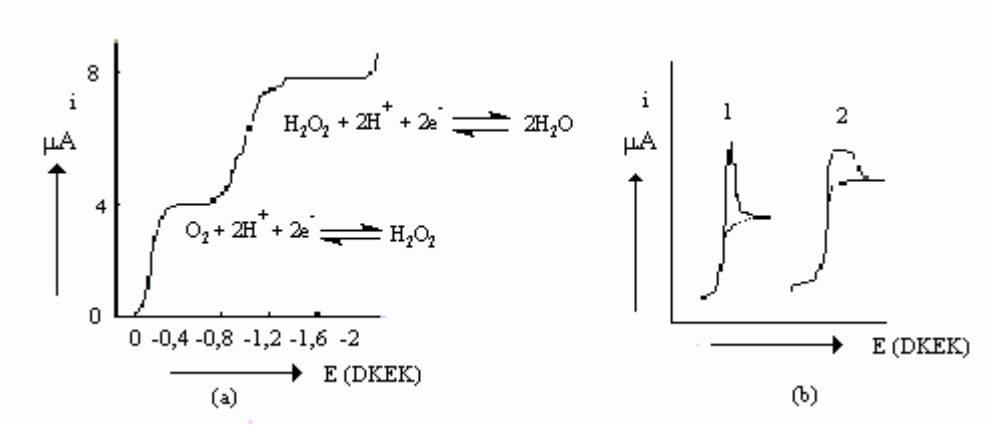
Tüm voltametrik sınır akım eşitliklerinde difüzyon katsayısı (D) yer aldığından sıcaklık, akım şiddetini değiştirir. Sıcaklıktaki 1°C' lik değişim, elektroaktiflerin çoğunun difüzyon katsayısını % 1-2 oranında değiştirir. Bu nedenle çalışmalar termostatik koşullarda yapılmalı ve sıcaklık $\pm 0,5$ °C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

2.3.4 Oksijenin uzaklaştırılması

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



Tepkimeleri ile gösterilebilir. Bu tepkimelere ilişkin polarografik dalgalar Şekil 2.3' de gösterilmiştir. Her iki indirgenme basamağı da iki elektronlu olduğundan dalga yükseklikleri yaklaşık eşittir. Ayrıca, yarı tersinir olan birinci dalganın yarı dalga potansiyeli pH değerinden bağımsız olup doygun kalomel elektrot (DKE)' a karşı yaklaşık $-0,15$ V' tur. Tersinmez olan ikinci dalganın yarı dalga potansiyeli ise pH' ye bağlı olup, $-0,95$ ile $-1,30$ V arasında değişir.



Şekil 2.3 (a) Damlayan civa elektrodunda, hava ile doyurulmuş $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl çözeltisinde oksijenin indirgenme dalgaları.

Şekil 2.3 (b) 1. Birinci tür, 2. İkinci tür polarografik maksimumların oluşumu. Noktalı eğriler yüzey aktif maddeler varlığında oluşan eğrileri göstermektedir.

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

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

Bu sakıncalar nedeniyle çalışmaya başlamadan önce, çözünmüş oksijenin çözüldüğü N_2 , He, CO_2 gibi elektroinert bir gaz geçirilerek uzaklaştırılması gerekir. İnert gaz geçirme süresi; 2-30 dakika kadardır. Pratikte, oksijene ait bu dalgalar tamamen kaybolana dek gaz geçirme işlemi sürdürülür. Ayrıca çalışma süresince sisteme atmosferik oksijenin difüzyonunu önlemek amacıyla, çözelti inert gaz atmosferinde tutulur. Bazı çözeltilerle çalışıldığında, oksijen sodyum sülfid ile de giderilebilir (Wang, 2006).

2.3.5 Polarografik maksimumların giderilmesi

Damlayan civa elektrotla çalışıldığında, polarografik dalgaların sınır akım bölgelerinde ani ve derişimle çizgisel değişmeyen akım değişimlerinden ibaret olan ve polarografik maksimum denilen tepcikler oluşur. Şekil 2.3.b gösterilmiştir.

Genellikle bunlar iki türdür. Ya hemen sınır akımıyla birlikte oluşurlar (birinci tür), ya da eğrinin düzlük kesiminde kambur biçiminde oluşurlar (ikinci tür). Maksimumlar diğer elektrotlarda oluşmaz. Bu oluşumun potansiyel ve yüzeydeki yük dengesi değişimine bağlı olarak çözeltinin elektrot yüzeyindeki hidrodinamik akışından kaynaklandığı sanılmaktadır.

Maksimumların yüksekliği derişimle doğru orantılı olmadığı gibi, bu oluşumlar difüzyon akımının sağlıklı ölçülmesini de engeller. Bu nedenle giderilmesi gerekir. Ortama jelatin, tritonX-100, metil kırmızısı gibi yüzey aktif maddeler katılarak giderilmeleri sağlanır. Yüzey aktif maddelerin aşırısı, sınır akım yüksekliğinde düşürdüğünden, ortamdaki derişimleri % 0,002 - % 0,001 aralığında olmalıdır. Tüm çalışma boyunca düzeyi değişmez tutulmalıdır (Tural, 2003).

2.3.6 Elektrotlara yapılan ön işlemler

Elektrooksidasyon olayları, elektroredüksiyon olaylarına oranla daha az incelenmiştir. Bunun nedeni, polarografide damlayan civanın daima yenilenerek temiz bir yüzey sağlaması ve bu nedenle de tekrar edilebilir sonuçlar elde edilebilmesidir. Ancak bu elektrot pozitif potansiyellerde yükselttiği için elektrooksidasyon olaylarının incelenmesi için uygun değildir. Katı elektrotlar da elektrooksidasyonda kullanabilmelerine karşın yüzey, adsorblanabilen maddelerle kaplandığından veya elektrotların kendileri yükselttiklerinden ve oksitle kaplandıklarından tekrar edilebilirliğin sağlanması için her deneyden önce aynı yüzey halinin oluşturulması gerekmektedir. Bu işleme ön işlem denilmektedir. Ön işlem hem elektrotun cinsine, hem deney çözeltisinin bileşimine bağlıdır. Kimyasal (Adams 1958, Eggretsen 1956, Fagan 1985, Hershenhard 1984, Kabasakalian 1958), elektrokimyasal (Ferret 1985, Dermiş 1990, Özkan 1994) ve hem kimyasal hem de elektrokimyasal (Kolthoff 1954, Biryol 1989, Özkan 1994) ön işlemler olabilir.

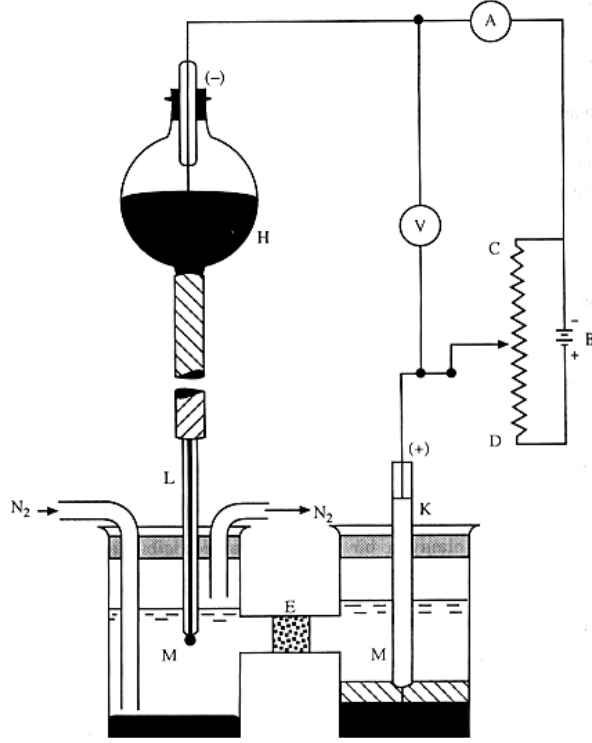
2.4 Voltametrik Yöntemler

2.4.1 Polarografi

Polarografi, 1922 yılında Çekoslovak bilim adamı J. Heyrovsky tarafından geliştirilmiş bir metottur. 70' li yılların başına 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 yükseltgenebilir fonksiyonel grup bulunduran büyük bir kısmının doğrudan veya dolaylı analizi yapılabilmektedir.

Polarografi, voltametik 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. Voltametride çok çeşitli tür ve şekilde indikatör elektrot kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, grafit vb. elektrotlardır. Polarografide çalışma elektrodu olarak genellikle damlayan civa elektrodu (DCE) 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. Damlayan civa elektrodun potansiyeli bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Damlayan civa elektrot ile referans elektrot arasına bir potansiyometre yardımıyla potansiyel uygulanır. Hücreden geçen akım bir amperometre ile ölçülür. Ölçülen akımın uygulanan potansiyele karşı grafiği polarogram adını alır. Şekil 2.5' de normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi görülmektedir.

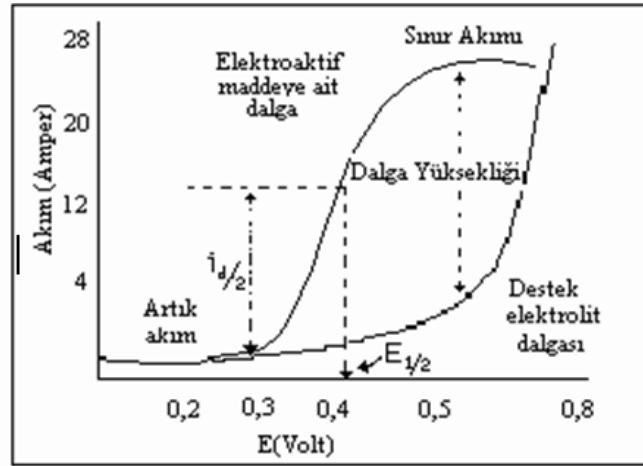


Şekil 2.4 Polarografi cihazı L) Mikro civa damlalı katot, K) Kalomel elektrot E) Gözenekli cam disk, M) Analiti ve destek maddesini içeren çözelti, CD) Potansiyometre, B) Batarya A) Amperometre, V) Voltmetre, H) Civa haznesi.

Çözelti direncinden dolayı çalışma elektrodunun potansiyelini iR potansiyel etkisinde değiştirmektedir. Bu problem ortadan kaldırılabilmek 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 elektrottan 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 2.5' 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 küçükte olsa bir akım gözlenir. Bu akıma artık akım denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin derişimi ile doğrusal olarak artar. Bu özellik nedeniyle polarografi kantitatif analizlerde kullanılabilir. Akımın, sınır akımı değerinin yarısına eşit olduğu

potansiyel yarı dalga potansiyelidir. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ ile gösterilmektedir. $E_{1/2}$ değeri genellikle elektroaktif maddenin derişimine bağı değildir ve standart yarı hücre potansiyeli ile yakından ilişkilidir. Yarı dalga potansiyelinin her madde için karakteristik olması özelliğinden dolayı polarografi kalitatif analizlerde de kullanılabilir.



Şekil 2.5 Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi

Artık akım:

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

Artık akım iki sebepten meydana gelir. Birincisi saf suda bulunan ağır metal iyonları veya az miktarda çözülmüş 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 akımda 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 negative 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 potansiyele indirgenirler.

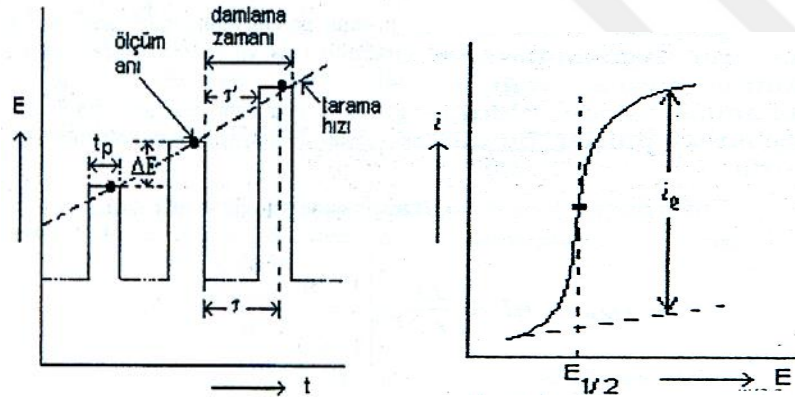
2. Civanın sürekli damlatılması nedeniyle her an taze elektrot yüzeyi elde edilir. Elektrot yüzeyinin kirlenmesi söz konusu değildir.

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

Puls polarografisi:

a) Normal puls polarografisi

Normal polarografide bir civa damlasının oluşma ve kopma süresi içerisinde uygulanan potansiyel değişimi çok düşük olduğu için (2 – 3mV) potansiyel sabit kabul edilir. Puls polarografisinde ise damla ömrü sonuna doğru potansiyel pulsları uygulanır ve oluşan akım ölçülür. Puls uygulaması iki farklı şekilde olabilir. Birincisinde başlangıç potansiyeli temel alınarak her damla ömrü sonunda artan genlikli pulslar uygulanır. Her puls uygulanmasından sonra başlangıç potansiyeline geri dönlür. Bu metot normal puls polarografisi (NPP) adını alır. Normal puls polarografisinde uygulanan potansiyel ve elde edilen polarogram Şekil 2.6' da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 a) NPP' de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi b) NPP' de akım-potansiyel eğrisi.

b) Diferansiyel puls polarografisi (DPP)

Normal puls voltammetrisinde (polarografisinde) pulsun sonunda saptanan akım az da olsa sıgasal bileşen içerir. Bu bileşenin ölçülen akımdaki payını daha da azaltmak ve seçimliliği arttırmak için pulsun başında ve sonundaki akımları ölçüp, farklarını alma yoluna gidilmiştir. Bu teknikle çalışan yöntem diferansiyel puls voltammetrisi (polarografisi) denir.

Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli (ΔE_p) pulsların uygulanması ve diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi Şekil 2.7' de verilmiştir. Normal puls voltametrisinde olduğu gibi, sabit bir doğru akım potansiyeline, gittikçe artan genlikteki pulslar bindirilerek çalışılan diferansiyel puls voltametrileri de vardır. Diferansiyel puls voltametrisinde elde edilen pik akımı

$$(\dot{I}_2 - \dot{I}_1)_p = nFA \left(\frac{D}{t\pi} \right)^{1/2} c \left[\frac{1 - \exp \frac{nF \Delta E_p}{2RT}}{1 + \exp \frac{nF \Delta E_p}{2RT}} \right] \quad (2.2)$$

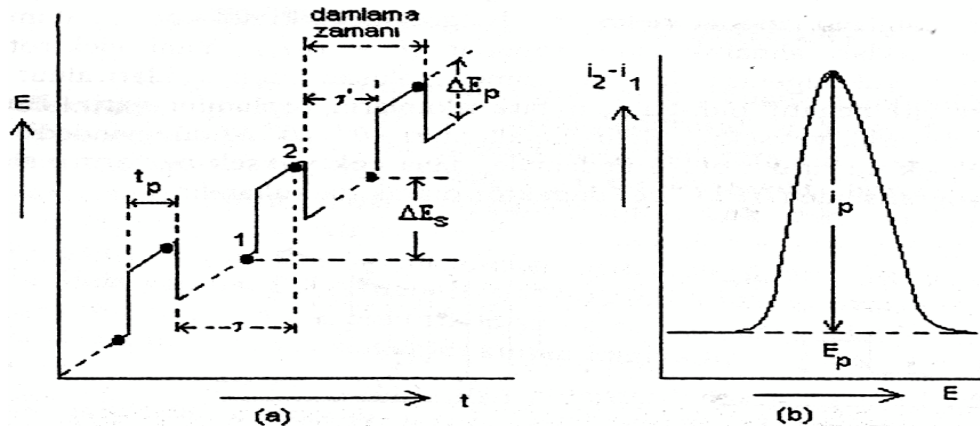
eşitliği ile verilir. Puls genliğinin artması ile pik akımı artarken, aynı zamanda pik genişliği de artar. Bu nedenle pratikte genliği 25-30 mV düzeyinde olan puls akımı ve tarama hızı 5 mV s⁻¹ olan doğru akım kullanılır.

Puls genliği ΔE_p ile yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ arasında da

$$E_p = E_{1/2} + \frac{\Delta E_p}{2} \quad (2.3)$$

bağıntısı vardır.

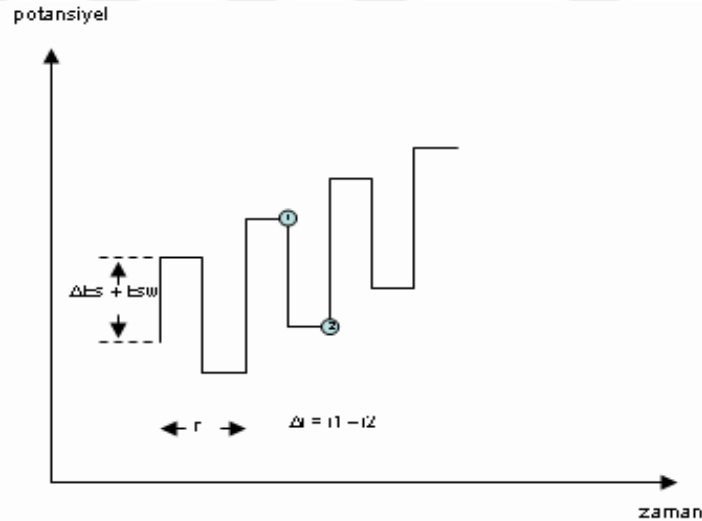
Bu teknik normal puls tekniğinden daha duyar olup, duyarlılığı 10⁻⁷-10⁻⁸ mol L⁻¹ düzeyindedir. Ayrıca seçimliliği de yüksektir. Doğru akım ve normal puls polarografilerinde yan yana analizler için, genelde yarı dalga potansiyelleri arasındaki farkın 120-240 mV olması gerekirken, diferansiyel puls polarografisinde bu farkın, 30-60 mV kadar olması yeterlidir.



Şekil 2.7 a) Giderek artan bir doğru akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması **b)** Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

c) Kare dalga voltametri (SWV)

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

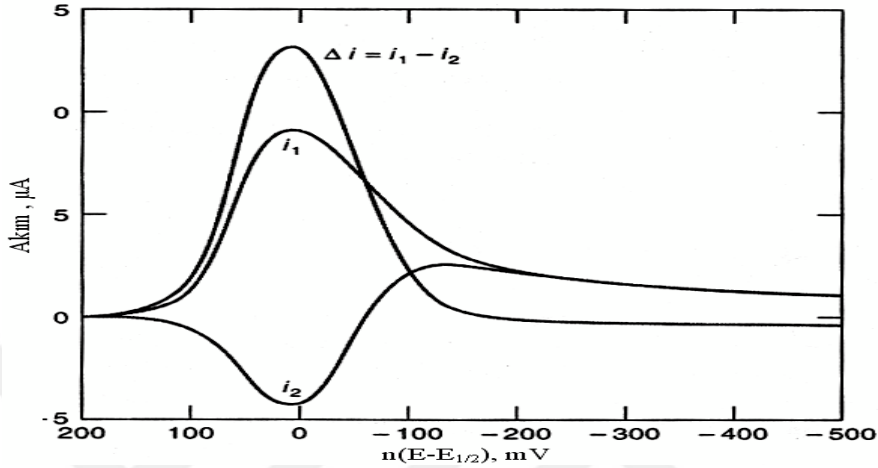


Şekil 2.8 Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu. Akım cevabı Δi , 1 potansiyelindeki akımdan 2 potansiyelindeki akımı çıkarılarak bulunur.

Şekil 2.8' de kare dalga voltametri yönteminde elde edilen basamaklı sinyal görülmektedir. Basamaklı sinyalde her basamağın boyu ve puls periyodu eşit olup, bu yaklaşık 5 ms civarındadır.

Şekil 2.9'da tersinir bir reaksiyon için kare dalga voltamogramı

gösterilmiştir. Kare dalganın, anodik ve katodik bölgesindeki iki noktaya ait akım değerlerinin farkları alınarak akım saptanır ($i = i_1 - i_2$). Yani elektrot tepkimelerinde yükseltgenme ile indirgenmede oluşan akım farkları alınır. Akımlardan biri negatif olduğu için fark akımların toplamını verir. Bu nedenle de duyarlık yüksektir. Belirtme alt sınırı 10^{-7} - 10^{-8} mol L⁻¹ düzeyindedir.



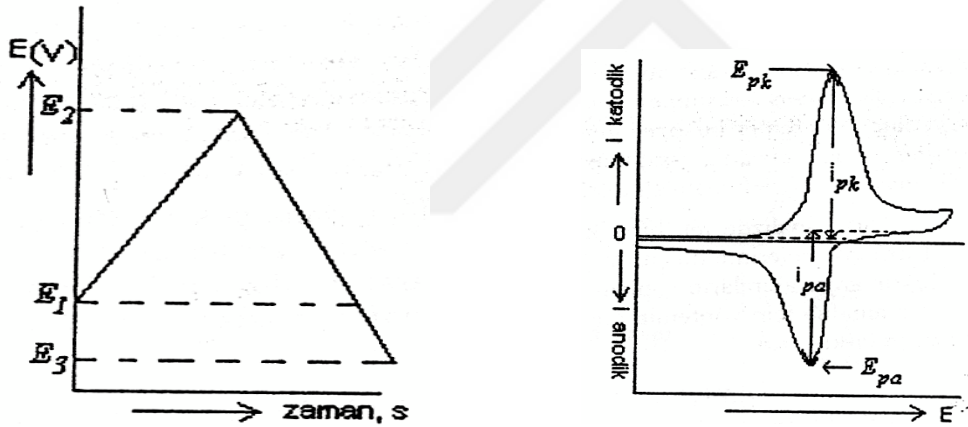
Şekil 2.9 Tersinir bir reaksiyon için kare dalga voltamogramı. i_1 : ileri doğru akım, i_2 : geriye akım, Δi : net akım

Akım potansiyel eğrileri pik şeklindedir. Pik potansiyeli tersinir tepkimelerde $E_{1/2}$ değerine eşittir.

Kare dalga yöntemleri temel olarak üç şekilde uygulanır. Bunlar Barker, Osteryoung ve Kalousek yöntemleridir. Barker kare dalga voltametri/polarografisi kare dalganın en basit şeklidir. Bu formda dalga bir rampa ya da merdiven şeklinde olup simetrik bir kare dalga ile sinüzoidal alternatif akım voltametrisinin uygulanmasıyla oluşmuştur. Kalousek kare dalga voltametri/polarografisi (Heyrovsky tarafından isimlendirilmiştir) kare dalganın sadece ters yarı devirlerindeki akımın ölçülmesiyle elde edilen daha küçük frekanslı (5 Hz) yöntemleri için uygulanmaktadır. En çok kullanılan kare dalga yöntemi ise Osteryoung' tır. Bu yöntem diğerlerinden, uygulanan puls periyodunun (λ), yarı puls yüksekliğinin (E_{SW}) ve uygulanan her puls sonunda potansiyelin artması ile farklılık gösterir (Christie 1977, Turner 1977, Uslu 2002, Demircigil 2002).

2.4.2 Dönüşümlü voltametri (CV)

Normal polarografide potansiyel tarama hızı damla ömrüne göre çok yavaştır. Örneğin 5 mV s^{-1} tarama hızında damla süresi 1 s ise bir damla ömrü esnasında potansiyeldeki değişme 5 mV kadardır. Tarama hızı bir damla ömrü için $100\text{--}200 \text{ mV s}^{-1}$ civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk tarama yönünde tarama yapılırsa bu voltametrik metot dönüşümlü voltametri (CV) adını alır. CV' deki potansiyelin zamana bağlı değişimi ve tersinir bir elektrot olayı için elde edilen akım-potansiyel eğrisi 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 aynı tarama yönüne göre ters yönden tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. ters taramada potansiyel E_1' de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir.



Şekil 2.10 a) Dönüşümlü voltametri de uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi b) Tersinir bir elektrot olayı için akım-potansiyel eğrisi.

Gerek LSV' de gerekse CV' de akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 100 mV s^{-1} den birkaç yüz V s^{-1} ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç 1000 V s^{-1}) çift tabaka yüklenmesi ve IR problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelektrot kullanıldığı zaman bu tür problemler minimuma indirilir. CV' de tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden adsorbsiyon, 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.

2.4.3 Sıyırma metotları

Günümüzde, çevresel, endüstriyel ve biyolojik numunelerin kompleks yapılarında bulunan eser miktardaki türlerin kantitatif tayinleri büyük önem arz etmektedir ve bu amaca yönelik çalışmalar analitik kimyada önemli bir yer işgal etmektedir. Çok seyreltik numunelerde kantitatif tayin öncesi genellikle bir önderiştirme işleminin yapılmasına ihtiyaç duyulur. Bu önderiştirme işlemi sayesinde analitin kompleks matriks yapısından kurtarılmasında sağlanmış olur. Elektrokimyada sıyırma analizlerinin klasik uygulamaları olan anodik sıyırma voltametrisinde (ASV) ve katodik sıyırma voltametresinde (KSV) analiz öncesi önderiştirme işlemleri elektrolitik olarak gerçekleştirilir (Thomas, 2001). Bu şekilde gerçekleştirilen önderiştirme işlemi ile analitin çalışma elektrodunda test çözeltisine göre 100 kat veya 1000 katdan fazla zenginleştirilmesi mümkün olabilmektedir. Elektroanalitik yöntemler hassasiyetleri ucuz olmaları analizlerde doğru ve kesin sonuçlar sağlamaları ve geniş kullanım alanları sayesinde popüler hale gelmiştir. Özellikle anodik sıyırma voltametresi ağır metallerin ppb seviyesinin altında tayinlerinde etkin bir şekilde uygulanabilmektedir ve bu yönüyle etkili bir elektroanalitik yöntemdir (Vydra, 1976).

a) Anodik sıyırma voltametrisi

En yaygın kullanım alanı bulan bu teknikte, çözeltideki metal iyonlarının bir kesimi yeterince negatif potansiyel altında elektrot yüzeyinde metalik olarak önderiştirilir ve ardından potansiyel anodik (+) akım değişimi izlenir. Bir başka deyişle metalik halde elektrot yüzeyinde toplanan maddenin yüzeyden anodik çözünmesi söz konusudur.

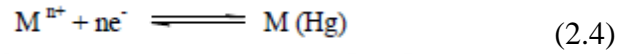
Sıyırma analizi ile elde edilen belirtme sınırının çok düşük olması önderiştirme bir başka deyişle biriktirme aşamasında önelektrolizle zenginleştirme olayına bağlıdır. Önelektroliz olayı önderiştirme tekniklerinden farklı olarak çözelti ortamındaki türün yüzde birinden az bir kesiminin yüzeyde toplanmasını öngörür.

Önderiştirme işleminin yürütüldüğü biriktirme aşamasında genellikle karıştırılan çözeltilerde ve belli bir potansiyel altında çalışılır. Bu aşamada

kullanılacak elektrodun yüzeyi; saptanacak türün küçük bir hacimde toplanıp, deriştirilebilmesi için olabildiğince küçük olmalıdır. Bu çalışma elektroduna uygulanacak biriktirme potansiyeli saptanacak metal iyonunun indirgenebilmesi için yarı dalga potansiyelinden 0,3 veya 0,5 V daha negatif değerlerde seçilmeli ve analiz öncesinde denel olarak saptanmalıdır.

Birden çok metal iyonunun aynı anda analizi söz konusu ise, yarı dalga potansiyeli en negatif değerde olan türe uygun bir potansiyelde çalışılarak, türlerin tümünün elektrotta toplanması sağlanır.

Biriktirme aşamasında çalışma elektrodu olarak civa esaslı elektrotlar kullanılıyorsa, amalgam oluşumu gerçekleşir.

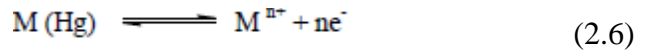


Amalgam oluşumu metal iyonunun civa içindeki çözünürlüğüne bağlı olup, çözünürlük arttıkça sıyırma aşamasında elde edilen akım sinyali daha büyük olacağından duyarlık da artar.

Civa dışındaki metallere oluşan bir çalışma elektrodunda ise biriktirme aşamasında aşağıdaki tepkime oluşur.



Sıyırma aşamasında elektrot potansiyeli anodik yönde doğrusal veya diğer tekniklerle taranır ve böylelikle yüzeyde metalik olarak toplanan türün yükseltgenmesi ve çözeltiye geri difüzyonu gerçekleşir.



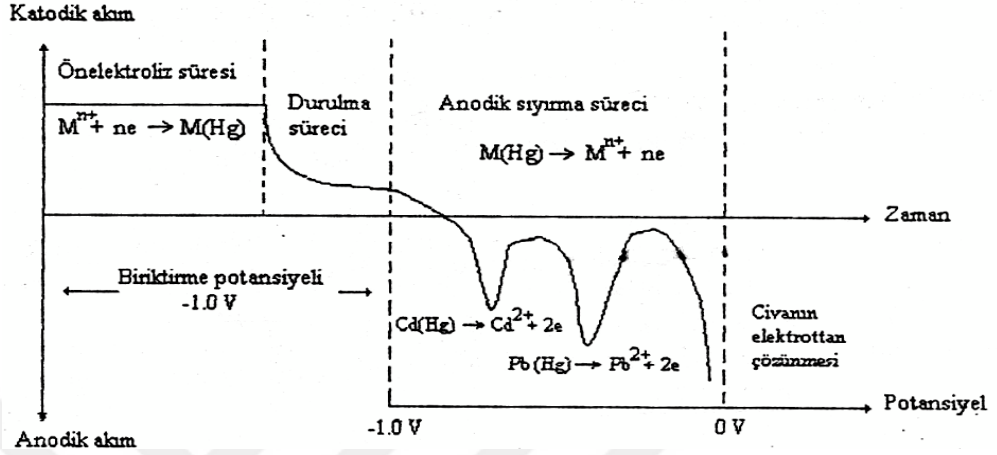
Elde edilen sıyırma voltamogramındaki yükseltgenme pikinin şekli ve konumu biriktirilen türe ilişkin kalitatif ve kantitatif bilgi verir. Pik akımı elektrot yüzeyinde belli potansiyelde ve belli bir sürede biriken metalin yükseltgenmesine ilişkin olduğundan, metalin elektrottaki ve dolayısıyla çözeltideki derişimi ile orantılı olacaktır. Kantitatif sonuçların doğruluğu, elektrot potansiyelinin kontrolünün yanında elektrodun boyutlarına, toplanma süresine, standart ve örnek çözeltilerin karıştırılma hızlarının aynı olmasına bağlıdır. Çünkü Nerst difüzyon katmanı kalınlığına bağlı olarak verilen akım eşitliğinden gidilerek;

$$M(Hg) = kA c/\delta \quad (2.7)$$

yazılabilir. Burada M (Hg); metal amalgam derişimini, k; orantı katsayısını, δ ; difüzyon katmanı kalınlığını, c; çözelti içi metal iyonunun derişimini göstermektedir.

Yüksek derişimlerde çalışılır ve uzun süre biriktirme uygulanırsa, elektrot

yüzeyi doymunluğa ulaşır ve çöelti içi derişim ile elde edilen sinyal arasındaki bağıntı geçerliliğini yitirebilir. Bu nedenle elde edilen pik akımları ile derişim arasındaki doğrusal ilişki sıklıkla control edilmelidir. Anodik sıyırma elde edilen pik potansiyelleri ile de kantitatif analiz gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.11 Cd⁺² ve Pb⁺² iyonlarının civa film elektrot kullanılarak elde edilen anodik sıyırma voltamogramının aşamaları.

Cd⁺² ve Pb⁺² iyonlarına ilişkin anodik sıyırma voltamogramı Şekil 2.11’ de görülmektedir. Biriktirme aşamasında çalışma elektroduna her iki metal katyonunun indirgenmesi için yeterince negatif bir potansiyel uygulanır. Ancak genellikle asidik çözeltilerle çalışıldığından hidrojen çıkışı nedeniyle -1,0 V’ dan daha negatif potansiyellerde çalışılmaz. Bu değer civa kökenli elektrotların kullanım penceresinin negatif sınırını oluşturmaktadır.

Önelektroliz süresince potansiyel -1,0 V’ da sabit tutulduğunda civa film elektrot yüzeyinde ortamdaki metal iyonlarının karıştırma altında yüzeyde indirgenmelerinden kaynaklanan bir katodik akım geçişi gözlenmektedir. Karıştırma hızı ve dolayısıyla elektrot yüzeyine birim zamanda taşınan ve indirgenen metal katyonlarının derişimi sabit olduğundan gözlenen katodik akım da sabittir.

Biriktirme sürecinin sonunda karıştırma durdurulduğunda akım azalarak, difüzyon akım değerine ulaşır. Ardından potansiyel anodik yönde taranır ve yüzeyde toplanan Cd ve Pb metallerinin yükseltgenmelerine ilişkin anodik akım artışları kaydedilir. Sıyırma voltamogramında öncelikle daha negatif potansiyelde (-0,6 V) yükseltgenen Cd metaline ilişkin anodik pik, ardından -0,4 V civarında yükseltgenen

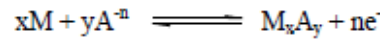
Pb metaline ilişkin anodik pik gözlenir. Bu piklerin yükseklikleri elektrot yüzeyinde toplanan metal derişimi ile ve dolayısı ile çözelti içindeki metal katyonlarının derişimi ile doğru orantılıdır. Genellikle standart katma tekniği kullanılarak, örnek içerisindeki metal iyonları derişimlerinin tayini yoluna gidilir.

Sıyırma metotları, eser element tayininde önemli bir yer tutar, çünkü elektrolizdeki önderiştirme basamağı sayesinde eser miktardaki bir analit makul bir doğrulukla tayin edilebilir. Böylece bu basit ve hızlı metotlarla $10^{-6} - 10^{-9}$ mol L⁻¹ arasındaki çözeltilerin analizi yapılabilir (Riley 1987, Skoog 2000).

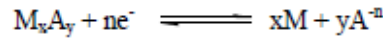
b)Katodik sıyırma voltametrisi

Sıyırma yöntemi ile analiz, metal iyonlarından başka elektrot yüzeyinde çözünmeyen bir katyon oluşturan örneklere de uygulanabilir. Potansiyel tarama yönüne katodik sıyırma adını alan bu yöntemde önce elektrot olarak kullanılan metalik civa ya da gümüşün yükseltgenmesi, ardından halojenürler, molibdat ve tungstat iyonlarının ve tiyol grubu içeren organik moleküllerin çözünürlüğü az olan bir tuzu biçiminde yüzeyde toplanması sağlanır. Daha sonra potansiyel negatif yönde taranarak, az çözünen tuzun bileşimindeki metal iyonunun indirgenmesine ilişkin akım geçişi izlenir (Van den Berg 1991). Aşağıda bu aşamalara ilişkin tepkimeler verilmiştir.

Biriktirme aşaması;



Sıyırma aşaması;



M: Hg , Ag gibi metaller, **Aⁿ⁻:** S²⁻, Cl⁻, Br⁻, CN⁻, organik SH bileşikleri olabilir. (2.8)

c)Adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV)

Bu yöntemde önderiştirme, karıştırılan bir çözeltilen elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla sağlanır. Bu yolla elektroaktif ve yüzey aktif özellikte birçok önemli bileşik hassas olarak tayin edilebilmektedir. Ayrıca çalışma elektrodunun yüzeyi modifiye edilerek, kimi bileşikler için adsorpsiyon daha seçimli hale getirilebilir. Bu teknikle ayrıca elektroaktif olmayan yüzey aktif maddeler de analizlenebilir.

AdSV ile biyolojik öneme sahip birçok bileşikler, ilaçlar ve pestisitler nanomolar düzeyde tayin edilebilmektedir. Örneğin riboflavin için

durgun civa damla elektrodunda ve seyreltik NaOH ortamında belirtme sınırı $2,5 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹ olarak verilmiştir.

Çalışma koşulları optimize edilerek uygun çözücü, pH, iyon şiddeti, karıştırma hızı ve sıcaklıkta çalışılır. Nötral bileşikler için elektrokapilerite sıfırına yakın potansiyel değerlerinde biriktirme uygulanır. İyonik türde bileşikler için ise biriktirme potansiyeli deneysel olarak belirlenir ve bu parametrenin optimizasyonu ile seçimlilik de sağlanabilir. Bu koşullar sağlandıktan sonra, düşük derişimlerde (10^{-10} - 10^{-7} mol L⁻¹) doğrusal bir kalibrasyon grafiği elde edilir. Daha yüksek derişimlerde ise çalışma koşullarına bağlı olarak doğrusallıktan sapma gözlenir.

Kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığı önderiştirilen bileşiğin büyüklüğüne, hidrofobik özelliğine ve elektrot yüzeyine yönelimine göre değişir. Genellikle de seyreltik çözeltilerde ve kısa sürelerde biriktirme uygulanır.

Ayrıca bu teknik ile, metal iyonlarının yüzey aktif özellikteki komplekslerinin adsorpsiyonu da yapılabilir. Metal iyonunun bir kompleksi biçiminde yüzeyde adsorbe edildiği ve bu yolla önderiştirildiği yöntem **Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi (AdCSV)** adını alır. Önderiştirme işleminden sonra potansiyel katodik yönde taranarak, yüzeyde toplanan komplekse ilişkin indirgenme akımı izlenir. Bu akım;

1. Adsorplanan kompleksteki elementel türün indirgenmesi
2. Adsorplanan kompleksteki ligandın indirgenmesi
3. Katalitik hidrojen çıkışından kaynaklanabilir.

Birinci tür indirgenme tayin edilecek elemente özgü olduğu için analitik üstünlük taşır. Bu yolla 20' ye yakın element tayin edilebilmektedir. Oluşan kompleksin kararlılığına bağlı olarak, indirgenme potansiyelinde serbest metal iyonuna göre negatif potansiyel değerlerine kayma gözlenir.

İkinci tür indirgenmede ise ligandın yarı dalga potansiyeli kompleksleşme nedeniyle kayar. Bu yolla normalde ASV ile tayin edilemeyen bazı elementlerin (Al gibi) elektroaktif bir ligant ile verdiği kompleksten yararlanılarak analizi yapılabilmektedir. Ancak serbest ligandın kompleks ile yarışmalı adsorpsiyonu nedeniyle bu yöntem ASV' ye göre daha az duyarlıdır.

Üçüncü mekanizmaya örnek olarak Pt²⁺ iyonlarının formazon ile oluşturduğu kompleks verilebilir. Bu kompleks elektrot yüzeyinde adsorplanarak, yüzeyden hidrojen çıkışını katalizler ve böylelikle hidronyum

iyonlarına ilişkin indirgenme pikleri daha pozitif potansiyelerde gözlenir. Bu yolla doğal sulardaki platin iyonları çok hassas olarak (10^{-12} mol L⁻¹) tayin edilebilmektedir. AdCSV yöntemiyle tayin edilen bazı eser elementlere ilişkin örnekler Çizelge 1.1' de verilmiştir (Paneli 1993, Tural 2003).

Metot geliştirilmesi:

AdSV'de metot geliştirilirken önce potansiyel penceresi belirlenir. Daha sonra biriktirme yapmıdan ve biriktirme yapılarak elde edilen sonuçlar değerlendirilerek pik yüksekliği adsorpsiyon etkisi arasındaki ilişki gözlemlenir. Eğer biriktirme yapılarak elde edilen pik yüksekliklerinde artış gözleniyorsa adsorpsiyonu etkileyen diğer pekçok değişkenin etkileri incelenerek bir optimizasyon çalışması yapılır. Voltametrik cevapları etkileyen bu değişkenleri şu şekilde sıralamak mümkündür.

- 1) Destek elektrolitin cinsi
- 2) Destek elektrolitin konsantrasyonu
- 3) İyonik şiddet
- 4) Önderiştirme potansiyeli
- 5) Önderiştirme süresi
- 6) Uygun ligand seçilmesi
- 7) Seçilen ligandın konsantrasyonu
- 8) Karıştırma hızı ve şekli

Bütün bu değişkenleri incelerken, hassasiyet ve seçicilik noktasında yapılacak seçimde bu iki unsurun dengeli götürülmesi esastır. Ortam değiştirilmeli çalışmalarda sıyırmanın yapıldığı çözeltinin bileşimi ve şartları en iyi voltametrik cavabı elde edecek şekilde optimize edilmelidir. Son olarak destek elektrolit ve numuneler hazırlanırken yüzey aktif maddelerden meydana gelebilecek safsızlıklara karşı dikkatli olunmalıdır. Bu tür safsızlıklar AdSV çalışmalarında en önemli girişim etkilerini oluştururlar (Paneli, 1993).

a) Adsorptif sıyırma tensametrisi (AdTS)

AdTS, elektroaktif olmayan türlerin adsorpsiyon/desorpsiyon mekanizmalarından kaynaklanan ani akım değişimleri üzerine kurulmuş bir yöntemdir. Bu non-faradayik olaylar oldukça pozitif ya da oldukça negatif potansiyelerde gerçekleşir. AdSV işlemleri ppb seviyesinde surfaktantların tayinine imkan tanır. Bu metot, sulu çözeltilerdeki petrol bileşenlerinin tayinine başarıyla uygulanabilmiştir (Paneli, 1993) .

2.5 Kaynak Araştırması

Literatürde germanyumun çeşitli örneklerden tayinleri ile ilgili çok sayıda spektroskopik ve elektroanalitik çalışmayı bulmak mümkündür. Bunlardan spektroskopik yöntemler arasında Hidrür oluşum sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (HG-FAAS) (Castillo 1982, Boyukbayram 2000), hidrür oluşum sistemli elektro termal atomik absorpsiyon spektrometrisi (HG-ETAAS) (Hambrick 1984, Hilligsøe 1997, Roels 2001), klorür oluşum sistemli alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (CG-FAAS) (kendisi), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) (Bolea 2004, Grotti, 2005), UV-VIS spektrofotometrik (Harada 1988, Nashine 1994), ve X- ışınları spektroskopisi (Khan, 1990) çalışmaları örnek verilebilir. Elektrokimyasal analiz yöntemleri ise daha çok sıyırma analizleri şeklindedir. Germanyum için geliştirilen sıyırma analiz metotlarının büyük çoğunluğunda germanyum komplekslerinin Adsorptive Sıyırma Voltametri (AdSV) ile tayini şeklinde yer almaktadır. Sıyırma çalışmalarında kadodik sıyırma çalışmaları olduğu görülmektedir. Aşağıda literatürde yer alan Adsorptive Sıyırma Voltametri (AdSV) ile germanyum tayin çalışmaları daha ayrıntılı olarak özetlenmiştir.

Adsorptif sıyırma voltametri (AdSV) germanyum tayini çalışmaları:

Literatürde germanyumun pirogallol (Sun 1988, Chen 1990), katekol (Shi, 1996), 3,4 dihidroksi benzaldehit (Sun, 1990), alizarin kırmızısı-S (Lu, 1992), fenilfloron (Choi, 1992), rutin (Zhang vd., 1994), resorsin, hidrokinon (Shi vd., 1996) 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 (Sun, 1990) katekol-H₂SO₄-H₂O₂ (Sun, 1992), querçetin-KBrO₃ (Chen vd., 1994) sistemlerinde yapılmış sıyırma çalışmaları örnek verilebilir. Yukarıda bahsedilen bütün adsorptif sıyırma çalışmalarında ppb seviyesinde germanyum tayininin yapılabildiği belirtilmiştir.

Sun ve arkadaşları (1995) 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 Diferansiyel Puls tekniği kullanılmıştır.

Aguilar ve arkadaşları da (1995) 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 sulfuric asit ortamı 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 (1990) pirogallol ve katekol kompleksleştiricilerini ayrı ayrı ele alarak diferansiyel puls tekniğiyle germanyum tayini metodu geliştirmeyi karşılaştırmalı olarak ele almışlar ve önerdikleri metodu ginseng ve sarımsak 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.

Shi ve arkadaşları (1995) asetik asit-sodyum asetat destek elektroliti ortamında, Ge (IV)- katekol- NaBrO_3 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 $1 \times 10^{-9} - 7 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonlarında germanyumun tayin edilebileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca toprakta germanyum analizi için örnek hazırlama metodu da önermişlerdir.

Sun ve arkadaşları (1995) germanyum 3,4-dihidroksibenzaldehit kompleksinin voltametrik hassasiyetinin V (IV) varlığında arttığını gözlemlemişler ve oluşan kompleks katalitik pikin adsorptif sıyırma voltametri tekniğiyle germanyum tayininde kullanılabileceğini söylemişlerdir. Yaptıkları çalışmada optimum sıyırma şartları belirlenerek katalitik elektrot reaksiyonu için bir mekanizma önermişlerdir. Optimum şartlarda $1 \times 10^{-10} - 1 \times 10^{-8}$ M germanyum konsantrasyonunun tayin edilebileceği 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.

Young ve arkadaşları (2005), Ge(VI) ile hazırlanan katekol kompleksi, elektrokimyasal yöntemlerden birisi olan katodik sıyırma voltametri ile belirlenmiştir. Çalışma elektrodu olarak civa kaplı camı karbon elektrot, referans olarak da -0.5V 'luk Ag/AgCl elektrod kullanılmıştır. Katekolün; konsantrasyonu, pH değeri gibi çeşitli parametrelerde optimizasyonu sağlanmıştır. Ge(VI)'ün 2-700 µg/L konsantrasyonlarında lineer çalışma aralığı belirlendi. 50 mg / L Ge (IV) konsantrasyonda, bağıl standart sapma optimum durumu kullanarak (n = 15) % 1.37, ve algılama sınırı olarak 0,6 µ / L (8.26x10-9 M) (S N / 180 sn arasında bir tutma süresi = 3) olarak bulunmuştur.

Robert Piech (2010), eşzamanlı adsorplayıcı sıyırma voltametri tekniği kullanılarak eser miktarda Ga(III) ve Ge(VI) temelli Ga(III) ve Ge(VI)-katekol komplekslerinin geçişleri ve dönüşümlü bir şekilde yenilenebilirliği gümüş film temelli civa elektrotla belirlenmiştir. Lineer kalibrasyon grafiği Galyum için 1.25 nM (0.09µg / L) den 90 nM (6.27µg / L)'ye ve %R değeri 0,999 iken germanyumda 2.5nM (0.18µg / L) dan 160 nM (12.3 mikrogram / L)'ye ve %R değeri 0.998 olarak belirlenmiştir (30 saniyede). Zenginleştirme süresi 60 s için tespit sınırı; germanyum için 58ng/L ve galyum için 25ng/L olarak belirlenmiştir. Önerilen yöntem alkollü su ve sediment gibi doğal örneklerden Ga (III) ve Ge (IV) aynı anda incelenmesi başarıyla uygulanmıştır.

Potansiyometrik ve adsorptif potansiyometrik sıyırma ile germanyum tayini çalışmaları:

Germanyum tayini ile ilgili potansiyometrik ve adsorptif potansiyometrik sıyırma ile analiz yöntemlerine de literatürde rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda Ge (IV)'ün elektrolitik olarak veya önce adsorptif daha sonra elektrolitik olarak biriktirilmesini takiben çözülmüş 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 (1991) potansiyometrik ve adsorptif potansiyometrik sıyırma teknikleriyle germanyum tayini çalışmışlardır. Bu adsorptif potansiyometrik çalışmada alizarin kırmızısı kullanılmıştır. Civa film elektrodunda gerçekleştirilen

sıyırma analizlerinde kaplama potansiyelinin metalik germanyumun toplama potansiyeline göre daha pozitif değerlerde geręekleştini 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 çalışmlara ek olarak amperometrik titrasyon (Hahn, 1962) ve indirekt polarografi metotlarıyla (Kannan, 1993, Castrilleje, 1988) germanyum tayini çalışmaları da yapılmıştır. Castrilleje ve arkadaşları (1988) geliştirdikleri indirekt polarografik metotta 12-molibdogermanik asitte bulunan ve H_2O_2 nin indirgenmesini katalizleyen Mo(IV)' yi tayin ederek, buradan germanyum konsantrasyonunu tespit edebilmişlerdir. Önerdikleri metotla 1×10^{-7} - 1×10^{-6} M germanyum konsantrasyonlarının tayin edilebileceğini ve tespit limitinin $0,11 \mu\text{g/L}$ olduğunu ileri sürmüşlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Deneyde Kullanılan Aletler ve Düzenekler

Bütün voltametik çalışmalar  cl  elektrot sistemi ihtiva eden Grammy Instruments Reference 600 cihazında yapılmış ve civa damla elektrodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu cihaz birçok elektroanalitik teknikleri kullanılabilir özelliğe sahiptir. Hücredeki çözeltinin karıştırılması ve azot gazının geçirilmesi otomatik olarak kontrol edilebilmektedir. Veriler ekranda grafiklendirilip gerektiğinde CD'de saklanabilmektedir.

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

3.2 Kullanılan Metotlar

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

- 1) D n şlml  Voltametri (cyclic voltammetry, CV)
- 2) Kare Dalga Voltametrisi (Square Wave voltammetry, SWV)
- 3) Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi (Square Wave Stripping voltammetry, SWSV)

3.3 Deneylelerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve  zeltileler

GeO₂: Standart Ge(IV)  zeltilelerinin hazırlanmasında kullanılmıştır.

CH₃COOH: Asetik asit-asetat tamponunda kullanılmıştır.

NaOH: Asetik asit-asetat tamponunda kullanılmıştır.

Al(NO₃)₃.9H₂O, CoCl₂.6H₂O, Cu(NO₃)₂, CaCl₂.2H₂O, Mg(NO₃)₂.6H₂O, MnCl₂, Mn(NO₃)₂.4H₂O kimyasalları girişim etkilelerinin araştırılmasında kullanılmıştır.

Civanın saflaştırması:

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

Oksijen gazının uzaklaştırılması:

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

3.4 Sıyırma Çalışmalarında Kullanılan Deneysel Yöntem

Sıyırma çalışmalarında kare dalga sıyırma voltametri (SWSV) tekniği kullanılmıştır. Ayrıca deneysel şartların belirlenmesinde Kare Dalga Voltametri tekniği ile de voltamogramlar alınarak değerlendirmeler yapılmıştır.

Kare dalga sıyırma voltametri (SWSV) ve kare dalga voltametri (SWV) teknikleri için deneysel parametrelerin seçimi:

Kare dalga tekniğinde tersinir bir reaksiyon için kare dalga puls genliği aktarılan electron sayısına göre $50\text{mV}/n$ ilişkisiyle belirlidir. Ayrıca ΔE_s parametresinde $n\Delta E_s = 10\text{ mV}$ eşitliğiyle belirlidir [Osteryoung, J.G., Osteryoung R.A., Square Wave Voltammetry, Anal. Chem., 55,1,101A, 1985]. Ayrıca 200 Hz' lik frekansa kadar olan frekansların problemsiz olduğu belirtilmiştir. Esasında frekans hız belirleyen bir faktör olarak isteğe bağlı olarak seçilebilir. Bütün 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 step size $n=1,2,3,4,6$ için tek tek denenmiş ve $n=3$ olarak uygun görülmüştür.

S.W. Amplitude : 17 mV

Frequency : 75 Hz

Step : 3 mV

olarak seçilmiştir.

Karıştırma ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine biriktirilmesi:

Çalışmalarımızda iki tür biriktirme şekli uygulanmıştır. Birinci tür biriktirme yönteminde biriktirme süresi boyunca hücre içerisindeki çözelti karıştırılmıştır.

İkinci tür biriktirme işleminde ise biriktirme durgun çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak; durgun ortamda gerçekleştirilen biriktirme işlemi ile karıştırılmalı ortama göre daha kararlı ve yüksek pikler elde edilmiştir. Bundan dolayı çalışmalar durgun çözelti ortamında yapılmıştır.



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikli olarak Kare Dalga Voltametri (SWV) ve Dönüşümlü Voltametri (CV) teknikleri kullanılarak önceden belirlenen destek elektrolit ortamının, ligandın ve ligand+ germanyumun voltametrik davranışları kalitatif açıdan incelenerek germanyumun kantitatif tayininde kullanılabilir Anodik/Katodik piklerin varlığı araştırılmıştır.

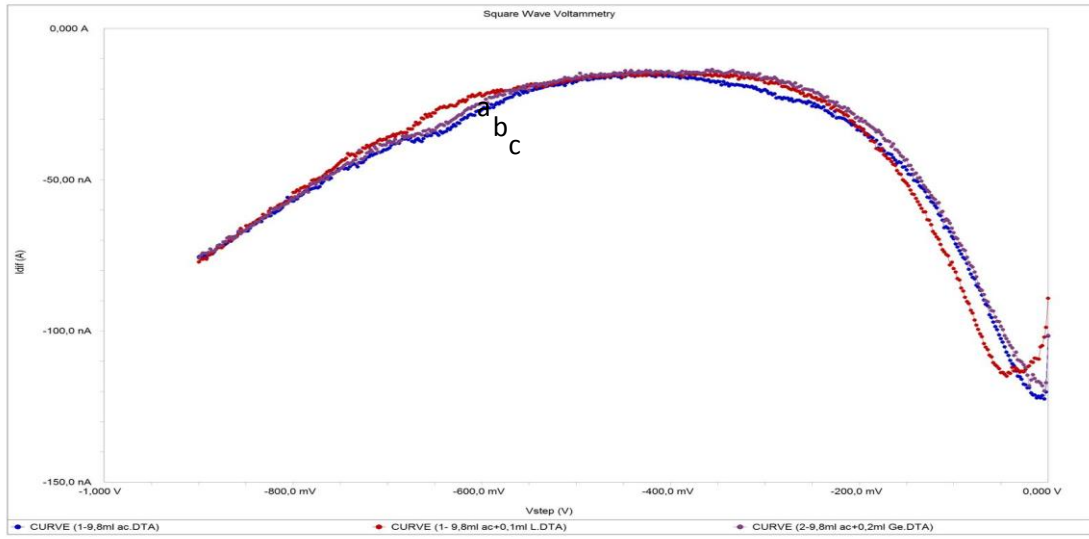
Bu ön araştırma sonrasında tespit edilen komplekse ait katodik indirgenme piki (~680 mV'ta) kullanılarak optimum sıyırma şartlarının belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Optimizasyon çalışmalarında Kare Dalga Sıyırma Voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda destek elektrolit (asetik asit-asetat tampon) konsantrasyonu, pH, ligand (tannik asit) konsantrasyonu ve katalitik etki parametrelerinin optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Bütün sıyırma çalışmalarında 1 dakikalık süre sabit biriktirme süresi olarak alınmıştır.

Daha sonra geliştirilen yöntemin gerçek numune uygulamalarında karşılaşılabilecek ve girişim etkisi yapabilecek türlerin girişim etkileri araştırılmıştır. Optimum şartlarda germanyum konsantrasyonuna karşı elde edilen pik yükseklikleri kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

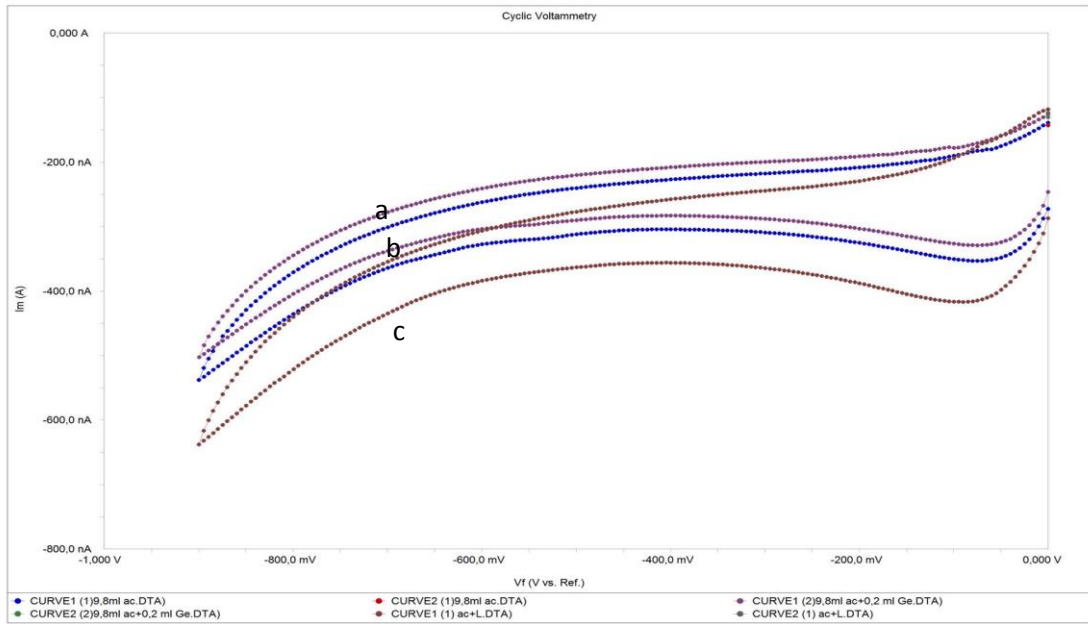
4.1 Destek Elektrolit, Tannik Asit ve Ge(IV)-Tannik Asit Kompleksinin Voltametrik Davranışları

4.1.1 Destek elektrolitin ve tannik asitin voltametrik davranışı:

10 mL'lik hücre şartlarında destek elektrolit ortamı olarak seçilen 0.07 mol/L asetik asit asetat tampunu pH 4.7 ye ayarlanmış ve 0/-900 mV potansiyel aralığında voltametrik davranışı CV ve SWV teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Daha sonra aynı destek elektrolit ortamında tannik asit konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L olacak yeni bir hücre hazırlanmış ve voltamogramları alınmıştır. Aynı çalışma destek elektrolit- Ge(IV) ortamı içinde tekrarlanmıştır. Çakıştırılmış CV ve SWV voltamogramları şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de görülmektedir.



Şekil 4.1 SWV çalışması. a) 0,07 mol/ L Asetik Asit-Asetat (pH= 4,7); b) a + $1,0 \times 10^{-6}$ mol/ L Tannik Asit; c) a + $1,0 \times 10^{-6}$ mol/ L Ge(IV) ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk).

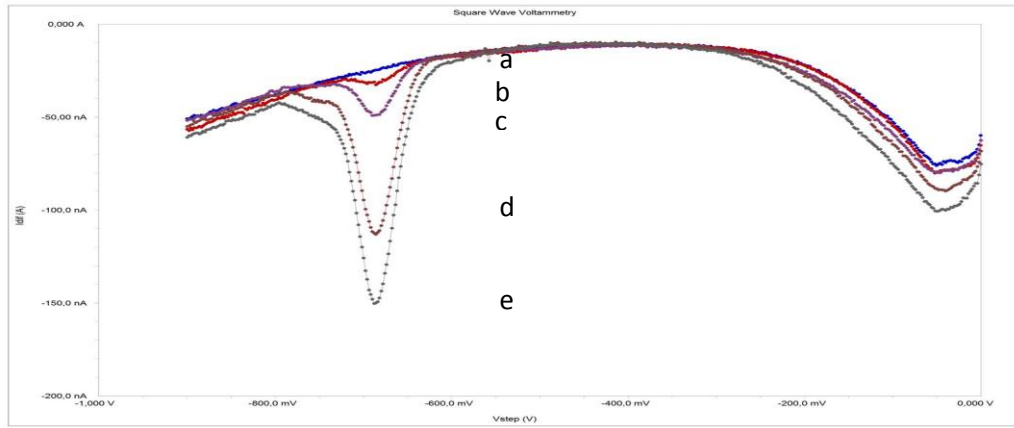


Şekil 4.2 CV çalışması. a) 0,07 mol/ L Asetik Asit-Asetat n(pH= 4,7); b) a + $1,0 \times 10^{-6}$ mol/ L Tannik Asit; c) a + $1,0 \times 10^{-6}$ mol/ L Ge(IV) ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk).

Voltamogramlardanda anlaşılacağı üzere çalışılan potansiyel penceresinde bahsedilen çalışma koşullarında hem destek elektrolitin hemde ligandın herhangi bir elektroaktivite göstermediği gözlenmemiştir. Aynı şekilde destek elektrolit ortamında Ge(IV) ünde herhangi bir elektroaktivite göstermediği görülmüştür.

4.1.2 Ge(IV)-tannik asit kompleksinin voltametrik davranışı

Ortam şartları 0.07 mol/L asetik asit, 10^{-6} mol/L tannik asit olacak şekilde hazırlanan 10 mL'lik çözeltiye, ortamda germanyum derişimleri 1,0; 2,9; 6,5 ve 8.3 ($\times 10^{-6}$ mol/L) olacak şekilde Ge(IV) eklemeleri yapılmış ve SWV tekniği kullanılarak voltamogramlar elde edilmiştir.



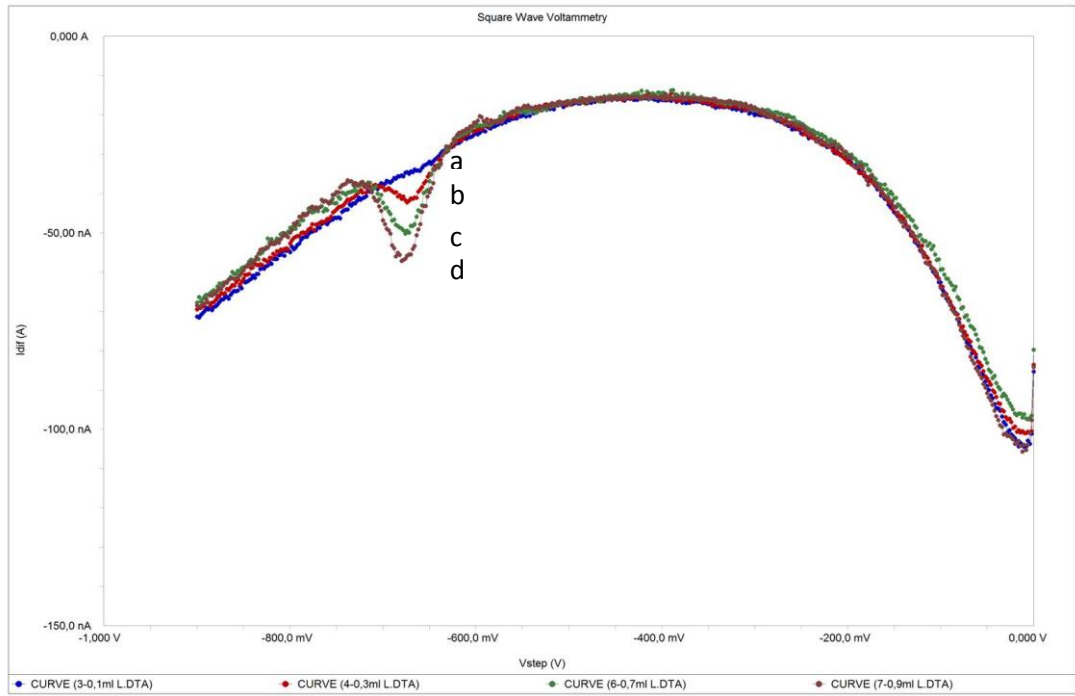
Şekil 4.3 0.07 mol/L asetik asit (pH=4,7) – $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L tannik asit ortamı + Ge(IV) xM eklemelerine ait Kare Dalga Voltametrisi (SWV) voltamogramları ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk).

- a) 0,07 M Asetik asit + 1.10^{-6} M tannik asit
- b) a+ 10.10^{-6} M Ge
- c) a+ $2,9.10^{-6}$ M Ge
- d) a+ $6,5.10^{-6}$ M Ge
- e) a+ $8,3.10^{-6}$ M Ge

Şekil 4.3' deki voltamogramlardan da anlaşılacağı üzere ortama Ge(IV) eklendiğinde -680 mV ta Ge(IV)- tannik asit kompleksine ait olduğu düşünülen tek ve karakteristik bir katodik pikin meydana geldiği gözlemlenmiştir. Ardışık Ge(IV) eklemelerinde elde edilen b, c, d ve e voltamogramlarından da görüleceği üzere Ge(IV) derişimi arttıkça komplekse ait pik yüksekliğinin giderek arttığı

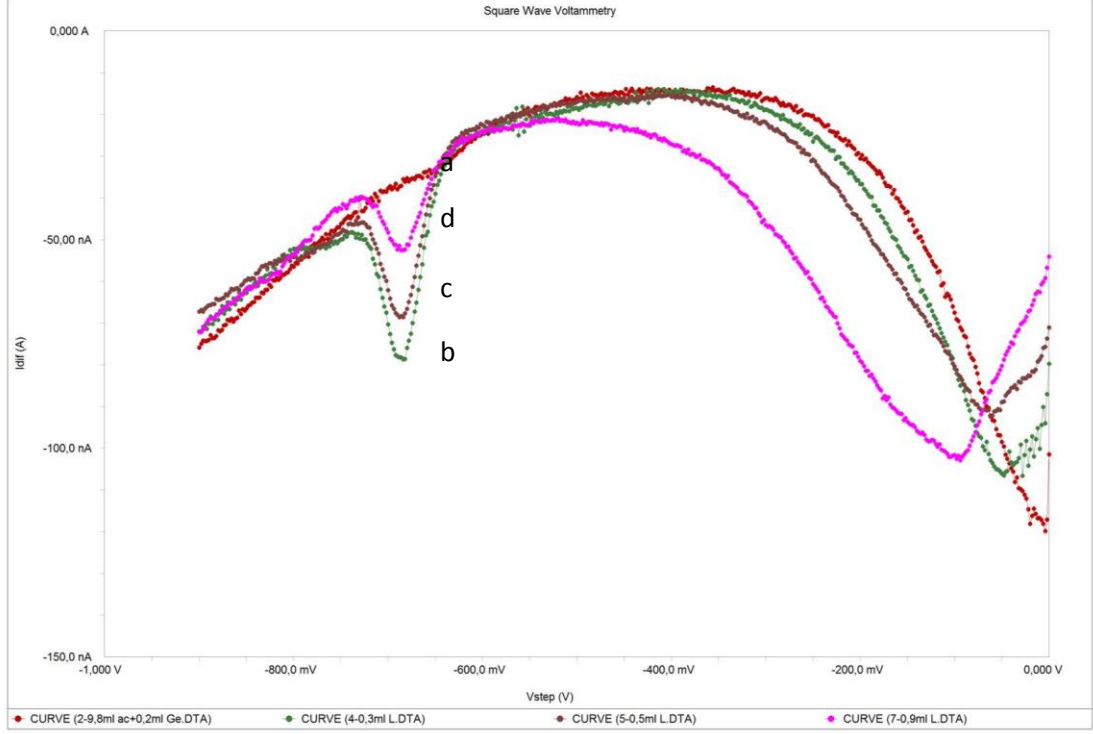
görülmektedir. Bu tür bir voltametrik davranışın, analitik açıdan Ge(IV) tayin yöntemi geliştirmede kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Yukarıdaki sonucu desteklemek için bu sefer ortamda 0.07 mol/L asetik-asit asetat tamponu (pH 4.7) ve $2,0 \times 10^{-6}$ Ge(IV) olacak şekilde yeni bir hücre hazırlanmış ve çözelti üzerine Tannik asit eklemeleri yapılarak voltamogramlar alınmıştır. Şekil 4.4.a ve Şekil 4.4.b’de elde edilen Kare dalga voltamogramları iki farklı tannik asit konsantrasyonu seviyesinde (10^{-7} M ve 10^{-6} M) tannik asit eklemeleri yapılarak elde edilmiştir. Şekil 4.4.a ve Şekil 4.4.b’ de verilen SWV voltamogramlarından da görüleceği üzere destek elektrolit-Ge(IV)’ten oluşan hücre ortamında herhangi bir pik oluşmadığı, ancak tannik asit eklemeleriyle birlikte yine ~ -680 mV civarında, Ge(IV)-tannik asit kompleksine ait olduğu düşünülen pikin gözlenmeye başladığı ve artan tannik asit derişimiyle birlikte pik yüksekliğinin giderek arttığı görülmüştür.



Şekil 4.4.a 0.07 mol/L asetik asit (pH=4,7) – $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L Ge(IV) + $x \times 10^{-7}$ M tannik asit eklemelerine ait Kare Dalga Voltametri (SWV) voltamogramlar ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk).

- a) 1×10^{-7} M Tannik asit
- b) $2,9 \times 10^{-7}$ M Tannik asit
- c) $6,5 \times 10^{-7}$ M Tannik asit
- d) $8,3 \times 10^{-7}$ M Tannik asit



Şekil 4.4.b 0.07 mol/L asetik asit (pH=4,7) – $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L Ge(IV) + $x \times 10^{-6}$ M tannik asit eklemelerine ait Kare Dalga Voltametri (SWV) voltamogramlar ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk).

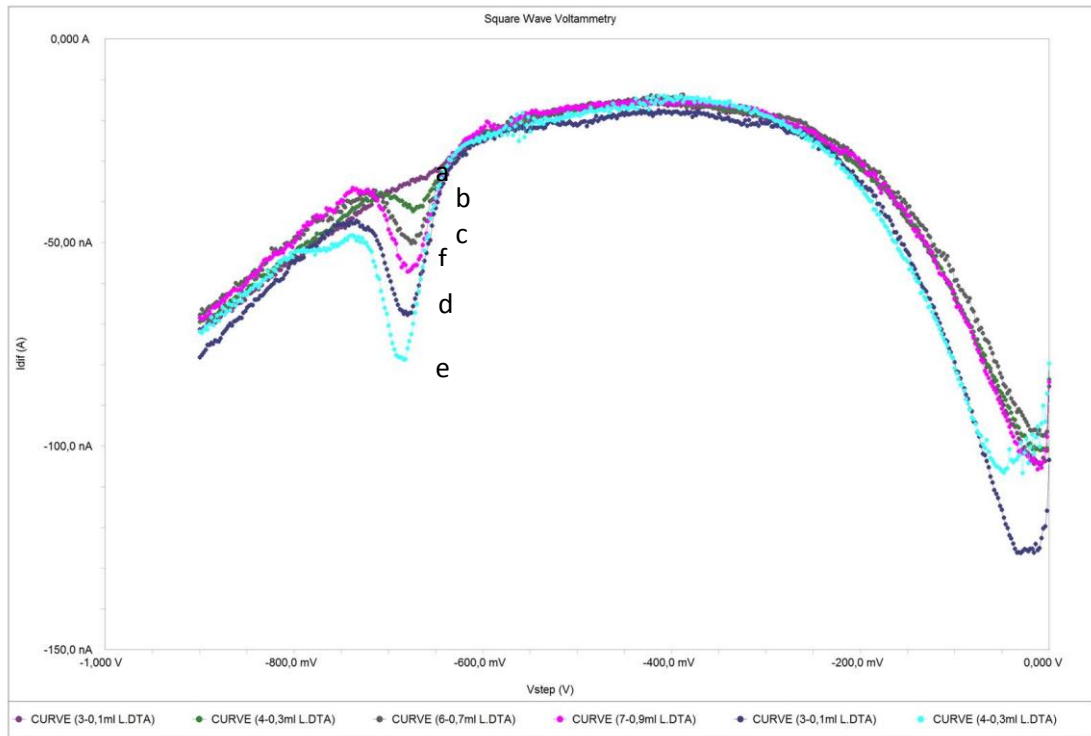
- a) 0,07 M Asetik Asit + 2×10^{-6} M Ge(IV)
- b) a+ $2,9 \times 10^{-6}$ M Tannik Asit
- c) a+ $4,8 \times 10^{-6}$ M Tannik Asit
- d) a+ $8,3 \times 10^{-6}$ M Tannik Asit

Yukarda bahsedilen bütün sonuçlar göz önüne alındığında Ge(IV)-tannik kompleksine ait -680 mV'ta gözlemlenen katodik pikin, Ge(IV)'ün kantitatif tayini için analitik metot geliştirmede değerlendirilebilecek karakteristik bir pik olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2 Ortam Şartlarının Optimizasyonu

4.2.1 Tannik asit derişiminin etkisi

Tannik asit derişiminin etkisi ve optimum tannik asit derişimini belirlemek üzere 0,07 M asetik asit asetat tamponu ve $1,0 \times 10^{-6}$ M Ge(IV) olacak şekilde hazırlanan hücrede tannik asit derişimi $1,0 \times 10^{-7}$ M - $1,0 \times 10^{-6}$ M aralığında değiştirilerek voltametrik davranışlar SWV voltamogramları alınarak incelenmiştir. Biriktirme süresi 30 sn olarak belirlenmiştir.



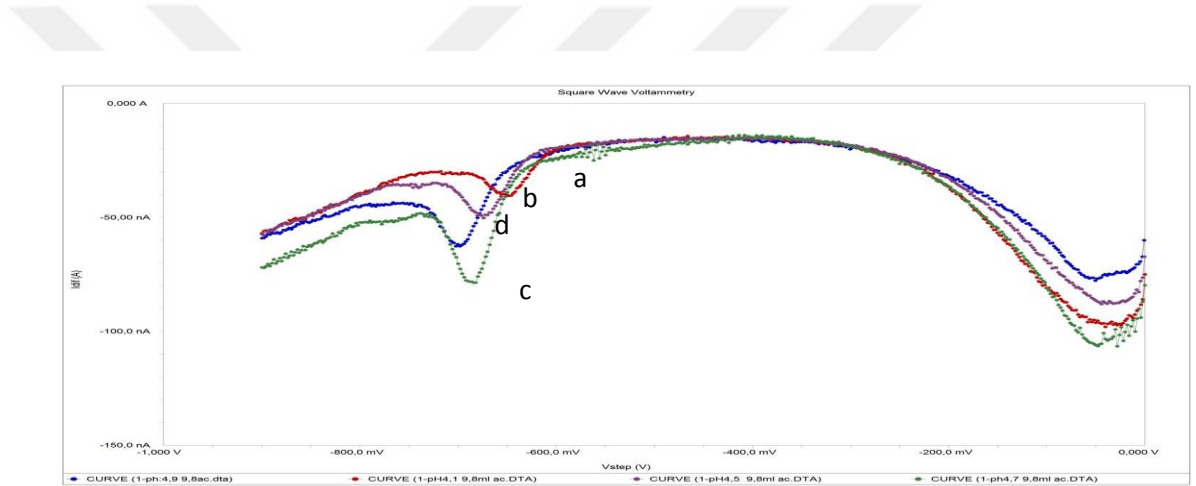
Şekil 4.5 0,07 M asetik asit asetat tamponu (pH=4,7) + $1,0 \times 10^{-6}$ M Ge(IV) + xM Tannik asit ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk).

- a) 1×10^{-7} M Tannik Asit
- b) $2,9 \times 10^{-7}$ M Tannik Asit
- c) $6,5 \times 10^{-7}$ M Tannik Asit
- d) $8,3 \times 10^{-7}$ M Tannik Asit
- e) 1×10^{-6} M Tannik Asit
- f) $2,9 \times 10^{-6}$ M Tannik Asit

Elde edilen sonuçlardan pik yüksekliğinin tannik asit konsantrasyonu ile arttığı ancak belirli bir tannik asit konsantrasyonundan ($1,0 \times 10^{-6}$ M) sonra önemli ölçüde azaldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda sıyırma şartları için tannik asit optimum konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-6}$ M olarak belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalarda bu optimum tannik asit konsantrasyonu ortam şartı olarak sağlanmıştır.

4.2.2. Ph Etkisi

Ortam şartları $0,07$ mol/L asetik asit-asetat tamponu, $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L tannik asit ve $2,0 \times 10^{-6}$ mol/L Ge(IV) olacak şekilde hazırlanan 10 mL'lik çözeltilerde pH değerleri sırasıyla $4,1$; $4,5$; $4,7$ ve $4,9$ 'a ayarlanarak voltamogramları alınmıştır.



Şekil 4.6 $2,0 \times 10^{-6}$ M Ge(IV) + $1,0 \times 10^{-6}$ M Tannik + $0,07$ M asetik asit asetat tamponu (pH= x) ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk).

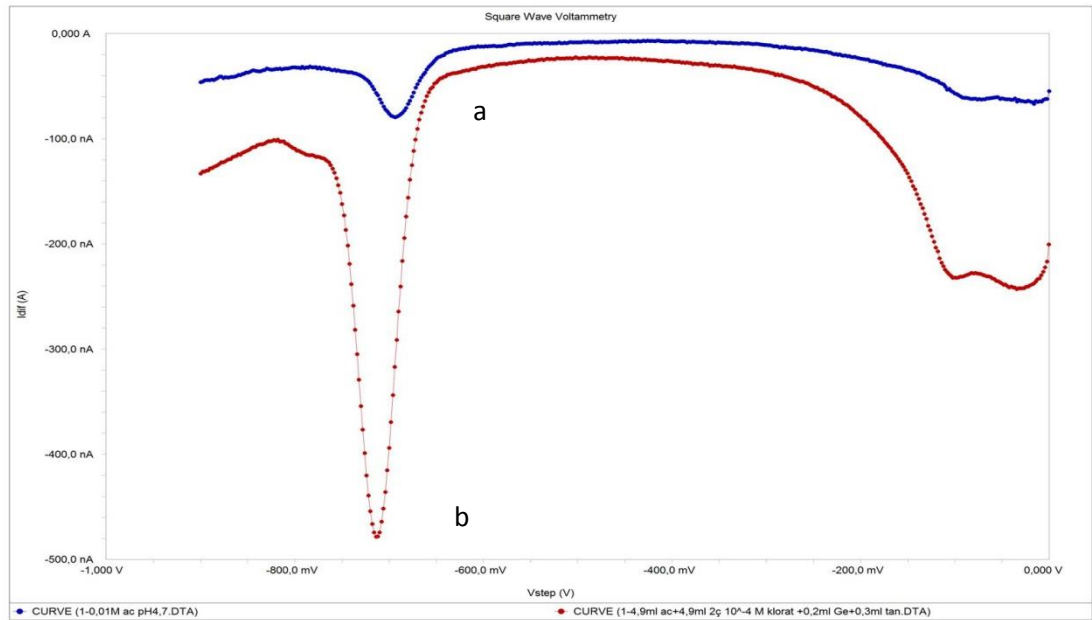
- a) pH: 4,1
- b) pH: 4,5
- c) pH: 4,7
- d) pH: 4,9

Şekil 4.6'da farklı pH değerlerinde -680 mV'ta Ge(IV) - tannik asit kompleksine ait katodik pikler görülmektedir. Voltamogramlardan da anlaşılacağı üzere pik yüksekliği; a, b ve c voltamogramlarında pH arttıkça artmış, fakat d voltamogramında ise pH artışıyla azalmıştır. Bu sonuçlar göz önüne alınarak optimum pH değeri pH= $4,7$ olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda ortam şartı olarak bu pH değeri sağlanarak çalışmalar yürütülmüştür.

4.2.3 Katalizörün etkisi

Ortama bulunan küçük ligandların kompleks karalılığına etki ettiği ve dolayısıyla komplekse ait pik yüksekliklerini artırarak katalitik etki yaptığı bilinmektedir. Shi ve arkadaşları (1994), geliştirdikleri Ge(IV) tayin metodunda NaBrO₃'ü katalizör olarak kullanmışlardır. Bu literatür bilgisine dayalı olarak KClO₃, KBrO₃ ve KIO₃ in katalitik etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda NaBrO₃ ve NaIO₃'ün SWV çalışmalarında pik yüksekliğini artırarak katalitik etkilerinin olduğu anlaşılmıştır. Ancak SWV voltamogramlarının bu katalizörler varlığında yayvanlaştığı ve Ge(IV) tayininde değerlendirilmesinin mümkün olmayacağı görülmüştür. KClO₃ ile yapılan SWV çalışmalarında da, katalitik etkinin varlığı tespit edilmiştir. KClO₃'ün NaBrO₃ ve NaIO₃'a göre daha keskin pikler verdiği ve Ge(IV) tayininde kullanılabileceği anlaşılmıştır. KClO₃'ün katalitik etkisi Şekil 4-7'de görülmektedir. Optimum pH, destek elektrolit ve tannik asit koşullarında

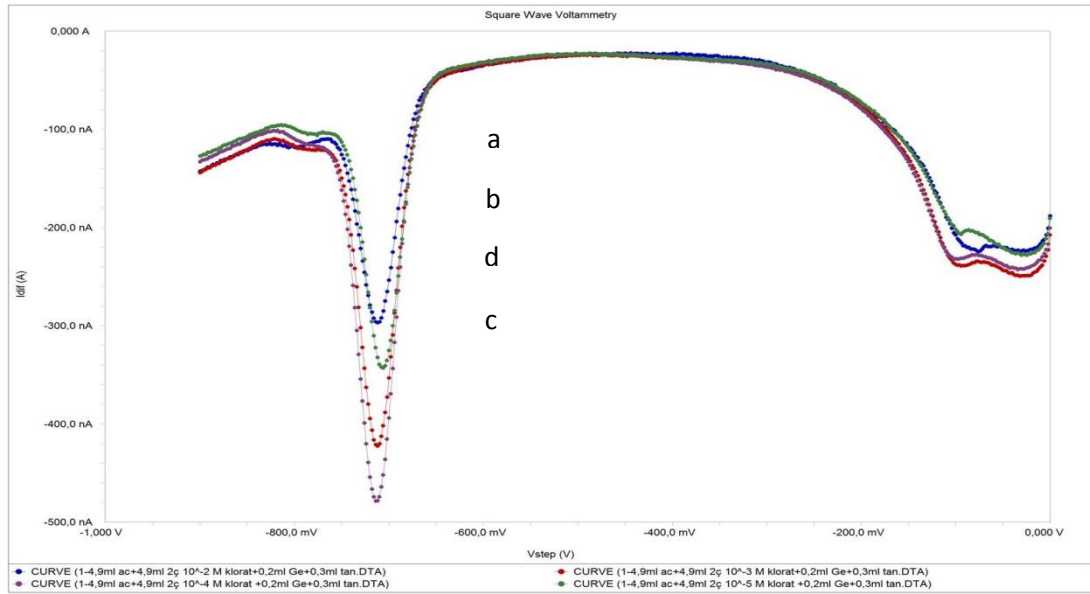
(pH=4,7 de 0,07 M asetik asit-asetat tamponu ve 1,0x10⁻⁶ M tannik asit) ve 2,0x10⁻⁶ M Ge (IV) varlığında yapılan SWV çalışmalarında keskin ve yüksek pikler elde edilmiştir. KClO₃ varlığının pik yüksekliğini yaklaşık 6 kat artırdığı görülmüş ve bu katalitik piklerin Ge(IV) tayininde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.7 a) 0,07 M asetik asit asetat tamponu (pH=4,7) + 2,0x10⁻⁶ M Ge(IV) + 1,0x10⁻⁶ M tannik asit b) a + 1,0x10⁻⁴ M KClO₃ (tbiriktirme= 1 dk).

4.2.4. Katalizör (KClO₃) derişiminin etkisi

Optimum şartlarda ve $2,0 \times 10^{-6}$ M Ge (IV) olacak şekilde hazırlanan hücrede KClO₃ derişiminin etkisi araştırılmıştır. KClO₃ derişimleri sırasıyla $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ ve $1,0 \times 10^{-5}$ olacak şekilde değiştirilmiştir. Elde edilen SWV voltamogramları Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere KClO₃ konsantrasyonu azaldıkça pik yükseklikleri artmış ve daha sonra azalmıştır. Bu çalışma ile optimum KClO₃ derişimi $1,0 \times 10^{-4}$ M olarak belirlenmiştir.



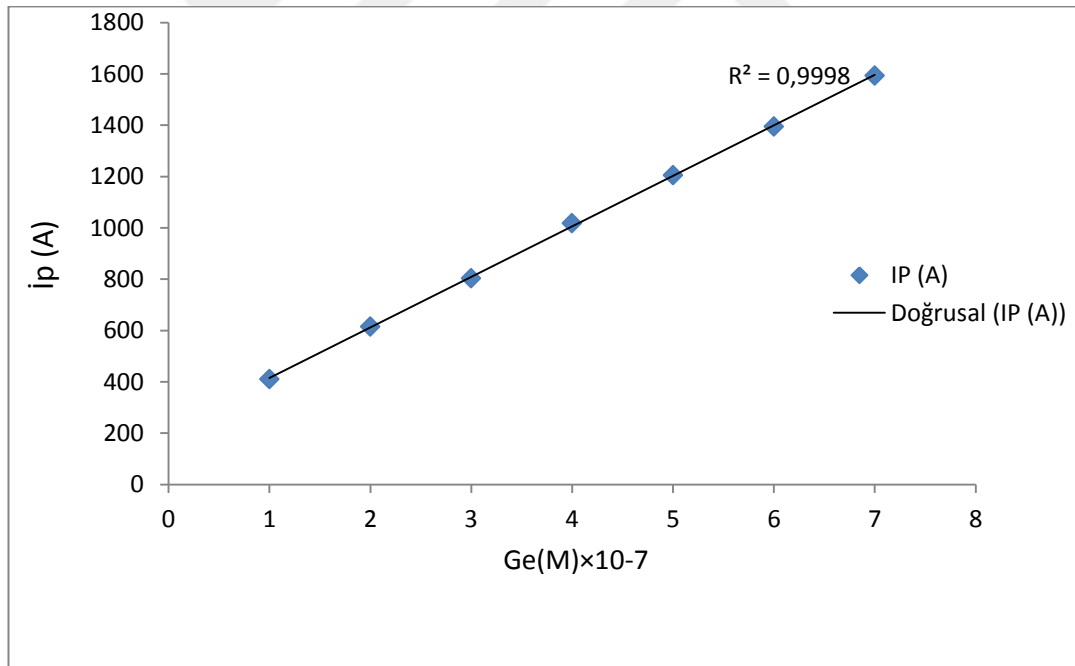
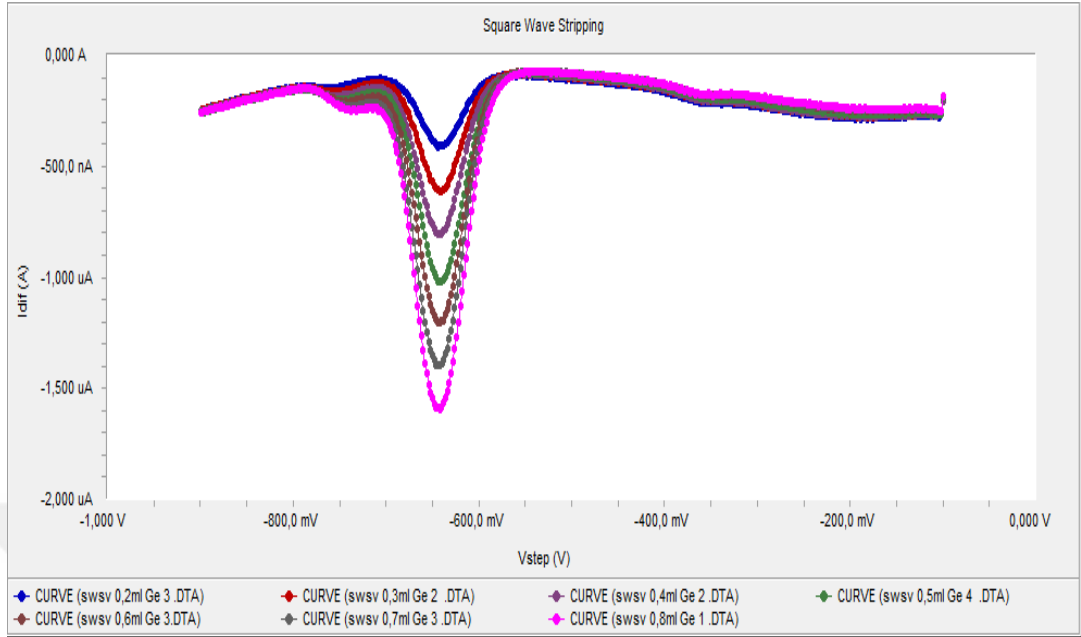
Şekil 4.8 0,07 M asetik asit asetat tamponu (pH=4,7) + $2,0 \times 10^{-6}$ M Ge(IV) + $1,0 \times 10^{-6}$ M tannik asit + xM KClO₃ ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk).

- $1,0 \times 10^{-2}$ KClO₃
- $1,0 \times 10^{-3}$ KClO₃
- $1,0 \times 10^{-4}$ KClO₃
- $1,0 \times 10^{-5}$ KClO₃

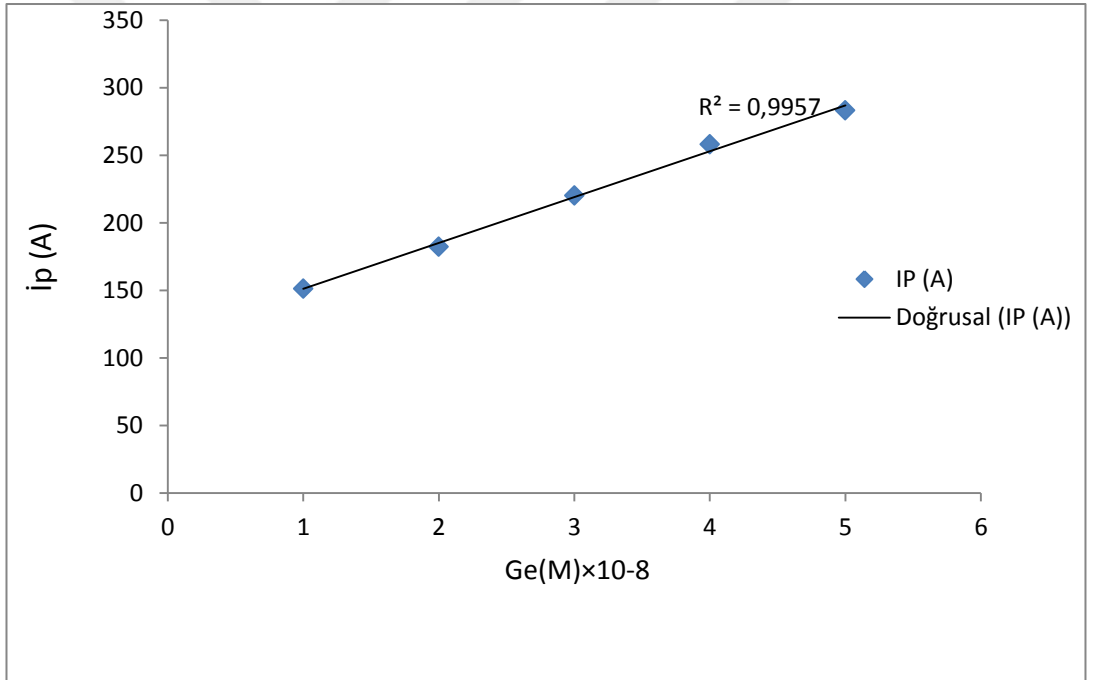
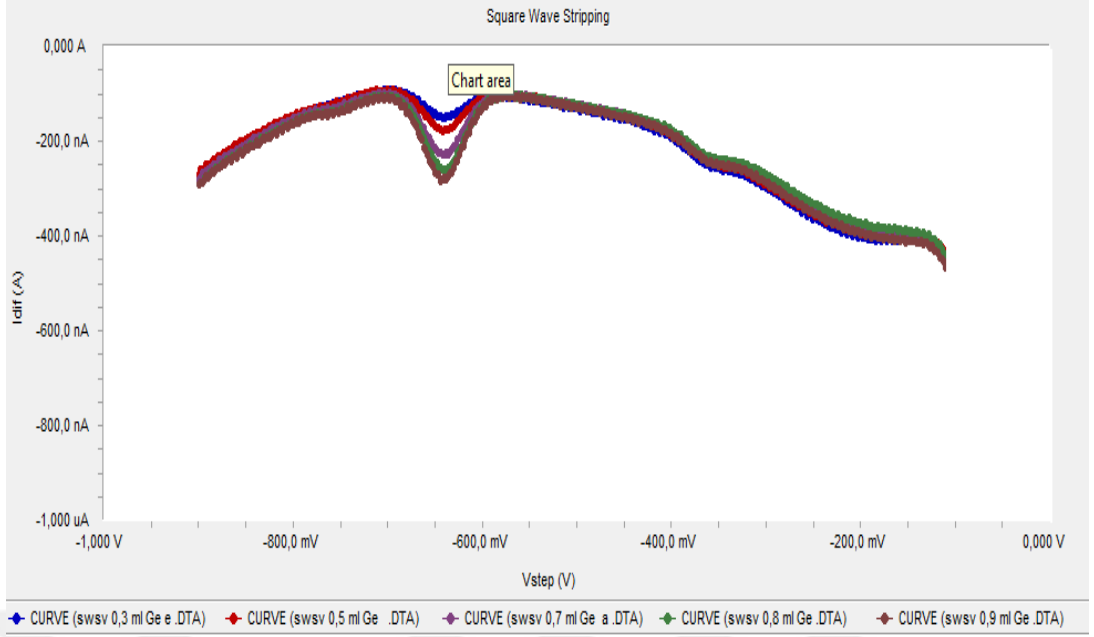
4.3 Kalibrasyon Eğrilerinin Oluşturulması: Ge (IV) Konsantrasyonu – Pik Yükseliği (İp- c) İlişkisi

Optimum destek elektrolit konsantrasyonu, pH, ligand konsantrasyonu ve katalizör varlığında oluşturulan kalibrasyon eğrileri Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da verilmiştir. Ge(IV) eklemeleri aynı hücreye eklenerek ortam şartlarının çok değiştirilmemesine

özen gösterilmiştir. Uygulanan biriktirme süreleri sonunda 5 saniyeli durulma süresinden sonra ölçümler alınmıştır.



Şekil 4.9 0,07 M asetik asit asetat tamponu (pH=4,7) + $1,0 \times 10^{-6}$ M tannik asit + $1,0 \times 10^{-4}$ M $KClO_3$ + xM Ge(IV) ($t_{biriktirme} = 1$ dk).



Şekil 4.10 0,07 M asetik asit asetat tamponu (pH=4,7) + $1,0 \times 10^{-6}$ M tannik asit + $1,0 \times 10^{-4}$ M KClO_3 + xM Ge(IV) ($t_{\text{biriktirme}} = 1$ dk).

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' dan da görüleceği üzere Ge(IV) için iki farklı konsantrasyon seviyesinde doğrusallığı iyi olan iki farklı kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Çalışma aralığı $1,0 \times 10^{-8}$ - $1,0 \times 10^{-7}$ M aralığında Ge(IV) konsantrasyonu arttığında doğrusallıktan saptığı görüldü. Ancak daha yüksek konsantrasyonlar için

$1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M derişim aralığında yine korelasyon katsayısı oldukça yüksek kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

4.4 İnorganik Girişim Etkileri

Optimum şartlarda Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} iyonlarının girişim etkileri pik yüksekliğine olan etkileri üzerinden araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo-1'de özetlenmiştir.

İp	Vp	Oran (Ge : Cu)	% Girişim
625.6 nA	720	1 : 0	
265.0 nA	720	1 : 1000	57.6
İp	Vp	Oran (Ge : Zn)	% Girişim
799.0 nA	720	1 : 0	
565.0 nA	720	1 : 1000	29
İp	Vp	Oran (Ge : Mn)	% Girişim
805.0 nA	720	1 : 0	
614.2 nA	720	1 : 1000	24
İp	Vp	Oran (Ge : Ni)	% Girişim
823.4 nA	720	1 : 0	
583.9 nA	720	1 : 1000	29

Çizelge 4.1 İnorganik girişim etkileri

Tablodan da anlaşılacağı üzere Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} iyonlarının Ge(IV) göre 1000 kat fazla olduğu şartlarda pik yüksekliğini azaltacak şekilde sırasıyla %29, %24 ve %29 girişim etkileri yaptıkları görülmüştür. Cu^{2+} 'nin 1000 kat fazla olduğu durumda ise pik yüksekliğindeki azalmanın daha fazla olduğu ve girişim etkisini %58 olduğu görülmüştür.

SONUÇLAR

- 1) Tannik asitin Ge(IV)' un Adsorbif sıyırma voltametri ile tayininde kullanılabilecek yeni bir ligand olduğu görülmüştür.
- 2) Destek elektrolit olarak asetik asit- asetat tamponunun (pH=4,7) (0,07M) sıyırma çalışmaları için uygun destek elektrolit ortamı olarak seçilmiştir.
- 3) Tannik asit derişimi optimize edilmiş ve 1×10^{-6} M tannik asit derişiminin optimum derişim olduğu bulunmuştur.
- 4) $KClO_3$ ' ın komplekse ait pik yüksekliğini artırıcı katalitik etkisi belirlenerek optimize edilmiştir. optimum $KClO_3$ konsantrasyonu 1×10^{-4} M bulunmuştur.
- 5) Biriktirme potansiyelinin etkisinin olmadığı görülmüştür.
- 6) Bu çalışmada germanyum kompleksi için adsorbif sıyırma öncesi 1 dklik önderişirme süresinin yeterli olduğu anlaşılmıştır.
- 7) Optimum şartlarda Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} iyonlarının girişim etkileri pik yüksekliğine olan etkileri üzerinde araştırılmıştır. Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} iyonlarının Ge(IV) göre 1000 kat fazla olduğu şartlarda pik yüksekliğini azaltacak şekilde sırasıyla %29, %24 ve %29 girişim etkileri yaptıkları görülmüştür. Cu^{2+} 'nin 1000 kat fazla olduğu durumda ise pik yüksekliğindeki azalmanın daha fazla olduğu ve girişim etkisini %58 olduğu görülmüştür.

Optimum çalışma şartlarımız aşağıdadır.

1. 0,07 M Asetik Asit- Asetat Tamponu
2. pH: 4, 7
3. 1×10^{-6} M Tannik Asit
4. 1×10^{-4} M $KClO_3$
5. $t_{biriktirme}$: 1 dk.

KAYNAKLAR

- Adams, R.N., Mc Clure, J.H. ve Morris, J.B., 1958. Chrono – Potentiometric Studies at Solid Electrodes. Anal. Chem., 30, 471.
- Aquilar, J.C. ve Gyves, J., 1995. Determination of Germanium (IV) in Sulphide Ores by Differential Puls Polarography in Pyrogallol- Sulphuric Acid Media, Anal. Chim. Acta, 306, 243.
- Biryol, İ., Kabasakaloğlu ve M., Şentürk, Z., 1989. Investigation of Mechanism of The Electrochemical Oxidation of Bamipine Hydrochloride by Voltammetry. Analyst, 114, 181 – 184.
- Castillo, J.R., Lonajo ve L., Aznarez, J., 1982. Detn. of Germanium in Coal Ashes by Hydride Generation and Flame AAS, Analyst, 107, 89.
- Castrilleje, Y., Barada, E., Pardo, R. ve Sanchez, B.P., 1988. Detn., of Ge by on Indirect Polarographic Method., Chem. Abstr., 108: 15477h.
- Chen, H., Fang, H. ve Wang, X., 1990. Detn. Of Trace Ge by Second Order Derivative Convolution Adsorptive Voltammetry, Chem. Abstr., 113:125552q.
- Chen, J. ve Li, N., 1994. Polarographic Adsorption Catalytic Wave of Ge (IV)- Quercetin-KBrO₃ System, Chem., Abstr. 121: 124224n.
- Choi, W.H., Lee, J.S. ve Kim, D.H., 1992. The Determination of Germanium (IV) by Linear Sweep Voltammetry and UV- Visible Spectrophotometry, Chem. Abstr., 117: 244719s.
- Christie, J.H., Turner, J.A. ve Osteryoung, R.A., 1977. Square Wave Voltammetry at the Dropping Mercury Electrode Theory. Anal. Chem., 49 , 1899 -1913.
- Demircigil, B.T., Özkan, S.A., Çoruh, Ö. Ve Yılmaz, S., 2002. Electrochemical Behavior of Formoterol Fumarate and Its Determination in Capsules for Inhalation and Human Serum Using Differential – Pulse and Square Wave Voltammetry. Electroanalysis, 14 , 122 – 127.
- Dermiş, S. ve Biryol, İ., 1990. Anodic Oxidation of Some Phenothiazine Derivatives on Pretrated Platinum and Ruthenium Electrodes. J. Pharm. Biomed. Anal.,

8, 999 – 1003.

- Eggertsen, F.T. ve Weiss, F.T., 1956. Effect of Structure of Certain Amine Indicators on Oxidation Potential and Color Intensity on Oxidation. *Anal Chem.*, 28, 1000.
- Fagan, D.T., Hu, I.F. ve Kuwana, T., 1985. Vacuum Heat Treatment for Activation of Glassy Carbon Electrode. *Anal. Chem.*, 57, 2759 – 2763.
- Feng, D., Yang P. ve Yang Z., 1991. Detn. of Germanium by Potentiometric Adsorptive Stripping Analysis and Adsorption Potentiometric Analysis, *Talanta*, 1493.
- Ferret ve Philips, 1985. Studies in Polarography. The Rotating Platinum Electrode. *Trans. Faraday Soc.*, 51, 390.
- Hahn, H. ve Wagenknecht, R., 1962. Polarographic Behavior of Heteropoly Acids of Molybdenum IV. Detn., of Silicon, Germanium, Phosphorus and Arsenic by Amperometric Titration of the Molybdate Acids with Nitron., *Chem. Abstr.* 56: 4083g.
- Hambrick, G.A., Froelich, P.N., Andrae, M.O. ve Lewis, B.L., 1984. Detn. of Germanium Species in Natural Waters by GFAAS with Hydride Generation, *Anal. Chem.* 56, 421.
- Haroda, A., Tarutani, T. ve Yoshimura, K., 1988. Spectrophotometric Determination of Germanium in Rocks After Selective Adsorption of Sephadex Gel, *Anal. Chim. Acta*, 209, 333.
- Hershenhart, E., Mc Creey, R.L. ve Knight, R.D., 1984. In Situ Cleaning and Activation of Solid Electrode Surface by Pulsed Laser Light. *Anal. Chem.*, 56, 2256 – 2257.
- Kabasakalian, P. ve Mc Glotten, J., 1958. Polarographic Oxidation of Phenothiazine Tranquilizers. *Anal. Chem.*, 30, 471.
- Kannon, R. ve Ramakrishna, T.V., 1993. Rajogopalan, S.R., A D.C. Polarographic Method for the Determination of Germanium at $\mu\text{g}/\text{mL}$ Levels., *Chem. Abstr.*, 118: 182334x.
- Khan, A.S. ve Chow, A., 1990. X- ray Fluorescence Spectrometric Determination of Germanium After Extraction with Polyurethane Foam, *Anal. Chim. Acta*, 238,423.
- Kolthof, I.M. ve Tanaka, N., 1954. Rotated and Stationary Platinum Wire Electrode. *Anal. Chem.*, 26, 632 – 636.

- Lane, R.F. ve Hubbard, A.T., 1976. Differential Double Pulse Voltammetry at Chemically Modified Platinum Electrodes for In-Vivo Determination Catecholamines. *Anal. Chem.*, 48, 1287 – 1293.
- Lu, X., Cai, Q., Yang, X. ve Shi, W., 1992. Adsorptive Voltammetric Determination of Trace Germanium (IV)- Alizarin Red- S Complex, *Chem. Abstr.*, 116: 187049b.
- Nagata, N., Yoneyoma, T., Yonagihara, K., Ushia, K., Yanagilora, S., Matsubara ve O., Eishi, Y., J. 1985. *Toxicol Sci.* 10, 333.
- Nashine, N. ve Mishra, R.K., 1994. Selective Extractive Spectrophotometric Determination of Germanium with N- hydroxy- N, N-diphenylbenzamidine and Iodide, *Anal. Chim. Acta*, 285, 365.
- Nazarenko, V.A., 1974. *Anal. Chem. of Germanium*, New York, Wiley.
- Özkan, S.A., Biryol, İ. Ve Şentürk, Z., 1994. An Activation Method for Glassy Carbon Electrode. *Tr. J. Chem.*, 18, 34 – 38,
- Scleich, C. ve Henze, G., 1990. Trace Analysis of Germanium Part 2 : Polarographic Behavior and Determination by AdSV, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 338,145.
- Shi, J. ve Jiao, K., 1995. Adsorptive Complex Catalytic Polarographic Determination of Germanium in Soils and Vegetables, *Anal. Chim. Acta*, 309,103.
- Shi, J. ve Jiao, K. 1996. Comparison in Polarographic Adsorptive Complex Waves of Ge (IV)- Catechol- Resorcin, and Hydraquinone, *Chem. Abstr.*, 125: 211332x.
- Sun, C., Gao Q., Xi, J. ve Xu, H., 1990. Detn. Of Trace Ge by Adsorptive Catalytic Voltammetry, *Chem. Abstr.*, 112: 210144g.
- Sun, C., Gao Q. ve Xu, H., 1992. Determination of Germanium in Ginseng by Adsorptive Stripping Catalytic Voltammetry, *Chem. Abstr.*, 117: 56125w.
- Sun, CQ., Gao Q. ve Liu L., 1988. Adsorption voltammetry of Ge (IV)- Pyrogallol System with Diferantial Puls Polarography, *Chem. Abstr.*, 109:204050v.
- Sun, CQ., Gao Q. ve Liu L., 1995. Adsorptive Stripping Measurement of Germanium (IV) in the Presence of Pyrogallol, *Talanta*, 42, 881.
- Sun, CQ., Gao Q., Xi, J. ve Xu, H., 1995. Determination of Germanium by Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 309, 89.
- Tunçel, T., Bergisadi, M., Akin, L., Otuk, G. ve Kuşcu, İ., 1996. In-Vitro and In-Vivo Studies on Micro Capsules and Tabletted Micro Capsules Cephadrine, *Pharmazie*, 51, 168-171.

- Tural, H., Gökçel, H.İ. ve Ertaş, F.N., 2003. Enstrümental Analiz 1 Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, İzmir, 132 –144,
- Turner, J.A., Christie, J.H., Vukovic, M. ve Osteryoung, R.A., 1977. Square Wave Voltammetry at the Dropping Mercury Electrode. Experimental. Anal. Chem., 49 (13), 1904 – 1908.
- Uslu, B. ve Özkan, S.A., 2002. Electrochemical Characterisation of Nefazodone Hydrochloride and Voltammetric Determination of the Drug Pharmaceuticals and Human Serum. Anal. Chim. Acta, 462, 49 – 57.
- Wang, J. ve Hutchins, L.D., 1985. Activation of Glassy Carbon Electrodes by Alterning Current Electrochemical Treatment. Anal. Chim. Acta., 167, 325 – 334.
- Yılmaz, N. ve Biryol, İ., 1998. Anodic Voltammetry of Cefotaxime J. Pharm. Biomed Anal. 17,349- 355.
- Young S.J., Suw Y.L., Song S.S., Sung K. ve Chang H.L., 2005. Determination of Ge (IV) in rice in a mercury- coated Glassy Carbon Electrode in the Presence of Catechol, Food Chem. 337-343.
- Zhang, C., He, W. ve Li, N., 1994. Polarographic Adsorptive Complex Wave of Germanium-Rutin, Chem. Abstr., 121: 117856s.

ÖZ GEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Meltem SAİNKAPLAN

Doğum Tarihi ve Yeri : Mersin-1987

E-posta adresi : meltemsainkaplan@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans : Bozok üniv. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü,
2006-2010

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLERİ

2010-2011 : Aksaray Saray Tuz Fabrikası

2012-2013 : Aksaray Okçuerler Tekstil