

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**ATEŞLİ SİLAH ATIŞ ARTIKLARINDA VOLTAMETRİK SIYIRMA  
YÖNTEMLERİ İLE ANTIMON, BARYUM VE KURŞUNUN TAYİNİ**

**Sevcan ERDEN**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2009**

**Her hakkı saklıdır**

## TEZ ONAYI

Sevcan ERDEN tarafından hazırlanan “**Ateşli Silah Atış Artıklarında Voltametrik Sıyırma Yöntemleri ile Antimon, Baryum ve Kurşunun Tayini**” adlı tez çalışması 18/05/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Esmâ KILIÇ

**Jüri Üyeleri** :

**Başkan:** Prof. Dr. Nuran Özçiçek PEKMEZ  
Hacettepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

**Üye** : Prof. Dr. Esmâ KILIÇ  
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

**Üye** : Prof. Dr. Adnan KENAR  
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

**Üye** : Doç. Dr. Alev DOĞAN  
Gazi Üniversitesi, Fen Bilgisi Eğitimi Anabilim Dalı

**Üye** : Doç. Dr. Zehra DURMUŞ  
Ankara Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof. Dr. Orhan ATAKOL**

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Doktora Tezi

### ATEŞLİ SİLAH ATIŞ ARTIKLARINDA VOLTAMETRİK SIYIRMA YÖTEMLERİ İLE ANTİMON, BARYUM VE KURŞUNUN TAYİNİ

Sevcan ERDEN

Ankara Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esmâ KILIÇ

Bu çalışmada, atış artıklarında antimon, baryum ve kurşunun tayini için diferansiyel puls adsorptif sıyırma (DPAdS) ve kare dalga adsorptif sıyırma (KDAdS) voltametri yöntemleri geliştirildi. Bu yöntemlerde kurşun(II) ve antimon(III)'ün rezorsinol ve katekol; baryumun diizooktildiyofosfinik asit ile oluşturduğu kompleksin asılı cıva damla elektrot yüzeyinde adsorplanmasından yararlanıldı. Her bir metal iyonu için optimum deney koşulları (pH, biriktirme potansiyeli, ligand derişimi, karıştırma hızı ve biriktirme süresi); oluşturulan kalibrasyon eğrilerinden yararlanılarak analitik parametreler (kalibrasyon doğrusunun eğimi, doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı) belirlendi. Atış artıklarında antimon ve kurşunun birarada tayini için en uygun ligandın katekol olduğu tespit edildi. Katekol ortamında, antimon ve kurşun tayininde her iki yöntem için belirlenen optimum pH 6,0, biriktirme potansiyeli  $-0,70$  V, katekol derişimi  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı 600 rpm ve biriktirme süresi 60 s'dir. DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile elde edilen kalibrasyon eğrilerinden doğrusal çalışma aralığı antimon(III) için sırasıyla,  $2,0 \times 10^{-9} - 5,0 \times 10^{-7}$  ve  $2,0 \times 10^{-9} - 7,0 \times 10^{-7}$ ; kurşun(II) için her iki yöntemde  $2,0 \times 10^{-9} - 3,0 \times 10^{-7}$ ; gözlenebilme sınırı sırayla; antimon(III) için,  $1,3 \times 10^{-9}$  M ve  $7,3 \times 10^{-10}$  M; kurşun(II) için,  $3,0 \times 10^{-9}$  M ve  $5,8 \times 10^{-10}$  M olarak bulundu. Geliştirilen bu iki yöntem ile atış artıklarında antimon ve kurşun tayin edildi; elde edilen sonuçlar standart yöntem olarak kabul edilen grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri (GFAAS) yöntemi ile karşılaştırıldı ve % 95 güven seviyesinde sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu belirlendi. Atış artıklarında kurşun ve antimon tayinine alüminyum, bizmut, bakır, demir ve kalayın etkisi incelendi ve söz konusu iyonların bu tayini etkilemediği gözlemlendi.

Geliştirilen bu yöntemlerdeki optimum koşullarda alınan DPAdS ve KDAdS voltamogramlarından yararlanılarak bir numunenin atış artığı olup olmadığının belirlenebileceği gösterildi. Ancak, atış artıklarında bulunan kurşun, antimon ve baryumun ne nicel ne de nitel birlikte tayin edilebileceği bir yöntem geliştirilemedi.

**Mayıs 2009, 159 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** antimon, kurşun, baryum, atış artıkları, voltametri, DPAdSV, KDAdSV

## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

### DETERMINATION OF ANTIMONY, BARIUM AND LEAD IN GUNSHOT RESIDUES BY VOLTAMMETRIC STRIPPING METHODS

Sevcan ERDEN

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Esma KILIÇ

In this study, differential pulse adsorptive stripping (DPAdS) and square wave adsorptive stripping (SWAdS) voltammetric methods have been developed for the determination of antimony, lead and barium in gunshot residue. In this methods, the adsorption of the complexes of resorcinol and catechol with lead and antimony; and diisooctyldithiophosphinic acid with barium, onto the hanging mercury drop electrode, was used. For each metal optimum experimental conditions (pH, deposition potential, ligand concentration, stirring rate and deposition time); analytical parameters from the calibration graphs (slope of the calibration plot, linear working range and detection limit) were determined. It was found that, catechol is the most suitable ligand for simultaneous determination of antimony and lead in gunshot residue. In the presence of catechol for the determination of antimony and lead, optimum pH, deposition potential, catechol concentration, stirring rate and deposition time was found as 6,0,  $-0,70$  V,  $5,0 \times 10^{-3}$  M, 600 rpm and 60 s, respectively for each methods. Linear working range obtained from the calibration graphs of antimony and lead by using DPAdSV and SWAdSV methods were, respectively,  $2,0 \times 10^{-9} - 5,0 \times 10^{-7}$  M and  $2,0 \times 10^{-9} - 7,0 \times 10^{-7}$  M for antimony;  $2,0 \times 10^{-9} - 3,0 \times 10^{-7}$  M for lead; the limit of detected was  $1,3 \times 10^{-9}$  M and  $7,3 \times 10^{-10}$  M for antimony,  $3,0 \times 10^{-9}$  M and  $5,8 \times 10^{-10}$  M for lead. Antimony and lead in gunshot residue have been determined by this two developed methods; results were compared with graphite furnace atomic absorption spectrometric method as a standard technique and in the % 95 confidence limit, it was found that, the results were in good agreement. In the determination of antimony and lead in gunshot residue, the interferences of aluminium, bismuth, copper, iron and tin were investigated and it has seen that, this ions did not effect the determination of antimony and lead ions in gunshot residues.

It was shown that, under this optimized conditions for this two developed methods, DPAdS and SWAdS voltammograms are used to determine if a sample is gunshot residue or not. However, for simultaneous determination of antimony, lead and barium in gunshot residue, a qualitative or quantitative method could not be developed.

**May 2009, 159 pages**

**Key Words:** antimony, lead, barium, gunshot residues, voltammetry, DPAdSV, SWAdSV

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasından başlayarak, tez çalışmam sırasında ve tezimin hazırlanmasında bana yardımlarını esirgemeyen danışmanım, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Esmâ KILIÇ'a,

Gösterdikleri hoşgörü ve desteklerinden dolayı Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü'ne,

Deneysel çalışmalarım sırasında bilgi birikimi ve önerileriyle bana yön veren Tez İzleme Komitesi üyelerinden Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Nuran PEKMEZ'e, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Prof. Dr. Adnan KENAR'a ve Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Sayın Doç. Dr. Zehra DURMUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan, bana büyük bir sabır ve özveri gösteren değerli anneme, babama ve sevgili kardeşim Gülcan'a sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Sevcan ERDEN  
Ankara, Mayıs 2009

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Ateşli Silahlar.....	3
2.2 Atış Artıkları.....	5
2.3 Atış Artıklarının Toplanması.....	6
2.4 Voltametrik Yöntemler.....	6
2.4.1 Diferansiyel puls voltametri.....	7
2.4.2 Kare dalga voltametri.....	8
2.4.3 Sıyırma yöntemleri.....	9
2.4.3.1 Anodik sıyırma voltametrisi.....	12
2.4.3.2 Katodik sıyırma voltametrisi.....	12
2.4.3.3 Adsorptif sıyırma voltametrisi.....	13
2.4.3.4 Sıyırma yöntemlerinde girişimler.....	15
2.4.3.5 Uygulamalar.....	17
2.5 Kaynak Araştırması.....	17
2.5.1 Antimon tayini için yapılan çalışmalar.....	17
2.5.2 Kurşun tayini için yapılan çalışmalar.....	28
2.5.3 Baryum tayini için yapılan çalışmalar.....	43
2.5.4 Antimon, kurşun ve baryum karışımları ile ilgili çalışmalar.....	46
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	53
3.1 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler.....	53
3.2 Kullanılan Elektrotlar.....	54
3.3 Kullanılan Diğer Cihazlar ve Malzemeler.....	54
3.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	55

<b>3.5 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı</b> .....	57
<b>3.5.1 Britton Robinson (BR) tamponu</b> .....	57
<b>3.5.2 Sodyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması</b> .....	57
<b>3.5.3 Nitrik asit çözeltisinin hazırlanması</b> .....	57
<b>3.5.4 Antimon çözeltisi</b> .....	57
<b>3.5.5 Kurşun çözeltisi</b> .....	58
<b>3.5.6 Baryum çözeltisi</b> .....	58
<b>3.5.7 Rezorsinol çözeltisi</b> .....	58
<b>3.5.8 Katekol çözeltisi</b> .....	58
<b>3.5.9 Diizooktiliditiyofosfinik asit çözeltisi</b> .....	59
<b>3.5.10 Alüminyum çözeltisi</b> .....	59
<b>3.5.11 Bakır çözeltisi</b> .....	59
<b>3.5.12 Bizmut çözeltisi</b> .....	59
<b>3.5.13 Çinko çözeltisi</b> .....	59
<b>3.5.14 Demir çözeltisi</b> .....	60
<b>3.5.15 Kalay çözeltisi</b> .....	60
<b>3.5.16 Magnezyum çözeltisi</b> .....	60
<b>3.5.17 Nikel çözeltisi</b> .....	60
<b>3.6 Atış Artıklı Svap Numunesinin Hazırlanması</b> .....	61
<b>3.7 Kurşun(II), Antimon(III) ve Baryumun DPAdSV ve KDAdSV Yöntemleri ile Tayini için Optimum Deney Koşullarının Belirlenmesi</b> .....	61
<b>3.7.1 Optimum pH'nın ve sıyrmanın yapılacağı potansiyel aralığının belirlenmesi</b> .....	61
<b>3.7.2 Optimum biriktirme potansiyelinin belirlenmesi</b> .....	62
<b>3.7.3 Optimum ligand derişiminin belirlenmesi</b> .....	62
<b>3.7.4 Optimum karıştırma hızının belirlenmesi</b> .....	63
<b>3.7.5 Optimum biriktirme potansiyelinin belirlenmesi</b> .....	63
<b>3.8 Sıyırma Piklerinin Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi</b> .....	63
<b>3.9 Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması</b> .....	64
<b>3.10 Atış Artığı Numunesinin Analize Hazırlanması</b> .....	64
<b>3.11 Atış Artığı Numunesinde Kurşun ve Antimonun Standart Katma Yöntemi ile Birlikte Tayini</b> .....	64
<b>3.12 Grafit Fırınılı Atomik Absorpsiyon Spektrometri Yöntemi ile Numune Analizi</b> .....	65

<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA</b> .....	66
<b>4.1 Rezorsinol ve Katekol'e ait DPAdSV ve KDAdSV Voltamogramları</b> .....	66
<b>4.2 Rezorsinol ile Kurşun(II) Tayini</b> .....	67
<b>4.2.1 Optimum pH</b> .....	68
<b>4.2.2 Optimum biriktirme potansiyeli</b> .....	69
<b>4.2.3 Optimum rezorsinol derişimi</b> .....	70
<b>4.2.4 Optimum karıştırma hızı</b> .....	71
<b>4.2.5 Optimum biriktirme süresi</b> .....	72
<b>4.2.6 Piklerin tekrarlanabilirliği</b> .....	73
<b>4.2.6.1. Aynı çözelti için piklerin tekrarlanabilirliği</b> .....	73
<b>4.2.6.2. Farklı çözeltiler için piklerin tekrarlanabilirliği</b> .....	74
<b>4.2.7 Kalibrasyon grafikleri</b> .....	75
<b>4.2.7.1 DPAdSV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği</b> .....	76
<b>4.2.7.2 KDAdSV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği</b> .....	77
<b>4.3 Rezorsinol ile Antimon(III) Tayini</b> .....	80
<b>4.3.1 Optimum pH</b> .....	80
<b>4.3.2 Optimum biriktirme potansiyeli</b> .....	81
<b>4.3.3 Optimum rezorsinol derişimi</b> .....	82
<b>4.3.4 Optimum karıştırma hızı</b> .....	83
<b>4.3.5 Optimum biriktirme süresi</b> .....	84
<b>4.3.6 Kalibrasyon grafikleri</b> .....	85
<b>4.3.6.1 DPAdSV yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafiği</b> .....	85
<b>4.3.6.2 KDAdSV yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafiği</b> .....	87
<b>4.4 Katekol ile Kurşun(II) Tayini</b> .....	90
<b>4.4.1 Optimum pH</b> .....	91
<b>4.4.2 Optimum biriktirme potansiyeli</b> .....	92
<b>4.4.3 Optimum katekol derişimi</b> .....	93
<b>4.4.4 Optimum karıştırma hızı</b> .....	94
<b>4.4.5 Optimum biriktirme süresi</b> .....	94
<b>4.4.6 Kalibrasyon grafikleri</b> .....	96
<b>4.4.6.1 DPAdSV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği</b> .....	96
<b>4.4.6.2 KDAdSV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği</b> .....	98



4.5 Katekol ile Antimon(III) Tayini.....	100
4.5.1 Optimum pH.....	100
4.5.2 Optimum biriktirme potansiyeli.....	101
4.5.3 Optimum katekol derişimi .....	102
4.5.4 Optimum karıştırma hızı.....	103
4.5.5 Optimum biriktirme süresi .....	104
4.5.6 Piklerin tekrarlanabilirliği .....	105
4.5.6.1 Aynı çözelti için piklerin tekrarlanabilirliği .....	105
4.5.6.2 Farklı çözeltiler için piklerin tekrarlanabilirliği.....	106
4.5.7 Kalibrasyon grafikleri .....	107
4.5.7.1 DPAdSV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	107
4.5.7.2 KDAdSV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği.....	108
4.6 Katekol ile Kurşun(II) ve Antimon(III)'ün Eşzamanlı Tayini.....	110
4.6.1 Optimum pH.....	111
4.6.2 Optimum biriktirme potansiyeli.....	113
4.6.3 Optimum katekol derişimi .....	114
4.6.4 Optimum karıştırma hızı.....	115
4.6.5 Optimum biriktirme süresi .....	116
4.7 Atış Artığında Bulunabilecek Diğer Metal İyonlarının Girişim Etkilerinin İncelenmesi.....	121
4.8 Atış Artığında Kurşun ve Antimon Tayini .....	123
4.8.1 Atış artığında kurşun tayini .....	123
4.8.2 Atış artığında antimon tayini .....	126
4.9 GFAAS ile İlgili Çalışmaları .....	130
4.10 Atış Artığında Kurşun ve Antimonun Birlikte Tayini .....	131
4.11 Diizooktilditiyofosfinik Asit ile Baryum Tayini .....	133
4.11.1 Optimum pH.....	134
4.11.2 Optimum biriktirme potansiyeli.....	134
4.11.3 Optimum diizooktilditiyofosfinik asit (ddfa) derişimi.....	135
4.11.4 Optimum karıştırma hızı.....	136
4.11.5 Optimum biriktirme süresi .....	137
4.11.6 Baryum için DPAdSV ve KDAdSV ile elde edilen voltamogramlar ve kalibrasyon grafikleri. ....	138

<b>5. SONUÇ</b> .....	141
<b>KAYNAKLAR</b> .....	152
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	159

## SİMGELER DİZİNİ

A	Elektrodun yüzey alanı (cm <sup>2</sup> )
AAS	Atomik absorpsiyon spektrometri
AAAS	Alevsiz atomik absorpsiyon spektrometri
AdSV	Adsorptif sıyırma voltametrisi
ANI	Anilin
AdKSV	Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi
ASV	Anodik sıyırma voltametrisi
ATS	Alt tayin sınırı
BP	Biriktirme potansiyeli
Bi-BDD	Bizmut-boron dolgulu elmas
BMIM.PF <sub>6</sub>	1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat
BR tamponu	Britton-Robinson tamponu
BS	Biriktirme süresi
C	Analitin derişimi (mol/cm <sup>3</sup> , mol/L)
C <sub>K</sub>	Katekol derişimi (mol/L)
C <sub>Pb</sub>	Kurşun derişimi (mol/L)
C <sub>R</sub>	Rezorsinol derişimi (mol/L)
C <sub>Sb</sub>	Antimon derişimi (mol/L)
CGME	Damla büyüklüğü kontrol edilebilen cıva elektrot (Controlled growth mercury electrode)
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
VK	Varyasyon katsayısı
D	Difüzyon katsayısı (cm <sup>2</sup> /s)
DÇA	Doğrusal çalışma aralığı

DDS	4,4'-diaminodifenil sülfon
DCF	Diklofenak
DDOB	2,2'-dipiridil-2,4-dioksibenzoik asit
ddfa	Diizooktiliditiyofosfinik asit
DPP	Diferansiyel puls polarografisi
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
DPASV	Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi
DPAdS	Diferansiyel puls adsorptif sıyırma
DPAdSV	Diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi
DPSV	Diferansiyel puls sıyırma voltametrisi
DTKSV	Doğrusal taramalı katodik sıyırma voltametrisi
$E_{bir.}$	Biriktirme potansiyeli
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
$E_p$	Pik potansiyeli (V)
$F$	Faraday sabiti (96500 C)
$f$	Frekans
FE-SEM	Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
GC/MFE	Camsı karbon/cıva film elektrot
GFAAS	Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri
GS	Gözlenebilme sınırı
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometri
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometri
$i_p$	Pik akımı (A)
K	Katekol

KDV	Kare dalga voltametri
KDAdS	Kare dalga adsorptif sıyırma
KDAdSV	Kare dalga adsorptif sıyırma voltametri
KH	Karıştırma hızı
KSV	Katodik sıyırma voltametrisi
LD	Ligand derişimi
MES	2-( <i>N</i> -morfolin)etansülfonik asit
MKE	Makine Kimya Endüstrisi
<i>n</i>	Aktarılan elektron sayısı
NAA	Nötron aktivasyon analizi
NCBEF	Nafyon kaplı bizmut film elektrot
OCP	<i>o</i> -krezolftalekson
PIPES	Piperazin-1,4-bis(dietansülfonik asit)
pg	Pirogallol
pgk	Pirogallol kırmızısı
ppb	Milyarda kısım ( $\mu\text{g/L}$ )
ppm	Milyonda kısım ( $\text{mg/L}$ )
R	Rezorsinol
<i>R</i>	İdeal gaz sabiti ( $\text{J/K mol}$ )
R	Regresyon katsayısı
<i>t</i>	Zaman ( <i>s</i> )
<i>t<sub>bir.</sub></i>	Biriktirme süresi ( <i>s</i> )
s	Standart sapma
SEM/EDX	X-ışını analizörlü elektron mikroskobu
SDS	Sodyum dodesil sülfat

SVRS	Solokromviyolet RS
$T$	Sıcaklık (K)
TEACl	Tetraetilamonyum klorür
TEAI	Tetraetilamonyum iyodür
TBA	Tetrabütülamonyum
TBACl	Tetrabütülamonyum klorür
TBAClO <sub>4</sub>	Tetrabütülamonyum perklorat
TFN	Timolftalekson
VK	Varyasyon katsayısı
$\pi$	Pi sayısı (3,14)
$\Delta E$	Puls genişliği (V)
$\Delta E_s$	Basamak yüksekliği
$\Delta I$	Net akım

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Sıyırma tekniklerinde potansiyel–zaman profili.....	10
Şekil 3.1 CH Instruments Electrochemical Workstation CHI760B ve BAS CGME Hücre Standı.....	53
Şekil 3.2 Çalışma elektrodu olarak asılı cıva damla elektrodu, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodunu içeren üçlü elektrot sistemi ve inert gaz girişi .....	54
Şekil 4.1 Çalışmada kullanılan ligandlar .....	66
Şekil 4.2 a. Rezorsinol (BR tamponu+ $3,0 \times 10^{-3}$ M rezorsinol, pH: 4,0, $E_{bir.}$ : –0,60 V, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60, b. katekol (BR Tamponu + $3,0 \times 10^{-3}$ M katekol, pH: 5,0, $E_{bir.}$ : –0,60 V, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s) ile ilgili DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen voltamogramlar .....	67
Şekil 4.3 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.}$ : –0,60 V, $C_R$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ :60 s, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	69
Şekil 4.4 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 4,0, $C_R$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M) .....	70
Şekil 4.5 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının rezorsinol derişimi ile değişimi (pH: 4,0, $E_{bir.}$ : –0,60 V, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ :60 s, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	71
Şekil 4.6 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi (pH: 4,0, $E_{bir.}$ : –0,60 V, $C_R$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M) .....	72
Şekil 4.7 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 4,0, $E_{bir.}$ : –0,60 V, $C_R$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M) .....	73
Şekil 4.8 Kurşun(II)–rezorsinol karışımında aynı çözelti için tekrarlanabilirlik (pH: 4,0, $E_{bir.}$ : –0,60 V, $C_R$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M, ölçüm sayısı: 5): a. DPAdSV ve b. KDAdSV .....	74
Şekil 4.9 Kurşun(II)–rezorsinol karışımında aynı şekilde hazırlanmış farklı çözeltiler için tekrarlanabilirlik (pH: 4,0, $E_{bir.}$ : –0,60 V, $C_R$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M, ölçüm sayısı: 5): a. DPAdSV ve b. KDAdSV .....	75
Şekil 4.10 Kurşun(II) için elde edilen DPAdS voltamogramları (pH: 4,0, $E_{bir.}$ : –0,60 V, $C_R$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s): a. BR tamponu + $3,0 \times 10^{-3}$ M rezorsinol, $C_{Pb}$ : b. $2,0 \times 10^{-9}$ M, c. $1,5 \times 10^{-8}$	

M, <b>d.</b> $5,0 \times 10^{-8}$ M, <b>e.</b> $1,0 \times 10^{-7}$ M, <b>f.</b> $1,5 \times 10^{-7}$ M, <b>g.</b> $2,0 \times 10^{-7}$ M, <b>h.</b> $2,5 \times 10^{-7}$ M, <b>i.</b> $3,0 \times 10^{-7}$ M, <b>j.</b> $4,0 \times 10^{-7}$ M, <b>k.</b> $5,0 \times 10^{-7}$ M .....	76
Şekil 4.11 DPAdSV yöntemi ile kurşun(II) için kalibrasyon grafiği.....	77
Şekil 4.12 Kurşun(II) için elde edilen KDAdS voltamogramları(pH: 4,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_R$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s): <b>a.</b> BR tamponu + $3 \times 10^{-3}$ M rezorsinol, $C_{Pb}$ : <b>b.</b> $1,0 \times 10^{-8}$ M, <b>c.</b> $5,0 \times 10^{-8}$ M, <b>d.</b> $1,0 \times 10^{-7}$ M, <b>e.</b> $1,5 \times 10^{-7}$ M, <b>f.</b> $2,0 \times 10^{-7}$ M, <b>g.</b> $2,5 \times 10^{-7}$ M, <b>h.</b> $3,0 \times 10^{-7}$ M, <b>i.</b> $3,5 \times 10^{-7}$ M, <b>j.</b> $4,0 \times 10^{-7}$ M, <b>k.</b> $5,0 \times 10^{-7}$ M.....	78
Şekil 4.13 KDAdSV yöntemi ile kurşun(II) için kalibrasyon grafiği .....	78
Şekil 4.14 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_R$ : $2,0 \times 10^{-2}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, DPAdSV için $t_{bir.}$ : 180 s, KDAdSV için $t_{bir.}$ : 120 s, $C_{Sb}$ : $8,0 \times 10^{-7}$ M).....	80
Şekil 4.15 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 2,0, $C_R$ : $2,0 \times 10^{-2}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, DPAdSV için $t_{bir.}$ : 180 s, KDAdSV için $t_{bir.}$ : 120 s, $C_{Sb}$ : $8,0 \times 10^{-7}$ M) .....	81
Şekil 4.16 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının rezorsinol derişimi ile değişimi (pH: 2,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, karıştırma hızı: 600 rpm, DPAdSV için $t_{bir.}$ : 180 s, KDAdSV için $t_{bir.}$ : 120 s, $C_{Sb}$ : $8,0 \times 10^{-7}$ M).....	82
Şekil 4.17 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi (pH: 2,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_R$ : $2,0 \times 10^{-2}$ M, DPAdSV için $t_{bir.}$ : 180 s, KDAdSV için $t_{bir.}$ : 120 s, $C_{Sb}$ : $8,0 \times 10^{-7}$ M).....	83
Şekil 4.18 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 2,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_R$ : $2,0 \times 10^{-2}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $C_{Sb}$ : $8,0 \times 10^{-7}$ M).....	84
Şekil 4.19 Antimon(III) için elde edilen DPAdS voltamogramları (pH: 2,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_R$ : $2,0 \times 10^{-2}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 180 s): <b>a.</b> BR tamponu + $2,0 \times 10^{-2}$ M rezorsinol, $C_{Sb}$ : <b>b.</b> $1,0 \times 10^{-7}$ M, <b>c.</b> $2,0 \times 10^{-7}$ M, <b>d.</b> $4,0 \times 10^{-7}$ M, <b>e.</b> $6,0 \times 10^{-7}$ M, <b>f.</b> $8,0 \times 10^{-7}$ M, <b>g.</b> $1,0 \times 10^{-6}$ M .....	86
Şekil 4.20 DPAdSV yöntemi ile antimon(III) için kalibrasyon grafiği .....	86
Şekil 4.21 Antimon(III) için elde edilen KDAdS voltamogramları (pH: 2,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_R$ : $2,0 \times 10^{-2}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 120 s): <b>a.</b> BR tamponu + $2,0 \times 10^{-2}$ M rezorsinol, $C_{Sb}$ : <b>b.</b> $1,0 \times 10^{-7}$ M, <b>c.</b> $2,0 \times 10^{-7}$ M, <b>d.</b> $4,0 \times 10^{-7}$ M, <b>e.</b> $6,0 \times 10^{-7}$ M, <b>f.</b> $8,0 \times 10^{-7}$ M, <b>g.</b> $1,0 \times 10^{-6}$ M .....	87
Şekil 4.22 KDAdSV yöntemi ile antimon(III) için kalibrasyon grafiği.....	88
Şekil 4.23 Kurşun(II) ve antimon(III) için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 2,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_R$ : $2,0 \times 10^{-2}$ M, karıştırma	



hızı: 600 rpm, DPAdSV $t_{bir.}$ : 180 s için KDAdSV için $t_{bir.}$ : 120 s); a. BR tamponu + $2,0 \times 10^{-2}$ M, b. $C_{Pb}$ ve $C_{Sb}$ : $5,0 \times 10^{-7}$ M).....	90
Şekil 4.24 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	91
Şekil 4.25 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 7,0, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	92
Şekil 4.26 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının katekol derişimi ile değişimi (pH: 7,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	93
Şekil 4.27 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi (pH: 7,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	94
Şekil 4.28 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 7,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	95
Şekil 4.29 Kurşun(II) için elde edilen DPAdS voltamogramları (pH: 7,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s): a. BR tamponu + $5,0 \times 10^{-3}$ M katekol, $C_{Pb}$ : <b>b.</b> $1,5 \times 10^{-9}$ M, <b>c.</b> $1,0 \times 10^{-8}$ M, <b>d.</b> $2,0 \times 10^{-8}$ M, <b>e.</b> $3,0 \times 10^{-8}$ M, <b>f.</b> $4,0 \times 10^{-8}$ M, <b>g.</b> $5,0 \times 10^{-8}$ M, <b>h.</b> $6,0 \times 10^{-8}$ M, <b>i.</b> $7,0 \times 10^{-8}$ M, <b>j.</b> $8,0 \times 10^{-8}$ M, <b>k.</b> $9,0 \times 10^{-8}$ M, <b>l.</b> $1,0 \times 10^{-7}$ M.....	97
Şekil 4.30 DPAdSV yöntemi ile kurşun(II) için kalibrasyon grafiği.....	97
Şekil 4.31 Kurşun(II) için elde edilen KDAdS voltamogramları (pH: 7,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s): a. BR tamponu + $5,0 \times 10^{-3}$ M katekol, $C_{Pb}$ : <b>b.</b> $1,5 \times 10^{-9}$ M, <b>c.</b> $1,0 \times 10^{-8}$ M, <b>d.</b> $2,0 \times 10^{-8}$ M, <b>e.</b> $3,0 \times 10^{-8}$ M, <b>f.</b> $4,0 \times 10^{-8}$ M, <b>g.</b> $5,0 \times 10^{-8}$ M, <b>h.</b> $6,0 \times 10^{-8}$ M, <b>i.</b> $7,0 \times 10^{-8}$ M, <b>j.</b> $8,0 \times 10^{-8}$ M, <b>k.</b> $9,0 \times 10^{-8}$ M, <b>l.</b> $1,0 \times 10^{-7}$ M, <b>m.</b> $1,5 \times 10^{-7}$ M.....	98
Şekil 4.32 KDAdSV yöntemi ile kurşun(II) için kalibrasyon grafiği.....	99
Şekil 4.33 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, $C_K$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Sb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	101
Şekil 4.34 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 5,0, $C_K$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Sb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	101
Şekil 4.35 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının katekol derişimi ile değişimi (pH: 5,0, $E_{bir.}$ : $-0,60$ V, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Sb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	102

Şekil 4.36 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi (pH: 5,0, $E_{bir.}$ : -0,60 V, $C_K$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Sb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	103
Şekil 4.37 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 5,0, $C_K$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, $E_{bir.}$ : -0,60 V, karıştırma hızı: 600 rpm, $C_{Sb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M) .....	104
Şekil 4.38 Antimon(III)-katekol karışımında aynı çözelti için tekrarlanabilirlik (pH: 5,0, $E_{bir.}$ : -0,60 V, $C_K$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Sb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M, ölçüm sayısı: 5): a. DPAdSV ve b. KDAdSV .....	106
Şekil 4.39 Antimon(III)-katekol karışımında aynı şekilde hazırlanmış farklı çözeltiler için tekrarlanabilirlik (pH: 5,0, $E_{bir.}$ : -0,60 V, $C_K$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Sb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M, ölçüm sayısı: 5): a. DPAdSV ve b. KDAdSV .....	106
Şekil 4.40 Antimon(III) için elde edilen DPAdS voltamogramları (pH: 5,0, $E_{bir.}$ : -0,60 V, $C_K$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s): a. BR tamponu + $3,0 \times 10^{-3}$ M katekol, $C_{Sb}$ : b. $1,5 \times 10^{-9}$ M, c. $1,0 \times 10^{-8}$ M, d. $2,0 \times 10^{-8}$ M, e. $3,0 \times 10^{-8}$ M, f. $4,0 \times 10^{-8}$ M, g. $5,0 \times 10^{-8}$ M, h. $6,0 \times 10^{-8}$ M, i. $7,0 \times 10^{-8}$ M, j. $8,0 \times 10^{-8}$ M, k. $9,0 \times 10^{-8}$ M, l. $1,0 \times 10^{-7}$ M .....	107
Şekil 4.41 DPAdSV yöntemi ile antimon(III) için kalibrasyon grafiği .....	108
Şekil 4.42 Antimon(III) için elde edilen KDAdS voltamogramları (pH: 5,0, $E_{bir.}$ : -0,60 V, $C_K$ : $3,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s): a. BR tamponu + $3,0 \times 10^{-3}$ M katekol, $C_{Sb}$ : b. $1,0 \times 10^{-9}$ M, c. $1,0 \times 10^{-8}$ M, d. $2,0 \times 10^{-8}$ M, e. $3,0 \times 10^{-8}$ M, f. $4,0 \times 10^{-8}$ M, g. $5,0 \times 10^{-8}$ M, h. $6,0 \times 10^{-8}$ M, i. $7,0 \times 10^{-8}$ M, j. $8,0 \times 10^{-8}$ M, k. $9,0 \times 10^{-8}$ M, l. $1,0 \times 10^{-7}$ M .....	109
Şekil 4.43 KDAdSV yöntemi ile antimon(III) için kalibrasyon grafiği.....	109
Şekil 4.44 Çeşitli pH'larda DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen voltamogramlar ( $E_{bir.}$ : -0,70 V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60, $C_{Sb}$ ve $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M ) .....	112
Şekil 4.45 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.}$ : -0,70 V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Sb}$ ve $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M) .....	113
Şekil 4.46 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 6,0, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Sb}$ ve $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M).....	114
Şekil 4.47 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının katekol derişimi ile değişimi (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : -0,70 V, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Sb}$ ve $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M) .....	114
Şekil 4.48 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma	

hızı ile değişimi (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : -0,70 V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Sb}$ ve $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M) .....	115
şekil 4.49 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : -0,70 V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $C_{Sb}$ ve $C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-7}$ M) .....	116
şekil 4.50 Optimum koşullarda DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile elde edilen sıyırma voltamogramları.....	118
şekil 4.51 Kurşun(II) için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : -0,70 V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Sb}$ : $8 \times 10^{-8}$ M): <b>a.</b> BR tamponu + $5,0 \times 10^{-3}$ M katekol, $C_{Pb}$ : <b>b</b> $1,0 \times 10^{-8}$ M, <b>c.</b> $4,0 \times 10^{-8}$ M, <b>d.</b> $6,0 \times 10^{-8}$ M, <b>e.</b> $8,0 \times 10^{-8}$ M, <b>f.</b> $1,0 \times 10^{-7}$ M, <b>g.</b> $1,2 \times 10^{-7}$ M, <b>h.</b> $1,4 \times 10^{-7}$ M, <b>i.</b> $1,6 \times 10^{-7}$ M, <b>j.</b> $1,8 \times 10^{-7}$ M, <b>k.</b> $2,0 \times 10^{-7}$ M, <b>l.</b> $2,5 \times 10^{-7}$ M .....	118
şekil 4.52 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile kurşun(II) için elde edilen kalibrasyon grafikleri .....	119
şekil 4.53 Antimon için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : -0,70 V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Pb}$ : $5,0 \times 10^{-8}$ M): <b>a.</b> BR tamponu + $5,0 \times 10^{-3}$ M katekol, $C_{Sb}$ : <b>b.</b> $1,5 \times 10^{-9}$ M, <b>c.</b> $1,0 \times 10^{-8}$ M, <b>d.</b> $2,0 \times 10^{-8}$ M, <b>e.</b> $4,0 \times 10^{-8}$ M, <b>f.</b> $6,0 \times 10^{-8}$ M, <b>g.</b> $8,0 \times 10^{-8}$ M, <b>h.</b> $1,0 \times 10^{-7}$ M, <b>i.</b> $1,2 \times 10^{-7}$ M, <b>j.</b> $1,4 \times 10^{-7}$ M, <b>k.</b> $1,6 \times 10^{-7}$ M .....	120
şekil 4.54 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile antimon(III) için elde edilen kalibrasyon grafikleri .....	120
şekil 4.55 Cu(II), Bi(III), Pb(II) ve Sb(III) karışımının DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : -0,70 V, $C_K$ : $5 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60s, $C_{Cu}$ : $4 \times 10^{-8}$ M, $C_{Bi}$ : $6,0 \times 10^{-8}$ M, $C_{Pb}$ : $5,0 \times 10^{-8}$ M, $C_{Sb}$ : $2,0 \times 10^{-8}$ M) .....	123
şekil 4.56 Standart katma yöntemi ile atış artığında kurşun tayini için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : -0,70 V, $C_K$ : $5 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s). <b>a.</b> BR tamponu + $5,0 \times 10^{-3}$ M katekol, <b>b2.</b> antimon piki, <b>b1.</b> kurşun piki, $C_{Pb}$ : <b>c.</b> $2,0 \times 10^{-8}$ M, <b>d.</b> $4,0 \times 10^{-8}$ M, <b>e.</b> $6,0 \times 10^{-8}$ M, <b>f.</b> $7,9 \times 10^{-8}$ M, <b>g.</b> $1,2 \times 10^{-7}$ M, <b>h.</b> $1,7 \times 10^{-7}$ M, <b>i.</b> $2,2 \times 10^{-7}$ M, <b>j.</b> $2,7 \times 10^{-7}$ M, <b>k.</b> $3,2 \times 10^{-7}$ M.....	124
şekil 4.57 Atış artığında kurşun(II) tayini için standart katma yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafikleri (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : -0,70 V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s) .....	125
şekil 4.58 Standart katma yöntemi ile atış artığında antimon tayini için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : -0,70 V, $C_K$ : $5 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s): <b>a.</b> BR tamponu + $5,0 \times 10^{-3}$ M katekol, <b>b2.</b> kurşun piki, <b>b1.</b> antimon piki, $C_{Sb}$ : <b>c.</b> $3,4 \times 10^{-8}$ M, <b>d.</b> $6,8 \times 10^{-8}$ M, <b>e.</b> $1,0 \times 10^{-7}$ M, <b>f.</b> $1,4 \times 10^{-7}$ M, <b>g.</b> $2,0 \times 10^{-7}$ M	

h. $2,3 \times 10^{-7}$ M, i. $2,6 \times 10^{-7}$ M, j. $2,9 \times 10^{-7}$ M, k. $3,2 \times 10^{-7}$ M.....	126
Şekil 4.59 Atış artığında antimon tayini için standart katma yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafikleri (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : $-0,70$ V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s) .....	127
Şekil 4.60 Standart katma yöntemi ile atış artığında kurşun ve antimon tayini için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : $-0,70$ V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s): a. BR tamponu + $5,0 \times 10^{-3}$ M katekol, b. atış artığındaki Sb piki, $C_{Sb}$ : c. $2,0 \times 10^{-8}$ M, d. $4,0 \times 10^{-8}$ M, e. $6,0 \times 10^{-8}$ M, f. $8,0 \times 10^{-8}$ M, g. $1,0 \times 10^{-7}$ M, h. atış artığındaki Pb piki, $C_{Pb}$ : i. $2,0 \times 10^{-8}$ M, j. $4,0 \times 10^{-8}$ M, k. $6,0 \times 10^{-8}$ M, l. $8,0 \times 10^{-8}$ M, m. $1,0 \times 10^{-7}$ M .....	132
Şekil 4.61 Atış artığında kurşun tayini için standart katma yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafikleri (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : $-0,70$ V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s).....	132
Şekil 4.62 Atış artığında antimon tayini için standart katma yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafikleri (pH: 6,0, $E_{bir.}$ : $-0,70$ V, $C_K$ : $5,0 \times 10^{-3}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s).....	133
Şekil 4.63 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.}$ : $-0,30$ V, $C_{ddfa}$ : $1,0 \times 10^{-5}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Ba}$ : $2,0 \times 10^{-9}$ M) .....	134
Şekil 4.64 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 4,0, $C_{ddfa}$ : $1,0 \times 10^{-5}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Ba}$ : $2,0 \times 10^{-9}$ M).....	135
Şekil 4.65 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının ddfa derişimi ile değişimi (pH: 4,0, $E_{bir.}$ : $-0,30$ V, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Ba}$ : $2,0 \times 10^{-9}$ M).....	136
Şekil 4.66 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi (pH: 4,0, $E_{bir.}$ : $-0,30$ V, $C_{ddfa}$ : $1,0 \times 10^{-5}$ M, $t_{bir.}$ : 60 s, $C_{Ba}$ : $2,0 \times 10^{-9}$ M).....	137
Şekil 4.67 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 4,0, $E_{bir.}$ : $-0,30$ V, $C_{ddfa}$ : $1,0 \times 10^{-5}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $C_{Ba}$ : $2,0 \times 10^{-9}$ M) .....	138
Şekil 4.68 Baryum için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 4,0, $E_{bir.}$ : $-0,30$ V, $C_{ddfa}$ : $1,0 \times 10^{-5}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s): a. $1,0 \times 10^{-5}$ M ddfa + BR tamponu, $C_{Ba}$ : b. $2,0 \times 10^{-9}$ M, c. $4,0 \times 10^{-9}$ M, d. $6,0 \times 10^{-9}$ M, e. $8,0 \times 10^{-9}$ M, f. $1,0 \times 10^{-8}$ M, g. $2,0 \times 10^{-8}$ M.....	139
Şekil 4.69 Baryum için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen kalibrasyon grafikleri (pH: 4,0, $E_{bir.}$ : $-0,30$ V, $C_{ddfa}$ : $1,0 \times 10^{-5}$ M, karıştırma hızı: 600 rpm, $t_{bir.}$ : 60 s) .....	139

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri .....	55
Çizelge 4.1 Rezorsinol ile kurşun(II) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar.....	75
Çizelge 4.2 Rezorsinol ile kurşun(II) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen analitik parametreler.....	79
Çizelge 4.3 Rezorsinol ile antimon(III) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar.....	85
Çizelge 4.4 Rezorsinol ile antimon(III) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen analitik parametreler.....	89
Çizelge 4.5 Katekol ile kurşun(II) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar .....	96
Çizelge 4.6 Katekol ile kurşun(II) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen analitik parametreler .....	99
Çizelge 4.7 Katekol ile antimon(III) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar.....	105
Çizelge 4.8 Katekol ile antimon(III) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen analitik parametreler.....	110
Çizelge 4.9 Katekol ile kurşun(II) ve antimon(III) karışımının tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar .....	117
Çizelge 4.10 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile kurşun (II) tayini için elde edilen analitik parametreler.....	119
Çizelge 4.11 DPAdSV ve KDAdSV yöntemi ile antimon(III) tayini için elde edilen analitik parametreler.....	121
Çizelge 4.12 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile kurşun(II) tayini için elde edilen analitik parametreler.....	125
Çizelge 4.13 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile antimon(III) tayini için elde edilen analitik parametreler .....	128
Çizelge 4.14. Atış artıklarında DPAdSV, KDAdSV ve GFAAS yöntemleri ile bulunan antimon(III) ve kurşun(II) derişimleri.....	129
Çizelge 4.15 GFAAS yöntemi ile kurşun(II) ve antimon(III) tayini için elde edilen analitik parametreler.....	130
Çizelge 4.16 % 95 Güven seviyesinde yöntemler için bulunan $F$ değerleri .....	131
Çizelge 4.17 % 95 Güven seviyesinde yöntemler için bulunan $t$ değerleri .....	131
Çizelge 4.18 Atış artığında DPAdSV, KDAdSV ve GFAAS yöntemleri ile bulunan antimon ve kurşun derişimleri.....	133

Çizelge 4.19 ddfa ile baryum tayini için, DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar .....	138
Çizelge 4.20 ddfa ile baryum tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen analitik parametreler .....	140
Çizelge 5.1 Kurşun(II) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler.....	143
Çizelge 5.2 Antimon(III) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler.....	148
Çizelge 5.3 Kurşun(II) ve antimon(III) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler .....	151

## 1. GİRİŞ

Ateşli silah ile işlenen suç olaylarında ateş eden kişinin tespit edilmesi, olayın kaynağının (intihar, cinayet, kaza) ortaya çıkartılmasında büyük önem taşır. Ateş eden kişinin tespiti de ancak ateş eden el üzerinde kalan atış artıklarının bulunması ile mümkündür. İnsanlar, tarihsel gelişim sürecinde saldırı ve savunma aracı olarak çok çeşitli silahlar kullanmışlardır. Ateşli silahlar, gelişen bilim ve teknolojiyle birlikte büyük bir ilerleme yapmış ve bunların hem çeşitleri hem de etki ve tahribat güçleri artmıştır (Çerkezoğlu 1995, Can vd. 2005). Ateşli silahların yaygın bir şekilde kullanımının artmasıyla birlikte, yaralanma ve ölümlerle sonuçlanan olaylarda, olayın kaynağı, atış artıklarının hedefte ve ateş eden elde tespiti büyük önem taşımaktadır. Bu amaçla, ateşli silahların kullanımıyla ilgili kriminal olayların çözümlenmesinde çok çeşitli biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemlerin kullanımı da hız kazanmıştır (Fatteh 1976, Kulusayın vd.1985, Üner 1993).

Bir kişinin ateş edip etmediğini belirlemek için atış artıkları analizi yapılır. Burada amaç; yapılan soruşturmaya yardımcı olmak için şüphelinin ateş edip etmediğini kanıtlamak ve gözaltına alınıp alınmamasına karar vermek, suçunu itiraf etmesi durumunda bunu desteklemek, olayın intihar veya cinayet olup olmadığını ve ayrıca çok sayıda şüpheli arasından ateş eden kişiyi belirlemektir. Bir ateşli silahla ateş edildiği zaman gaz ve metal tanecikleri silahın etrafına yayılır, bunlara *atış artıkları* denir. Atış artıkları ateş etme esnasında, silahın namlu ucundan, kovan atma boşluğundan ve mekanik boşluklardan hızla etrafa yayılırken silahı tutan el veya ellerin üstüne bulaşır. En belirleyici atış artıkları fişekdeki başlatıcıdan kaynaklanan antimon, kurşun ve baryum artıklarıdır. Bu elementlerin her üçünün birden, özellikle antimonun ateş etmeyen bir elde bulunma olasılığı çok düşüktür. Bu nedenle, bu elementlerin uygun bir yöntemle tayin edilmeleri atış artıklarının varlığını gösterir.

Ateşli silah atış artıklarının ve niteliklerinin belirlenmesinde kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Bunlar, nötron aktivasyon analizi (NAA) (Reed *et al.* 1990), X-ışını analizörlü elektron mikroskobu (SEM/EDX) (Gökdemir ve Seven 1999), görüntü analizi yöntemi

(Brown *et al.* 1999, Tuğcu 2001), alevsiz atomik absorpsiyon spektrometri (AAAS) (Koons *et al.* 1987), anodik sıyırma voltametrisi gibi yöntemlerdir (Liu *et al.* 1980, Brihaye and Machiroux 1982).

SEM/EDX ile de atış artıkları duyarlı bir biçimde belirlenebilmektedir, ancak bu yöntemin dezavantajı; bir numunenin en az 3 – 4 saat gibi uzun bir sürede analiz edilmesidir. Suç olaylarının dolayısıyla analiz edilecek numune sayısının fazla olduğu durumlarda bu yöntemi kullanarak analiz yapmak oldukça güçtür. Nötron aktivasyon analizi yönteminin pratik olmaması, nötron kaynağı gerektirmesi ve kurşun elementinin tayin edilememesi gibi dezavantajları vardır. Adli laboratuvarlarda, metal artıkların nicel ve nitel belirlenmesinde, hassas olması ve kolay analiz olanağı vermesi açısından grafit fırınlı atomik absorpsiyon (GFAAS) yöntemi yaygın kullanılır hale gelmiştir. Ancak, bu yöntemin de en büyük dezavantajı, atış artıklarından kurşun, antimon ve baryumun aynı anda analiz edilememesidir. Bu üç elementin ayrı ayrı analizleri de oldukça zaman gerektirmektedir ve bu yöntemler oldukça pahalıdır.

Bu çalışmada, atış artıklarında bulunan antimon, baryum ve kurşun elementlerinin tayini için asılı cıva elektrot kullanılarak adsorptif sıyırma yöntemi geliştirilecektir. Analizi yapılacak elementler seyreltik çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla elektrot yüzeyinde biriktirilerek bir önderiştirme işlemi yapılacaktır. Elektrot yüzeyinde biriktirilmiş madde indirgenme ile elektrot yüzeyinden sıyrılarak geri kazanılacaktır. Atış artıklarının adsorptif sıyırma yöntemi ile tayini için çeşitli ligandlar kullanılarak, antimon, baryum ve kurşun elementleri ile kompleks oluşturulacak ve bu komplekslerin elektrot yüzeyine adsorbe olup olmadıkları incelenecektir. Bu amaçla, atış artıkları ile kompleks oluşturabilecek çeşitli ligandların varlığında çeşitli deneysel parametreler incelenerek optimum koşullar belirlenecektir. Antimon, baryum ve kurşunun belirlenen optimum koşullarda standart çözeltileri kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizilecek ve bu kalibrasyon grafiklerinden yararlanılarak atış artığı numunelerinde antimon, kurşun ve baryumun tayini gerçekleştirilecektir. Buradan elde edilen sonuçlar ile, bu elementlerin tayininde standart yöntem olarak kullanılan GFAAS ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak geliştirilen yöntemin doğruluğu belirlenecektir.



## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 Ateşli Silahlar

Özel şekli olan ve mermi adı verilen cisimleri, barutun yanmasıyla oluşan gaz basıncının da etkisiyle hedefe doğru fırlatan aletlere *ateşli silahlar* denir. Bunlar *ağır ateşli silahlar* ve *hafif ateşli silahlar* olmak üzere iki grupta incelenir. Ağır ateşli silahlar, bir kişinin kullanması mümkün olmayan, tahrip gücü oldukça yüksek ve ağır olan mermileri uzak mesafelere fırlatabilen silahlardır. Bunlara örnek olarak, uçaksavar, top, roket ve havan verilebilir. Hafif ateşli silahlar ise, bir kişinin kullanabileceği kadar hafif ve tahrip edici gücü daha az olan silahlardır. Bunlar, uzun namlulu ve kısa namlulu ateşli silahlar olarak ikiye ayrılır. *Uzun namlulu* silahlar savaş ve av tüfekleri, *kısa namlulu* silahlar ise tek atışlı, toplu ve otomatik tabancalar olarak gruplandırılabilirler (Kaya 1992, Özdemir vd. 2005). Hafif ateşli silah olan *tabanca*, fişek yatağı hariç namlu uzunluğu 30 cm'yi veya bütün uzunluğu 50 cm'yi geçmeyen, barut ve bunun gibi patlayıcı ve itici güç ile mermi, saçma, gülle vb. nesnelere atabilen ateşli silahtır. Tabanca parçaları dokuz ana grup altında toplanabilir. Bunlar sırayla namlu, fişek yatağı, hazne (fişek atma düzeneği), ateşleme düzeneği, kovan atma düzeneği, kapak takımı, emniyet düzeneği, nişan düzeneği ve gövdedir.

Ateşli silahlarda kullanılan *fişek* çekirdek, kovan, barut ve kapsülden oluşur ve ulaştığı hedef üzerinde tahribata neden olur. Fişek halk arasında genel olarak *mermi* adıyla bilinir. Bazen *çekirdek* kısmını belirtmek amacıyla *kurşun* olarak da ifade edilmektedir (Kaya 1992, Özdemir vd. 2005).

Ateşli silahla ateş edildiğinde, fişegin kovandan ayrıldıktan sonra namludan geçip hedefe doğru ilerleyen ve kurşundan yapılmış olan ön kısmına *çekirdek* adı verilir. Bunlar, *ham kurşun* ve *gömlekli* olarak iki şekilde yapılmaktadırlar. Ham kurşundan yapılmış çekirdekler, silahın namlusunu kirlettiğinden, pirinç (% 90 bakır ve % 10 çinko) ile kaplanmış şekilde üretilirler. Bunların ön kısımları genellikle, havayı daha iyi yarabilmesi ve hedefi delebilmesi için sivri yapılmaktadır. Tabanca çekirdeklerinin iç kısmı daha yuvarlak, uzun namlulu silahların çekirdekleri ise daha sivridir.

Fişenin ana gövdesini oluşturan *kovan* barut, çekirdek ve kapsülü bir arada tutarak bunları dış etkilere korur. Ayrıca, gazın sıkışmasını böylece çekirdeğin yerinden hızla fırlamasını sağlar. Kovanın dip kısmında (dip tablasında), kapsülün takılması için, kapsül deliği bulunur. Kovanın üretiminde genellikle % 70 bakır ve % 30 çinko karışımı pirinç kullanılır. Kovan, çekirdek ve çekirdek gömleği tespiti mümkün olan özel elementlere sahiptir.

*Barut* kovan içinde yer alan, yanıcı ve patlayıcı katı bir maddedir. Patlamaktan çok, yüksek hızda yanarlar ve yanma ile oluşan gaz basıncının etkisiyle fişek çekirdeğinin hedefe fırlatılmasını sağlarlar. Yaygın olarak kullanılan barutlar *kara barut* ve *dumansız barut* olmak üzere iki türdür (Akçay 1993). Kara barut; % 75 potasyum nitrat ( $KNO_3$ ), % 15 kükürt (S) ve % 10 kömürden oluşur ve artık günümüzde ateşli silahlarda sevk edici olarak kullanılmamaktadır (Özdemir vd. 2005). Ateşli silahlarda kullanılmak üzere üretilen dumansız barutun temel bileşeni nitroselülozdur (sevk barutu). Dumansız barutlar, sadece nitroselülozdan oluşmuşsa *tek bazlı*, nitrogliserin gibi bir sıvı patlayıcı plastikleştirici de içerirlerse *çift bazlı*, nitroguanidin gibi kristal patlayıcılarla birleştirilirse *üç bazlı sevk ediciler* adını alırlar. Dumansız barutlar *dengeleyici*, *plastikleştirici*, *kaplayıcı*, *yanma düzenleyici* ve *yükseltgeyici* gibi birçok madde de içerirler. Difenilamin ve sentralit gibi nitro bileşenlerin ısıl parçalanması ile oluşan nitröz asiti uzaklaştırarak barutun ömrünü uzatan maddeler dengeleyici; gliseril triasetat ve dimetil ftalat gibi barut yapımında ana bileşenlere katılarak homojenliği sağlayan maddeler plastikleştirici; grafit ve aktif karbon gibi statik elektriği azaltmak için barut taneciklerinin kaplanmasında kullanılan maddeler kaplayıcı; dinitrotoluen ve nitroguanidin gibi yanma sırasında namlu ucundaki parlamayı azaltan maddeler yanma düzenleyici; potasyum nitrat ve baryum nitrat gibi barutun yanmasını hızlandıran maddeler de yükseltgeyici olarak kullanılırlar (Meng and Caddy 1997, Güllü 2004).

SEM/EDX ile yapılan bir çalışmada, 22 çeşit mühimmattaki dumansız barutun analizi anlatılmıştır (Miyachi *et al.* 1998). Cu, S, K, Si, Al, Ca, Fe, Cl ve Ba elementleri tayin edilmiştir. Ayrıca, bütün numunelerde bakır, sadece bir numunede de yüksek miktarda baryum tespit edilmiştir. Bundan dolayı, dumansız barutun atış artıklarında bulunan bazı elementlerin kaynağı olabileceği belirtilmiştir (Romolo and Margot 2001).

Ateşli silahlarda ateşleme iğnesinin darbesiyle ateşlenen, içerisinde darbeye hassas kimyasal maddelerin bulunduğu küçük metal parçasına *kapsül* denir ve kovanın tabanındaki orta kısma yerleştirilir. Kapsül ateşlendiği zaman alev oluşur; bu alev, alev kanallarından geçerek kovan içindeki barutun tutuşmasını sağlar (Kaya 1992, Özdemir vd. 2005).

Fişek kapsülü içerisinde kullanılan kimyasal karışıma *başlatıcılar* denir. Başlatıcılar, *başlatıcı patlayıcı, yükseltgen, yakıt ve hassaslaştırıcı* olarak dört ana kimyasal bileşen içerirler. Başlatıcılarda en yaygın kullanılan başlatıcı patlayıcı kurşun stiftattır. Önceden kurşun azotür, cıva fulminat da başlatıcı olarak kullanılmıştır; ancak, bunların oluşturduğu alevin şiddetinin yetersiz olması ve cıva fulminatın silah namlusuna bozucu etki yapmasından dolayı, artık kullanılmamaktadır. Yükseltgen, ateşleme ısısını arttırmak için başlatıcıda yer alan maddedir ve en fazla kullanılanı baryum nitrattır. Antimon sülfür yakıt olarak kullanılır. Hassaslaştırıcı olarak en çok tetrasen tercih edilmektedir. Ayrıca, trinitrotoluen ve tetril de kullanılmaktadır.

## **2.2 Atış Artıkları**

Silahın ateşlenmesi, ateşleme mekanizmasındaki tetiğin çekilmesi ile başlar. Böylece ateşleme iğnesi fişek kapsülü üzerine vurur, kapsülde bulunan darbeye çok hassas yanıcı ve patlayıcı maddelerin oluşturduğu alev de barutu patlatır. Barutun yanmasıyla oluşan gazların yaptığı büyük basınç ile mermi çekirdeği fırlar (Romolo and Margot 2001). Silah ateşlendiği zaman sevk edici baruttan ve fişek kapsülündeki başlatıcıdan gelen organik ve anorganik maddeler atış artıklarını oluşturur. Barut, başlatıcı, kovan, mermi çekirdeği, mermi kılıfı, namlu metali ve silahtaki yağlar, bu organik ve anorganik maddelerin kaynağıdır. Başlıca anorganik atış artıkları, başlatıcı karışımında bulunan antimon sülfür, baryum nitrat ve kurşun stiftattan kaynaklanan antimon, baryum ve kurşun gibi elementlerdir. Ayrıca kovan, mermi çekirdeği, mermi kılıfı, barut, namlu metali ve silahtaki yağlardan gelen bakır, demir, alüminyum, silisyum, kükürt, potasyum ve kalsiyum gibi elementler de atış artıklarında bulunabilir. Atış artıklarının belirlenmesinde en karakteristik elementler antimon, kurşun ve baryumdur (Güllü 2004).

### 2.3 Atış Artıklarının Toplanması

Ateş etme esnasında silahın namlu ucundan, kovan atma boşluğundan ve mekanik boşluklardan hızla etrafa yayılan atış artıkları silahı tutan el veya ellerin üstüne bulaşır. Buna göre, atış artıkları ateşli silahla ateş eden ya da ateş ettiğiinden şüphelenilen kişilerin sağ ve sol el içi ve el üstlerinden toplanır. Ellerden atış artıklarının toplanması çeşitli yöntemlerle yapılmıştır. En eski yöntem sıvı parafin veya selüloz asetatın el üzerine sürülüp kurutulduktan sonra çekip alınması şeklindedir. Burada atış artıklarını belirlemek için, nitrat testi veya rodizonik asit ile renklendirme yapılır.

Atış artıkları şeffaf selobant, el üzerine yapıştırılıp kaldırılarak toplandıktan sonra, seramik krozede 4 saat kül edilerek uygun bir çözücüde çözülmesiyle numune hazırlanması, diğer bir yöntemdir. Bu yöntemle, hazırlanan numunede antimon, kurşun ve baryum NAA ve AAS ile tayin edilebilir. Seyreltik nitrik asit ile ıslatılmış pamukla ellerin silinmesi (svap alma yöntemi), en yaygın kullanılan atış artıklarının ellerden toplanması yöntemidir. Ayrıca, kolay ıslanabilen tıbbi bez banttan 2,5×5 cm boyutlarında kesilip el üzerine yapıştırıp kaldırmak suretiyle elden atış artıkları toplanır, sonra bant numuneleri % 8'lik nitrik asit ile özütlenir ve GFAAS ile antimon, kurşun ve baryum tayini yapılır (Güllü 2004).

Eskiden atış artıkları 50 mL seyreltik nitrik asit ile eller yıkanarak da toplanmıştır (Goleb and Midkiff 1975).

### 2.4 Voltametrik Yöntemler

*Voltametri*, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan ve analit hakkında bilgi edinilen elektroanalitik yöntemler topluluğudur. Voltametri, tam derişim polarizasyonu şartları altında elektrokimyasal bir hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır (Skoog 2004). Voltametrik yöntemlerin bir kısmında potansiyel sabit tutulur veya çeşitli şekillerde değiştirilerek madde miktarına bağlı olarak oluşan akım miktarı

incelenir. Voltametri anorganik, biyokimya ve fizikokimyada çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeylerdeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılmasında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu elektroanalitik tekniklerle maddelerin, nicel ve nitel analizleri yapılabilir. Ayrıca, maddelerin çözeltilerdeki kararlılıkları belirlenmekte ve çeşitli fizikokimyasal sabitlerinin tayini de yapılabilmektedir. Voltametrik teknikler analitik amaçlarla kullanılmaktadır. Sıyırma voltametrisi, günümüzde eser analizlerde kullanılan önemli analitik yöntemlerden biri olup, özellikle çevre numunelerinde metal tayini için kullanılır. Diferansiyel puls voltametri ise farmasötik numunelerdeki tayinlerde önemlidir.

Aşağıda, atış artığı numunesinde antimon, kurşun ve baryum tayini için voltametrik yöntemlerin geliştirildiği bu çalışmada kullanılan tekniklerden bahsedilmiştir.

#### 2.4.1 Diferansiyel puls voltametri

Voltametride analitik amaçlarla en çok kullanılan yöntemlerden biri olan *diferansiyel puls voltametri* (DPV), organik ve anorganik türlerin eser miktarlarının ölçülmesinde son derece kullanışlı bir tekniktir (Barker 1952). Diferansiyel puls voltametride, doğrusal bir potansiyel artışına göre ayarlanmış sabit büyüklükte pulsalar ( $dE/dt$ ), çalışma elektroduna belli bir süre uygulanır ve iki kez akım ölçülür. Birinci akım, puls uygulanmadan önce; yani, tam pulsun başladığı anda potansiyelde bir artış olmadan; ikincisi, pulsun bitmesine yakın bir bölgede ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark,  $\Delta I_{\text{puls}}$  olarak verilir. Sonunda, uygulanan potansiyelle karşı bu akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltamogramı elde edilir (Wang 2000, Monk 2001). Voltamogramlardaki pik akımlarının büyüklüğü ( $i_p$ ) ilgili analitin derişimiyle ( $C$ ) doğru orantılı olup Eşitlik 2.1’de bu ilişki verilmiştir:

$$i_p = \frac{nFACD^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} \left( \frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad (2.1)$$

Burada;  $A$ , elektrodun yüzey alanı ( $\text{cm}^2$ );  $n$ , elektron sayısı;  $F$ , faraday;  $D$ , difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ve  $t$ , ölçülen akımda uygulanan pulstan sonraki süredir.  $\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E/2)]$ 'dir ve  $\Delta E$  puls genişliğidir.

#### 2.4.2 Kare dalga voltametri

*Kare dalga voltametrisi* (KDV), en çok kullanılan analitik yöntemlerden biri olup, bu yöntemde çalışma elektroduna simetrik kare dalgalar şeklinde potansiyel uygulanır. Her bir kare dalga döngüsü boyunca, akım iki kez ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltamogramı elde edilir.

Kare dalga voltmetrisi diferansiyel pulstan daha çok tercih edilen elektroanalitik bir yöntemdir ve bu yöntemin en büyük üstünlüğü oldukça hızlı bir teknik olmasıdır. Etkin tarama hızı, kare dalganın frekansı ( $f$ ) ve basamak yüksekliği ( $\Delta E_s$ ) değiştirilerek belirlenir. Böylece, birkaç saniye içinde voltamogramlar kaydedilebilmektedir. Bu, ortalama 2 – 3 dakikayı bulan diferansiyel puls voltamogramının tamamlanması ile karşılaştırıldığında, kare dalga voltametrisi analiz süresini oldukça kısaltmaktadır (Wang 2000). Kare dalga voltametri yönteminin diğer bir üstünlüğü ise, kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkıların etkisinin en aza indirilmiş olmasıdır. Böylece, tarama hızı çarpıcı bir şekilde arttırılabilir, 1 V/s'lik tarama hızına kolaylıkla ulaşılabilir.

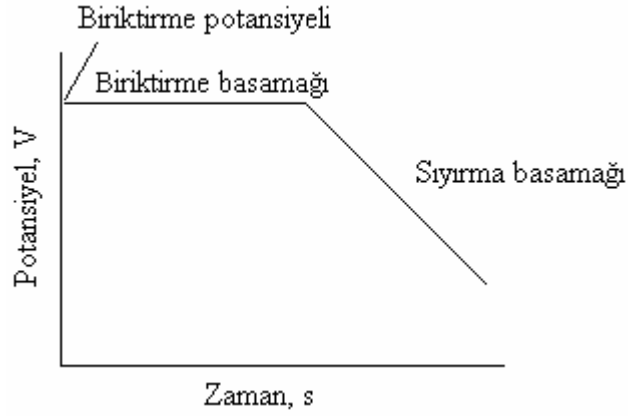
Kare dalga voltametrinde, net akım ( $\Delta I$ ) hem ileri hem de geri puls akımlarından daha büyüktür. Bu nedenle, voltametrik pik akımları genellikle daha kolay okunmaktadır. Bu da, yöntemin doğruluğunu arttırmakta ve diferansiyel puls voltametriden daha yüksek duyarlılığın elde edilmesini sağlamaktadır (Monk 2001). Böylece,  $1,0 \times 10^{-8}$  M'a yakın çok düşük gözlenebilir sınırlarına inilebilmektedir. Kare dalga ve diferansiyel puls voltametri karşılaştırıldığında, kare dalga akımlarının, benzer diferansiyel puls cevaplarından, tersinir ve tersinmez sistemler için sırasıyla 4,0 ve 3,3 kat daha yüksek olduğu söylenebilir (Borman 1982).

### 2.4.3 Sıyırma yöntemleri

Voltametik yöntemlerin duyarlılıklarının geliştirilmesi için yapılan çalışmalar, sıyırma yönteminin de gelişmesine neden olmuştur. Sıyırma yöntemleri eser metallerin tayininde oldukça duyarlı elektrokimyasal bir tekniktir (Wang 2000). Karışım analizlerine uygulanabilmesi, cihazların ucuz ve ölçümün kolay olması gibi avantajlarından dolayı tercih edilirler. Voltametik yöntemler içerisinde en duyarlısı sıyırma yöntemleridir. Bu yöntemler, bir önderiştirme basamağı ve ardından voltametik adım gerektiren birçok elektrokimyasal yöntemi kapsar (Skoog 2004).

Sıyırma voltametrisinde ilk işlem *önderiştirme* (önelektroliz) işlemidir. Analizi yapılacak analit genellikle karıştırılan bir çözeltide, önce elektroda uygulanan sabit potansiyelde indirgenerek, yükseltgenerek veya adsoplanarak elektrot yüzeyinde biriktirilir. Bu basamak, birçok yöntemde başvuru olan çözücü özütlenmesine karşılık gelen bir işlem olarak görülebilir. Çoğu zaman, asılı bir cıva damla veya ince bir cıva filmi kullanılır. Yüksek duyarlılıkla ölçülen biriktirme süresinden sonra elektroliz kesilir ve ardından elektroda pozitif (anodik) veya negatif (katodik) yönde potansiyel taraması uygulanır. Bu tarama esnasında, elektrot yüzeyinde birikmiş madde indirgenme veya yükseltgenme ile elektrot yüzeyinden sıyırılarak tekrar çözeltilmeye geri kazandırılmış olur (Şekil 2.1). Bu basamaktan dolayı, yönteme *sıyırma voltametrisi* adı verilmiştir (Vydra 1976, Tacussel 1992). Bu sırada oluşan akım ölçülerek madde miktarı tayin edilir. Biriktirme süresince çözelti, azot veya argon gazı gibi inert gaz akımında karıştırılarak elektroaktif türün elektrot yüzeyine hem difüzyonla hem de kütle aktarımıyla gelmesi sağlanır. Sıyırmada elde edilen akım, madde derişimiyle orantılı olduğu için nicel tayinde kullanılır. Maddenin biriktiğı hacim, ana çözelti hacmine göre çok küçük bir miktarda olduğundan dolayı, biriktirme basamağında 100 – 1000 kat önderiştirilebilir (Wang 2000, Skoog 2004).

Biriktirme basamağında, analitin sadece küçük bir kısmı elektrot yüzeyine birikir. Bu nedenle, nicel sonuçlar, elektrot potansiyelinin kontrol altında olmasının yanı sıra, elektrodun boyutu, biriktirme süresi, hem numunenin hem de kalibrasyonda kullanılan standart çözeltilerin karıştırılma hızları gibi faktörlere de bağlıdır (Skoog 2004).



Şekil 2.1 Sıyırma tekniklerinde potansiyel–zaman profili

Sıyırma yöntemlerinde, biriktirme basamağı sırasında, analiz edilecek maddenin elektrot yüzeyine ulaşma hızını arttırmak amacıyla çözelti kontrollü bir hızda karıştırılır. Çözeltide ve elektrot yüzeyindeki reaksiyonlar tersinir olduğundan dolayı elektrot yüzeyinde biriktirilen maddenin sıyırma işleminden sonra tekrar çözeltiye geçmesi gerekir. Bu ise, *karıştırma hızı* ile doğrudan orantılıdır. Karıştırma çok yavaş olursa daha az madde birikir ve ürünün geri kazanım verimi artar. Ancak, bu durum, duyarlılığın azalmasına ve daha uzun bir süre harcanmasına neden olur. Sıyırma voltametrisinde bazen çözelti hiç karıştırılmaz; bu durumda, difüzyonla madde göçü sağlanarak biriktirme yapılabilir.

Biriktirme basamağında karıştırma hızının ve süresinin ayarlanması hem maddenin geri kazanılması hem de duyarlılığın iyi olması için önemlidir; bundan dolayı, bu iki parametrenin optimum değerlerinin iyi belirlenmesi gerekir. Çok hızlı karıştırma işlemi geri kazanma verimini düşürebileceği gibi karıştırma işleminin homojenliğini de bozar. Asılı cıva damla elektrot kullanılıyorsa, hızlı karıştırma damlanın kopmasına ve çözeltinin saçılmasına neden olabilir. Bütün bu sebeplerden dolayı, uygun bir karıştırma hızı seçilmelidir. Çözeltiyi karıştırma yerine, hızı kolay bir şekilde ayarlanan dönen elektrotlar da kullanılabilir (Riley *et al.* 1987).

Sıyırma voltametrisinde, analizin duyarlılığı, aynı zamanda *biriktirme süresi* ile de doğru orantılıdır. Teorik olarak, elektrot yüzeyinde ne kadar çok madde biriktirilirse



duyarlılık da o kadar artar. Çözeltideki maddenin tamamının elektrot yüzeyine toplanması durumunda maksimum duyarlılık elde edilir. Ancak, bu durum, uzun biriktirme süresine yol açabileceği gibi, daha başka sakıncaların da ortaya çıkmasına neden olur. Uzun biriktirme süresi, yukarıda da açıklandığı gibi, elektrot yüzeyine çok madde birikmesine sebep olur ve bu maddenin geri kazanılmasına engel olur. Bir diğer önemli sakınca da, uzun bekleme sonucunda, elektrot yüzeyinde istenmeyen kimyasal reaksiyonlar meydana gelebilir. Ürün kararsız olabilir ve elektroinaktif bir şekilde bozunabilir. Ayrıca, beklenmeyen başka reaksiyonlar da olabilir. Örneğin, adsorptif sıyırma tekniklerinde, genellikle adsorpsiyon yapma eğilimi yüksek olan büyük moleküllü ligandlarla çalışıldığı için, süre uzadıkça polimerleşme meydana gelebilir. Bu da, maddenin geri kazanılmasını önleyebileceği gibi, elektrot yüzeyinin etkinliğini de azaltır. Pik yüksekliğinin maksimum olduğu biriktirme süresinde, elektrot yüzeyi kompleksin ve aynı zamanda ligandın adsorpsiyonu ile doyunluğa ulaşır. Duyarlılık yeterli ise, çözeltide bulunan maddenin % 2'sini elektrot yüzeyinde toplayacak bir biriktirme süresinin ve karıştırma hızının seçilmesi yeterlidir. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığı önderiştirilen bileşiğin molekül büyüklüğüne, hidrofobik özelliğine ve elektrot yüzeyine yönelimine göre değişir. Genellikle de, seyreltik çözeltilerde ve kısa sürelerde biriktirme uygulanır. Bu da analizler için tercih edilir.

Biriktirme esnasında, çoğu zaman, elektroda bir potansiyel uygulanır ve bu potansiyel, pik yüksekliğini etkiler. Bunun için, normal sıyırma voltametri ile analizi yapılacak maddenin yarı dalga potansiyelinden birkaç yüz milivolt daha büyük bir potansiyelin uygulanması gerekir.

Sıyırma basamağında, elektrot yüzeyine kimyasal bir reaksiyonla veya fiziksel adsorpsiyonla biriktirilmiş madde, elektroda uygulanan bir potansiyel ile çözeltilere geri kazandırılır. Potansiyel uygulaması çok çeşitli şekillerde yapılabilir. Sıyırma yöntemi, bu basamakta uygulanan potansiyel–zaman profiline göre adlandırılır (Yazan 1995).

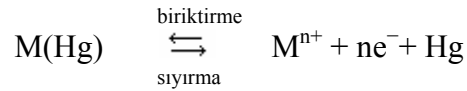
Sıyırma yöntemleri (i) *anodik*, (ii) *katodik* ve (iii) *adsorptif* olarak üç gruba ayrılır ve bu yöntemlerin her birinde sıyırma basamağında analit tayini için genellikle diferansiyel

puls ve/veya kare dalga voltametri teknikleri kullanılır.

#### 2.4.3.1 Anodik sıyırma voltametrisi

Anodik sıyırma voltametrisi (ASV), sıyırma analizlerinde en eski ve hala geniş kullanım alanına sahip bir yöntemdir (Wang 2000). Ağır metal iyonlarının eser miktarda tayinleri için, anodik sıyırma voltametrisi daha fazla tercih edilen bir yöntemdir ve tayin sınırları yaklaşık ppb seviyesindedir (Kalvoda and Kopanica 1989). Bu yöntem ile, metallerin yaklaşık  $1 \times 10^{-10}$  M derişimleri tayin edilebilmektedir. Ayrıca, diğer eser element tayin yöntemlerine göre, karışım analizlerine uygulanabilme ve maliyetinin düşük olması gibi üstünlüğe de sahiptir.

Anodik sıyırma voltametrisinde, çözeltiye karıştırma esnasında belli bir süre biriktirme potansiyeli uygulanır ve böylece, elektroaktif tür indirgenerek cıva ile amalgam oluşturur. Karıştırma işlemi durdurulduktan sonra, pozitif yönde potansiyel taraması yapılarak cıva amalgamındaki metal yükseltgenir:



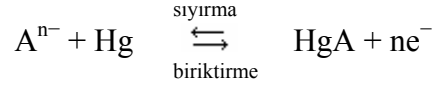
Sıyırma sırasında oluşan yükseltgenme pik akımı, incelenen maddenin tayininde kullanılır.

Anodik sıyırma voltametrisinde, sadece amalgam oluşturan elementler etkin bir şekilde biriktirilebilir. Amalgam oluşturmayan veya çok negatif potansiyelerde metalik hale indirgenen elementler bu yöntem ile tayin edilemezler.

#### 2.4.3.2 Katodik sıyırma voltametrisi

Katodik sıyırma voltametrisi (KSV), anodik sıyırma voltametrisinin ‘ayna görüntüsü’dür (Wang 2000). Burada biriktirme basamağında, elektroda sabit bir

potansiyel uygulanarak, çözültideki analit, elektrot yüzeyinde yükseltgenerek biriktirilir ve çözünmeyen cıva tuzunu oluşturur. Daha sonra negatif yönde potansiyel taraması ile sıyırılır:



Elde edilen indirgenme pik akımlarından yararlanılarak söz konusu analit tayin edilir. Bu yöntem, organik ve cıva ile çözünmeyen tuzlar oluşturabilen anorganik bileşiklerin geniş bir aralıkta tayinleri için kullanılır. Elektrot yüzeyinde çok madde toplanırsa, sıyırma piki bozulur (Riley *et al.* 1987).

#### 2.4.3.3 Adsorptif sıyırma voltametri

*Adsorptif sıyırma voltametri* (AdSV), eser element tayinlerinde, son birkaç yıldır önemli derecede ilgi çekmiş yöntemlerden biridir (Yazan 1995). Bu ilginin nedeni, yöntemin mükemmel duyarlılığı, doğruluğu, hızı ve düşük maliyetidir. Adsorptif sıyırma voltametri, anodik sıyırma voltametri ve katodik sıyırma voltametri ile tayin edilmesi çok zor veya mümkün olmayan eser miktardaki metallerin tayininde başvurulan bir yöntemdir. Ayrıca, bu yöntemle hem anorganik hem de organik maddelerin tayini yapılabilmektedir (Kalvoda and Kopanica 1989). Adsorptif sıyırma voltametri, maddenin çalışma elektrodu üzerinde adsorbe olması temeline dayanır. Burada en yaygın elektrot olan asılı cıva damla elektrodu, analitin karıştırılan bir çözültisine birkaç dakika süre ile daldırılır. Analitin elektrot üzerinde birikmesi, elektrolitik olarak değil fiziksel adsorpsiyonla meydana gelir. Adsorbe olan maddenin derişimine bağlı adsorpsiyon pikleri elde edilir. Adsorptif sıyırma voltametrisinde, biriktirme süresinde madde herhangi bir kimyasal değişime uğramaz. Bu yöntemle, özellikle, farmakolojide kullanılan birçok organik maddenin (Kalvoda 1982, Kalvoda 1984) ve çok düşük derişimlerde anorganik katyonların tayini yapılabilmektedir (Stara and Kopanica 1988, Bard 2001). Genellikle, anorganik katyonlar yüzey aktif özelliği olan bir ligand ile (*o*-fenilen diamin, dimetilglioksim vs.) kompleksleştirdikten sonra

çalışılmaktadır. Bu tür teknikte gözlenebilme sınırı  $10^{-11}$  M'a kadar düşürülebilmektedir (Bard 2001).

Adsorptif sıyırma voltametrisinde tayin edilecek madde, adsorptif olarak elektrot yüzeyinde biriktirildikten sonra katodik veya anodik yönde taranarak elektrot yüzeyinden sıyırılır. Katodik yönde yapılan taramaya, *adsorptif katodik sıyırma voltametrisi*; anodik yönde yapılan taramaya *adsorptif anodik sıyırma voltametrisi* denir ve daha çok adsorptif katodik sıyırma voltametrisi kullanılmaktadır. Buna göre, aşağıda adsorptif katodik sıyırma voltametrisi hakkında kısaca bilgi verilmektedir.

Adsorptif katodik sıyırma voltametrisinde (AdKSV), madde elektrot yüzeyine iyonik veya moleküler halde birikebilir ve akım indirgenen türlerin difüzyonundan bağımsızdır. Genellikle, adsorbe olan kompleksteki metalin indirgenmesi ile tayin yapılır. Bu teknikle yapılan çalışmalarda duyarlılık, klasik sıyırma voltametrisine göre oldukça fazladır (Van den Berg 1991).

Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile metal tayini üç aşamadan oluşur. Bu aşamalar, sıra ile, (i) *biriktirme*, (ii) *durulma* ve (iii) *sıyırma* aşamalarıdır. Biriktirme adımında, öncelikle metal iyonu bir ligand ile kompleks haline getirilerek biriktirme potansiyeli ve adsorpsiyon kuvvetlerinin etkisi ile elektrot yüzeyinde biriktirilir. Durulma adımında, belirli bir süre beklenir ve son aşama olan sıyırma adımına geçilir. Önderiştirme işleminden sonra, negatif yönde yapılan potansiyel taraması sonucunda elektrot yüzeyine adsorbe olmuş kompleks, Van den Berg'e (1989) göre, aşağıdaki üç farklı mekanizmaya göre indirgenebilir; (i) adsorplanan kompleksteki metalin indirgenmesi, (ii) adsorplanan kompleksteki ligandın indirgenmesi, (iii) hidrojen iyonlarının katalitik indirgenmesi.

Adsorplanan kompleksteki metalin indirgenmesi, tayin edilecek elemente özgü olduğundan, analitik açıdan önemlidir. Metal ile ligand arasında oluşan kompleksin kararlılığına bağlı olarak, serbest metal iyonunun pik potansiyelinde negatif yöne bir kayma gözlenebilir.

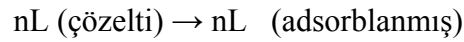
Wang ve arkadaşları 1990 yılında, AdSV’de biriktirme ve sıyırma basamakları üzerinde ayrıntılı çalışmalar yapmıştır. AdSV’de önderiştirme basamağında, metal iyonu  $M^{n+}$ , L ligandıyla  $ML_n^{n+}$  yüzey aktif kompleksini oluşturursa, metal iyonu  $ML_n^{n+}$  kompleksi şeklinde elektrot yüzeyinde toplanabilir (Paneli 1993). Buna göre; en basit durumda  $M^{n+}$ , çözelti içerisinde L ligandıyla reaksiyona girer. Bu işlem kimyasal basamaktır:



Çözeltide oluşan bu kompleks daha sonra elektrot yüzeyinde adsorplanır:



Elektrot yüzeyinde kompleks oluşmadan önce ligand adsorbe olur:



Ardından, adsorplanmış ligand  $M^{n+}$  ile reaksiyona girer. Bu basamak kimyasal basamaktır:



Adsorpsiyon ve kimyasal basamağın hızları aynı seviyede ise, ligandın ve kompleksin adsorpsiyonu aynı anda olur.

#### 2.4.3.4 Sıyırma yöntemlerinde girişimler

Diğer voltametrik tekniklerde olduğu gibi, sıyırma voltametrisinde de komşu piklerin tam olarak ayrılmasından dolayı girişim söz konusudur. Örneğin, anodik sıyırma voltametrisinde, bozucuların büyük bir kısmı yükseltgenme potansiyelindeki benzerlikten dolayı, sıyırma piklerinin üst üste çakışmasına neden olurlar. Biriktirme basamağında birden fazla metal iyonu birikirse, sıyırma basamağında farklı potansiyellerde ayrı ayrı pikler ortaya çıkar. Bazı metaller, çözeltide bir arada iken

elektrot yüzeyinde aşırı birikmeden dolayı metaller arası bileşik oluşabilir. Bu durumda da, metal bileşenleri için sıyırma piklerinde kaymalar gözlenebilir ve pik küçülmeleri ve hatta metal pikleri yok olabilir (Riley *et al.* 1987). Anodik sıyırma voltametrisinde bu tür girişim etkileri, biriktirme süresi iyi ayarlanarak, uygun bir biriktirme potansiyeli seçilerek ve biriktirilen madde miktarı azaltılarak yok edilebilir. Ayrıca, üst üste çakışan piklerin sorunu, ortama *maskeleyici* ilavesi ile çözülebilir (Bard 2001). Anodik sıyırma voltametrisi ile metal iyonu tayinlerinde, cıva damla elektrodu, cıva film elektroduna göre daha çok tercih edilir. Çünkü, cıva film elektrotta metal yoğunluğu yüksek olacağı için metal–metal bileşiklerinin de oluşma olasılığı yüksektir.

Adsorptif sıyırma voltametrisinde en önemli girişim, örnekteki diğer yüzey aktif maddelerdir. Bu türler, elektrot yüzeyinde yarışmalı olarak birikmeleri nedeniyle, istenilen maddenin birikmesini önleyebilirler. Bunun sonucunda ilgilenilen sıyırma piki küçülür, hatta kaybolabilir. Bu değişimlerin artması veya azalması, analit ve bozucu türlerin elektrot yüzeyine bağlı ilgilerine ve bunların derişim oranlarına bağlıdır. Benzer etki, yüzey aktif maddenin elektrot yüzeyini bloke etmesi ve metalin birikmesine engel olması nedeniyle, klasik sıyırma yönteminde de gözlenebilmektedir. Spesifik adsorbsiyon yapabilen halojenürlerin varlığında da benzer etkiler olabilir. Bu değişimler, özellikle biyolojik örneklerle çalışırken, ciddi problemler yaratabilir. Bu değişimlerin farkında olunması, bu etkileri minimuma indirebilir (Yılmaz 2006).

Kompleks oluşumu ve adsorpsiyona dayalı metal iyonlarının analizinde, kompleks yapıcı ligand ile kompleks oluşturabilen diğer türlerin varlığı analizi etkileyebilir. Çoğu durumlarda, uygun ligand veya çözelti koşullarının seçimi, bu tür girişimleri azaltabilir. Klasik sıyırma ve diğer eser analiz yöntemlerinde olduğu gibi, adsorptif sıyırma verilerinin güvenilirliği ve geçerliliği, kirlenmenin ve girişimin minimum olmasına şiddetle bağlıdır. Bu nedenle, kirlenme riskinin azaltılmasına yeterince dikkat edilmelidir (Henden vd. 2002). Bazı girişimler, ortam değiştirilerek önlenir. Organik maddelerin analizinde, bu bozucu türler, indirgenen metal iyonları olduğunda, EDTA ilavesi ile maskeleyerek önlenir.

### **2.4.3.5 Uygulamalar**

Sıyırma analizlerinin oldukça duyarlı ve geniş bir çalışma alanına sahip olması, cihazların pahalı olmamasından dolayı, çok sayıda analitik amaçlar için bu yöntemler kullanılmaktadır. Yaklaşık 30 ve üzerinde eser element, çeşitli sıyırma analiz yöntemleri ile tayin edilebilmektedir. Sıyırma yöntemi çevre, endüstri ve klinik numunelerinde; ayrıca, besin maddeleri, içecekler ve farmasötik formüllerde bulunabilen çok sayıda eser metallerin tayini için oldukça kullanışlıdır (Wang 2000).

## **2.5 Kaynak Araştırması**

Bu kısım, tez konusu ile ilgili antimon, kurşun ve baryum tayini için yapılan elektrokimyasal çalışmalar kısaca özetlenmiştir.

### **2.5.1 Antimon tayini için yapılan çalışmalar**

Gilbert ve Hume yaptıkları bu çalışmada (1973), deniz suyu numunesinde bulunan bizmut ve antimonun cıva kaplı grafit elektrot üzerinde doğrudan tayini için anodik sıyırma voltametri yöntemi geliştirmişlerdir. Ölçümleri, deniz suyu kullanarak hazırlanmış bir gümüş referans elektroda karşı yapmışlardır. Bizmutun 0,5 – 1,5 M HCl derişim aralığında iyi bir sıyırma piki verdiğiinden, antimonun ise elektroaktif özellik gösterebilmesi için daha yüksek derişimli HCl ortamında çalışılmasının gerekliliğinden bahsetmişlerdir. 1,0 M hidroklorik asitli deniz suyundan –0,40 V’da biriktirilerek elde edilen bizmutun sıyırma pikinin –0,20 V’da bizmut derişimi ile doğru orantılı olduğunu, ve bu potansiyelde antimon ve başka bazı metallerin bozucu etki göstermediklerini gözlemişlerdir. 4,0 M hidroklorik asitli deniz suyundan biriktirilen antimonun, bizmut ve antimon derişiminin toplamıyla doğru orantılı olarak –0,20 V’da sıyırma piki verdiğini belirtmişlerdir. Anodik sıyırma voltametrisinde gümüş ve bakır elementlerinin, bizmut ve antimon tayinine bozucu etkileri olabileceği ve deniz suyu numunesinde bulunan  $5,0 \times 10^{-10}$  M bizmutun sıyırma pikine  $5,0 \times 10^{-7}$  M bakır ve  $3,0 \times 10^{-9}$  M gümüşün bozucu etki yapmadığını, deniz suyu numunesinde bulunan  $1,0 \times$

$10^{-9}$  M antimonun sıyırma pikini 4000 kat gümüş ile 200 kat bakır iyonunun etkilemediğini belirtmişlerdir. Gümüşün 4000 kattan fazlasının olduğu durumlarda, bizmut ve antimon pikinin çıktığı sıyırma potansiyelinde, gümüşün de oldukça yüksek bir pik akımına sahip olduğunu da gözlemişlerdir. Standart katma yöntemi ile, antimonu  $0,2 - 0,5 \mu\text{g}/\text{kg}$ , bizmutu ise  $0,02 - 0,09 \mu\text{g}/\text{kg}$  derişim aralığında tayin etmişlerdir. Bizmutun tayin sınırını, yaklaşık  $0,004 \mu\text{g}/\text{kg}$  veya  $2,0 \times 10^{-11}$  M bulmuşlardır. Ayrıca, anodik sıyırma voltametri ile elde edilen sonuçlar nötron aktivasyon analiz yöntemi ile karşılaştırılmış ve anodik sıyırma yönteminin nötron aktivasyona göre daha basit ve ekonomik olduğunu belirtmişlerdir. Geliştirilen bu yöntemin, deniz suyunda bulunan bizmut ve antimon elementlerinin hızlı, basit, önderiştirme ve kimyasal ayırma işlemlerine gerek olmadan doğrudan tayin edilebilmesi ve numunenin alındığı yerde analizinin yapılması gibi üstünlüğü olduğunu söylemişlerdir.

Mccrory–Joy ve Rosamila 1982 yılındaki çalışmasında, Ge(IV), Sn(IV), As(V), Sb(V), Se(V) ve Te(VI)'un katekol–perklorat ortamında, sabit cıva damla elektrotta diferansiyel puls polarografisi ile tayinini incelemişlerdir. Ag/AgCl'yi referans elektrodu, platin teli karşıt elektrot olarak kullandıkları bu çalışmada, Sb(V) için tarama hızını  $10 \text{ mV}/\text{s}$ , biriktirme potansiyelini  $-0,33 \text{ V}$  ve puls genliğini  $25 \text{ mV}$  olarak belirlemişlerdir. Sb(III)'ün genellikle polarografik koşullarda indirgenemediğini, ancak Sb(V)'in indirgenmesinin sadece güçlü hidroklorik veya asidik halojenürlü çözeltilerde meydana geldiğini söylemişlerdir. Sb(V)'in elektrotta iki basamakta indirgenmediğini ve bunun da adsorplanmış halojenürler tarafından elektrokataliz yoluyla meydana gelebileceğini, bu durumda Sb(V)'in birinci basamakta Sb(III)'e, ikinci basamakta ise Sb(0)'a indirgenmediğini belirtmişlerdir. Sb(V)'in Sb(III)'e indirgenmesi için, klorür veya diğer halojen iyonlarının bulunması veya hidrolizin engellenmesi gerektiğini söylemişlerdir. Bu çalışmada, klorür iyonlarının Sb(V)'in çökmesini önlemek için gerekliliğinden bahsedilmiş ve incelenen bütün çalışma ortamlarında az miktarda klorür iyonlarının da bulunması gerektiğini söylemişlerdir. Sb(V) için kalibrasyon eğrisi çalışmaları,  $0,10 \text{ M}$  katekol  $0,10 \text{ M}$   $\text{HClO}_4$ ,  $0,10 \text{ M}$   $\text{NaClO}_4$  ve  $0,01 \text{ M}$   $\text{HCl}$  çözeltileri varlığında yapılmıştır. Sb(V) için gözlenebilme sınırını  $25 \text{ ppb}$  olarak hesaplamışlardır. Uygulama olarak üç adet galyum antimonit ve dört adet indiyum antimonit



numunelerinde antimon miktarını tayin etmişler ve elde edilen sonuçların gerçek teorik değerlerle uyum içinde olduğunu bulmuşlardır.

1985 yılında Briner ve arkadaşları ince bir cıva film kaplı camsı karbon elektrot kullanarak, anodik sıyırma voltametri yöntemi ile atış artışı numunesinde antimonu tayin etmişlerdir. Ag/AgCl'yi referans, platin teli karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Optimum çalışma koşullarını, biriktirme potansiyeli  $-1,0$  V; biriktirme süresi 180 s; tarama hızı 20 mV/s olarak belirlemiş ve  $-1,0$  V –  $(+0,10)$  V potansiyel aralığında sıyırma yapmışlardır. Antimon tayini için standart kalibrasyon ve standart katma yöntemleri ile kalibrasyon eğrileri çizmişlerdir. Standart kalibrasyon yönteminin biraz daha yüksek duyarlılık göstermesine karşın, basit ve hızlı olmasından dolayı standart katma yöntemini tercih etmişlerdir.  $< 10$  ng antimon için tekrarlanabilirliğin zor olmasından dolayı, yaklaşık gözlenebilme sınırını 10 ng olarak belirlemişlerdir. Bu yöntemin ateş eden elden toplanan atış artışı bulunan, 10 – 120 ng derişim aralığında antimon tayinine uygulanabileceğini belirtmişler.  $-0,18$  V'da antimonun; ayrıca atış artıklarına özgü elementlerden bakır ve kurşunun da sırasıyla  $-0,30$  V'da ve  $-0,54$  V'da sıyırma piklerini de gözlemişlerdir. Atış artışı voltamogramında antimonla birlikte yüksek miktarda kurşun ve bakırın da olmasından ve bu üç pikin aynı anda görülmesinden dolayı, bu numunenin atış artışı olabileceğini söylemişlerdir. Kurşun ve antimon tayininde elde edilen sonuçları grafit fırınlı atomik absorpsiyon yöntemi ile karşılaştırmışlar ve sonuçların uyumlu olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca, anodik sıyırma voltametri yönteminin atış artışı gibi numunelerde çoklu element tayini için oldukça iyi bir yöntem olduğunu da vurgulamışlardır.

1987 yılında Capodaglio ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, antimonun katekolle oluşturduğu kompleksin asılı cıva damla elektrot üzerine adsorptif olarak birikmesinden yararlanılarak, tatlı suda ve deniz suyunda bulunan antimonun doğrusal taramalı katodik sıyırma voltametrisi ile tayini amaçlanmıştır. Çalışma elektrodu olarak asılı cıva damla elektrodu ve referans olarak Ag/AgCl elektrodu kullanmışlardır. Önce dc-polarografisi ve dönüşümlü voltametri ile Sb(III)–katekol kompleksinin elektrot yüzeyinde adsorplanmasından yararlanarak, uygun bir tarama hızıyla, Sb(III)'ü tek bir indirgenme basamağında Sb(0)'a indirgemişlerdir. Böylece, antimonun katekollü ve

katekolsüz ortamlarda indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarını incelemişlerdir. Dönüşümlü voltametri de katekol varlığında anodik pik potansiyelinin  $-0,30$  V'da, katodik pik potansiyelinin  $-0,64$  V'da olduğunu gözlemişlerdir. Asılı cıva damla elektrotta antimonlu katekol komplekslerin kontrollü bir şekilde adsorplanmaları için, katekol derişimi ile pH'nın önemli olduğu söylenmiştir ve  $1,0$  M  $2-(N\text{-morfolin})\text{etansülfonik asit}$  (MES) tamponlu ortamda optimum pH'yı  $6,0$ , katekol derişimini ise  $0,002$  M olarak belirlemişlerdir.  $-0,20$  V'da amalgamlaşmış antimonun geri yükseltgenmesi ve Sb(III)–katekol kompleksinin oluşması için, geri yükseltgenme süresi  $20$  s olarak belirlenmiştir. Daha sonra, doğrusal sıyırma ile  $50$  mV/s tarama hızında negatif yönde tarama yaparak antimonun  $-0,64$  V'da sıyırma piki verdiğini gözlemişlerdir.  $3$  dakika biriktirme süresi için gözlenebilme sınırını yaklaşık olarak  $0,20$  nM bulmuş, biriktirme süresinin uzatılarak duyarlılığın arttırılabileceğini söylemişlerdir. Düşük antimon derişimlerinde, pik yüksekliğinin biriktirme süresiyle doğrusal olarak arttığını, yüksek derişimlerde  $60$  s'den daha büyük biriktirme sürelerinde ise eğimin azaldığını belirtmişlerdir. Bazı iyonların bozucu etkilerini incelenmişlerdir. Buna göre katekol ile kompleks oluşturan demir, uranyum ve vanadyum elementlerinin bozucu etkilerini önlemek için, bunların birikmesini engelleyecek şekilde daha negatif bir potansiyel olan  $-1,0$  V'da çalışma yapmışlardır. Nikel ve çinko elementlerine ait herhangi bir pik gözlememişlerdir. Bizmut ve indiyum elementleri için seçiciliğin iyi olduğu; fakat, bunların deniz suyundaki düşük miktarlarından dolayı bozucu etki yapmadıklarını; kadmiyuma ait sıyırma pikinin ise antimonunkine çok yakın potansiyelde çıktığını söylemişlerdir. Tüm bu metallerin yanında bakır, kurşunun ve doğal organik kompleksleştirici maddelerin girişim yapmasını engellemek amacıyla  $5,0 \times 10^{-4}$  M EDTA çözeltisi kullanmışlardır.  $1,0 \times 10^{-3}$  M'a kadar EDTA çözeltisinin antimon tayinini engellemediğini belirlemişlerdir. Antimon tayininin doğruluğunu belirlemek için ilk olarak,  $0,5$  M NaCl'ye derişimi  $4,36$  nM olacak şekilde ilave ettikleri Sb(III) miktarını standart katma yöntemi ile çözeltide  $4,3 \pm 0,5$  nM olarak bulmuşlardır. İkinci olarak, deniz suyu referans numunesinde  $5$  kere tekrarlanan deneyler sonucunda bulunan sonuçların uyum içinde olduğunu görmüşlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda, deniz suyunda bulunan Sb(V)'in de Sb(III) ile aynı duyarlılıkla tayin edilebileceğini söylemişlerdir.

1996 yılında Khoo ve Zhu tarafından, fenilfloron-modifiye karbon pasta elektrotta diferansiyel puls anodik sıyırma voltometri yöntemi (DPASV) ile eser miktarda antimon(III)'ün tayini yapılmıştır. Bu çalışmada, önce antimon(III)'ü, fenilfloron içeren bir karbon pasta elektrotta, duyarlı bir biçimde biriktirmişlerdir. Sb(III) Sb(0)'a indirgendikten sonra DPASV ile birbirini takip eden ölçümler gerçekleştirmişlerdir. Biriktirme potansiyeli, indirgenme ve sıyırma basamakları gibi parametreleri inceleyerek, bununla ilgili optimizasyon işlemleri yapmışlardır. 2,0 M HCl ortamında 0,075 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 7,50 × 10<sup>-6</sup> M tiyoüre çözeltisi kullanmışlar ve biriktirme potansiyelini -0,50 V, biriktirme süresini 10 dakika, tarama hızını 10 mV/s olarak belirlemişlerdir. Optimize edilen koşullar altında kalibrasyon grafiklerinin 2,0 × 10<sup>-8</sup> – 1,0 × 10<sup>-6</sup> M aralıkta doğrusal olduğunu görmüşler ve 10 dakika biriktirme süresinde tayin sınırını 8,9 × 10<sup>-9</sup> M bulmuşlardır. Derişimleri 3,0 × 10<sup>-8</sup> ve 1,0 × 10<sup>-7</sup> M olan antimon çözeltilerini sekizer kez analiz etmişler ve bunlara ait bağıl standart sapmalarını sırasıyla %9,63 ve %4,03 olarak hesaplamışlardır. Ni(II), Mn(II), Ag(I), Al(III), Zn(II), Cr(III), Zr(IV), Cd(II), Ga(III), Se(IV), Fe(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II), In(III), V(V), Sn(II) ve Bi(III) gibi metal iyonlarının bozucu etkileri incelenmiş ve bunların bozucu etkilerinin olmadığı söylenmiştir. Ancak, 1,0 × 10<sup>-5</sup> M Ge(IV) ve 5,0 × 10<sup>-6</sup> M Ta(V) iyonlarının Sb pikini sırasıyla % 36 ve %54 oranında etkilediğini bulmuşlar ve bu değerlerin altındaki derişimlerde bozucu etki yapmadıklarını söylemişlerdir. Ge(IV) ve Ta(V) iyonlarının bozucu etkilerinin, birçok maskeleyen maddesi denemelerine rağmen, giderilemeyeceğini belirlemişlerdir. 5,0 × 10<sup>-6</sup> M Hg(II) varlığında, antimonun sıyırma pikininin Sb-Hg amalgamının oluşmasından dolayı pozitif kaydığını gözlemişlerdir. Bunun bozucu etkisini 1,0 × 10<sup>-3</sup> M sodyum sitrat ilavesi ile önleyebilmişlerdir. Ayrıca, 1,0 × 10<sup>-3</sup> M'a kadar sodyum nitrat, üre, okzalik asit, hidroksilamin hidroklorür, KI, KBr, KSCN ve 5,0 × 10<sup>-4</sup> M 8-hidroksikinolinin gibi organik ve diğer anorganik maddelerin de bozucu etkisini incelemiş ve bunların bozucu olmadıklarını söylemişlerdir. 1,0 × 10<sup>-3</sup> M KMnO<sub>4</sub> ve K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'nin antimon pikini tamamen yok ettiğini tespit etmişlerdir. Yükseltgeyici maddelerin bozucu etkilerinin, hidroksilamin gibi yükseltgeyici madde ilavesi ile önlenebileceğini, 5,0 × 10<sup>-5</sup> M EDTA'nın antimon pikini yok ettiğini ve ayrıca 1,0 × 10<sup>-3</sup> M tartarik asitin de antimonun sıyırma pikini % 27 azalttığını belirlemişlerdir. Geliştirilen yöntemle, saçta ve toprakta doğrudan kalibrasyon yöntemi ve çoklu standart katma yöntemi ile uygulama yapmışlardır.

Toprak numune analizinde doğrudan kalibrasyon yöntemi ile elde edilen değerin standart katma ile elde edilen değerden % 10 daha düşük olduğunu bulunmuşlar; fakat, saç numunesinde her iki yöntemle elde edilen sonuçların iyi olduğu söylemişlerdir.

Zhou ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptıkları çalışmada, adsorptif sıyırma voltametriyi yöntemini kullanarak sabit cıva damla elektrotta çelik ve pirinç numunelerindeki Sb(III)'ün adsorptif voltametrik davranışlarını incelemiş ve kompleksleştirici olarak 2',3,4',5,7-pentahidroksiflavon (morin) ligandı ile çalışmışlardır. Doygun kalomel elektrodu referans, platin teli karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Antimon kompleksinin elektrot yüzeyine adsorplanmasıyla elde edilen indirgenme akımını 1,5'inci mertebeden türev doğrusal sıyırma adsorpsiyon voltametri yöntemi ile ölçmüşlerdir. Optimum çalışma koşullarında, destek elektrolit olarak 0,04 M kloroasetik asit-0,01M NaOH kullanarak pH'yı 2,3'e ayarlamışlardır. Morin derişimi  $5 \times 10^{-6}$  M, biriktirme potansiyeli -0,25 V, tarama hızı 100 mV/s ve biriktirme süresi 2 dakika olarak belirlenen optimum şartlarda Sb(III)'ün sıyırma pik potansiyelini -0,51 V'da gözlemlemişler, ayrıca; tayin sınırını  $7,0 \times 10^{-10}$  M, doğrusal çalışma aralığını  $1,0 \times 10^{-9} - 3,0 \times 10^{-7}$  M olarak belirlemişlerdir. Sb(III) varlığında, Ca(II), Mg(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Ge(IV), Fe(II), Fe(III) ve Al(III)'ün 1000 kat, Zn(II), Cd(II), Cu(II)'nin 600 kat, Cr(III), V(V) ve Sn(IV)'ün 120 kat, Bi(III)'ün 30 kat, Ti(IV)'ün 10 kat, Pb(II)'nin 2 kat olması durumunda, Sb(III)'ün tayininde bozucu etki yapmadıklarını belirtmişlerdir. Geliştirdikleri bu yeni yöntem ile çelik ve pirinç numunelerindeki Sb(III) tayininde başarılı sonuçlar elde ettiklerini söylemişlerdir.

Bond ve arkadaşları 1998 yılında yaptıkları bu çalışmada, diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri (DPAdSV) ve anodik sıyırma voltametri (DPASV) tekniklerini birleştirerek, ortamda kloranilik asit ve çinko(II) varlığında, cıva damla elektrotta antimon(III) ve antimon(V)'i tayin etmişlerdir. Asılı cıva damla elektrodu çalışma, Ag/AgCl'yi referans ve camsı karbon çubuğu karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Buna göre, optimum çalışma koşullarında, kloranilik asit derişimini  $5,0 \times 10^{-5}$  M, pH'yı 1,0, biriktirme süresini 20 s olarak belirlemişlerdir. DPASV ile -0,50 V biriktirme potansiyelinde numunedeki toplam antimon miktarını tayin ederken, DPAdSV ile +0,10

V biriktirme potansiyelinde Sb(III)'ü tayin ettiklerini söylemişlerdir. Buna bağlı olarak, Sb(V)'in derişimini toplam antimon miktarından Sb(III) miktarını çıkararak hesaplamışlardır. Yöntemleri tek tek kullanarak yaptıkları tayinlerde, Sb(III) ve Sb(V)'in birbirine bozucu etki yaptıkları, ancak bu etkinin her iki yöntemi birleştirerek yaptıkları çalışmalarla giderilebildiğini söylemişlerdir. Girişim yapan elementlerden bakırın 1000 kat fazlasının bu elementlerin özellikle Sb(V)'in sıyırma pikine bozucu etki yaptığını belirtmişlerdir. Bunun için, ortamı 2,4 M HCl ile asitlendirmişler ve bakırın pik potansiyelinde 190 mV'luk, Sb(V)'in pik potansiyelinde ise 60 mV'luk bir kaydırma yaparak bu etkiyi önlemeye çalışmışlardır. Bu çalışmada, birleştirilmiş iki yöntemi kullanarak, 1,0 M çinko sülfatta hem Sb(III) hem de Sb(V)'i tayin edebilmişlerdir. Uygulama yapmak için 1,0 M çinko sülfatta 5,0 µg/mL Sb(III) ve 5,0 µg/mL Sb(V) bulunan bir çözelti hazırlamışlar ve geliştirdikleri yöntemle hazırladıkları numuneyi analiz etmişlerdir. Elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğunu söylemişlerdir.

Sander 1999 yılındaki çalışmasında, molibden, antimon, vanadyum ve uranyumun kloranilik asit (2,5-dikloro-4,6-dihidroksi-1,3-benzokinon) ile asılı cıva damla elektrotta kompleks oluşturmasından yararlanarak, diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri yöntemi ile bu elementlerin eş zamanlı tayinini anlatmıştır. Referans elektrot Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak da platin tel kullanmıştır. Birbirinden net bir şekilde ayrılan pikler elde etmek için çalışma koşullarını optimize etmiştir. Kompleks oluşumunun ve bu komplekslerin kararlılıklarının çözeltinin pH'sına bağlı olmasına dayanarak, bu dört katyonun tayini için destek elektrolitli (HCl-NaOH) ortamda optimum pH aralığını 2,3 – 4,0 olarak belirlemiş ve elde ettiği piklerin birbirinden en iyi ayrıldığı pH 2,3'te çalışma yapmıştır. Kloranilik asitin derişiminin de iyonların eşzamanlı tayininde önemli bir rol oynadığını, buna bağlı olarak da en yüksek pik akımının  $1 \times 10^{-4}$  mol/L'de elde edildiğini belirlemiştir. Bu dört kompleksin seçici ve duyarlı bir şekilde biriktirilebilmesi için en iyi biriktirme potansiyelinin +50,0 mV olduğunu söylemiştir. Ayrıca, bu potansiyelde birçok yüzey aktif bileşiğin elektrot yüzeyine adsorplanmadığını ve kloranilik komplekslerinin ise seçici olarak adsorplandıklarını belirtmiştir. Buna bağlı olarak da, analit kompleksleri ve organik bozucuların yarışmalı adsorpsiyonundan dolayı meydana gelebilecek matriks etkisini en

aza indirebilmiştir. Belirlenen bu çalışma koşulları altında, elde ettiği pik potansiyellerinin uranyum için –100 mV, vanadyum için –250 mV, antimon için –340 mV ve molibden için –610 mV’da çıktığını gözlemlemiştir. Doğrudan kalibrasyon yöntemi ile, 60 s biriktirme süresinde elde ettiği grafiklerinden gözlenebilme sınırlarını uranyum(VI) için 0,18 µg/L, vanadyum(V) için 0,14 µg/L, antimon(III) için 0,27 µg/L ve molibden(VI) için 0,07 µg/L olarak belirlemiştir. Geliştirdiği bu yöntemi, deniz suyu gibi gerçek su numunelerine uygulamış ve elde edilen sonuçların rutin analizler için uygun olduğunu söylemiştir.

Shpigun ve Lunina (2003), Sb(III)’ün sıyırma voltametri yöntemi ile tayini için elektrokimyasal bir sensör geliştirmiştir. Geniş bir pH aralığında çok dönüşümlü voltametri yöntemini kullanarak çeşitli polifenollerle kaplanmış bir camı karbon elektrodu ile çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada doygun kalomel elektrot referans, platin tel karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Fosfat tampon çözeltisinde (pH 7,0) ferrosiyanit iyonlarının dönüşümlü voltamogramlarını alarak elektrot yüzeyini incelenmişlerdir. Çalışılan tüm polifenollerin elektrot yüzeyinde elektroyükseltgenmesi sonucunda, Sb(III)’ü yüzeyinde biriktirebilen ve suda çözünmeyen bir film tabakası oluştuğunu ve hazırlanan bu elektrokimyasal sensörlerin, adsorptif sıyırma voltametri ile Sb(III)’ün tayininde oldukça duyarlı olduğunu söylemişlerdir. Pirokatekol ve pirogallol ile kaplanan camı-karbon elektrotların, asetat tamponlu ortamda (pH 4,5) Sb(III) için oldukça yüksek sinyaller verdiğini; ayrıca, pH 4,5’te gallik asit camı karbon ve pH 5,6’da morin camı karbon elektrotla yaptıkları denemelerde de antimon(III) için yüksek sinyallerin olduğunu tespit etmişlerdir. Elektrot yüzeyinde metal:kompleks bileşiminin M:L 1:1 oranında ve bunun camı karbon elektrot üzerindeki polifenol yüzeyinin derişimi ile orantılı olduğunu söylemişlerdir. Kimyasal olarak aktif bölgelerin yüzey derişimlerini  $n \times 10^{-9} \text{ M/cm}^2$  olarak hesaplamışlardır. 5,0 dakika biriktirme süresinde, analitik çalışma aralığını 10 – 250 µg/L, tayin sınırını 6 µg/L olarak belirlemişlerdir. Böylece, ortamda Sb(V), Cu(II) ve Pb(II) varken, pirogallol filme dayanan bir sensör ile antimon(III)’ün seçici olarak tayin edilebileceğini ve bu sensör ile doğal su numunelerinde uygulama yapılabileceğini söylemişlerdir. pH 4,5’te gallik asit camı karbon veya pirogallol-camı karbon elektrotlarla yapılan çalışmalarda Cu(II) ve Sb(V)’in bozucu etki yaptığını ve bunun pH < 3’te gallik asit

camsı karbon elektrotta veya pH 1,0 – 4,5 aralığında pirogallol camsı karbon elektrotta biriktirme yaparak giderilebileceğini söylemişlerdir. Sb(III) tayini için en yüksek duyarlılık ve seçiciliği pirogallol camsı karbon elektrotta, asetat tamponlu ortamda pH 4,5'te elde etmişlerdir. Pik alanlarının  $S$  ( $\mu\text{A}\cdot\text{s}$ ) biriktirme süresi  $t_b$  (dakika) ve antimon(III) derişimiyle doğru orantılı olmasına dayanarak, 5 dakika biriktirme süresinde analitik çalışma aralığını 10 – 250  $\mu\text{g/L}$  ve tayin sınırını 6,0  $\mu\text{g/L}$  olarak belirlemişlerdir. Doğal suda, pirogallol filme dayalı bu elektrotta Sb(V), Cu(II) ve Pb(II) varlığında Sb(III) iyonunun seçici olarak tayin edilebileceğini söylemişlerdir.

González ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2006), kompleksleştirici olarak pirogallol kırmızısı kullanılmış, diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri ile Sb(III) ve Sb(V)'in tayini için geliştirdikleri yeni bir yöntem anlatılmıştır. Ölçümlerde asılı cıva damlayı çalışma, Ag/AgCl'yi referans ve platin teli karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Pirogallol varlığında her iki antimon türünün eş zamanlı tayininde elde edilen voltametrik sinyalleri ayırt etmek amacıyla kısmi kareler yöntemini kullanmışlardır. BR tamponlu ortamda pH 2,0, pirogallol kırmızısı  $1,44 \times 10^{-5}$  M, biriktirme potansiyeli  $-0,80$  V, biriktirme süresi 257 s analiz için optimum koşul olarak belirlenmiştir. Her iki türe ait pik potansiyelinin  $-0,35$  V'ta olduğunu görmüşlerdir. Kalibrasyon grafiğini çoklu değişken kalibrasyon yöntemi ile çizmişler; Sb(III) ve Sb(V) için gözlenebilme sınırlarını sırasıyla,  $9,98 \times 10^{-9}$  M ve  $4,87 \times 10^{-8}$  M bulmuşlardır. Ayrıca, analiz sonuçlarında hesaplanan yüzde bağıl hatanın % 3,5'ten az olduğunu belirlemişlerdir. Ortamda yabancı iyonların varlığından meydana gelebilecek bozucu etkileri de araştırmışlardır. As(III), As(V), Cd(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) ve Zn (II) elementlerinden sadece As(III) ve Ni(II)'nin derişimi  $1 \times 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>'ten, Pb(II)'nin  $1 \times 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>'ten fazla olduğu durumlarda, bunların Sb(III) ve Sb(V) ile aynı potansiyelde pik verdiklerini söylemişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemle, ilaçlarda antimonu başarıyla tayin etmişlerdir. Sonuçların ICP-MS ile karşılaştırıldığında uyum içinde olduğunu belirtmişlerdir.

González ve arkadaşları tarafından yapılan benzer bir çalışmada (2007), farklı olarak pirogallol (pg) kullanılmıştır. Bu çalışmada, Sb(III)'ün pirogallol ile (Sb(III)-pg)<sup>3+</sup>

şeklinde bir kompleks oluşturduğunu ve çözeltiliye dönüşümlü voltametri yöntemi uygulandığında indirgenme pikinin  $-0,36$  V, yükseltgenme pikinin ise  $0,05$  V'da çıktığını belirlemişlerdir. Sb(V)'inde pirogallol ile bir kompleks oluşturduğunu, ancak bu kompleksin oluşumunu tamamlamasının 30 dakika gibi uzun bir sürede gerçekleştiğini söylemişlerdir. Sb(V)'li kompleksin elektrokimyasal indirgenmesini, bu çalışmada kullanılan deneysel koşullarda yapılan dönüşümlü voltametri ile gözleyememişlerdir. Ancak, Britton Robinson (BR) tamponlu ortamın çözelti pH' sı 2,0 iken, ortamda  $4,76 \times 10^{-3}$  M pg ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M Sb(III) varken, deney çözeltisine 100 s biriktirme süresinde,  $-0,20$  V'luk biriktirme potansiyelinde dönüşümlü voltametri yöntemi uygulandığında, keskin pikler gözleyebilmişlerdir. Her iki antimon türünün tayini için, DPAdSV tekniğinden yararlanılarak, çok değişkenli kalibrasyon yöntemi ile kalibrasyon grafiğini oluşturmuşlardır. Bu çalışmada, Sb(III) ve Sb(V) için gözlenebilme sınırlarını sırayla  $1,03 \times 10^{-10}$  M ve  $9,48 \times 10^{-10}$  M olarak belirlemişlerdir. Yüzde bağıl hatayı % 0,5'ten daha az bulmuşlardır. As(III), As(V), Cd(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II) ve Zn (II) gibi iyonların bozucu etkilerini incelemiş ve sadece As(III) ve Fe(III)' ün  $1,0 \times 10^{-5}$  M'dan daha yüksek derişimlerde bozucu etki yaptıklarını belirlemişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemle, ilaçlarda ve su numunesinde antimonu başarıyla tayin etmişlerdir. Sonuçların ICP-MS ile karşılaştırıldığında uyum içinde olduğu belirtmişlerdir.

Renedo ve Martinez 2007 yılında yaptıkları çalışmada, altın nanoparçacıklarla modifiye edilmiş karbon perde-baskılı elektrotlarda, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisini kullanarak, antimon tayini için alternatif bir yöntem geliştirdiklerini söylemişlerdir. Optimum çalışma koşullarını: pH 2,0, biriktirme potansiyeli  $-0,55$  V ve biriktirme süresini 200 s olarak belirlemişlerdir. Bir çok metal iyonunun bozucu etkilerini incelemişler ve As(III), As(V), Cd(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II), Zn (II), Bi(III) ve Ga(III) iyonlarından sadece Cu(II) ve Bi(III)'ün antimona molar oranları 1:100 olduğunda bozucu etki gösterdiklerini belirtmişlerdir. Antimon(III) için doğrusal çalışma aralığının  $9,9 \times 10^{-8}$  –  $9,09 \times 10^{-7}$  M olduğunu söylemişler ve gözlenebilme sınırını  $9,44 \times 10^{-10}$  M olarak hesaplamışlardır. Deniz suyu ve ilaç numunelerinde



antimon tayini yapmışlar ve sonuçların ICP–MS ile elde edilenlerle uyum gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Nakibolu ve arkadaşları 2008 yılındaki çalışmalarında, alizarin kırmızısı S kullanarak antimonun tayinini anlatmışlardır. Çalışma elektrodu olarak asılı cıva damla elektrot, referans ve yardımcı elektrot olarak sırasıyla, Ag/AgCl ve platin tel kullanmışlardır. Diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri yöntemi için cihaz parametreleri şöyledir: tarama hızı, 1mV/s; puls süresi, 0,02 s; puls genliği, 50 mV. Optimum çalışma koşullarını ise: pH'yı 7,5 (amonyum–amonyak tamponu ile), biriktirme potansiyelini –700 mV, alizarin kırmızısı S derişimini  $5,0 \times 10^{-7}$  M olarak belirlemişlerdir. Bu optimum koşullar altında, antimon için elde ettikleri kalibrasyon grafiğinin doğrusal çalışma aralığının 4,8 – 30 µg/L (39 – 250 nM); gözlenebilme sınırı ve alt tayin sınırının sırasıyla 1,45 µg/L (12,0 nM) ve 4,8 µg/L (39,0 nM) olduğunu söylemişlerdir. Optimum koşullar altında bozucu etkisi olabilecek iyonları incelemişler ve As(III), B(III) ve Cd(III)'ün bozucu etkisi olmadığını, Al(III), Fe(III), Cu(II) ve Zn(II)'nin ise alizarin kırmızısı S ile kompleks oluşturduğunu görmüşler ve bu etkiyi  $1,0 \times 10^{-4}$  M EDTA kullanarak önlemişlerdir. Musluk suyu ve yerel marketlerden elde edilen şişe suyu numunelerinde antimon tayin etmişler ve referans bir teknik olan ASV ile sonuçları kontrol etmişlerdir. % 95 güven seviyesinde sonuçların birbiriyle uyumlu olduğunu bulmuşlardır.

2009 yılında Renedo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bir cıva film perde–baskılı çalışma elektrodu kullanarak diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri yöntemiyle antimon(III)'ün tayinini anlatmışlardır. Çalışma koşullarını, deneysel dizayn yöntembilimi ile optimize etmişlerdir. Destek elektrolit olarak 3,0 M HCl kullanmışlar ve biriktirme potansiyelini –0,70 V, biriktirme süresini 718 s olarak belirlemişler. Antimon(III) için, doğrusal çalışma aralığını  $0,99 \times 10^{-8}$  –  $8,26 \times 10^{-8}$  M, gözlenebilme sınırını  $1,27 \times 10^{-8}$  M olarak hesaplamışlardır. Bozucu iyonların bu tayine etkilerini araştırmışlar ve As(III), As(V), Cd(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II), Zn(II) ve Ga(III) iyonlarından sadece Cu(II)'nin  $10^{-6}$  M ve As(III) ile Pb(II)'nin  $10^{-4}$  M'dan daha yüksek derişimlerde aynı potansiyel aralığında pik verdiklerini gözlemlemişlerdir.

Geliştirdikleri bu yöntemle farmasötik ilaç ve deniz suyu numunelerinde antimon tayinini başarıyla yaptıklarını ve referans bir teknik olan ICP–MS ile elde edilen sonuçların uyumlu olduğunu söylemişlerdir.

### 2.5.2 Kurşun tayini için yapılan çalışmalar

Wang ve arkadaşları 1993 yılındaki çalışmasında, sabit cıva damla elektrotta kurşun–o–krezolftalekson (OCP) kompleksinin adsorptif olarak biriktirilmesinden sonra, kurşunun sıyırma voltametri/potansiyometri ile oldukça yüksek duyarlılıkla tayin edilmesini anlatmışlardır. Voltametrik ölçümlerin sabit cıva damla elektrot kullanarak yapıldığını söylemişler; ayrıca, cıva film elektrodun camısı karbon veya karbon çubuk yüzeyine kaplandığını ve potansiyometrik sıyırma ölçümlerinin bu elektrotla yapıldığını belirtmişlerdir. Cıva film için bir camısı karbon diski ve perde-baskılı karbon çubuğu substrat, Ag/AgCl'yi referans, platin teli karşıt elektrot olarak kullandıklarını söylemişlerdir.  $1,0 \times 10^{-6}$  M OCP içeren deney çözeltisinin pH'sını  $1,0 \times 10^{-3}$  M asetat tamponu ile 4,0'e ayarlamış; 30, 60 ve 120 s biriktirme sürelerinde, 300 rpm karıştırma hızında, 0,0 V biriktirme potansiyelinde, 5 mV/s'lik tarama hızı ve 50 mV'luk genlik uygulaması ile negatif yönde tarama yaparak diferansiyel puls voltamogramları elde ettiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca, dönüşümlü voltamogram uygulamaları sonucunda ise –0,43 V'da katodik –0,40 V'da da anodik bir kurşun piki gözlemlemişlerdir. Doğrudan kalibrasyon eğrisi çizerek gözlenebilir sınırları 60 s ve 2 dakikalık biriktirme süreleri için sırasıyla 0,1 µg/L ve 0,04 µg/L olarak bulmuşlardır. Kalay, talyum, demir(III), alüminyum, bizmut, nikel, titan, bakır, kadmiyum, indiyum, vanadyum, lantan, çinko, uranyum ve krom(III) ve krom(VI) gibi elementlerin 2,5 µg/L kurşunun sıyırma pikine bozucu etki yapmadığını, molibdenin aşırısının ise bozucu etkisi olduğunu; ayrıca, yüzey aktif organik maddelerin bozucu etkilerinin olduğunu da gözlemlemişlerdir. Ancak, 4,0 ve 8,0 mg/L albüminin 4,0 µg/L kurşun pikini sırasıyla %12 ve %15 azalttığını söylemişlerdir. İşlem görmemiş içme suyu numunesini destek elektrolitle 1:1 oranında seyrelterek, standart katma yöntemi ile kurşun tayini yapmışlardır. Cıva film elektrotlarda adsorptif olarak biriktirilen eser miktarda kurşunun, potansiyometrik sıyırma yöntemi ile perde–baskılı elektrotlarda sıyırılarak kolayca tayin edilebileceğini ve bu tip düşük fiyatlı sensörlerin tek kullanımlık olduklarını söylemişlerdir.

1997 yılında Limson ve Nyokong tarafından yapılan bu çalışmada, bakır, kadmiyum, kurşun ve bizmutun ( $>5 \mu\text{g/mL}$ ), katekol, 4-metilkatekol, 4-*t*-bütilkatekol ve rezorsinol ligandları kullanarak, bir cıva film camı karbon elektrotta adsorptif katodik sıyırma voltametri yöntemi (AdKSV) ile tayinini anlatmışlardır. Ag/AgCl ve platin teli sırasıyla referans ve karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Metal–ligand kompleksinin elektrotta birikmesi için gerekli biriktirme potansiyeli ve süresini; ayrıca, her bir metal için ligand derişimini optimize ettiklerini söylemişlerdir. Deneysel çözeltisinin pH'sını asetat tamponu ile 4,4'e ayarlamışlardır. Rezorsinol–kurşun kompleksinin optimum biriktirme potansiyelini  $-0,10 \text{ V}$ ; bizmut, bakır ve kadmiyum için ise sırayla  $-0,10$ ,  $0,20$  ve  $0,40 \text{ V}$  olarak belirlemişlerdir. Metal şelatın elektrotta biriktirilmesi için gerekli sürenin, kompleksin derişimine bağlı olduğunu ve yüksek derişimlerde daha az biriktirme süresinin gerektiğini söylemişlerdir. Ayrıca, olması gerekenden daha yüksek ligand derişimlerinde, serbest ligandın da yarışmalı olarak elektrot yüzeyini kaplayacağı için şelatın adsorplanmasına engel olacağını gözlemişlerdir. Bütün metal komplekslerinin, artan biriktirme süresiyle sıyırma pik akımlarının hızla arttığını ve kısa biriktirme sürelerinde artışın doğrusal olduğunu gözlemlemişlerdir. Yüksek biriktirme sürelerinde elektrot yüzeyinin doygunlaşmasından dolayı, pik akımında bir plato oluşacağını belirtmişlerdir. Buna göre, optimum ligand derişimini  $0,001 \text{ M}$ , biriktirme süresini  $180 \text{ s}$  olarak belirlemişlerdir. Kurşun, bakır ve bizmutlu rezorsinol komplekslerin, metal derişiminin artmasına bağlı olarak pik akımında büyük artışa neden olduğunu; ancak, bu metallerin 4-*t*-bütilkatekollü komplekslerinin daha düşük akım oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Kadmiyumun diğer üç metalden farklı davranış gösterdiğini ve 4-metilkatekollü kompleksine ait pik akımının yükseldiğini söylemişlerdir. Metal derişimlerine karşı pik akımlarını grafiğe geçirerek (ligand derişimleri  $0,001 \text{ M}$ 'da sabit tutulmuş) oluşturdukları doğrusal kalibrasyon grafiklerinden Bi(III), Pb(II) ve Cu(II) için en iyi eğimin rezorsinol kullanılarak elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca; bu dört elementin, bizmut ve bakır arasında girişim etkisi söz konusu olmasına rağmen, rezorsinol varlığında eşzamanlı olarak tayin edilebildiğini belirtmişlerdir.

Degefa ve arkadaşları 1999 yılındaki çalışmasında, N-*p*-klorofenilsinnamohidroksamik asit modifiye karbon pasta elektrotta kurşun(II)'nin diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri yöntemi ile tayinini anlatmışlardır. Kurşun(II) ile kompleks oluşturarak, bu

kompleksi elektrot yüzeyinde biriktirmiş ve oluşan yüzeyi, elektrokimyasal yükseltgenme ve diferansiyel sıyırma voltametri ile karakterize etmişlerdir. Ag/AgCl'yi referans, platin teli karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Karbon pasta elektrottaki elektrokimyasal cevabı; pH, biriktirme ve sıyırma çözeltilerinin derişimi, önderiştirme süresi, kurşun(II) derişimi ve diğere değışimlere göre değerlendirmişlerdir. 0,10 M sodyum asetatla ortamın pH'sını 9,0'a ayarlamışlar ve 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramlarını kaydetmişlerdir. 1,0 dakika biriktirme süresinde, -1,2 V indirgeme potansiyelinde, 30 mV/s tarama hızı ve 100 mV puls genliğinde diferansiyel puls anodik sıyırma voltamogramlarını almışlar ve kurşun(II) pikinin -0,57 V'da çıktığını görmüşlerdir. Kurşun(II) için kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğrusal aralıkların; 2,0 dakika önderiştirme süresince  $1,0 \times 10^{-6} - 2,40 \times 10^{-5}$  M ve 6,0 dakika önderiştirme süresince  $2,0 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-6}$  M derişim aralıklarında olduğunu belirlemişlerdir. 6,0 dakika önderiştirmede gözlenebilme sınırını  $1,0 \times 10^{-8}$  M bulmuşlardır. Altı kez yapılan tayin sonucunda, önderiştirme/tayin/yenileme dönüşümü için diferansiyel puls voltametrik cevabın bağıl standart sapmasını  $4,0 \times 10^{-6}$  M ve  $8,0 \times 10^{-8}$  M kurşun(II) için sırasıyla % 5,3 ve % 4,9 olarak hesaplamışlardır. Analit çözeltilerinde bulunan birçok iyonun bozucu etkilerini incelemişler ve bakır(II) ve nikel(II)'nin kurşun(II)'nin pik akımını azaltıcı yönde bozucu etkilerinin olduğunu belirlemişlerdir. Bu zayıf bozucu etkilerin ise, standart katma yöntemi ile giderilebileceğini söylemişlerdir. Hızlı ve uygun yenilenebilme özelliğinden dolayı, yöntemin birkaç haftanın üzerinde çoklu analitik tayinlerde tek modifiye elektrot yüzeyinin kullanımına izin verdiğini gözlemişlerdir. Kurşun(II) tayini sırasında birçok bozucu metal iyonun, analizi ya çok az etkilediğini ya da hiç etkilemediğini belirlemişlerdir. Standart katma yöntemini kullanarak içme suyunda kurşun tayini yapmışlar ve buldukları değerin sudaki kurşun miktarı ile uyum içinde olduğunu belirtmişlerdir.

Honeychurch ve arkadaşları (2000), eser seviyelerdeki kurşunu tayin etmek için perde-baskılı karbon elektrotları araştırmışlardır. Referans elektrot doygun kalomel elektrot ve yardımcı elektrot olarak platin tel kullanmışlardır. Kurşunu tayin etmek için diferansiyel puls anodik sıyırma yönteminden yararlanmışlar ve 0,1 M HCl ortamında, biriktirme süresini 150 s, biriktirme potansiyelini -1,40 V olarak belirlemişlerdir. Kurşun

taininde iki farklı kalibrasyon eğrisi çizdiklerinden bahsetmişler ve  $5,0 \text{ ngmL}^{-1} - 24,0 \text{ ngmL}^{-1}$  aralığında kalibrasyon grafiğinin eğimini  $324 \text{ nA/ngmL}^{-1}$ ;  $24,0 - 50,0 \text{ ngmL}^{-1}$  aralığında ise  $449 \text{ nA/ngmL}^{-1}$ , gözlenebilme sınırını  $2,5 \text{ ngmL}^{-1}$  olarak bulmuşlardır. Kurşun tayini için optimize edilen koşullarda bazı metallerin etkilerini incelemişler ve kurşun pikinin çıktığı potansiyele yakın yerde bakır pikinin de çıktığını, kadmiyumun kurşundan daha negatif bölgede, hafifçe bozulmuş bir pikinin olduğunu ve 10 kattan fazlasının bozucu etki yaptığını; ayrıca, çinkonun bozucu etki göstermediğini söylemişlerdir. Göl suyu numunelerinde çoklu standart katma yöntemi ile kurşun tayini yapmışlardır.

2002 yılında Zayats ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, kurşun ve 2,2'-dipiridil-2,4-dioksibenzoik asit molekül kompleksi (DDOB) varlığında kurşunun adsorptif sıyırma voltametri yöntemi ile tayinini anlatmışlardır. Damlayan cıva veya asılı cıva damla elektrodu çalışma, doygun kalomel elektrodu referans ve platin teli karşı elektrot olarak kullandıkları bu çalışmada, adsorpsiyon parametrelerini belirlemişlerdir.  $0,10 \text{ M}$  KCl destek elektroliti kullanmışlar ve çalışma pH'sını  $5,0$ 'e ayarlamışlardır.  $-0,25 \text{ V}$  biriktirme potansiyelinde,  $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  DDOB varlığında,  $1,0 \text{ V/s}$  tarama hızında ve  $12 \text{ s}$  dinlenme süresinde elde ettikleri voltamogramları kaydetmişlerdir.  $60 \text{ s}$  biriktirme süresi ve sabit difüzyonda pik akımının çözeltildeki artan kurşun derişimi ile  $1,2 \times 10^{-8} - 3,5 \times 10^{-7} \text{ M}$  Pb(II) aralığında doğrusal olduğunu gözlemişlerdir. Gözlenebilme sınırını  $5,0 \times 10^{-9} \text{ M}$  olarak hesaplamışlardır. Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Fe(III) ve Bi(III) iyonlarının 1:1 derişim oranında, kurşun tayinine bozucu etkilerinin olmadığını söylemişlerdir. Lauril sülfat gibi ( $3 \text{ mg/L}$ ) yüzey aktif maddelerin kurşun pik akımını % 50 oranında azalttığını belirlemişlerdir. Bir gölden alınan su numunesinde kurşunu tayin etmişler ve geri kazanımları %100 civarında bulmuşlardır.

Ensafi ve arkadaşları 2003 yılındaki çalışmalarında, asılı cıva damla elektrot üzerinde pirogallol kırmızısı (pgk) ile kompleks oluşturan kurşun(II)'nin, adsorptif biriktirme voltametrisi ile tayini için duyarlı bir katodik sıyırma voltametrisi yöntemi geliştirdiklerinden bahsetmişlerdir. Ag/AgCl referans elektroda karşı  $-0,80 \text{ V}$ 'da kompleks biriktirildikten sonra, diferansiyel puls yöntemiyle  $-0,20 \text{ V}$ 'dan  $-0,50 \text{ V}$ 'a

negatif yönde potansiyel taraması yapmışlardır. Karşıt elektrot olarak platin tel kullanmışlardır. Kurşun(II)-pgk kompleksinin yükseltgenme pik akımını  $-0,39$  V'da gözlemlenmişlerdir. Deney sırasında kullanılan maddelerin ve cihaz değişkenlerinin etkilerini tamamen faktöriyel tasarım analiz tekniği ile belirlemişlerdir. Kurşun(II) için optimum analitik koşulları belirleyerek;  $0,20$  M asetik asit ile ortamın pH'sını  $3,8$ 'e ayarladıktan sonra  $-0,80$  V biriktirme potansiyelinde,  $180$  s biriktirme süresinde  $50$  mV puls yüksekliğinde diferansiyel puls voltametri yöntemi ile voltamogramlar almışlardır. Faktöriyel tasarım analizleri ile elde ettikleri optimum koşullar altında, kurşun(II)'nin çalışma aralığını  $0,10 - 30,0$  ng/mL, gözlenebilme sınırını  $0,06$  ng/mL olarak tayin ettiklerini söylemişlerdir.  $20$ 'den fazla iyonun  $20$  ng/mL kurşun(II)'nin tayinine etkilerini incelemişler ve ilgili analitlere bozucu etkisi olabilecek yabancı iyon derişimlerinin tolerans sınırlarını belirlemişlerdir. Yöntemi, nehir ve musluk suyu numunelerinde kurşun(II) tayini için başarıyla uygulamışlar ve sonuçları fırınlı atomik absorpsiyon spektrometre yöntemi ile karşılaştırarak kontrol etmişlerdir.

Shams ve arkadaşları  $2004$  yılında yaptıkları çalışmada, bakır, çinko ve kurşunun eşzamanlı tayini için duyarlı ve seçici bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemin asılı cıva damla üzerinde, bu metallerin  $2',3',4',5',7$ -pentahidroksiflovinli (morin) komplekslerinin adsorptif olarak biriktirilmesine dayandığını, biriktirmeden sonra diferansiyel puls değişkeni kullanılarak adsorplanan türlerin voltametrik taramayla yükseltgendiğini söylemişlerdir. Ag/AgCl'yi referans, platin teli karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Optimum analitik koşulları; morin derişimini  $2,0 \times 10^{-6}$  M, pH'yı  $4,0$ , biriktirme süresini  $60$  s ve adsorpsiyon potansiyelini Ag/AgCl'ye karşı  $-500$  mV olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, pik akımlarının bakır(II), kurşun(II) ve çinko(II) derişimleriyle orantılı olduğunu söylemişler ve  $60$  s biriktirme süresinde, çalışma aralığını sırasıyla,  $1,0 - 60$ ,  $0,30 - 80$  ve  $1,0 - 70$  ng/mL olarak belirlemişlerdir. Bakır(II), kurşun(II) ve çinko(II) için gözlenebilme sınırını sırasıyla  $0,06$ ,  $0,08$  ve  $0,06$  ng/mL olarak bulmuşlardır. Bazı gerçek ve sentetik numunelerde bakır, kurşun ve çinkonun eşzamanlı tayinini yapmışlardır. Geri kazanma verilerinden sonuçların tatmin edici olduğu söylemişlerdir.

Donato ve arkadaşları 2005 yılında atış artıklarında kurşun analizi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Ateş eden kişinin ellerinden toplanan atış artıklarındaki kurşun(II)'nin adli analizinin, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisine dayanan yeni bir 'batch enjeksiyon yöntemi' ile daha hızlı, basit ve ucuza yapılabildiğini belirtmişlerdir. Ag/AgCl'yi referans, platin teli karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Asılı cıva damla üzerine bir mikropipetle analitin enjekte edilebileceği basit "J" şeklinde bir adaptör tasarlamışlardır. Atış artığı numunesi için, numune toplama yöntemlerini karşılaştırmışlar ve yapışkan bantla toplama yöntemini tercih ettiklerini söylemişlerdir. Bantları polietilen filmlere yapıştırmış ve izole edilmiş şişelerde saklamışlardır. Kloroform/0,1 M HCL karışımı çözme/özütme basamağından sonra, kurşunun biriktirilmesi için sulu fazın 100 µL'sini -0,60 V'da (Ag/AgCl'ye karşı) 25 s boyunca asılı cıva damla elektrot üzerine enjekte etmişlerdir. Kurşun(II) için 20 ng/mL gözlenebilme sınırına ulaşıldığını söylemişlerdir.

Adraoui ve arkadaşları 2005 yılındaki çalışmalarında, grafit toz ve parafin yağı matriks ortamında, *o*-fenilendiamin, *p*-fenilendiamin ve *m*-fenilendiamin monomerlerini belirli bir miktarda karıştırarak karbon pasta elektrot yapmışlardır. Elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen bu modifiye karbon pasta elektrotların eser miktarda kurşun tayini için oldukça uygun olduğunu söylemişlerdir. Kurşun(II) tayininde en iyi duyarlılığın ve gözlenebilme sınırının poli-*p*-fenilendiamin ile elde edildiğini belirlemişlerdir. Doygun kalomel elektrodu referans, platin teli karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Destek elektrolit olarak 0,10 M KNO<sub>3</sub> kullanmış ve pH'yı 12,0'a ayarlamışlardır. 10 dakika önderiştirme süresinde kurşun(II) için elde ettikleri kalibrasyon grafiğinden çalışma aralığını  $5,0 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-5}$  M, grafikteki doğrusal aralığı  $2,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-5}$  M, gözlenebilme sınırını  $1,0 \times 10^{-9}$  M olarak belirlemişlerdir. Kurşun(II) tayini için optimize edilen koşullarda birkaç metal iyonunun bozucu etkilerini incelemişler ve cıva(II)'nin bozucu etki yaptığını söylemişlerdir. Zn(II) ve Fe(II)'nin kurşundan 10 kat fazlasına kadar, bozucu etkilerinin olmadığı; ancak, Cd(II), Cu(II) ve Pb(II)'nin pik akımını hızla azalttığını belirlemişlerdir. Bu iyonların varlığında kurşun tayini yapmışlar ve  $5,0 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-5}$  M çalışma aralığında kurşunun gözlenebilme sınırını  $5,0 \times 10^{-8}$  M olarak bulmuşlardır. Buna göre, duyarlılığın 2,71 µmol/L'den 1,77 µmol/L'ye düştüğünü ve halen gözlenebilme

sınırının çok düşük olduğunu söylemişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemle atık sularda kurşun tayini yaptıklarını ve matriks etkisini önlemek için standart katma yöntemini kullandıklarını belirtmişlerdir. Sonuçların standart yöntemle elde edilenlerle uyum içinde olduğunu görmüşlerdir (Clesceri 1998).

2006 yılında Babaei ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, bakır, bizmut ve kurşunun eşzamanlı tayini için duyarlı ve seçici olan bir adsorptif sıyırma yöntemi geliştirdiklerini anlatmışlardır. Yöntemin, asılı cıva damla elektrot üzerinde, bu elementlerin timolftalekson (TFN) ile oluşturdukları komplekslerinin adsorptif biriktirilmesine dayandığını ve adsorptif biriktirmeden sonra adsorplanan türlerin diferansiyel puls sıyırma voltametri ile indirgendığını söylemişlerdir. Voltametik ölçümlerde Ag/AgCl'yi referans, platin teli karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Optimum analitik şartları; TFN derişimini 4,0  $\mu$ M, pH'yı 9,0 ve biriktirme potansiyelini -0,80 V, biriktirme süresini 80 s, tarama hızını 20 mV/s ve puls genliğini 50 mV olarak belirlemişlerdir. Pik akımlarının bakır, bizmut ve kurşun için sırasıyla 0,40 – 300, 1,0 – 200 ve 1,0 – 100 ng/mL derişim aralığında doğru orantılı, gözlenebilir sınırlarının ise sırasıyla 0,40, 0,80 ve 0,70 ng/mL olduğunu söylemişlerdir. Bakır, bizmut ve kurşun komplekslerinin indirgenme pik potansiyellerini sırasıyla, -0,25, -0,45 ve -0,56 V olarak belirlemişlerdir. Ortamda bu elementler varken, diğer başka bozucu iyonların etkilerini de incelemişler ve tolerans sınırını, incelenen elementlerin indirgenme pik akımında % 10 azalmaya neden olan bozucu iyonun derişimi olarak almışlardır. Bu yöntemi musluk suyu ve bazı sentetik numunelerde bakır, bizmut ve kurşunun eşzamanlı tayini için uygulamışlardır. Matriks etkisini önlemek amacıyla, standart katma yöntemini kullandıklarını ve bu yöntemle elde edilen sonuçların geri kazanma verilerine dayanarak tatmin edici olduğunu söylemişlerdir.

2006 yılında yapılan bu çalışmada Ensafi ve arkadaşları, katodik adsorptif sıyırma voltametri yöntemi ile Pb(II)-Cd(II) ve Cu(II)-Pb(II)-Cd(II) içeren iki grup elementin eşzamanlı tayinini anlatmışlardır. Yöntemin, uygun bir kompleksleştirici olan ksilenol turuncusu kullanılarak metal iyonların cıva elektrot üzerinde biriktirilmesine dayandığını söylemişlerdir. Platin teli karşıt ve Ag/AgCl'yi referans elektrot olarak kullanmışlardır. Potansiyel negatife doğru taranarak diferansiyel puls sıyırma



voltamogramlarını kaydetmişlerdir. pH'yı 5,5, ksilenol turuncusunun derişimini 4,0  $\mu\text{M}$ , biriktirme potansiyelini  $-0,50\text{ V}$ , biriktirme süresini 30 s, tarama hızını 10 mV/s ve puls yüksekliğini 70 mV olarak belirlemişlerdir. Pik akımına karşı derişim grafiğinin; kadmiyum için 5,0 – 150,0 ng/mL ve kurşun için 5,0 – 150,0 ng/mL arasında doğrusal olduğunu bulmuşlardır. Kurşun ve kadmiyum iyonları için gözlenebilme sınırını sırasıyla 0,98 ve 1,18 ng/mL olarak hesaplamışlardır. Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin eşzamanlı tayininde iç–metalik etkileşimlerin olduğu ve bu etkileşimlerin her bir elementin pik akımı ve iyonik derişimleri arasında doğrusal olmayan bir ilişkiye sebep olduğunu söylemişlerdir. Bundan dolayı, çok değişkenli kalibrasyon yöntemini kullanmışlardır. Sonuç olarak kemometrik hesaplama ile Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) için 1,0 – 50,0; 5,0 – 200,0 ve 10,0 – 200,0 ng/mL çalışma aralığında, bu elementlerin derişimlerini önceden belirlenebildiğini söylemişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemle sularda bulunan bu üç elementin tayinini yapmışlar ve sonuçları atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi ile karşılaştırmışlardır.

Hosseinzadeh ve arkadaşları 2007 yılındaki çalışmada, farklı numunelerde ultra eser miktarda kurşunun, karbidopa ile oluşan kompleksinin, asılı cıva damla elektrotta adsorplanması ve adsorptif katodik sıyırma voltametri yöntemi ile tayinini anlatmışlardır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl ve yardımcı elektrot olarak da platin tel kullanmışlardır. Optimum deneysel koşulları, pH'yı 8,4, biriktirme potansiyelini 0,0 V, karbidopa derişimini  $1,0 \times 10^{-6}\text{ M}$  ve biriktirme süresini 100 s olarak, belirlemişlerdir. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden doğrusal aralığı  $2,4 \times 10^{-10} - 4,8 \times 10^{-7}\text{ M}$ ; gözlenebilme sınırını  $5,8 \times 10^{-11}\text{ M}$  olarak bulmuşlardır. Ortamda  $2,4 \times 10^{-10}\text{ M}$  kurşun varken, bazı iyonların bozuculuklarını incelemişlerdir. Buna göre, alkali ve toprak alkali metallerin 1500 kata kadar, Ag(I), Hg(II), Al(III), Mo(VI), Co(II), Ni(II), Rh(III) ve Fe(II)'nin 500 kata kadar; Cu(II), Cr(III), Pd(II) ve Cd(II)'nin 300 kata kadar,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ve  $\text{SO}_3^{2-}$  ve  $\text{I}^-$ 'nin 400 kata kadar, Fe(III) ve U(VI)'nin 5 kata kadar,  $\text{TI}^+$ 'nin 40 kata kadar, Bi(III) ve Ga(III)'ün 100 kata kadar ve Cr(VI)'nin 8 kata kadar bozucu etki yapmadığını söylemişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemle, kan numunelerinde, pirinç, un, soya ve şeker gibi gıda numuneleri ile deniz, nehir ve yeraltı suları gibi çeşitli su numunelerinde kurşun tayinini başarıyla yaptıklarını belirtmişlerdir.

Süren ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada, asılı cıva damla elektrotta, kadmiyum ve kurşunun 8-hidroksikinolin ile oluşturduğu kompleksin adsorptif biriktirilmesinden yararlanılarak, diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri ile deniz suyunda kadmiyum ve kurşunun birlikte tayinini anlatmışlardır. Çalışma elektrodu asılı cıva damla elektrot, referans elektrot Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak platin tel kullanmışlardır. Optimum koşullar altında pH'yı 7,7, biriktirme potansiyelini  $-1,10$  V, oksin derişimini  $2,0 \times 10^{-5}$ , biriktirme süresini 60 s olarak belirlemişler ve kadmiyumun pik potansiyelinin  $-0,652$  V'da, kurşunun ise  $-0,463$  V'da çıktığını görmüşlerdir. Kurşun için doğrusal çalışma aralığını  $3,5 - 10$  µg/L, gözlenebilme sınırını ve alt tayin sınırını sırasıyla,  $0,931$  ve  $3,104$  µg/L olarak bulmuşlardır. Bu yöntemle deniz suyu numunelerinde kadmiyum ve kurşun tayini yapmışlar ve elde edilen sonuçların, ICP-atomik emisyon spektrometre (ICP-AES) yöntemi ile elde edilenlerle karşılaştırarak, memnun edici olduğunu belirtmişlerdir.

Wu ve arkadaşları 2008 yılındaki çalışmalarında, kurşun, kadmiyum ve çinkonun bizmut/poli(*p*-aminobenzen sülfonik asit) (Bi/poli(*p*-ABSA)) film elektrotta, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri yöntemi ile eşzamanlı tayini için, yeni bir sensör geliştirdiklerini söylemişlerdir. Bu elektrodu yapmak için, Bi/poli(*p*-ABSA) modifiye elektrotta,  $-1,40$  V'da indirgeme yaptıklarını, bizmut ve metalleri eş zamanlı biriktirdiklerini belirtmişlerdir. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, platin teli karşıt ve Ag/AgCl'yi referans elektrot olarak kullanmışlardır. Bi/poli(*p*-ABSA) elektrodun bizmut film elektoda göre Pb, Cd ve Zn için daha geniş bir sıyırma sinyali verdiğiinden bahsetmişlerdir. Ortamın pH'sını asetat tamponu ile 5,3'e ayarlamışlar, biriktirme potansiyelini  $-1,40$  V, biriktirme süresini 240 s olarak belirlemişlerdir. Optimum koşullar altında doğrusal çalışma aralığını Cd ve Zn için  $1,0 - 110,0$  µg/L, Pb için  $1,0 - 130,0$  µg/L; gözlenebilme sınırını sırasıyla  $0,63$ ,  $0,62$  ve  $0,80$  µg/L olarak bulmuşlardır.  $20,0$  µg/L Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) ile  $1,5$  mg/L Bi(III) içeren standart çözeltiliye birçok farklı maddeler ilave ederek, optimum koşullarda bunların bozucu etkilerini incelemişlerdir. Bozucuların Pb(II), Cd(II) ve Zn(II)'ye oranını  $\pm$  % 5,0 sinyallik bir değişimle şöyle listelemişlerdir:  $\text{SO}_4^{2-}$  için 8000; sodyum dodesil sülfat ve hegzadesiltrimetilamonyum bromür için 5000;  $\text{Cl}^-$ , K(I), ve  $\text{NH}_4^+$  için 3200; As(III) ve

Na(I) için 2000; Mg(II) için 1500; NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ve Ca(II) için 1100; Br<sup>-</sup> ve Ba(II) için 800, I<sup>-</sup> ve Sn(II) için 500; Al(III) ve etilendiamintetraasetik asit (EDTA) için 200; Hg(II), Sb(III) ve Tl(III) için 50; Cu(II), Fe(III) ve Se(IV) için 30; Co(II) ve Ni(II) için 0,5. Sonuç olarak, geliştirilen bu sensörü, musluk suyu ve nehir suyu numunelerinde Pb(II), Cd(II) ve Zn(II)'nin eşzamanlı tayinine uygulamışlar ve sonuçların atomik absorpsiyon spektrometre yöntemiyle elde edilen verilerle kıyaslanabilecek kadar iyi olduğunu belirtmişlerdir.

Manisankar ve arkadaşları 2008 yılındaki çalışmasında, formüle edilmiş su numuneleri ile endüstriyel atık su numunelerinde çinko, kadmiyum, kurşun, arsenik ve bakır metal iyonlarının diferansiyel puls sıyırma voltametri yöntemi ile tayini için, yedi yeni polimer modifiye edilmiş camsı karbon elektrot geliştirdiklerinden bahsetmişlerdir. Bu modifiye camsı elektrotları, anilin (ANI), 4,4'-diaminodifenil sülfon (DDS), 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), diklofenak (DCF), sodyum dodesil sülfat (SDS) ve setil trimetil amonyum bromür (CTAB) kullanarak hazırlamışlardır. Platin folyoyu karşıt, doygun kalomel elektrodu da referans elektrot olarak kullanmışlardır. Optimum deneysel koşulları, pH'yı 4,0, biriktirme potansiyelini +100 mV, biriktirme süresini 120 s olarak belirlemişlerdir. Bu koşullarda, her bir metal iyonunun tayininde kalibrasyon grafiği için, çalışma aralığının 5 – 20 µg/mL olduğunu söylemişler ve poli(ANI-co-DDS), PEDOT, PEDOT/SDS, PEDOT/CTAB, poli(EDOT-co-DCF), poli(EDOT-co-DCF)/SDS ve poli(EDOT-co-DCF)/CTAB modifiye elektrotlarla gözlenebilir sınırları, Zn için sırasıyla, 2,0, 0,04, 0,025, 0,040, 0,040, 0,035 ve 0,040 µg/mL; Cd için sırasıyla, 0,6 0,003, 0,005, 0,030, 0,010, 0,025 ve 0,030 µg/mL; Pb için sırasıyla, 0,5, 0,003, 0,005, 0,030, 0,010, 0,025 ve 0,030 µg/mL; As için sırasıyla, 0,5, 0,002, 0,003, 0,010, 0,005, 0,005 ve 0,025 µg/mL; Cu için sırasıyla, 0,6, 0,003, 0,003, 0,015, 0,005, 0,015 ve 0,030 µg/mL olarak hesaplamışlardır. Endüstriyel atık su numunelerinde bu metal iyonlarını atomik absorpsiyon spektrometre yöntemi ile de tayin etmişler ve sonuçların karşılaştırılabilir olduğunu görmüşlerdir.

2008 yılında Nunes ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, bakır elektrota elektrobiriktirme ile hazırlanan bizmut filmin morfolojisinde elektrobiriktirme koşullarının etkisini ve elektroanalitik performansını anlatmışlardır. Bizmut filmleri ortamda sodyum sitrat

varken ya da yokken, nitrik veya hidroklorik asit çözeltilerde elde edilmişlerdir. Bu filmleri, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE–SEM) ve enerji dağılımlı X–ray spektrometri taramalı elektron mikroskobu (SEM–EDX) ile karakterize etmişlerdir. Sodyum sitratlı HCl çözeltilisinde elde edilen bizmut filmin (BiFE–Cit) mikroskopik analizinin sonucunda, sadece HCl’de elde edilen filmde daha fazla bizmut içeren homojen bir yapı olduğunu söylemişlerdir. BiFE–Cit elektrodun, bakır substrata iyi bir şekilde bağlanarak, kurşun için çok iyi bir performans gösterdiğini belirtmişlerdir. Her iki elektrotla kurşun tayini için kare dalga sıyırma voltametri yöntemi uygulamışlar ve optimum koşulları; pH’yı 4,0 (asetat tamponlu ile), biriktirme potansiyelini –0,90 V, biriktirme süresini 300 s, frekansı 60 Hz ve puls genliğini 60 mV olarak belirlemişlerdir. Bu koşullarda kurşun için gözlenebilme sınırını, BiFE–HCL elektrotla  $2,8 \times 10^{-8}$  M; BiFE–Cit elektrotla  $2,5 \times 10^{-8}$  M olarak bulmuşlardır.

Truzzi ve arkadaşları 2008 yılındaki çalışmasında, deniz süngerinde silisli spiküllerdeki kadmiyum, kurşun ve bakırın hidroklorik asit çözeltilisinde doğrudan tayini için, kare dalga anodik sıyırma voltametriyi geliştirdiklerinden ve çalışma koşullarını optimize ettiklerinden bahsetmişlerdir. Bir HF–rezistan epoksi–emdirilmiş grafit döner–disk tutucu üzerine kaplanmış ince bir cıva film elektrot kullanmışlardır. Ag/AgCl’yi referans elektrot, camsı karbon çubuğu karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Optimum deneysel koşulları; pH’yı ~1,9, biriktirme potansiyelini –1100 mV, biriktirme süresini 3 – 10 dakika, elektrot rotasyonunu 3000 rpm, puls genliğini 25 mV, frekansı 100 Hz olarak belirlemişlerdir. Bu optimum koşullar altında metal pik potansiyellerinin, Cd için –654±1 mV, Pb için –458±1 ve Cu için –198±1 mV’da çıktığını gözlemlemişlerdir. Cu ve Cd için 10 – 80 ng/L; Pb için 10 – 100 ng/L doğrusal çalışma aralığında, Cd, Pb ve Cu için 5 dakika biriktirme süresinde, gözlenebilme sınırlarını sırasıyla, 5,8 ng/L, 3,6 ng/L ve 4,3 ng/L olarak bulmuşlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi, farklı iki tür denizsüngerinde bu metallerin tayinine uyguladıklarından bahsetmişlerdir. Ayrıca, standart numune olan CRM köpekbalığı kası DORM–1 numunesini hidroklorik (HF) asitte çözdükten sonra, bu metalleri kare dalga anodik sıyırma yöntemi ile analiz etmişler ve sertifikalı değerlerle karşılaştırmışlardır.

2008 yılında Hwang ve arkadaşları çalışmalarında, eser miktarda kurşun ve kadmiyumu kare dalga anodik sıyırma voltametri yöntemi ile tayin etmek için, bizmut oksitin indirgenmesine dayalı, perde-baskılı bir sensör geliştirmişlerdir. Buna göre bizmut oksiti elektrot yüzeyine baskıladıktan sonra, 0,10 M KOH varlığında  $-1,20$  V'luk bir potansiyelde elektrokimyasal olarak bizmuta indirgemişlerdir. Camsı karbon elektrodu çalışma, platin ağ gözü karşıt ve doygun kalomel elektrodu referans elektrot olarak kullanmışlardır. Optimum çalışma koşullarında, pH'yı 4,5 (0,1 M asetat tamponu ile ayarlanmış), önderişirme potansiyelini  $-1,20$  V, önderişirme süresini 300 s, frekansı 50 Hz olarak belirlemişlerdir. Bu koşullar altında çizilen kalibrasyon grafiklerinden, kurşun ve kadmiyum için doğrusal çalışma aralığını 20 – 100  $\mu\text{g/L}$  (korelasyon katsayıları: sırasıyla, 0,999 ve 0,998); gözlenebilme sınırını sırasıyla, 2,3  $\mu\text{g/L}$  ve 1,5  $\mu\text{g/L}$  olarak belirlemişlerdir. Bakırın bu elektrotların cevabını oldukça etkilediğini ve sıyırma piklerini baskıladığını, bunun sebebinin de yüzeydeki aktif kısımlara, elektrobiriktirme sırasında, bizmut ve bakırın yarışmalı olarak birikmesinden olabileceğini ve bakırın indirgenme pikinin bizmutunkine çok yakın yerde çıktığını söylemişlerdir. Ayrıca, bakır ve kurşun arasında içmetalik bileşiğin oluşmasının voltametik sıyırma analizlerini bozduğunu da belirtmişlerdir. Bunun için, bakır iyonlarını maskeleyerek amacıyla, deney çözeltisine 0,10 mM ferrosiyanit katmışlardır. Geliştirdikleri elektrotla kurşun ve kadmiyum tayini için, Seul'daki Han nehrinden toplanan gerçek su numunelerine uygulamışlar ve ICP-MS ile karşılaştırarak sonuçların uyumlu olduğunu söylemişlerdir.

Toghill ve arkadaşları 2008 yılında yaptıkları çalışmada, modifiye edilmiş bizmut nanoparçacıklı boron dolgulu elmas (Bi-BDD) elektrodu kullanarak, kare dalga anodik sıyırma voltametri yöntemi ile kurşun(II) ve kadmiyum(II)'nin eşzamanlı elektroanalitik tayinini anlatmışlardır. Çalışma elektrodu olarak boron dolgulu elmas elektrot, referans olarak Ag teli yalancı-referans elektrot ve grafit çubuğu karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Geliştirdikleri bu elektrotla pH 1,2'de (0,10 M HClO<sub>4</sub> ile ayarlanmış),  $-1,20$  V biriktirme potansiyelinde, 120 s biriktirme süresinde, bu yöntemle kurşun ve kadmiyum için elde ettikleri kalibrasyon grafiklerinden doğrusal çalışma aralığının 20 – 200  $\mu\text{g/L}$  olduğunu söylemişler ve gözlenebilme sınırlarını sırasıyla, 1,9  $\mu\text{g/L}$  ve 2,3  $\mu\text{g/L}$  olarak bulmuşlardır.

Xu ve arkadaşları 2008 yılındaki çalışmasında, multikapılı karbon nanotüpleri Nafyon (MWCNTs-NA) çözeltisinde ayırmış ve sonra bizmut ile birleştirerek oluşturdukları bileşik sensörleri (MWCNTs-NA/Bi) kullanarak, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri yöntemiyle, eser kurşun(II) ve kadmiyum(II)'un tayinini anlatmışlardır. Modifiye edilmiş camsı karbon elektrodu çalışma elektrodu, Ag/AgCl'yi referans elektrot ve platin teli karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Optimum deneysel koşullarda, pH'yı 4,5, biriktirme potansiyelini  $-1,20$  V, biriktirme süresini 120 s olarak belirlemişlerdir. Kurşun(II) ve kadmiyum(II) için optimum koşullarda elde ettikleri kalibrasyon eğrilerinden çalışma aralıklarının sırasıyla  $0,05 - 100$   $\mu\text{g/L}$  ve  $0,08 - 100$   $\mu\text{g/L}$  olduğunu söylemişler ve gözlenebilme sınırını sırasıyla  $25$  ng/L ve  $40$  ng/L olarak hesaplamışlardır. Bazı iyonların kurşun(II) ve kadmiyum(II)'nin tayinine bozucu etkilerini incelemişler ve buna göre,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 'in 500 kata kadar etkilemediğini, Cr(III), Cr(VI), Se(IV) ve Fe(III)'nin 300 kat fazlasının, Na(I), Ca(II), Mg(II), Al(III), K(I) gibi katyonlar ile Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) iyonlarının bozucu etkilerinin olmadığını söylemişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemi musluk sularına uygulayarak kurşun(II) ve kadmiyum(II)'yi tayin etmişler, elde ettikleri sonuçları GFAAS yöntemi ile karşılaştırmışlar ve sonuçların tatmin edici olduğunu belirtmişlerdir.

2008 yılında Liu ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada, Nafion-kaplı bir bizmut-film elektrotta (NCBFE) diferansiyel puls sıyırma voltametri tekniği ile kan numunelerinde ultra eser seviyelerde bulunan çinko, kurşun ve kadmiyumun eşzamanlı tayinini anlatmışlardır. Bu amaçla, çalışma elektrodu olarak bir Nafion kaplı camsı karbon elektrot, doymuş kalomel elektrodu ile platin teli de sırasıyla referans ve karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Destek elektrolit olarak  $0,10$  M asetat tamponu ile deney çözeltisinin pH'sını  $4,5$ 'e ayarlamışlardır. Biriktirme potansiyelini  $-1,30$  V, biriktirme süresini  $90$  s, puls genliğini  $0,05$  V, basamaklı adım yüksekliğini  $0,05$  V, bekleme süresini  $15$  s ve puls süresini  $0,1$  s olarak belirlemişlerdir. Bu optimum koşullarda elde ettikleri kalibrasyon grafiklerinden doğrusal çalışma aralığını çinko için  $3,5 - 76,9$   $\mu\text{g/L}$ , kadmiyum için  $1,3 - 20,5$   $\mu\text{g/L}$  ve kurşun için  $1,7 - 27,9$   $\mu\text{g/L}$ ; gözlenebilme sınırını ise sırasıyla  $0,97$ ,  $0,09$  ve  $0,13$   $\mu\text{g/L}$  olarak belirlemişlerdir. Ortamda  $6,0$   $\mu\text{g/L}$  Pb(II) ve Cd(II) ile  $15,0$   $\mu\text{g/L}$  Zn(II) içeren çözeltiye,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , Mg(II),

Ca(II), Ba(II), Al(III), Ag(I) ve Mn(II) iyonlarının 500–kat fazlası olacak şekilde ilave ettiklerinden ve bunların bozuculuklarının olmadığından bahsetmişlerdir. Bakırın ise bozucu etki gösterdiğini ve bunun etkisini de ortama  $1 \times 10^{-5}$  M ferrosiyanit ilavesiyle önlediklerini söylemişlerdir. Geliştirdikleri bu elektrotta DPASV yöntemiyle kanda kurşun, çinko ve kadmiyum tayini yaptıklarını ve sonuçların, AAS yöntemiyle elde edilen verilerle uyumlu olduğunu belirtmişlerdir.

Kamio ve arkadaşları 2008 yılındaki çalışmasında, yeni bir çözücü olan 1–butil–3–metilimidazolyum hekzaflorofosfat (BMIM.PF<sub>6</sub>) kullanarak, iyodür komplekslerini özütledikten sonra, Pb(II) ve Cd(II)'nin diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri yöntemi ile tayinini anlatmışlardır. BMIM.PF<sub>6</sub>'da bulunan metal iyodür komplekslerinin özütlenmesi ve ardından pirolitik grafit substrata bizmut kaplanarak oluşturulan film elektrotta, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri yöntemi ile bu iyonları tayin etmişlerdir. Platin teli karşıt, Ag/AgCl'yi referans elektrot olarak kullanmışlardır. Özütleyici ve destek elektrolit olarak 0,20 M tetra-*n*-propilamonyum iyodür kullandıkları zaman, indirgenmiş kurşun ve kadmiyum için sırasıyla –414 ve –736 mV'da keskin piklerinin olduğunu görmüşlerdir. Belirledikleri optimum koşullar şöyledir: pH 4,5 (0,10 M asetat tamponu ile), biriktirme potansiyeli –1100 mV, biriktirme süresi 180 s, tarama hızı 100 mV/s. Bu optimum koşullarda Pb(II) ve Cd(II) için elde ettikleri doğrusal çalışma aralığını sırasıyla 0,01 – 0,5 ve 0,05 – 1,0 µg/mL; gözlenebilir sınırlarını ise sırasıyla 0,005 ve 0,03 µg/mL bulmuşlardır. Çözeltide 0,2 µg/mL Pb(II) varken yabancı iyonların etkilerini araştırmışlar ve 25,0 µg/mL'ye kadar Al(II), Ca(II), Mg(II) ve Ni(II)'nin  $\pm$  % 10 hatayla tolere edilebilir olduğunu; Zn(II), Co(II), Sb(III), W(VI), Mo(VI) ve V(V)'in Pb(II)'den 10–kat, Fe(III)'den 20–kat; ayrıca Na(I), H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>'nın 100–kat ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>'nin 1000–kat fazlasının bozucu etki göstermediklerini belirlemişlerdir.

Güell ve arkadaşları 2008 yılındaki çalışmasında, deniz suyunda kurşun ve kadmiyumun duyarlı ve kararlı bir şekilde denetlenmesi için geliştirdikleri perde–baskılı elektrot ve elektrokimyasal sıyırma analizini anlatmışlardır. Kare dalga anodik sıyırma voltametri yöntemiyle kurşun ve kadmiyum tayini için belirledikleri

optimum koşullar şöyledir: pH 8,0, biriktirme potansiyeli  $-1,10$  V, biriktirme süresi 120 s, kare dalga genliği 28 mV ve frekans 15 Hz. Bu optimum koşullar altında kalibrasyon grafiklerini çizerken, kurşun için  $9,7 - 2331$   $\mu\text{g/L}$  ve kadmiyum için  $9,8 - 1923$   $\mu\text{g/L}$  doğrusal çalışma aralığında çalışma yapmışlar ve gözlenebilme sınırlarını sırasıyla 1,8 ve 2,9  $\mu\text{g/L}$  olarak bulmuşlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi deniz suyunda kurşun ve kadmiyum tayini için uygulamışlar ve sonuçları, asılı cıva damla elektrotla elde edilen verilerle ve karşılaştırmışlardır. Ayrıca, sertifikalı referans maddeler de kullanarak sonuçların memnun edici olduğunu belirtmişlerdir.

Hwang ve arkadaşları 2009 yılındaki çalışmalarında, bizmut-camsı karbon (Bi/C) kompozit elektrodunu kullanarak eser miktarda kurşun ve kadmiyumu kare dalga anodik sıyırma voltametri yöntemi ile tayin ettiklerini anlatmışlardır. Kompozit elektroda katılan bizmut tozunu 0,10 M asetat tamponunda (pH 4,5) elektrokimyasal olarak çözdüklerini ve nanobüyüklikte bizmut parçacıklarını, indirgenme potansiyelinde, camsı karbondaki biriktirdiklerini söylemişlerdir. Bi/C kompozit elektrotta anodik sıyırma voltametri yöntemi ile kurşun ve kadmiyum için çok iyi, keskin ve bozulmamış pikler elde ettiklerinden bahsetmişlerdir. Platin ağını karşıt, doymuş kalomel elektrodu referans elektrot olarak kullanmışlardır. Önderiştirme potansiyelini  $-1,20$  V, önderiştirme süresini 300 s, frekansı 50 Hz, puls yüksekliğini 50 mV, basamak artışını 5,0 mV olarak belirlemişlerdir. 20 – 100  $\mu\text{g/L}$  doğrusal çalışma aralığında kurşun ve kadmiyum için 5 dakika önderiştirme süresinde gözlenebilme sınırlarını sırasıyla 0,41  $\mu\text{g/L}$  ve 0,49  $\mu\text{g/L}$  olarak bulmuşlardır.

Meucci ve arkadaşları 2009 yılındaki çalışmalarında, geliştirdikleri bir sensörde, kare dalga anodik sıyırma voltametri yöntemini kullanarak balık dokusunda kadmiyum, bakır, kurşun ve cıva tayinini anlatmışlardır. Bu ağır metallerin tayini için, tek kullanımlık perde-baskılı elektrotta hızlı ve duyarlı bir yöntem olan kare dalga anodik sıyırma voltametrisini uyguladıklarından bahsetmişlerdir. Kare dalga sıyırma voltametri çalışmaları için optimum koşulları; biriktirme potansiyelini  $-1,10$  V, biriktirme süresini 120 s, kare dalga genliğini 28 mV, basamak potansiyelini 3 mV ve frekansı 15 Hz olarak belirlemişler ve destek elektrolit olarak 0,10 M HCl kullanmışlardır. Bu çalışma



koşullarında elde edilen kalibrasyon grafiklerinden de yararlanarak gözlenebilme sınırını, kurşun, kadmiyum, bakır ve cıva için sırasıyla 0,3, 1,0, 0,5 ve 0,9 µg/L bulmuşlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi sertifikalı referans maddelere uygulamışlar ve karşılaştırılabilir sonuçlar elde ettiklerini söylemişlerdir.

Tesarova ve arkadaşları 2009 yılındaki çalışmalarında, antimon film karbon pasta elektrotta eser miktarda ağır metallerin kare dalga anodik sıyırma voltametri yöntemiyle tayinini anlatmışlardır. Ag/AgCl/KCl elektrodu referans, Pt teli yardımcı elektrot olarak kullanmışlardır. Optimum çalışma koşullarında, pH'yı 2,0 (0,01 M hidroklorik asit ile), biriktirme potansiyelini -1,20 V, biriktirme süresini 120 s, frekansı 25 Hz, potansiyel basamağını 4 mV ve kare dalga genliği 50 mV olarak belirlemişlerdir. Geliştirdikleri bu sensörde, KDASV yöntemi ile elde ettikleri kalibrasyon grafiklerinden doğrusal çalışma aralığını 5,0 – 50,0 µg/L; gözlenebilme sınırlarını Cd(II) için 0,8 µg/L, Pb(II) için 0,2 µg/L olarak bulmuşlardır. Bu yöntemle gerçek su numunelerinde Cd(II) ve Pb(II)'yi tayin etmişlerdir.

### **2.5.3 Baryum tayini için yapılan çalışmalar**

1983 yılında Mareček ve Samec çalışmalarında, asılı elektrolit (nitrobenzen) damla elektrot kullanmışlar ve bu elektrotta diferansiyel puls sıyırma voltametri yöntemi ile  $1,0 \times 10^{-6} - 4,0 \times 10^{-6}$  M derişim aralığında kalsiyum, baryum ve stronsyum iyonlarının tayinini anlatmışlardır. Yöntemin bu iyonların sudan nitrobenzene geçiş yapmalarına dayandığı söylemişlerdir. Bunun için, makrodönüşümlü polieter diamit, 7,19-dibenzil-2,3-dimetil-7,19-diazo-1,4,10,13,16-pentaokzasiklohenkozan-6,20-dion ile bu iyonların kompleksinin oluşturulduğunu söylemişlerdir. Deney esnasında, öncelikle asılı elektrolit (nitrobenzen) damla elektroda 60 s ön-elektroliz süresinde, çözelti 1000 rpm hızla karıştırılırken, 1,0 mV/20ms'lik basamaklı voltaj pulsu uygulamışlardır. Böylece nitrobenzen damlasında toplanan iyonları sıyırma yaparak tayin etmişlerdir. Ca(II) ve Ba(II) için başlangıç potansiyelinin 0,18 V ve önelektroliz potansiyelinin 0,38 V olduğunu söylemişler ve baryumum pik potansiyelinin 0,315 V'da olduğu belirtmişlerdir. Kalsiyum iyonunun, fazla miktarda magnezyum varlığında (1:2500)

tain edilebildiğini; ancak, diğer toprak alkali metal iyonları ve alkali metal iyonlarının bozucu etki yaptıklarını gözlemlemişlerdir.

Wang ve arkadaşları tarafından 1985 yılında yapılan çalışmada, adsorptif biriktirme ile sıyırma voltametrisine dayanan yöntem kullanılarak sabit cıva damla elektrotta kalsiyum, magnezyum, stronsyum ve baryumunun eser miktarlarını tain etmişlerdir. Buna göre, 0,03 M piperazin-1,4-bis(dietansülfonik asit) (PIPES) disodyum monohidrat tuzunu destek elektrolit olarak kullanmışlardır.  $1,0 \times 10^{-6}$  M solokromviolet RS (SVRS) içeren 10 mL destek elektrolit çözeltisinin pH' sını 9,5'e ayarlamışlardır. Çalışma elektroduna, çözelti 400 rpm hızla karıştırılırken, -0,80 V'luk biriktirme potansiyelinde ve 50 mV/s tarama hızında voltamogram almışlardır. Sıyırma işlemi bittikten 15 s sonra negatif yönde yapılan doğrusal tarama ile elde edilen voltamogramları kaydetmişlerdir. Bu üç elementin pik akımlarının -1,08 V'da çıktığını belirlemişlerdir. 30 s ve 180 s biriktirme sürelerinde çalışma yapmışlar ve en yüksek pik akımlarının 180 s'de çıktığını gözlemlemişlerdir; ancak, bu sürede elektrot yüzeyi doygunluğa ulaştığı için daha kısa sürelerde çalışma yapmışlardır. Buna göre 30 s'de magnezyum ve kalsiyum için 5,0 – 35,0 ppb çalışma aralığında doğrusal bir kalibrasyon eğrisi elde ettiklerini; ayrıca, stronsyum ve baryum için de aynı sonuçların elde edildiğini söylemişlerdir. 0,80 ppb Ca(II) ve Ba(II) için beş dakika önderiştirme yaparak gözlenebilme sınırları sırasıyla,  $6,5 \times 10^{-10}$  ve  $3,2 \times 10^{-10}$  M olarak bulmuşlardır. Bazı metal iyonların ve organik maddelerin bozucu etki yaptıklarını belirlemişlerdir. 10 ppb magnezyumun, 50 ppb Hg(II), Pb(II), Cd(II), In(III), Sn(IV), Eu(III), Pr(III) veya Se(IV) ilavesiyle, bunlardan etkilenmediğini, Al(III), Fe(III), Cu(II) ve Zn(II)'nin ise manezyum tainini sırasıyla, % 13, %32, %35 ve % 85 oranında etkilediklerini söylemişlerdir. Magnezyum elementine bu metallerin ve bazı organik maddelerin bozucu etkilerini önlemek amacıyla, ortama 20 ppb Triton X-100 veya  $1,0 \times 10^{-3}$  M EDTA ilave edilebileceğinden bahsetmişlerdir.

Svishchenko ve arkadaşları 1992 yılındaki çalışmalarında, çok saf su numunelerinde, magnezyum varlığında, eser miktarda baryum taini için bir yöntem geliştirmeyi amaçlamışlardır. Sıyırma voltametrisinde, çalışma elektrodu olarak gümüş üzerine cıva

kaplı bir elektrot, referans olarak doymuş kalomel ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullandıklarını söylemişlerdir. Bu amaçla farklı destek elektrolitler denemişler ve 0,10 M LiClO<sub>4</sub> ve 0,1 M LiClO<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> destek elektrolitler ile tekrarlanabilir baryum pikleri elde etmişlerdir. Ortamda 0,10 M LiClO<sub>4</sub> varlığında optimum pH'yı 7,0, elektroliz potansiyelini -2,40 V, elektroliz süresini 1,0 dakika ve tarama hızını 35 mV/s olarak belirlemişlerdir. 0,1 M LiClO<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> varlığında ortamın pH'sını 10,0 yapmışlardır. Numunede baryum miktarını belirlemek amacıyla standart katma yöntemi kullanmışlardır.  $1,0 \times 10^{-6}$  g/mL baryum içeren çözeltide geliştirdikleri bu yöntemle  $(0,94 \pm 0,17) \times 10^{-6}$  g/mL baryum bulmuşlardır. Zn(II), Cd(II), Pb(II) ve Bi(III)'ün baryumun on katı fazlasına kadar bozucu etkilerinin olmadığını belirtmişlerdir. Kalsiyum ve magnezyumun, baryumun anodik pikine etkilerini incelemişler ve kalsiyumun on kat fazlasının baryum pikini etkilemediğini görmüşlerdir. Baryum tayininde magnezyumun bozucu etkisinin 1:1 oranında olduğunu ve magnezyum varlığında baryumun tayininin ancak, Ba:Mg oranı 10:1 ise mümkün olacağını söylemişlerdir. Ortamda 8-oksisinolin ve NaCl varlığında, bunların magnezyum çökelekleri ile peptitleştiklerini ve bazik ortamda, 8-oksisinolin ve NaCl varlığında, baryumun anodik pik potansiyelinin çok az kaydığı gözlemlenmiştir.

Kovaleva ve arkadaşları 2001 yılındaki çalışmalarında, 0,10 M KCl ve 0,001 M KI çözeltilerinde cıva elektrotta baryumun diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri ile davranışını incelemişlerdir. Bir gümüş-tutturulmuş cıva film elektrodu çalışma elektrodu, gümüş-gümüş klorür ve grafit elektrotları sırasıyla referans ve yardımcı elektrot, 0,1 M KCl ve KI çözeltilerini ise destek elektrolit olarak kullanmışlardır. Optimum biriktirme potansiyelini -1,80 V, biriktirme süresini 180 s, potansiyel sıyırma hızını 20 mV/s olarak belirlemişlerdir. Bu koşullarda DPASV ile elde ettikleri kalibrasyon eğrisinden, doğrusal çalışma aralığının  $1 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-7}$  M olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışmada, potasyum tuzlarında baryumun sıyırma voltametri ile tayinini amaçladıklarını söylemişlerdir.

#### 2.5.4 Antimon, kurşun ve baryum karışımları ile ilgili çalışmalar

1977 yılındaki çalışmada Konanur ve arkadaşları, ateş eden kişinin eli üzerinden toplanan atış artıklarındaki kurşun ve antimonun anodik sıyırma voltametri (ASV) yöntemi ile tayinini anlatmışlardır. Bu çalışmada, cıva kaplı grafit elektrot üzerinde anodik sıyırma voltametri yöntemi ile antimon ve kurşun tayini yapmışlardır. Doygun kalomel elektrodu referans, platin teli de karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Numune toplanması sırasında, ateş eden kişinin elini 1,0 M HCl ile yıkamışlardır. Bu numunenin bir kısmını 1,0 M HCl'yi elektrolit olarak kullanarak kurşun tayini; diğer kısmını da 4,0 M HCl'yi elektrolit olarak kullanarak antimon tayini için kullanmışlardır. Çalışma çözeltisine 60 s boyunca, 900 rpm karıştırma hızında  $-0,38$  V'luk bir biriktirme potansiyeli uygulamışlardır. 20 s karıştırmadan bekledikten sonra,  $20 - 50$   $\mu$ A duyarlılıktaki bir akımda,  $10$  mV/s tarama hızında  $-0,16$  V'da anodik sıyırma voltametri yöntemini uygulamışlar ve  $-0,24$  V'da antimon pikini gözlemlemişlerdir.  $10,0$  ppm antimon içeren çözeltide, ortamda  $10,0$  ppm kurşun ve bakır varken, antimon pikinin bunlardan etkilenmediğini tespit etmişlerdir. Kurşun tayini için, deney çözeltisine, 180 s biriktirme süresi, 900 rpm karıştırma hızı,  $-0,70$  V'luk biriktirme potansiyeli uygulamışlardır. Daha sonra,  $10,0$  mV/s'lik tarama hızında,  $-0,25$  V'da anodik tarama yapmışlar ve  $-0,50$  V'da kurşun piki,  $-0,29$  V'da bakır piki çıktığını gözlemişlerdir. Atış artıklarından ya da elektrolitten gelebilecek ve incelenen elementlerin yakınında bir sıyırma potansiyeli verebilecek bozucuların olabileceğini söylemişlerdir. Kurşun tayininde  $1,0$  M elektrolit ortamında kadmiyumun  $-0,77$  V'da yükseltgendiğini ve bakırın sıyırma pikinin  $-0,29$  V'da olduğunu, hidrojen iyonunun ise daha negatifte indirgenme pik potansiyeline sahip olduğunu, bu nedenle de bunların bozucu etkisi olmadığını belirtmişlerdir.  $100$  ppm derişimde kurşun iyonuna  $2,0$  ppm derişimdeki bakır iyonunun bozucu etki yapmadığını söylemişlerdir. Antimon tayininde bakırın bozucu etki yapabileceğini; ancak, elektrolitin derişimini  $4,0$  M yaparak bu etkinin giderildiğini ve bakır pikinin  $-0,43$  V'da, kurşun pikinin ise  $-0,50$  V'da çıktığını; ayrıca,  $10$  ppm derişimdeki antimon pikini  $10$  ppm derişimdeki kurşun ve bakırın etkilemediğini söylemişlerdir. Bu yöntemle kurşun için elde edilen sonucun, standart referans numune kullanarak elde edilenle uyum gösterdiğini bulmuşlardır. Antimon için

standart bir numune olmadığından, sadece kurşun için karşılaştırma yaptıklarını belirtmişlerdir.

Gillain ve Duyckaerts 1979 yılındaki çalışmasında, deniz suyunda bulunan çinko, kadmiyum, kurşun, bakır, antimon ve bizmutun asılı cıva damla elektrotta eşzamanlı ve doğrudan tayini için, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri yöntemini kullanmışlardır. Doygun kalomel elektrodu referans, platin teli karşıt elektrot olarak kullandıklarını belirtmişlerdir. Bu elementleri eşzamanlı tayin edebilmek için optimum koşulları incelemişlerdir. Numune çözeltisini ortamda 2,0 M klorür iyonları olacak şekilde hazırladıklarını ve çözelti pH'sını 1,0'e ayarladıklarını söylemişlerdir. Bakır, antimon ve bizmutun eşzamanlı tayini için pH'yı 0,5, biriktirme süresini 40 dakika, biriktirme potansiyelini -0,35 V ve tarama hızını 0,50 mV/s olarak belirlemişler; ayrıca puls genliğini, düşük duyarlılığa rağmen iyi bir seçicilik elde edildiği için 10,0 mV olarak seçtiklerini söylemişler. Bu üç elementin pik ayırımlarını en iyi 0,3 M hidrojen iyonu içeren ortamda yaptıklarını da belirtmişlerdir. Deniz suyunda bulunan bakırın 50 katı veya bizmutun 30 katı kadarının antimon tayinini etkileyebileceğini, antimonun 30 katı kadar fazlasının ise bakır tayinini etkilemediğini gözlemlemişlerdir. Çinkonun 0,1 M HCl'li ortamda, pH 1,0'de mükemmel bir pik verdiğini bulmuşlardır. Ancak, bu altı elementin eş zamanlı tayini için en iyi pik ayırımının 2,0 M klorür iyonu içeren ortamda yapıldığını söylemişlerdir. Buna göre çinko, kadmiyum, kurşun, bakır, antimon ve bizmut elementlerinin eşzamanlı tayini için elde ettikleri optimum deneysel koşullarda, pH'yı 1,0, klorür derişimini 2,0 M, biriktirme süresini 20 – 40 dakika, puls genliğini 10 – 35,0 mV, tarama hızını 0,5 – 2,0 mV/s ve karıştırma hızını 450 rpm olarak belirlemişlerdir. Bu koşullar altında deniz suyunda bu altı elementin standart katma ile tayininin yaklaşık 2 saat sürdüğünü belirtmişlerdir. Çinko ve kadmiyum için buldukları sonuçların Duinker ve Kramer'in (1977) bulduklarıyla uyum gösterdiğini; ancak kurşun ve bakır için elde edilen değerlerin bu kişilerin bulduklarından 2 – 3 kat daha fazla olduğunu ve bu farklılığın sebebinin pH gibi deneysel veya numunenin süzülme esnasındaki koşullardan kaynaklanabileceğini ileri sürmüşlerdir. Antimon tayininde elde edilen sonuçların, Portman ve Riley (1966), ayrıca Gilbert ve Hume (1973) tarafından elde edilen sonuçlarla uyum gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

1980 yılında Liu ve Lin'in çalışmasında, atış artığı analizleri ve diğer uygulamalar için bir polarograf cihazının geliştirilmesini, böylece çinko, kadmiyum, kurşun, antimon ve bakırın anodik sıyırma voltametri ile tayinini amaçlamışlardır. Asılı cıva damla elektrodu çalışma, doymuş kalomel elektrodu referans ve platin teli karşıt elektrot olarak kullandıkları bu çalışmada 0,10 M asetat tamponu (destek elektrolit) ile deney çözeltisinin pH'sını  $5,9 \pm 0,1$ 'e ayarlamışlardır. 5 dakika boyunca  $-1,25$  V'da önelektroliz yapmışlardır. Buna göre  $-0,86$  V'da çinko,  $-0,55$  V'da kadmiyum,  $-0,39$  V'da kurşun,  $-0,11$  V'da antimon ve  $+0,10$  V'da bakır pikini gözlemlemişlerdir. Kalibrasyon grafiklerden korelasyon katsayılarını, eğim ve standart sapmaları hesaplamışlardır. 3 dakika gibi daha kısa önelektroliz süresinde standart katma ile elde ettikleri grafiklerin doğrusal olduğunu; ayrıca, uzun önelektroliz sürelerinde, antimon ve bakır için elde edilen grafiklerde doğrusallıktan sapma olduğunu söylemişlerdir. Yüksek derişimlerde antimonun cıvadaki çözünürlüğünün düşük ve cıva elektrot yüzeyinin sınırlı bir alana sahip olması gibi olumsuzluklardan dolayı, doğrusallıktan sapma olabileceğini belirtmişlerdir. Ayrıca, çalışılan koşullarda Cu-Sb ve Cu-Zn içmetalik bileşiklerin oluşabileceğini de ileri sürmüşlerdir. Bu nedenle, eşzamanlı tayinlerinin kısa sürede yapılması gerektiğini söylemişlerdir.

1980 yılında Liu ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışmada, anodik sıyırma voltametri ile 4,0 M HCl ortamında önce antimon, sonra 0,20 M asetat tamponlu ortamda ( $\text{pH } 5,9 \pm 0,1$ ) çinko, kurşun ve bakır eş zamanlı olarak tayin etmişlerdir. Antimon tayininde, önce 4 dakika boyunca  $-0,38$  V'da (doymuş kalomel elektroda karşı) bir önelektroliz işlemi yaptıktan sonra 0,80 V/dakika tarama hızında anodik tarama yapmışlar ve 4 dakika boyunca potansiyeli  $-0,21$  V'da sabit tutmuşlardır. Antimon analizi tamamlandıktan sonra, bu çözeltiyi kuruluğa kadar buharlaştırmış ve ardından 30 mL'ye kadar 0,20 M asetat tamponu ( $\text{pH } 5,9 \pm 0,1$ ) ilave etmişler; daha sonra, çinko, kurşun ve bakır için  $-1,25$  V'da önelektroliz yapmışlar ve 0,80 V/dakika tarama hızında anodik tarama ile bu üç elementi eşzamanlı tayin etmişlerdir. Kurşun ve antimon için elde ettikleri sonuçları atomik absorpsiyon spektrometri ve nötron aktivasyon analiz yöntemiyle elde edilmiş sonuçlar ile karşılaştırmış ve sonuçların uyumlu olduğunu gözlemlemişlerdir.

Brihaye ve Machiroux 1982 yılında yaptıkları çalışmada, antimon, kurşun ve bakırın tayini için asılı cıva damla elektrodu kullanarak diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri yöntemi geliştirmişlerdir. Anot olarak kullandıkları platin tel ile katot olan asılı cıva damla elektrot arasına bir potansiyel uygulayarak, çözeltideki metalleri elektroliz ile cıva damlada biriktirmişlerdir. Daha sonra asılı cıva damla elektrodun negatif potansiyelini yavaşça düşürüp, elektrotta biriken metallerin çözünerek, her birinin kendine özgü potansiyelde çözeltiye geri dönmelerini sağlamışlardır. Elde ettikleri optimum deneysel koşullar şöyledir: biriktirme potansiyeli  $-0,65$  V; biriktirme süresi, 8,0 dakika; puls yüksekliği, 10 mV; tarama hızı 1,0 mV/s'dir. Buna göre antimon pikini  $-0,16$  V'da, kurşun pikini  $-0,47$  V'da ve bakır pikini  $-0,26$  V'da gözlemlemişlerdir. Bu teknik ile kurşun ve antimonu eş zamanlı olarak tayin etmişlerdir. DPASV yöntemi ile tek bir analizde, antimon ve kurşun elementlerinin oldukça düşük derişimlerinin tayin edilebileceğini ileri sürmüşlerdir. Bu yöntemin uygulamada çok basit olduğundan; çünkü, bu konuda çok iyi yetişmiş uzmanlara gerek olmamasından ve cihaz ölçümlerinin oldukça hızlı ve basit olmasından bahsetmişlerdir.

Elektrokimyasal yöntemlerin kullanıldığı bu çalışmada, Bohannan ve Galen 1991 yılında, bir tek atış artığı numunesindeki nitrit iyonları ve bazı metallerin tayini için geliştirdikleri yöntemi anlatmışlardır. Bu yöntemde, numunede bulunan nitrit iyonunu önce kimyasal olarak diazonyum tuzuna dönüştürmüşler, sonra bu tuzu ve kurşun iyonunu asılı cıva damlada diferansiyel puls voltametri ile tek bir tarama yaparak tayin etmişlerdir. Bu tarama sırasında, diazonyum ve kurşun iyonlarının kendilerine özgü potansiyellerde elektrotta indirgendikleri ve çözeltideki derişimleriyle doğru orantılı olarak pik akımı verdiklerini söylemişlerdir. Antimonu ise, ortamı 6,0 M HCl ile asidik yaptıktan sonra diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri ile tayin etmişlerdir. Asılı cıva damla elektrodu çalışma elektrodu, Ag/AgCl'yi referans ve platin teli de karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Diferansiyel puls voltametri ile  $\text{NO}_2^-$ , Pb(II) ve Sb(III) tayini için 10 mV/s tarama hızında ve 50 mV puls yüksekliğinde  $\text{NO}_2^-$  ve Pb(II) tayini için  $-0,30 - (-1,00)$  V aralığında, Sb(III) tayini için ise 5 dakika biriktirme süresinde ve  $-0,65 - (-0,20)$  V aralığında tarama yapmışlardır. Nitrik asitli ortamda pH 2,4'te kurşun iyonuna ait pikin indirgenme potansiyelini  $-0,46$  V'da gözlemişlerdir. Bu potansiyel diazonyum iyonunun indirgenme potansiyelinden oldukça farklı olduğundan, tek bir

diferansiyel puls voltametrik tarama ile kurşun ve nitrit iyonlarının tayininin mümkün olduğunu söylemişlerdir. Bu yöntemde, elektroda sabit ve negatif bir potansiyel uygulandığı için, antimon iyonunun indirgenerek cıva ile amalgam oluşturduğu, yani indirgenen metalin cıva elektrotta çözünmez duruma dönüştüğünü belirtmişlerdir. Biriktirme basamağından hemen sonra, pozitif yönde bir tarama yapmış ve antimonun yükseltgenme pik potansiyelini  $-0,31$  V olarak tespit etmişlerdir. Sonuç olarak nitrit, kurşun ve antimonu ateşli silah numunelerinde tayin etmiş, bunun için standart katma yöntemini kullanmışlardır. Nitrit için tayin sınırını  $0,01$   $\mu\text{g}$  olarak bulunmuş ve bu değerin önceden atış artığı numunelerinde spektrofotometrik yöntemle tayin edilen nitrit iyonundan 10 kat kadar daha düşük olduğunu söylemişlerdir. Bu çalışmada, atış artığı numunelerine nitrit, kurşun ve antimonun duyarlı, ucuz ve hızlı bir yöntemle tayin edildiklerini belirtmişlerdir.

Woolever ve arkadaşları 1999 yılındaki çalışmada, kurşun ve antimon tayini için geliştirdikleri diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPASV) yöntemini anlatmışlardır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon/cıva film elektrot (GC/MFE) ile yapılan çalışmada biriktirme potansiyelini  $-0,80$  V; biriktirme süresini 180 s; tarama hızını  $10$  mV/s olarak belirlemişler ve  $-0,80$  V –  $(0,10)$  V aralığında tarama yapmışlardır. HCl yerine  $0,10$  M  $\text{KNO}_3/0,05$  M hidrazin sülfat matrisini kullanarak girişim etkisinin azalmasını ve duyarlılığın artmasını sağladıklarını söylemişlerdir. Optimum koşulları belirledikten sonra, kurşun pikini  $-0,45$  V'da, antimon pikini  $-0,15$  V'da gözlemlemişlerdir.  $1,0$  ng/ $\mu\text{L}$  antimon ve kurşun standartlarından ilavelerle standart katma yapmışlardır. Numune çözeltisine, antimon standardından toplam  $100$  ng olacak şekilde  $20$  ng'lık ilaveler yapmışlar, ardından da numunede  $400$  ng olana kadar  $100$  ng'lık kurşun standardından ilave etmişlerdir. Her bir atış artığı numunesinde antimon ve kurşun tayini için standart ilave miktarlarına karşı pik yüksekliklerini grafiğe geçirmişler ve bu grafiklerden yararlanarak antimon ve kurşun derişimlerini hesaplamışlardır. Farklı silahlarla yapılan atışlardan sonra toplanan atış artıkları numunelerinde, antimon ve kurşunu tayin etmişler ve bunları karşılaştırmışlardır. Ateş eden kişinin elinde bulunabilecek antimon miktarının  $220$  ng (Thornton et all. 1994) olduğunu ve bu yöntemle  $10,0$  ng'ın altında antimon tayini yapılabildiğini söylemişlerdir. Kurşun için de anodik sıyırma voltametri (ASV) yöntemi ile yapılan



başka bir çalışmada benzer sonuçların elde edildiğini belirtmişlerdir (Brihaye and Machiroux 1982).

Ghoneim ve arkadaşları 2000 yılındaki çalışmalarında, asılı cıva damla elektrotta diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri ile su numunelerinde Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co ve Fe'nin eşzamanlı tayinini anlatmışlardır. Ag/AgCl ve platin teli sırasıyla, referans ve yardımcı elektrot olarak kullanmışlardır. Cd, Pb, Cu, Sb ve Bi için pH'yı 1,0 (0,10 M HCl ile), biriktirme potansiyelini  $-0,95$  V, biriktirme süresini 30 s, puls yüksekliğini 25 mV, tarama hızını ise 2,0 mV/s olarak belirlemişlerdir. Optimum koşullarda standart katma yöntemi ile kalibrasyon grafikleri elde etmişler; bu elementlerden kurşun ve antimon için gözlenebilir sınırlarını sırasıyla,  $1,11 \times 10^{-10}$  M ve  $1,31 \times 10^{-10}$  M olarak hesaplamışlardır. Bu tayin edilen onbir element arasında içmetalik bileşiklerin oluşumlarını incelemişler ve belirlenen optimum koşullarda bu etkinin çok az ve ihmal edilebilir olduğunu söylemişlerdir. Farklı bölgelerden topladıkları yer altı su numunelerinde bu onbir elementi tayin etmişler ve atomik absorpsiyon yöntemi ile elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır.

Woolever ve arkadaşları 2001 yılındaki çalışmada, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri ile kurşun varlığında baryum tayinini anlatmışlardır. Camı karbon/cıva film elektrodu (GC/MFE) çalışma elektrodu, Ag/AgCl'yi referans ve platin teli karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Optimum çalışma koşullarını incelemişler ve cıva filmi oluşturmak için biriktirme potansiyelini  $-0,80$  V; biriktirme süresini 180 s; tarama hızını 10 mV/s; puls genliğini 25 mV olarak belirlemişler ve  $-2,40$  V'dan  $+0,10$  V'a kadar tarama yapmışlardır. Baryum ve kurşunun tayininde ise biriktirme süresini 180 s ve biriktirme potansiyelini  $-2,40$  V olarak almışlardır. Numuneden metalleri özütlemek için destek elektrolit olarak 1,0 M ve 0,5 M LiClO<sub>4</sub> kullanmışlardır. Standart çözeltilerle yaptıkları çalışmalar sonucunda Ba(II) pikini  $-2,04$  V'da ve Pb(II) pikini  $-0,45$  V'da gözlemişlerdir. Gerçek atış artığı numunesinde de standart katma ile yapılan çalışmalarla aynı sonuçları elde etmişler ve 200 ng'ın altında baryumun tayin edilebileceğini belirlemişlerdir. Böylece DPAdSV yöntemi ile camı karbon cıva film elektrotta baryum ve kurşunun nitel ve nicel olarak tayin edilebileceğini söylemişlerdir.

Hidrojenin bozucu etkisinden dolayı standart sapma değerlerinin yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir.

Woolever ve arkadaşları 2001 yılında yayınlanan çalışmada, camsı karbon/cıva film elektrodu kullanarak diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPASV) yöntemi ile atış artıklarında bulunan baryum ve kurşun elementlerinin tayinini anlatmışlardır. Camsı karbon/cıva film elektrodunu (GC/MFE) çalışma elektrodu, Ag/AgCl'yi referans ve platin teli karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Çalışma pH'sını 2,0 – 4,0 aralığında belirlemişlerdir. Optimum çalışma koşullarını incelemişler ve önce camsı karbon üzerinde cıva film oluşturmak için, biriktirme potansiyelini  $-0,80$  V; biriktirme süresini 180 s, tarama hızını 10 mV/s; puls genliğini 25 mV olarak belirlemişlerdir. Baryum ve kurşunun tayininde ise biriktirme süresi 180 s ve biriktirme potansiyelini  $-2,40$  V olarak kullanmışlardır. Destek elektrolit olarak tetraetilamonyum (TEA) ve tetrabütülamonyum (TBA) tuzlarını kullanmışlardır. Tetraetilamonyum klorür (TEACl) çözeltisi ile baryumun tayin edilemeyeceğini söylemişlerdir. Tetraetilamonyum iyodür (TEAI) ve tetrabütülamonyum klorür (TBACl) çözeltilerinde baryumun tayin edilebildiğini; ancak, baryumun çıktığı potansiyel aralığında gürültü pikinin olduğunu belirlemişlerdir. Tetraetilamonyum bromür ve tetrabütülamonyum perklorat çözeltileri ile baryumu tayin edebilmişlerdir. Tetraetilamonyum bromür (TEABr) ve tetrabütülamonyum perklorat (TBAClO<sub>4</sub>) çözeltilerini kullanılarak Ba(II) ve Pb(II) için elde edilen pik potansiyellerini sırasıyla;  $-1,95$  V ve  $-0,34$  V'da gözlemlemişlerdir. 0,1 M LiClO<sub>4</sub> çözeltisini kullanılarak Ba(II) ve Pb(II) için elde edilen pik potansiyellerinin ise sırasıyla  $-2,05$  V ve  $-0,45$  V'da çıktığını belirtmişlerdir. Kurşun ve baryumun nitel ve nicel tayini için standart katma yöntemi ile kalibrasyon grafiklerini elde etmişlerdir. Her bir metalin 100 ng ilavesi sonucunda, hem kurşun hem de baryumun piklerini görebilmişlerdir. Baryumun çıktığı bu potansiyel aralığında kurşun, çinko, kadmiyum ve bizmutun bozucu etkisi olmadığını söylemişlerdir. Hidrojenin ise yükseltgenmesinin söz konusu olabileceğini belirtmişlerdir.

## MATERYAL VE YÖNTEM

### 3.1 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

Adsorptif sıyırma voltametri (AdSV) için yapılan elektrokimyasal çalışmalarda CHI760B ana ünitesine bağlı BAS CGME (Controlled Growth Mercury Electrode) Hücre Standı (Şekil 3.1) kullanıldı ve tüm voltametrik ölçümler CH Instruments Electrochemical Workstation CHI760B cihazı ile kaydedildi. Bu cihazla kaydedilen veriler ana üniteye bağlı bilgisayar sistemindeki CH yazılımları ile değerlendirildi.



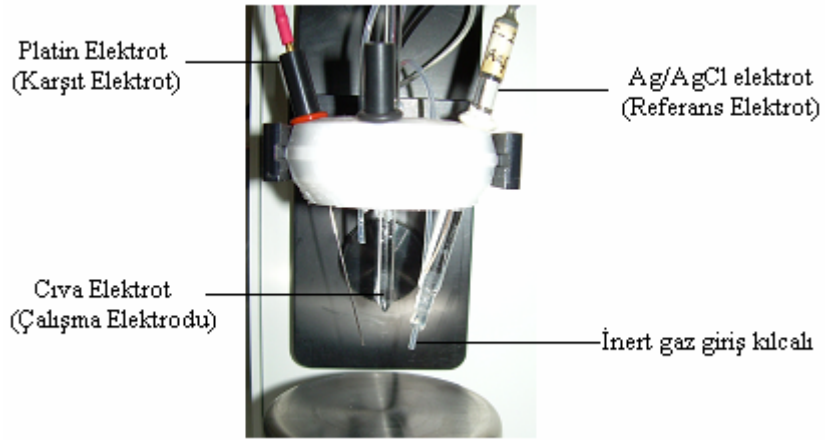
Şekil 3.1 CH Instruments Electrochemical Workstation CHI760B ve BAS CGME Hücre Standı

Antimon, kurşun ve baryum gibi elementlerin voltametrik sıyırma yöntemleri ile tayin edilmesi amacıyla bu çalışmada, yukarıda bahsedilen söz konusu cihazın diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametri (DPAdSV) ve kare dalga adsorptif sıyırma voltametri (KDAdSV) tekniklerinden yararlandı.

Bu sistemde, deneye başlamadan önce hazırlanan çözeltilerden gaz geçirilmesi ve deney esnasında çözeltilerin karıştırılması sisteme girilen komutla otomatik olarak yapılabilmektedir. Ayrıca, uygun deney parametreleri girilip onaylandıktan sonra deney tamamlandığında grafik olarak elde edilen deney verileri üst üste karşılaştırma yapılarak karşılaştırılabilmektedir.

### 3.2 Kullanılan Elektrotlar

DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile yapılan çalışmalarda, çalışma elektrodu olarak CGME hücre standında yer alan cıva kılcalındaki (BAS MF – 2092, 100  $\mu$ m) asılı cıva damla elektrot, karşıt elektrot olarak 0,5 mm çapında platin tel (BAS MW – 1034) ve referans elektrot olarak da sulu Ag/AgCl (BAS MF – 2052 RE – 5B) elektrotları kullanıldı. Çalışmalarda, bu üç elektrot (Şekil 3.2), çalışma hücresindeki deney çözeltisine daldırıldı.



Şekil 3.2 Çalışma elektrodu olarak asılı cıva damla elektrodu, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodunu içeren üçlü elektrot sistemi ve inert gaz girişi

Çalışmada kullanılan sulu ortam Ag/AgCl referans elektrodu kullanılmadığı zamanlarda 3,0 M NaCl çözeltisine daldırılarak saklandı.

### 3.3 Kullanılan Diğer Cihazlar ve Malzemeler

Hazırlanan çözeltileri karıştırmak amacıyla Ultrasonik LC30H marka ultrasonik banyo kullanıldı.

Deneylere başlamadan önce oksijenin çözelti ortamından uzaklaştırılması için çalışılan hücrelerden en az 5,0 dakika % 99,99 saflıktaki argon gazı geçirildi.

pH ölçmek için Orion kombine cam pH elektrodu (912600) ve Thermo Orion Model 720A pH-iyon metre kullanıldı ve cihaz 25 °C’de, potasyum hidrojenftalattan hazırlanan pH 4,13 ve sodyum bikarbonattan hazırlanan pH 8,20 tampon çözeltileriyle kalibre edildi. pH ayarlaması sırasında çözeltiler Chiltern MS21S Model magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bütün çözeltiler, Purelab Option marka saf su cihazından elde edilen ultra saf su ile hazırlandı ve tartımlar GEC AVERY marka, 0,1 mg duyarlılıkla tartım yapan elektronik terazi ile yapıldı.

Çözeltilerin hazırlanması ve ilaveleri sırasında Biohit Proline Isolab marka 20–50–100 ve 1000 µL’lik otomatik mikropipetlerden ve değişik hacimlerde tek kullanımlık pipet uçlarından yararlanıldı.

Yapılan her deneyden sonra çalışmada kullanılan tüm cam malzemeler deterjan ile iyice yıkandıktan sonra yaklaşık 1:2 HNO<sub>3</sub> (Merck) içerisinde 24 saat boyunca bekletilip sonra bol saf su ile yıkandı ve ultra saf su ile durulandı.

### 3.4 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek, Çizelge 3.1’de alfabetik sıraya göre verildi.

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

<b>Kullanılan Kimyasal Maddeler</b>	<b>Temin Edildiği Firma</b>	<b>Saflık Dereceleri</b>
Alüminyum klorür	Merck (Titrisol)	Atomik spektroskopik saflıkta
Antimon klorür	Merck (Titrisol)	Atomik spektroskopik saflıkta
Argon gazı	Oksan Koll. ŞTİ.	% 99,99
Asetik asit	Merck	% 99,5

Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri (devamı)

Bakır klorür	Merck (Titrisol)	Atomik spektroskopik saflıkta
Baryum klorür	Merck (Titrisol)	Atomik spektroskopik saflıkta
Bizmut (BiO(NO <sub>3</sub> ))	Fluka	Atomik spektroskopik saflıkta
Borik asit	Merck	% 99,5
Cıva	Analar BDH Chemicals	Yüksek saflıkta
Çinko klorür	Merck (Titrisol)	Atomik spektroskopik saflıkta
Demir klorür	Merck (Titrisol)	Atomik spektroskopik saflıkta
Diizooktilditiyofosfinik asit	Fluka	% 85,0
Etanol	Riedel de Haën	% 99,9
Fosforik asit	Pancreac	% 85,0
Kalay	Fluka	Atomik spektroskopik saflıkta
Kurşun nitrat	Merck (Titrisol)	Atomik spektroskopik saflıkta
Magnezyum klorür	Merck (Titrisol)	Atomik spektroskopik saflıkta
Nikel nitrat (sulu)	Fluka	Atomik spektroskopik saflıkta
Nitrik asit	Merck	> % 65,0
Pirokatekol	Merck	≥ % 99,0
Potasyum hidrojenftalat	Merck	% 99,9
Rezorsinol	Khalbaum	> % 99,8
Sodyum hidroksit	Merck	> % 99,0
Sodyum bikarbonat	Merck	% 99,9

### **3.5 Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı**

#### **3.5.1 Britton Robinson (BR) tamponu**

Tampon çözelti olarak pH 1,81 – 11,98 arasında kullanılan BR tamponu Çizelge 3.1’de adı geçen borik asit, asetik asit ve fosforik asit kullanılarak aşağıdaki şekilde hazırlandı: 2,29 mL saf asetik asit, 2,69 mL % 85’lik fosforik asit ve 2,472 g borik asit karıştırılıp su ile hacmi 1,0 litreye tamamlandı. Bu çözeltiliye belirli hacimlerde 1,0 M NaOH ilave ederek pH: 2,0 – 11,0 aralığında bir seri BR tamponu çözeltisi hazırlandı (Otto 1951).

#### **3.5.2 Sodyum hidroksit çözeltisinin hazırlanması**

Deneysel olarak kullanılan çeşitli pH’larda tampon çözeltiler hazırlamak amacıyla Çizelge 3.1’de verilen katı sodyum hidroksit kullanılarak 25,0 mL 1,0 M NaOH çözeltisi hazırlandı.

#### **3.5.3 Nitrik asit çözeltisinin hazırlanması**

Derişik nitrik asitten (% 65’lik) uygun hacimlerde alınıp ultra saf suyla seyreltilerek yaklaşık % 1,0’lik ve % 8,0’lik nitrik asit çözeltileri hazırlandı.

#### **3.5.4 Antimon çözeltisi**

1000 mg antimon içeren ve % 24’lük hidroklorik asit ile hazırlanmış, ampul içindeki standart antimon klorür çözeltisi (Merck, Titrisol) % 6’lık hidroklorik asit ile 1,0 L’ye seyreltilerek derişimi 1000 mg/L yapıldı. Bu standart çözeltiliden uygun hacimlerde alınarak derişimi 1, 10 ve 100 mg/L olacak şekilde 25,0 mL’lik çözeltiler hazırlandı.

### **3.5.5 Kurşun çözeltisi**

1000 mg kurşun içeren ve damıtık su ile hazırlanmış, ampul içindeki standart kurşun nitrat çözeltisi (Merck) % 1'lik nitrik asit ile 1,0 L'ye seyreltilerek derişimi 1000 mg/L yapıldı. Bu standart çözeltiden uygun hacimlerde alınarak derişimi 1, 10 ve 100 mg/L olacak şekilde 25,0 mL'lik çözeltiler hazırlandı.

### **3.5.6 Baryum çözeltisi**

1000 mg baryum içeren ve % 7'lik hidroklorik asit ile hazırlanmış, ampul içindeki standart baryum klorür çözeltisi (Merck) % 1'lik nitrik asit ile 1,0 L'ye seyreltilerek derişimi 1000 mg/L yapıldı. Bu standart çözeltiden uygun hacimlerde alınarak derişimi 1, 10 ve 100 mg/L olacak şekilde 25,0 mL'lik çözeltiler hazırlandı.

### **3.5.7 Rezorsinol çözeltisi**

Derişimi 0,50 M olan 25,0 mL'lik rezorsinol stok çözeltisi hazırlamak için, Çizelge 3.1'de belirtilen katı rezorsinolden uygun miktarda tartıldı ve madde ultra saf suda çözüldü. Bu çözeltiden de uygun hacimde alınarak ultra saf su ile 25,0 mL'lik 0,10 M çözelti her deneyden önce günlük olarak hazırlandı.

### **3.5.8 Katekol çözeltisi**

Derişimi 0,10 M olan 25,0 mL'lik katekol stok çözeltisinin hazırlanması için, Çizelge 3.1'de belirtilen katı katekolden uygun miktarda tartıldı ve madde ultra saf suyla 25,0 mL'ye tamamlandı. Bu stok çözelti her deneyden önce günlük olarak hazırlandı.



### **3.5.9 Diizooktilditiyofosfinik asit çözeltisi**

Yoğunluğu 0,95 kg/L olan % 85 saflıkta standart diizooktilditiyofosfinik asit çözeltisinden mikropipetle uygun hacimde çekildi ve üzeri etanol ile 25,0 mL'ye tamamlandı. Derişimi yaklaşık  $1,0 \times 10^{-3}$  M stok çözeltisi günlük olarak hazırlandı.

### **3.5.10 Alüminyum çözeltisi**

1000 mg alüminyum içeren ve damıtık su ile hazırlanmış, ampul içindeki standart alüminyum klorür çözeltisi (Merck) % 1'lik nitrik asit ile 1,0 L'ye seyreltilerek derişimi 1000 mg/L yapıldı. Bu standart çözeltiden uygun hacimlerde seyreltilerek derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olan 10 mL alüminyum(III) çözeltisi hazırlandı.

### **3.5.11 Bakır çözeltisi**

1000 mg bakır içeren ve damıtık su ile hazırlanmış, ampul içindeki standart bakır klorür çözeltisi (Merck) % 1'lik nitrik asit ile 1,0 L'ye seyreltilerek derişimi 1000 mg/L yapıldı. Bu standart çözeltiden uygun hacimde seyreltmeler yapılarak derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olan 10 mL bakır(II) çözeltisi hazırlandı.

### **3.5.12 Bizmut çözeltisi**

Yoğunluğu 1,0 g/L olan ve 0,5 M nitrik asitte hazırlanmış standart  $\text{BiO}(\text{NO}_3)$  çözeltisinden (Fluka) uygun hacimde seyreltme yapılarak derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olan 10 mL bizmut(III) çözeltisi hazırlandı.

### **3.5.13 Çinko çözeltisi**

1000 mg çinko içeren ve % 0,06 hidroklorik asitle hazırlanmış, ampul içindeki standart çinko klorür çözeltisi (Merck) % 1'lik nitrik asit ile 1,0 L'ye seyreltilerek derişimi

1000 mg/L yapıldı. Bu standart çözeltilerden uygun hacimlerde seyreltilerek derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olan 10 mL çinko(II) çözeltileri hazırlandı.

#### **3.5.14 Demir çözeltileri**

1000 mg demir içeren ve % 15 hidroklorik asitle hazırlanmış, ampul içindeki standart demir(III) klorür çözeltileri (Merck) % 1'lik nitrik asit ile 1,0 L'ye seyreltilerek derişimi 1000 mg/L yapıldı. Bu standart çözeltilerden uygun hacimlerde seyreltilerek derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olan 10 mL demir(III) çözeltileri hazırlandı.

#### **3.5.15 Kalay çözeltileri**

Yoğunluğu 1,0 g/L olan ve 5,0 M hidroklorik asitte hazırlanmış standart kalay (Fluka) çözeltilerinden uygun hacimde alınarak derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olan 10 mL kalay çözeltileri hazırlandı.

#### **3.5.16 Magnezyum çözeltileri**

1000 mg magnezyum içeren ve % 6'lık hidroklorik asitle hazırlanmış, ampul içindeki standart magnezyum klorür çözeltileri (Merck) % 1'lik nitrik asit ile 1,0 L'ye seyreltilerek derişimi 1000 mg/L yapıldı. Bu standart çözeltilerden uygun hacimlerde seyreltilerek derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olan 10 mL magnezyum(II) çözeltileri hazırlandı.

#### **3.5.17 Nikel çözeltileri**

Yoğunluğu 1,0 g/L olan ve 0,05 M nitrik asitte hazırlanmış standart  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka) çözeltilerinden uygun hacimde alınarak derişimi  $1,0 \times 10^{-3}$  M olan 10 mL nikel(II) çözeltileri hazırlandı.

### **3.6 Atış Artıklı Svap Numunesinin Hazırlanması**

Ankara Kriminal Laboratuvarı'nda yaptırılan deneme atışları sonucunda, flaster bant ile atış artığı alındıktan sonra bant atış artığı numune kabı içerisine kondu. Üzerine 5,0 mL % 8,0'lik nitrik asit katıldıktan sonra numune kabı çalkalayıcıda 200 rpm çalkalanma hızında 30 dakika çalkalandı. Böylece atış artıklarının çözeltiye geçmesi sağlandı (Güllü 2004). Karşılaştırma amacıyla, ateş etmemiş kişilerin elinden flaster bantla alınan numuneye de aynı işlemler uygulandı.

### **3.7 Kurşun(II), Antimon(III) ve Baryumun DPAdSV ve KDAdSV Yöntemleri ile Tayini için Optimum Deney Koşullarının Belirlenmesi**

Kurşun(II)'nin ve antimon(III)'ün rezorsinol ve katekolle oluşturduğu komplekslerin adsorptif sıyırma yöntemi ile tayininde optimum deney koşullarının belirlenmesi için yapılan çalışmalar aşağıda kısaca özetlendi. Ayrıca, baryumun diizooktildityofosfinik asit ile tayini için yöntem geliştirme çalışmalarında da optimum koşullar kurşun(II) ve antimon(III) tayininde belirlendiği gibi incelendi. Bütün çalışmalar, toplam 5,0 mL'lik çözeltiler ile gerçekleştirildi. Kullanılan yöntemlerden diferansiyel puls adsorptif sıyırma yöntemi ile yapılan çalışmalar için diferansiyel puls genliği 0,05 V, basamaklı adım yüksekliği 0,01 V; kare dalga adsorptif sıyırma yönteminde ise frekans 50 Hz, kare dalga genliği 0,25 V ve basamaklı adım yüksekliği 0,01 V olarak belirlendi. Bu değerlerin üzerinde pik şekillerinde bozulmalar görüldü; bu nedenle, deneylerde bu parametreler kullanıldı.

#### **3.7.1 Optimum pH'nın ve sıyırmanın yapılacağı potansiyel aralığının belirlenmesi**

Öncelikle, kurşun(II), antimon(III) ve baryumun kompleksleştirilmesi için kullanılan ligandların (rezorsinol, katekol, diizooktildityofosfinik asit), hangi potansiyel aralığında sıyırma piki verip vermedikleri belirlendi. Bu amaçla, BR tamponu kullanılarak çeşitli pH değerlerinde söz konusu ligandların çözeltileri hazırlandı ve argon gazı geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırıldıktan sonra diferansiyel puls ve kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları alındı. Bu voltamogramlardan

yararlanılarak kurşun(II), antimon(III) ve baryumun tayin edilebileceği potansiyel aralığı belirlendi. Ayrıca, çeşitli pH'larda söz konusu katyonlar ile ligandların kompleksleri oluşturulup, aynı şekilde hem diferansiyel puls hem de kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları alındı ve kurşun(II), antimon(III) ve baryumun tayin edilebileceği diferansiyel puls ve kare dalga pikleri belirlendi. Elde edilen pik akımları çalışılan pH değerlerine karşı grafiğe geçirilerek çalışmanın yapılabileceği optimum pH değeri bulundu.

### **3.7.2 Optimum biriktirme potansiyelinin belirlenmesi**

Her bir metal iyonunun tayinine biriktirme potansiyelinin etkisini incelemek amacıyla, belirlenen optimum pH'da, metal iyonu ile ligand karıştırılarak bunların kompleks vermeleri sağlandı ve bu çözeltilerden komplekslerin asılı cıva damla yüzeyinde adsorptif olarak biriktirilmesi için optimum biriktirme potansiyeli belirlendi. Bu amaçla  $-0,10$  V ile  $-1,0$  V aralığında,  $0,10$  V aralıkla, çeşitli potansiyellerde biriktirme yapıldı ve ardından diferansiyel puls ve kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramları alındı. Bu voltamogramlardaki pik akımları biriktirme potansiyeline karşı grafiğe geçirildi ve optimum biriktirme potansiyeli belirlendi.

### **3.7.3 Optimum ligand değişiminin belirlenmesi**

Ligand değişiminin pik akımına etkisini incelemek ve optimum ligand değişimini belirlemek amacıyla, optimum pH'da, sabit değişimde metal iyonu içeren çözeltiler hazırlandı. Çalışılan ligandın stok çözeltisinden, çalışma hücreğine mikropipetle ilaveler yapıldı ve her ilaveden sonra optimum biriktirme potansiyeli, karıştırma hızı ve biriktirme süresinde asılı cıva damla elektrotta biriktirme yapıldı. Ardından diferansiyel puls ve kare dalga adsorptif sıyırma yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Kaydedilen voltamogramlardan elde edilen pik akımları artan ligand değişimlerine karşı grafiğe geçirilerek optimum ligand değişimi belirlendi.

### **3.7.4 Optimum karıştırma hızının belirlenmesi**

Karıştırma hızının pik akımına etkisini incelemek amacıyla, belirlenen optimum pH'da, optimum ligand derişiminde ve sabit metal iyonu derişiminde bir çözelti hazırlandı. Hazırlanan çözülden her seferinde karıştırma hızı 100 rpm artırılarak 100 – 800 rpm karıştırma hızı aralığında asılı cıva damla elektrot yüzeyinde optimum biriktirme potansiyelinde ve süresinde biriktirme yapılarak diferansiyel puls ve kare dalga adsorptif sıyırma yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Kaydedilen voltamogramlardan elde edilen pik akımları karıştırma hızına karşı grafiğe geçirilerek optimum karıştırma hızı belirlendi.

### **3.7.5 Optimum biriktirme süresinin belirlenmesi**

Biriktirme süresinin pik akımına etkisini incelemek amacıyla, belirlenen optimum pH'da, optimum ligand derişiminde ve sabit metal iyonu derişiminde bir çözelti hazırlandı. Bu çözelti kullanılarak optimum biriktirme potansiyeli ve karıştırma hızında, asılı cıva damla elektrotta, farklı sürelerde biriktirme yapılarak her bir süre sonunda diferansiyel puls ve kare dalga adsorptif sıyırma yöntemleri ile elde edilen sıyırma voltamogramları kaydedildi. Bu voltamogramlardan elde edilen pik akımları biriktirme sürelerine karşı grafiğe geçirilerek optimum biriktirme süresi belirlendi.

## **3.8 Sıyırma Piklerinin Tekrarlanabilirliğinin İncelenmesi**

Yapılan çalışmalarda diferansiyel puls ve kare dalga adsorptif sıyırma yöntemleriyle alınan sıyırma voltamogramlarında pik akımlarının tekrarlanabilir olup olmadığını kontrol etmek amacıyla, belirlenen optimum koşullarda hazırlanan çözütilerde biriktirme yapıldıktan sonra aynı gün ard arda sıyırma voltamogramları alındı ve bu voltamogramlar birbiriyle karşılaştırıldı. Ayrıca, farklı zamanlarda hazırlanan çözütilerde elde edilen verilerin aynı olup olmadığını belirlemek için, bu çözütilerin sıyırma voltamogramlarının çakışıp çakışmadığı kontrol edildi. Aynı çözütilde ve farklı çözütilerde elde edilen pik akımları belirlenerek bunların standart sapmaları hesaplandı ve sıyırma piklerinin tekrarlanabilir olup olmadığı belirlendi.

### **3.9 Kalibrasyon Grafiklerinin Oluşturulması**

Atış artıklarında kurşun(II) ve antimon(III)'ün tayin edilebilmesi için gerekli kalibrasyon grafiklerini oluşturmak amacıyla, optimum pH ve ligand derişiminde, farklı derişimlerde metal iyonu içeren bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerden asılı cıva damla yüzeyinde biriktirme yapıldıktan sonra hem diferansiyel puls hem de kare dalga adsorptif sıyırma yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alınıp pik akımları belirlendi. Metal iyonları derişimine karşı pik akımları grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri çizildi ve doğrusal çalışma aralığı belirlendi. Buradan elde edilen veriler yardımıyla, alt tayin sınırı, gözlenebilme sınırı belirlendi. Diizooktilditiyofosfinik asit ligandı kullanılarak geliştirilmeye çalışılan baryum tayini için de her iki yöntem ile kalibrasyon grafikleri aynı şekilde elde edilmeye çalışıldı.

### **3.10 Atış Artığı Numunesinin Analize Hazırlanması**

Svap alma yönteminde, bir yüzeyi yapışkan ipek bant  $2,5 \times 5,0$  cm boyutlarında kesildi ve atış artıklarının toplanacağı bölgenin tamamına birkaç defa yapıştırılıp kaldırıldı. Sonra, bu bant numune kabına kondu, % 8'lik nitrik asit ile muamele edildi ve 30 dakika karıştırılarak atış artıklarının çözeltilmeye geçmesi sağlandı. Bu çözeltiliden belli hacimde alınarak deney hücresine kondu. Ortama optimum derişimde ligand (katekol) ilave edildi ve pH optimum pH değerine ayarlandı.

### **3.11 Atış Artığı Numunesinde Kurşun ve Antimonun Standart Katma Yöntemi ile Birlikte Tayini**

Bölüm 3.10'da hazırlanan çözeltiliden, optimum koşullarda asılı cıva yüzeyinde biriktirme yapıldıktan sonra, diferansiyel puls ve kare dalga adsorptif sıyırma yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Bu çözelti üzerine belli derişimde standart kurşun(II) çözeltisi eklenerek aynı işlemler tekrarlandı. Katılan metal iyonu derişimine karşı sıyırma pik akımları grafiğe geçirildi ve bu grafikler yardımıyla kurşun(II) tayin edildi. Aynı çözeltiliden başka bir kısım için de, aynı işlemler çözeltiliyeye antimon(III) standardı katılarak yapıldı ve elde edilen grafikler yardımıyla atış

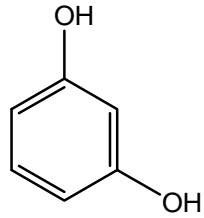
artığındaki antimon(III) tayin edildi. Ayrıca, başka bir atış artığı numunesinden belli hacimde alınarak optimum koşullarda hazırlanan deney çözeltisine ilave edildi, aynı işlemler çözeltiye önce Sb(III) standardı sonra da Pb(II) standardı katılarak yapıldı. Böylece atış artığında hem antimon hem de kurşunun birlikte tayini yapıldı.

### **3.12 Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometri Yöntemi ile Numune Analizi**

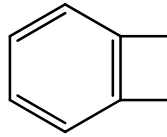
Standart katma yöntemi kullanılarak geliştirdiğimiz voltametrik yöntemlerle yaptığımız atış artığı numunesi analiz sonuçlarının doğruluğunu test etmek amacıyla, aynı atış artığı numunesinden alınan belli kısımlar grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi ile tayin edilerek kurşun(II) ve antimon(III) miktarları belirlendi. Bu amaçla, Varian AA280Z marka Zeeman zemin düzeltmeli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile GTA 120 model grafit fırın atomlaştırıcılı cihazda Varian pirolitik kaplamalı küvetler ve taşıyıcı gaz olan Argon kullanıldı. Numune enjeksiyonu Varian SPD model otomatik programlanabilir örnekleyici ile sağlandı. Işın kaynağı olarak tek elementli oyuk katot lambalar kullanıldı. Bulunan sonuçlar, geliştirdiğimiz voltametrik yöntemlerle elde ettiğimiz sonuçlarla karşılaştırıldı.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

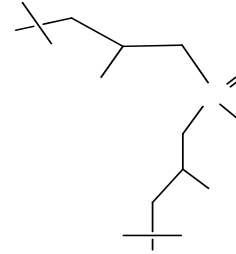
Bu çalışmada, ateşli silah atış artıklarında bulunan antimon(III), kurşun(II) ve baryumun voltametik sıyırma yöntemleri ile tayini amaçlanmıştır. Ateş ettiği şüphelenilen kişilerin belirlenebilmesinde, elde atış artıklarının tespiti önemli bir ipucudur. Bu amaçla yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometri yöntemi ile antimon(III), kurşun(II) ve baryumun tayinidir. Ancak, kullanılan bu yöntem oldukça pahalı ve zaman alıcıdır. Ayrıca, metal iyonlarının eşzamanlı olarak tayini de mümkün değildir. Bu nedenle, rezorsinol, katekol ve diizooktilditiyofosfinik asit ligandları (Şekil 4.1) kullanılarak bir ateşli silah atış artığı numunesinde antimon(III), kurşun(II) ve baryumun sıyırma voltametri yöntemi ile tayin edilip edilemeyeceği araştırıldı. Bu amaçla, bu metal iyonlarının diferansiyel puls ve kare dalga adsorptif sıyırma yöntemleri ile tayini için optimum deneysel koşulları (pH, biriktirme potansiyeli, ligand derişimi, karıştırma hızı ve biriktirme süresi) belirlemek üzere çalışmalar yapıldı. Elde edilen sonuçlara göre, bu metal iyonlarının eş zamanlı tayin edilip edilemeyeceği belirlendi ve sonuçlar aşağıda tartışıldı.



Rezorsinol



Katekol



Diizooktilditiyofosfinik asit

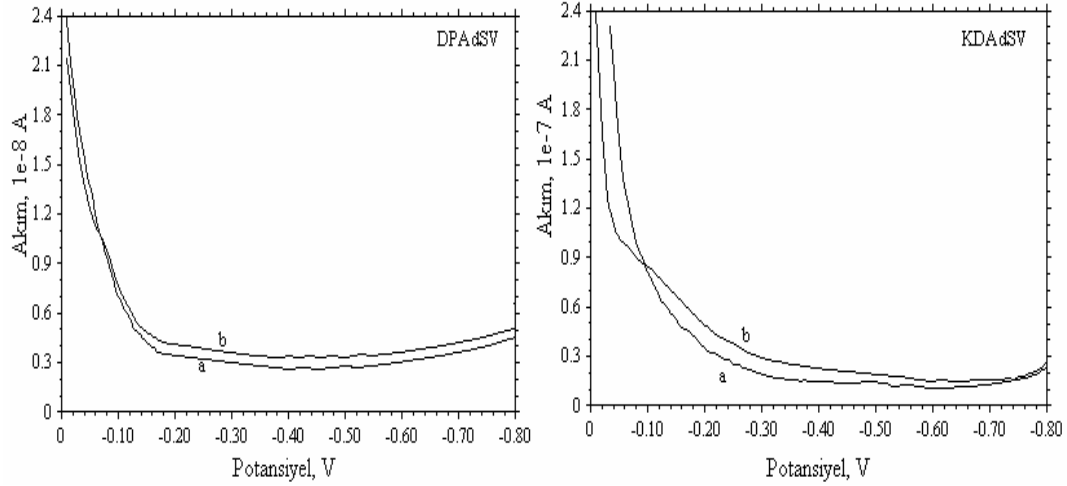
Şekil 4.1 Çalışmada kullanılan ligandlar

##### 4.1 Rezorsinol ve Katekol'e ait DPAdSV ve KDAdSV Voltamogramları

Bu çalışmada, kurşun(II) ve antimon(III)'ün kompleksleştirilmesi için kullanılan ligandların (rezorsinol ve katekol), sıyırma piki verdiği potansiyel aralığını belirlemek amacıyla, söz konusu ligandların BR tamponu kullanılarak çeşitli pH değerlerinde çözeltileri hazırlandı. Ortamdan argon gazı geçirilerek oksijen uzaklaştırıldıktan sonra,



diferansiyel puls voltametri (DPV) ve kare dalga voltametri (KDV) yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Buna göre belirlenen optimum koşullarda elde edilen sıyırma voltamogramları Şekil 4.2’de verildi.



Şekil 4.2 **a.** Rezorsinol (BR tamponu +  $3,0 \times 10^{-3}$  M rezorsinol, pH: 4,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s), **b.** katekol (BR tamponu +  $3,0 \times 10^{-3}$  M katekol, pH: 5,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s) ile ilgili DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen voltamogramlar

Şekil 4.2’den de görüldüğü gibi, hem rezorsinol hem de katekol için diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltamogramlarında, -0,15 V ile -0,80 V aralığında akımın hemen hemen sabit kaldığı ve bu ligandlara ait herhangi bir pikin olmadığı görüldü. Bu ligandların kare dalga adsorptif sıyırma voltamogramlarında ise, bu potansiyel aralığı -0,20 V ile -0,80 V olarak belirlendi. Bu durumda, belirlenen potansiyel aralıklarında kurşun(II) ve antimon(III) komplekslerine ait elde edilebilecek piklerin, bu katyonların nicel tayininde kullanılabileceği düşünüldü.

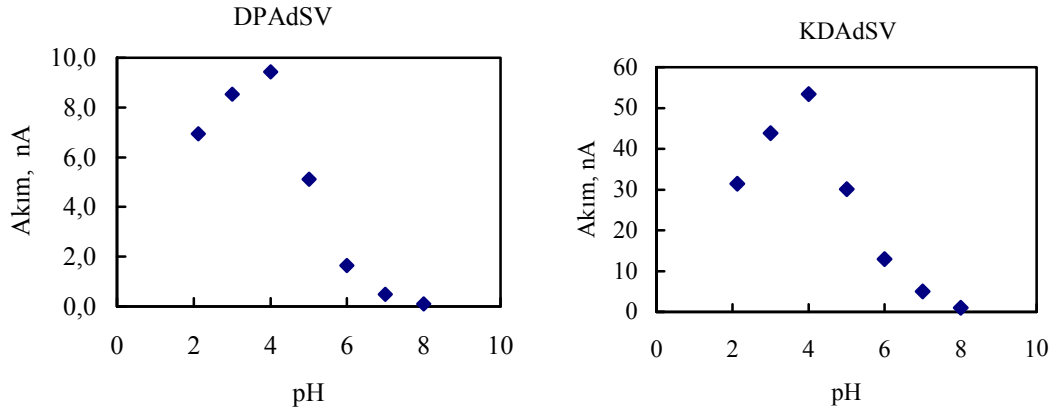
#### 4.2 Rezorsinol ile Kurşun(II) Tayini

Kurşun(II) ile rezorsinolün oluşturduğu kompleks asılı cıva damla elektrot yüzeyinde biriktirilerek (Limson and Nyokong 1997), DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma yapıldı. Böylece, kurşun(II) tayini için yöntem geliştirildi. Bu amaçla, pH, biriktirme potansiyeli ( $E_{bir.}$ ), ligand derişimi ( $C_R$ ), karıştırma hızı ve biriktirme süresi ( $t_{bir.}$ ) gibi optimum deney koşulları belirlendi ve aşağıda ayrıntılı bir şekilde anlatıldı.

### 4.2.1 Optimum pH

Metal iyonlarının pek çok ligand ile kompleks oluşum reaksiyonu çözeltinin pH'sına bağlıdır (Degefa *et al.* 1999). Bu nedenle, öncelikle ligand ile tayin edilecek metalin kompleks oluşturduğu optimum pH belirlendi ve bu amaçla çalışmalarda, geniş bir pH aralığında (2,0 – 11,0) çalışma yapılabilecek olan BR tamponu kullanıldı. Çalışma hücrelerinde rezorsinol derişimi  $3,0 \times 10^{-3}$  M olacak şekilde ve kurşun(II) derişimi  $1,0 \times 10^{-7}$  M'da sabit tutularak, pH'sı BR tamponu ile 2,0 – 9,0 arasına ayarlanan bir seri deney çözeltisi hazırlandı. Optimum biriktirme potansiyeli, karıştırma hızı ve biriktirme süresinde asılı cıva damla elektrotta biriktirme yaptıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleriyle, sıyırma voltamogramları alındı. Voltamogramlardan elde edilen pik akımının pH ile değişimi grafiğe geçirildi (Şekil 4.3).

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi, her iki yöntemle elde edilen akım–pH grafiklerinden, pH 2,0 – 4,0 arasında pik akımında keskin bir artışın olduğu gözlemlendi. Bunun nedeninin, pH'nın artması ile kurşun(II) ve rezorsinol arasında daha kararlı kompleks oluşumuna, dolayısıyla elektrot yüzeyinde adsorplanan kurşun(II)–rezorsinol kompleksinin de artmasına bağlayabiliriz. pH 4,0'ten sonra ise, pik akımında azalma olduğu ve pH 6,0'dan sonra ise pik akımının sıfıra oldukça yakın olduğu görüldü. Bunun nedeninin, pH'nın 4,0'ten daha yüksek olduğu durumlarda kurşun hidroksitinin oluşmaya başladığı ve bu nedenle, ligand ile metal iyonu arasında kompleks oluşumunun engellendiği düşünüldü. Bu gözlemlerin literatür verileriyle uyduğu görüldü (Degefa *et al.* 1999, Sander 1999). Bu nedenlerle, rezorsinol ile kurşun(II)'nin söz konusu yöntemlerle tayini için optimum pH 4,0 olarak belirlendi.

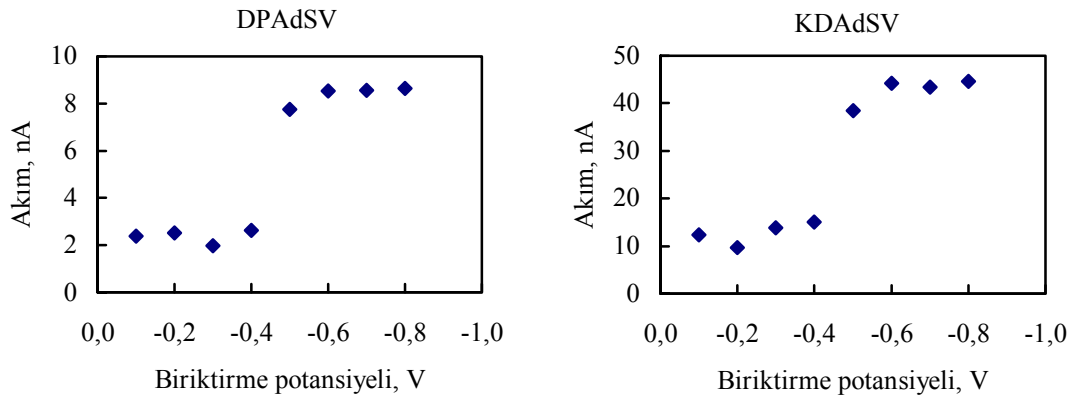


Şekil 4.3 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V,  $C_R$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

#### 4.2.2 Optimum biriktirme potansiyeli

Optimum biriktirme potansiyelinin ( $E_{bir.}$ ) belirlenmesi için, pH 4,0'te rezorsinol derişimi  $3,0 \times 10^{-3}$  M, kurşun(II) derişimi  $1,0 \times 10^{-7}$  M'da sabit tutularak, hazırlanan çözeltide,  $-0,10$  V ile  $-0,80$  V arasında  $0,10$  V'luk değişen biriktirme potansiyellerinde asılı cıva damla elektrot yüzeyinde biriktirme yaptıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma yapıldı. Her bir biriktirme potansiyelinde alınan sıyırma voltamogramlardan elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişim grafiği Şekil 4.4'te verildi.

Her iki yöntemle,  $-0,10$  V ile  $-0,40$  V arasındaki biriktirme potansiyelinde elde edilen pik akımının birbirine yakın olduğu,  $-0,40$  V'dan sonra hızla arttığı,  $-0,50$  V'dan daha negatif biriktirme potansiyellerinde ise neredeyse birbirine çok yakın olduğu görüldü. Bunun nedeni, elektrot yüzeyindeki kurşun(II)–rezorsinol kompleksinin derişiminin maksimum değere ulaştığı şeklinde açıklanabilir. Literatürde de benzer açıklamalar yapılmaktadır (Gholivand and Romiani 2006, Shams *et al.* 2004).



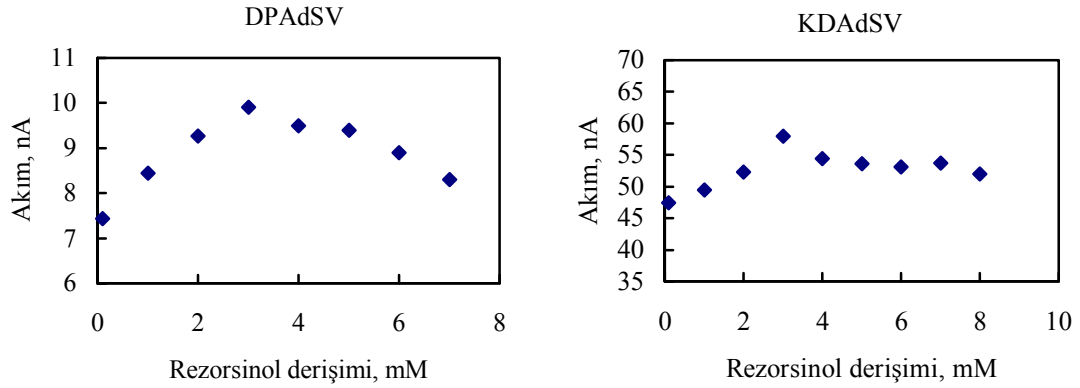
Şekil 4.4 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 4,0,  $C_R$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

Elde edilen verilerden,  $-0,50$  V'dan sonraki biriktirme potansiyellerinde çalışma yapmanın mümkün olduğu görüldü ve her iki yöntemde kullanılmak üzere en uygun biriktirme potansiyeli  $-0,60$  V olarak belirlendi.

#### 4.2.3 Optimum rezorsinol derişimi

Rezorsinol derişiminin pik akımına etkisini incelemek ve optimum derişimi belirlemek amacıyla, kurşun(II) derişimi  $1,0 \times 10^{-7}$  M'da sabit tutulan ve pH'sı 4,0'e ayarlanan çözeltiye, 0,1 M rezorsinol stok çözeltisinden derişimi  $1,0 \times 10^{-4}$  M –  $8,0 \times 10^{-3}$  M arasında değişecek şekilde belli miktarda ilaveler yapıldı. Her ilaveden sonra, asılı cıva damla elektrotta  $-0,60$  V'da biriktirme yapılarak DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Elde edilen sıyırma voltamogramları sonucunda, pik akımının ligand derişimi ile değişimi grafiğe geçirildi. Şekil 4.5'te, her iki yöntemde de pik akımının  $1,0 \times 10^{-4}$  –  $3,0 \times 10^{-3}$  M derişim aralığında arttığı,  $4,0 \times 10^{-3}$  –  $7,0 \times 10^{-3}$  M derişim aralığında ise azaldığı görüldü. Bu durumda, ligand derişimi  $3,0 \times 10^{-3}$  M oluncaya kadar kompleks oluşumunun tamamlandığı, daha yüksek ligand derişimlerinin ise kompleks oluşumuna etkisi olmadığı düşünöldü.  $3,0 \times 10^{-3}$  M ligand derişiminden sonra pik akımındaki azalmanın, elektrot yüzeyinde kompleksle birlikte ligandın kendisinin de adsorplanmasından kaynaklandığı söylenebilir. Çünkü bu pik akımı,

kompleksteki metal iyonunun indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla, ligand derişiminin fazla olmasının elektrot yüzeyinde adsorplanan kompleks derişimini kısmen azalttığı düşünülebilir. Sonuç olarak en uygun rezorsinol derişimi aşağıdaki şekillerden de görüldüğü gibi  $3,0 \times 10^{-3}$  M olarak belirlendi.

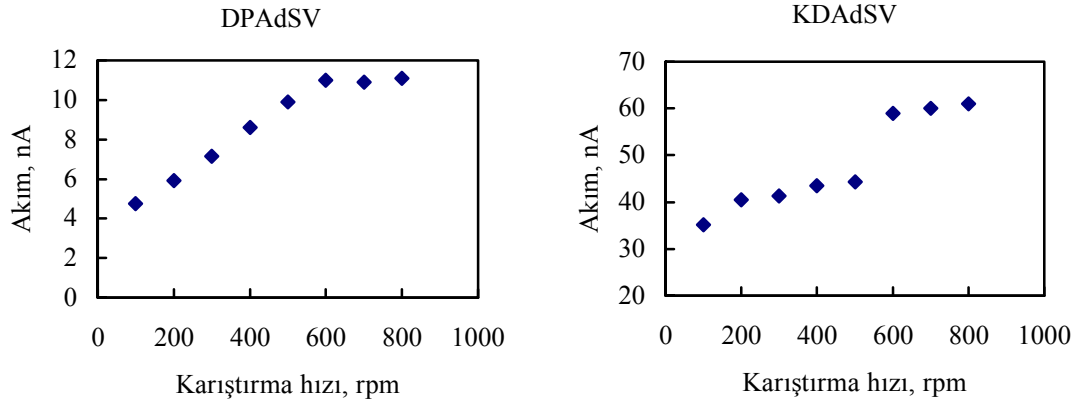


Şekil 4.5 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının rezorsinol derişimi ile değişimi (pH: 4,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

#### 4.2.4 Optimum karıştırma hızı

Optimum karıştırma hızının belirlenmesi için pH'sı 4,0'e ayarlanan,  $3,0 \times 10^{-3}$  M rezorsinol ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M kurşun(II) içeren çözeltide, karıştırma hızı 100 rpm'den 800 rpm'e kadar, 100 rpm'lik artışla değiştirilerek asılı cıva damla elektrotta  $-0,60$  V'da biriktirme yaptıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleriyle sıyırma voltamogramları alındı. Elde edilen pik akımı karıştırma hızına karşı grafiğe geçirildi.

Şekil 4.6'da, DPAdSV'ye ait grafikte pik akımının 100 rpm ile 600 rpm arasında arttığı, KDAdSV'ye ait grafikte ise 500 rpm'den sonra hızla arttığı gözlemlendi. Bu artış, karıştırma hızı ile elektrot yüzeyine ulaşan kompleks moleküllerin sayısının artmasıyla açıklanabilir. Daha yüksek karıştırma hızlarında (600 – 800 rpm), pik akımının hemen hemen aynı kalmasının nedeni, elektrot yüzeyinin doğunluğa ulaşması olarak düşünöldü. 600 rpm'den daha yüksek karıştırma hızlarında cıva damlasında ara ara kopmalar gözlemlendi. Buna göre, en uygun karıştırma hızı 600 rpm olarak belirlendi.

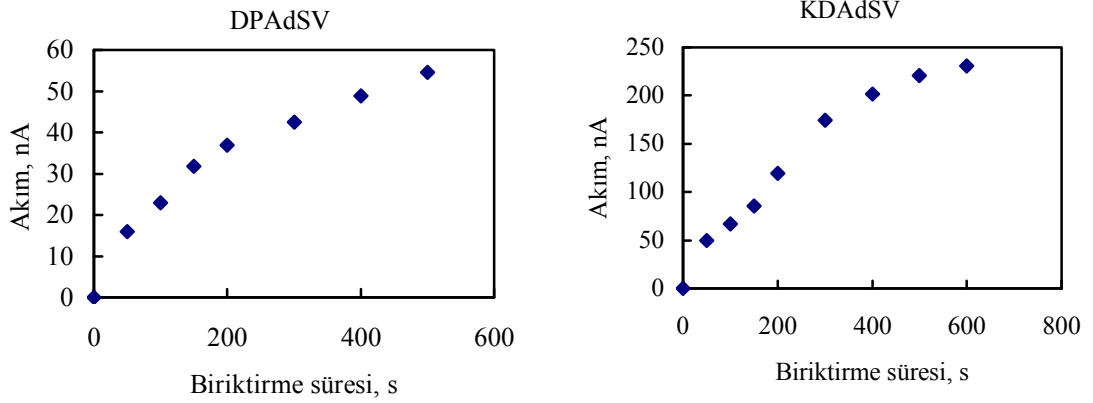


Şekil 4.6 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi (pH: 4,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_R$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

#### 4.2.5 Optimum biriktirme süresi

Pik akımı üzerine biriktirme süresinin ( $t_{bir.}$ ) etkisi incelemek ve optimum biriktirme süresini belirlemek amacıyla, pH'sı 4,0'e ayarlanan,  $3,0 \times 10^{-3}$  M rezorsinol ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M kurşun(II) içeren çözeltide 600 rpm karıştırma hızında, biriktirme süresi 0'dan 500 s'ye kadar belirli aralıklarla değiştirilerek, -0,60 V'da biriktirme yapıldı ve sonra DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Değişen biriktirme sürelerine karşı elde edilen pik akımının değişimi Şekil 4.7'de verildi.

DPAdSV yöntemiyle elde edilen pik akımının, biriktirme süresi arttıkça 200 s'ye kadar hızla arttığı, 200 s'den sonra ise artışların hemen hemen birbirine yakın olduğu gözlemlendi. Elektrot yüzeyinin doygunluğa ulaşmasından dolayı, 200 s'den sonra hızlı bir artış olmadığı düşünüldü. KDAdSV yöntemiyle elde edilen pik akımlarının ise 300 s'ye kadar hızla arttığı, bundan sonra ise artışların hemen hemen yakın olduğu belirlendi.



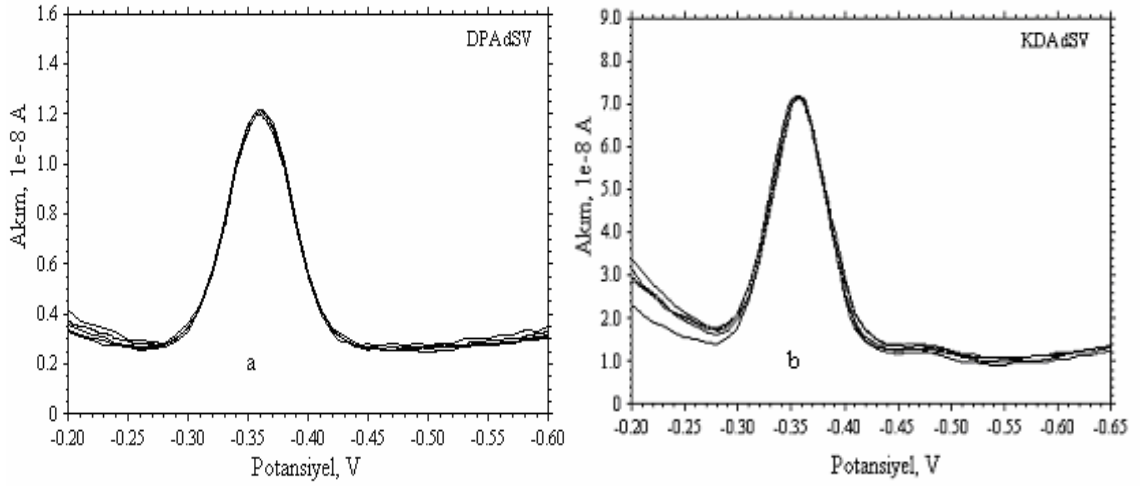
Şekil 4.7 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 4,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_R$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

Elektrot üzerinde metal kompleksin birikmesi için gerekli süre, kompleksin derişimine bağlıdır ve yüksek derişimlerde daha az süre gerekir. Grafiklerden biriktirme süresindeki artışın yaklaşık 200 s'ye kadar doğrusal olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon sırasında pik akımı, biriktirme süresine bağlı olarak artar ve biriktirme süresi elektrot yüzeyinin doyunluğa ulaşması ile sınırlanır (Limson and Nyokong 1997, Tamer vd. 2002). Yüksek kurşun(II) derişimlerinde sorun yaşamamak ve daha kısa sürede analiz yapabilmek için biz çalışmamızda biriktirme süresi olarak 60 s'yi seçtik (Hutton *et al.* 2006).

#### 4.2.6 Piklerin tekrarlanabilirliği

##### 4.2.6.1 Aynı çözelti için piklerin tekrarlanabilirliği

$3,0 \times 10^{-3}$  M rezorsinol ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M kurşun(II) içerecek şekilde pH'sı 4,0'e ayarlanan çözelti kullanılarak optimum koşullarda asılı cıva damla elektrotta -0,60 V'da biriktirme yaptıktan sonra, hem DPV hem de KDV yöntemleriyle sıyırma voltamogramları alındı. Bu işlem, ard arda beş kez tekrarlandı. Elde edilen pik akımlarının tekrarlanabilirliği incelenmek amacıyla, sıyırma voltamogramları Şekil 4.8'de gösterildiği gibi, üst üste çakıştırıldı.



Şekil 4.8 Kurşun(II)–rezorsinol karışımında aynı çözelti için tekrarlanabilirlik (pH: 4,0,  $E_{bir.}: -0,60$  V,  $C_R: 3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}: 60$  s,  $C_{Pb}: 1,0 \times 10^{-7}$  M, ölçüm sayısı: 5): a. DPAdSV ve b. KDAdSV

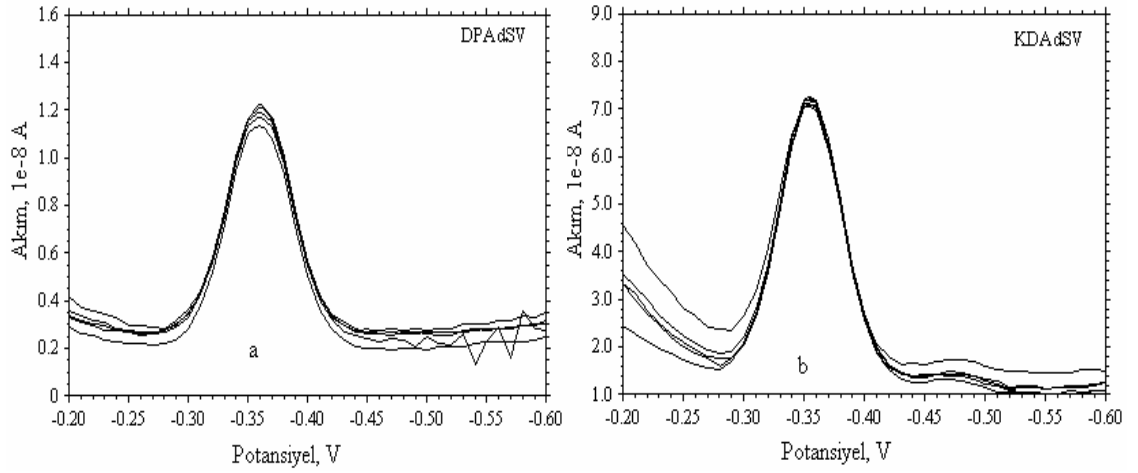
Aynı gün, aynı çözeltide ard arda beş defa alınan sıyırma voltamogramından elde edilen pik akımlarının varyasyon katsayısı (VK) DPAdSV yöntemi için % 0,35; KDAdSV yöntemi için % 0,16 olarak hesaplandı. Sonuç olarak, aynı gün için sıyırma piklerinin tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu belirlendi. Her iki voltamogramda pik akımının çıktığı potansiyel  $-0,36$  V olarak belirlendi.

#### 4.2.6.2 Farklı çözeltiler için piklerin tekrarlanabilirliği

Bölüm 4.2.6.1’de anlatıldığı gibi, farklı zamanlarda hazırlanan beş farklı çözeltilerde optimum koşullarda  $-0,60$  V’da biriktirme yapılarak her bir çözeltide hem DPV hem de KDV yöntemleriyle sıyırma voltamogramları alındı ve elde edilen voltamogramlar üst üste çakıştırılarak pik akımlarının tekrarlanabilirliği incelendi (Şekil 4.9).

Farklı zamanlarda, beş ayrı çözeltide alınan sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının varyasyon katsayısı DPAdSV yöntemi için % 1,67; KDAdSV yöntemi için % 0,91 olarak hesaplandı. Böylece, hem sıyırma piklerinin hem de farklı zamanlarda hazırlanan çözeltilerin tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu görüldü. Her iki voltamogramda pik akımının  $-0,36$  V’da çıktığı belirlendi.





Şekil 4.9 Kurşun(II)–rezorsinol karışımında aynı şekilde hazırlanmış farklı çözeltiler için tekrarlanabilirlik (pH: 4,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_R$ :  $3 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M, ölçüm sayısı: 5): a. DPAdSV ve b. KDAdSV

Sonuç olarak, rezorsinol ligandı varlığında kurşun(II)'nin DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile tayininde belirlenen optimum koşullar Çizelge 4.1'de verildi.

Çizelge 4.1 Rezorsinol ile kurşun(II) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar

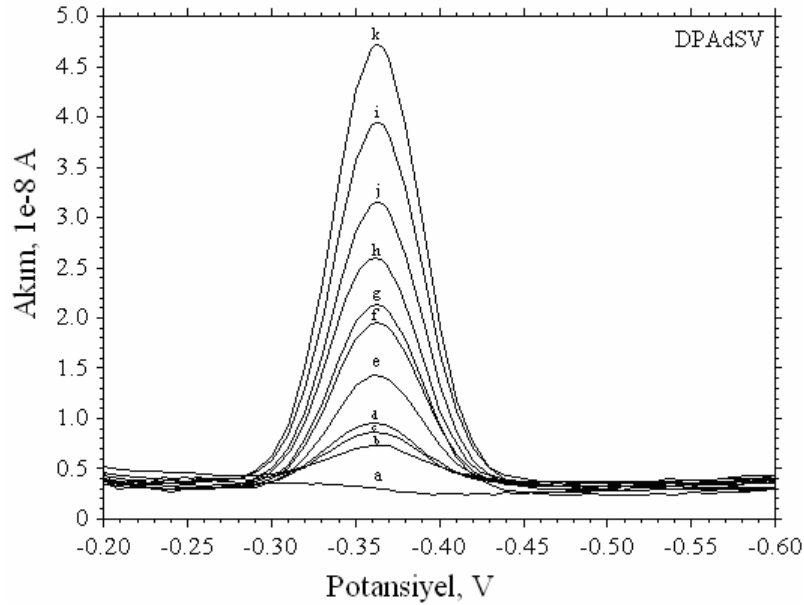
Destek elektrolit	BR tamponu (0,01 M)
pH	4,0
Biriktirme potansiyeli	-0,60 V
Ligand derişimi	$3,0 \times 10^{-3}$ M
Karıştırma hızı	600 rpm
Biriktirme süresi	60 s

#### 4.2.7 Kalibrasyon grafikleri

Elde edilen optimum şartlar altında hazırlanan çözeltide, kurşun(II)'nin rezorsinol ile oluşturduğu kompleks elektrot yüzeyinde adsorptif olarak biriktirildikten sonra, DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı ve kalibrasyon grafikleri çizildi.

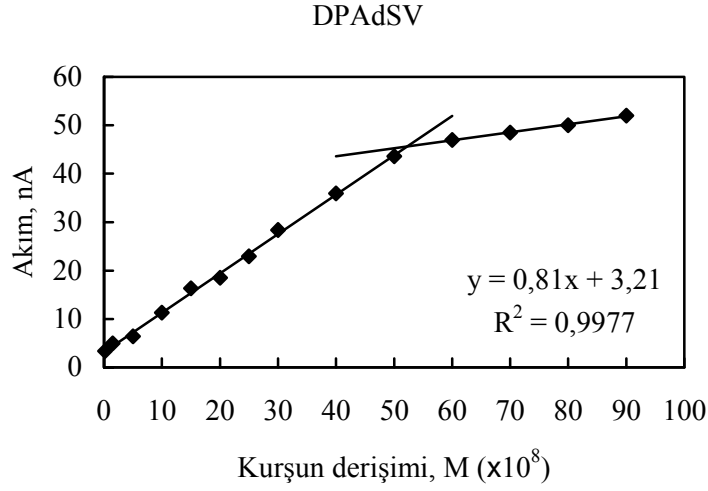
#### 4.2.7.1 DPAdSV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Çizelge 4.1’de verilen optimum koşullarda, artan derişimlerde stok kurşun(II) çözeltisinden katılarak hazırlanan çözeltiler kullanılarak asılı cıva damla elektrotta  $-0,60$  V’da biriktirme yapıldıktan sonra, DPV yöntemi ile alınan sıyırma voltamogramları kaydedildi. Bu voltamogramlar Şekil 4.10’da verildi. Biriktirme yapılan çözeltilerde kurşun(II) iyon derişimi  $2,0 \times 10^{-9} - 9,0 \times 10^{-7}$  M aralığındadır. Şekil 4.10 incelendiğinde, kurşun(II) iyon derişimi arttıkça sıyırma pik akımında da bir artış olduğu görüldü.



Şekil 4.10 Kurşun(II) için elde edilen DPAdS voltamogramları (pH: 4,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V,  $C_K$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s): **a.** BR tamponu +  $3,0 \times 10^{-3}$  M rezorsinol,  $C_{Pb}$ : **b.**  $2,0 \times 10^{-9}$  M, **c.**  $1,5 \times 10^{-8}$  M, **d.**  $5,0 \times 10^{-8}$  M, **e.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M, **f.**  $1,5 \times 10^{-7}$  M, **g.**  $2,0 \times 10^{-7}$  M, **h.**  $2,5 \times 10^{-7}$  M, **i.**  $3,0 \times 10^{-7}$  M, **j.**  $4,0 \times 10^{-7}$  M, **k.**  $5,0 \times 10^{-7}$  M

DPAdSV yöntemi ile sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımları, kurşun(II) derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturuldu ve Şekil 4.11’de gösterildi.



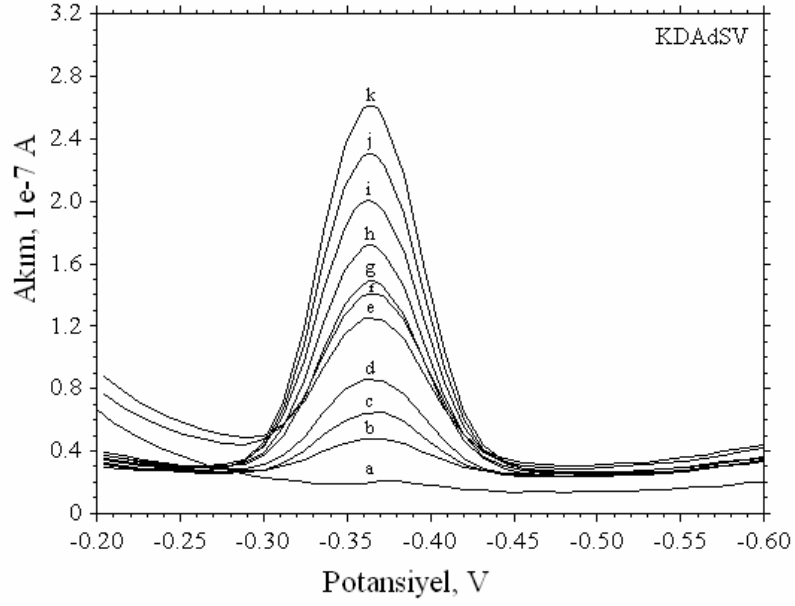
Şekil 4.11 DPAdSV yöntemi ile kurşun(II) için kalibrasyon grafiği

DPAdSV yöntemiyle kurşun(II) için elde edilen doğrusal çalışma aralığının  $2,0 \times 10^{-9}$  –  $5,2 \times 10^{-7}$  M arasında olduğu görüldü.

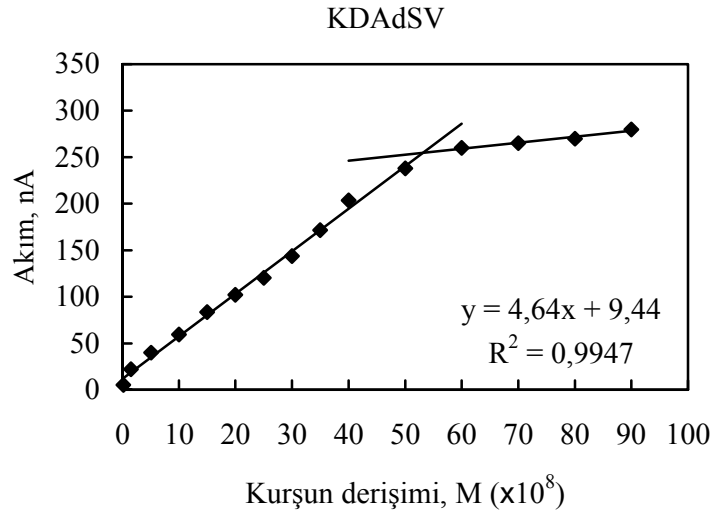
#### 4.2.7.2 KDAdSV yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafiği

Bölüm 4.2.7.1’de anlatıldığı gibi hazırlanan çözeltiler kullanılarak Çizelge 4.1’de verilen optimum koşullarda  $-0,60$  V’da biriktirme yaptıktan sonra, KDV yöntemi ile sıyırma voltamogramları alındı ve Şekil 4.12’de çeşitli derişimlerde kurşun(II) içeren çözeltiler için elde edilen voltamogramlar verildi.

Artan kurşun(II) derişimlerine karşı elde edilen pik akımı grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 4.13) ve doğrusal çalışma aralığı  $2,0 \times 10^{-9}$  –  $5,3 \times 10^{-7}$  M olarak bulundu. Kurşun(II)’ye ait pik potansiyeli  $-0,36$  V’da gözlemlendi. Buradan elde edilen sonuçlara göre kurşun(II) tayinininde  $2,0 \times 10^{-9}$  M’a kadar düşük derişimlere inilebildi.



Şekil 4.12 Kurşun(II) için elde edilen KDAAdS voltamogramları (pH: 4,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_K$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s): **a.** BR tamponu +  $3 \times 10^{-3}$  M rezorsinol,  $C_{Pb}$ : **b.**  $1,0 \times 10^{-8}$  M, **c.**  $5,0 \times 10^{-8}$  M, **d.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M, **e.**  $1,5 \times 10^{-7}$  M, **f.**  $2,0 \times 10^{-7}$  M, **g.**  $2,5 \times 10^{-7}$  M, **h.**  $3,0 \times 10^{-7}$  M, **i.**  $3,5 \times 10^{-7}$  M, **j.**  $4,0 \times 10^{-7}$  M, **k.**  $5,0 \times 10^{-7}$  M



Şekil 4.13 KDAAdSV yöntemi ile kurşun(II) için kalibrasyon grafiği

Şekil 4.11 ve 4.13 incelendiğinde, KDAAdSV yöntemi ile kurşun(II) tayininin daha duyarlı bir şekilde yapılabileceği görüldü. Çünkü DPAdSV yöntemindeki kalibrasyon eğrisinin eğimi yaklaşık  $0,81 \times 10^8$  nA.L/mol iken KDAAdSV yönteminde  $4,6 \times 10^8$  nA.L/mol olarak bulundu.

Gözlenebilme sınırının belirlenmesinde IUPAC yöntemine göre (Long and Winefordner 1983) gözlenebilme sınırı tanık deneylerin sinyal ortalamasının standart sapmasının üç katının eğime bölünmesiyle bulunmaktadır. Ancak, tanık deneylerde sinyal gözlenemediği için rezorsinol ile kurşun(II)'nin tayininde kalibrasyon grafiklerinin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerden en seyreltik kurşun(II)'nin çözeltisi ile ard arda beş kez pik akımı okundu. Bu değerlerin ortalaması alındı ve standart sapma (s) hesaplandı. Burada 3s/m formülünden gözlenebilme sınırı (GS), 10s/m formülünden ise alt tayin sınırı (ATS) bulundu ve Çizelge 4.2'de verildi (Özkan vd. 1998, Guzmán *et al.* 2004).

Rezorsinol kullanılarak adsorptif sıyırma yöntemleriyle kurşun(II) tayini için elde edilen analitik parametreler Çizelge 4.2'de verildi.

Çizelge 4.2 Rezorsinol ile kurşun(II) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen analitik parametreler

	DPAdSV	KDAdSV
Eğim, $m$ (nA.L/mol)	$0,81 \times 10^8$	$4,64 \times 10^8$
Regresyon katsayısı, $R^2$	0,9977	0,9947
Doğrusal çalışma aralığı (M)	$2,0 \times 10^{-9} - 5,2 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-9} - 5,3 \times 10^{-7}$
Alt tayin sınırı (M)	$1,2 \times 10^{-8}$	$3,4 \times 10^{-9}$
Gözlenebilme sınırı (M)	$3,6 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-9}$

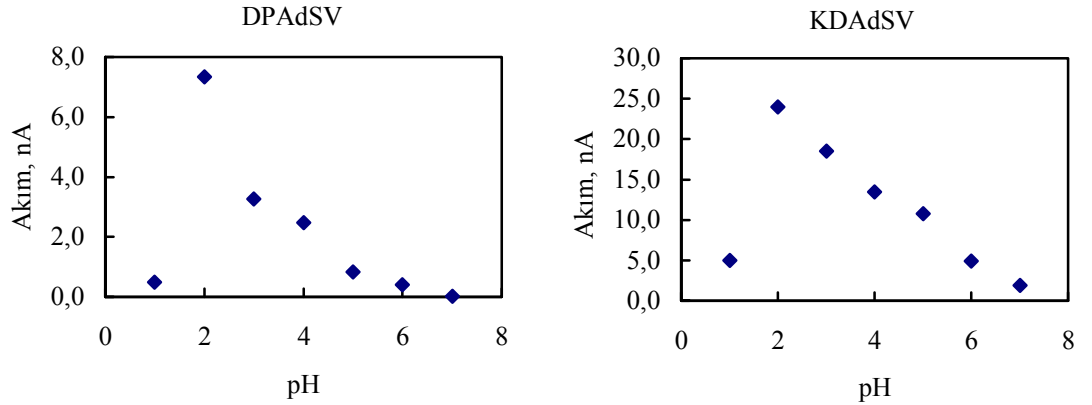
Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi, KDAdSV yönteminde alt tayin ve gözlenebilme sınırlarının, DPAdSV yöntemiyle elde edilenlere göre daha düşük olduğu belirlendi. Buna göre KDAdSV yöntemi ile daha düşük derişimlerde kurşun(II) içeren numunelerin analizinin yapılabileceği düşünöldü.

### 4.3 Rezorsinol ile Antimon(III) Tayini

Antimon(III)'ün rezorsinol ile kompleks oluşturarak tayini için, önce oluşan kompleks asılı cıva damla elektrot yüzeyinde biriktirildi ve sonra, hem DPV hem de KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Bu amaçla pH, biriktirme potansiyeli ( $E_{bir.}$ ), ligand derişimi ( $C_R$ ), karıştırma hızı ve biriktirme süresi ( $t_{bir.}$ ) gibi koşullar incelenerek ayrıntılı bir şekilde anlatıldı.

#### 4.3.1 Optimum pH

Bölüm 4.2.1'de kurşun(II) tayininde anlatıldığı gibi, bu bölümde de rezorsinol ile antimon(III)'ün kararlı bir kompleks oluşturduğu optimum pH'yı belirlemek amacıyla, derişimi  $2,0 \times 10^{-2}$  M olan rezorsinol ve  $8,0 \times 10^{-7}$  M olan antimon(III) içeren ve BR tamponu ile pH'sı 1,0 – 8,0 arasında olacak şekilde ayarlanan bir seri deney çözeltisi hazırlandı. Optimum biriktirme potansiyeli, karıştırma hızı ve biriktirme süresinde asılı cıva damla elektrotta biriktirme yaptıktan sonra, hem DPV hem de KDV yöntemleriyle sıyırma voltamogramları alınarak pH'ya karşı pik akımları grafiğe geçirildi.



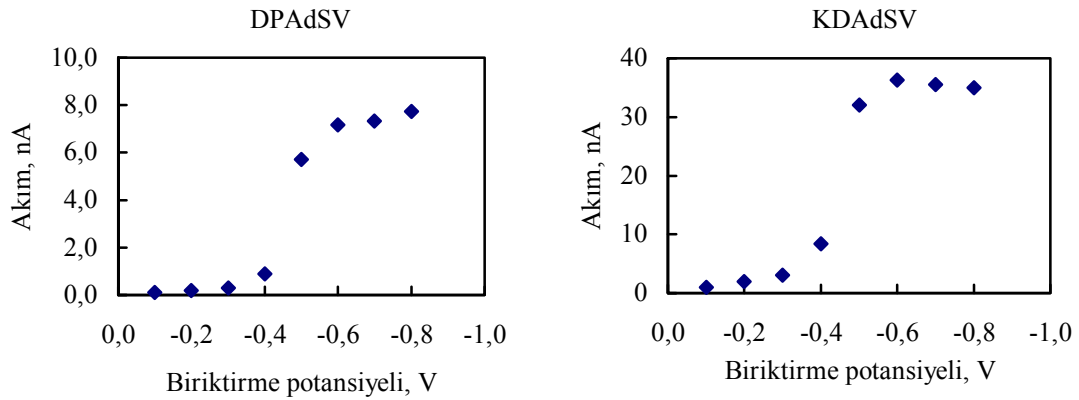
Şekil 4.14 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V,  $C_R$ :  $2,0 \times 10^{-2}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm, DPAdSV için  $t_{bir.}$ : 180 s, KDAdSV için  $t_{bir.}$ : 120 s,  $C_{Sb}$ :  $8,0 \times 10^{-7}$  M)

Şekil 4.14'deki grafiklerde, pH 1,0 – 7,0 arasındaki pik akımları verildi; çünkü, bu pH'dan sonra pik akımları kaydedilemedi. Her iki yöntemle elde edilen pik akımının pH

ile değişim grafiklerinde, pH 1,0 – 2,0 arasında pik akımında hızlı bir artış; pH 2,0'den sonra ise, ani bir düşüş olduğu gözlemlendi. Asidik ortamda, antimon(III) ve rezorsinol arasında bir kompleks oluştuğunu ve elektrot yüzeyinde etkili bir şekilde adsorplandığını söyleyebiliriz (Bond *et al.* 1998). Buna göre, rezorsinolle antimon(III) arasında kompleks oluşması için en uygun pH'nın 2,0 olduğu belirlendi.

### 4.3.2 Optimum biriktirme potansiyeli

Optimum biriktirme potansiyelini belirlemek amacıyla pH 2,0'de,  $2,0 \times 10^{-2}$  M rezorsinol ve  $8,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) içeren çözeltide, biriktirme potansiyeli  $-0,10$  V ile  $-1,00$  V arasında  $0,10$  V'luk aralıklarla değiştirilerek biriktirme yapıldı ve ardından her iki yöntemle de sıyırma voltamogramları alındı. Buna göre elde edilen pik akımına karşı biriktirme potansiyelleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.15).



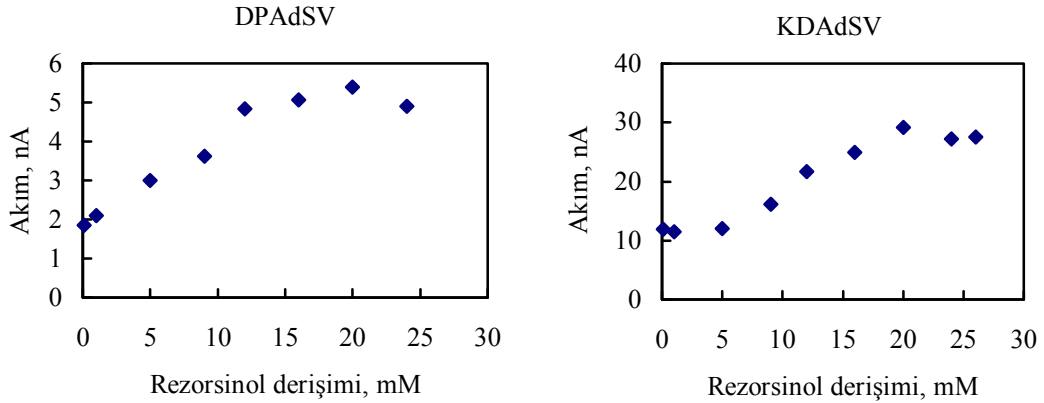
Şekil 4.15 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 2,0,  $C_R$ :  $2,0 \times 10^{-2}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm, DPAdSV için  $t_{bir.}$ : 180 s, KDAdSV için  $t_{bir.}$ : 120 s,  $C_{Sb}$ :  $8,0 \times 10^{-7}$  M)

Şekil 4.15'te görüldüğü üzere, her iki yöntemle elde edilen pik akımı–biriktirme potansiyeli grafiklerinde, pik akımının  $-0,10$  V ile  $-0,40$  V arasında birbirine yakın olduğu,  $-0,40$  V'dan sonra hızla arttığı gözlemlendi. DPAdSV ve KDAdSV yöntemlerinde elde edilen pik akımının  $-0,60$  V ile  $-0,80$  V arasında birbirine yakın olduğu belirlendi. Buna göre antimon(III)–rezorsinol kompleksinin elektrot yüzeyinde derişiminin

artmasına da bağılı olarak (Gholivand and Romiani 2006), her iki yöntem için en uygun biriktirme potansiyeli  $-0,60$  V olarak seçildi ve çalışmalar bu potansiyelde yapıldı.

### 4.3.3 Optimum rezorsinol derişimi

Optimum rezorsinol derişimini belirlemek amacıyla, pH 2,0'de,  $2,0 \times 10^{-2}$  M rezorsinol ve  $8,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) içeren çözeltiye, rezorsinol stok çözeltisinden derişimi  $1,0 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-2}$  M arasında değişecek şekilde ilaveler yapıldı. Her bir ilaveden sonra 600 rpm karıştırma hızı ve 60 s biriktirme süresinde asılı cıva elektrotta  $-0,60$  V'da biriktirme yapıldıktan sonra DPV ve KDV yöntemleriyle alınan sıyırma voltamogramları sonucunda elde edilen pik akımının rezorsinol derişimi ile değişimi Şekil 4.16'daki grafiklerle gösterildi.



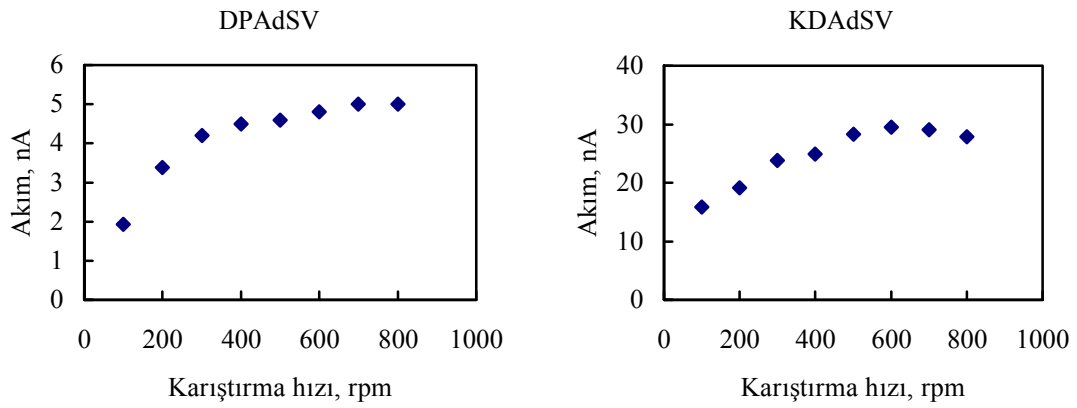
Şekil 4.16 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının rezorsinol derişimi ile değişimi (pH: 2,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V, karıştırma hızı: 600 rpm, DPAdSV için  $t_{bir.}$ : 180 s, KDAdSV için  $t_{bir.}$ : 120 s,  $C_{Sb}$ :  $8,0 \times 10^{-7}$  M,)

Her iki grafikte de pik akımı  $1,0 \times 10^{-3} - 2,0 \times 10^{-2}$  M derişim aralığında artış gösterirken,  $2,0 \times 10^{-2}$  M'dan sonra akımda bir azalma görüldü. Bu azalma, yüksek ligand derişimlerinde, elektrot yüzeyinde kompleksle birlikte ligandın da birikmesinden kaynaklanabilir (Gholivand and Romiani 2006). Şekil 4.16 incelendiğinde, antimon(III) tayini için çalışmalarda kullanılacak en uygun ligand derişiminin  $2,0 \times 10^{-2}$  M olduğu görüldü.



#### 4.3.4 Optimum karıştırma hızı

pH 2,0'de,  $2,0 \times 10^{-2}$  M rezorsinol ve  $8,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) içeren çözeltide,  $-0,60$  V biriktirme potansiyelinde, karıştırma hızı 100 – 800 rpm arasında 100 rpm'lik artışlarla değiştirilerek asılı cıva damla elektrotta  $-0,60$  V'da biriktirme yaptıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi Şekil 4.17'de verildi.

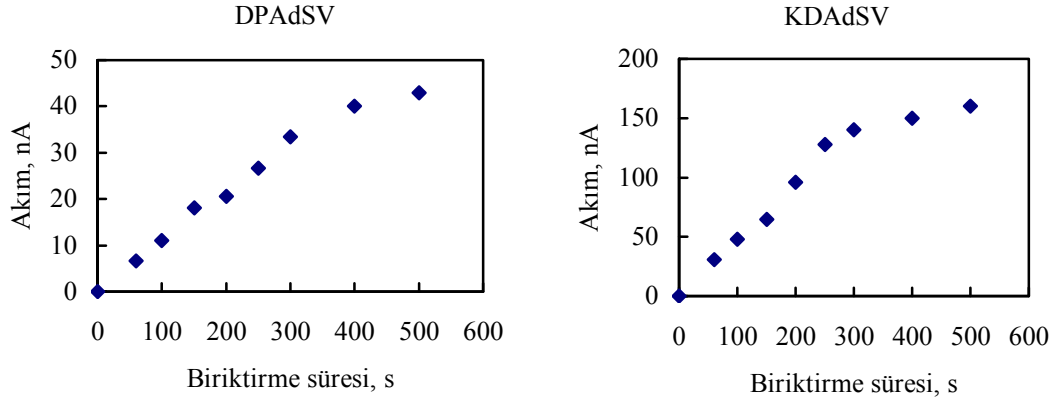


Şekil 4.17 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi (pH: 2,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V,  $C_R$ :  $2,0 \times 10^{-2}$  M, DPAdSV için  $t_{bir.}$ : 180 s, KDAdSV için  $t_{bir.}$ : 120 s,  $C_{Sb}$ :  $8,0 \times 10^{-7}$  M)

DPAdSV yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre, 100 – 400 rpm arasında, KDAdSV yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre ise, 100 – 500 rpm arasında karıştırma hızı arttıkça, karıştırma ile elektrot yüzeyine ulaşan kompleks moleküllerin sayısının artmasına bağlı olarak, pik akımının da arttığı; 600 – 800 rpm arasında ise elektrot yüzeyinin antimon(III)–rezorsinol kompleksi yönünden doygunluğa ulaşmasına bağlı olarak, pik akımının DPAdSV grafiğinde nispeten değişmediği, KDAdSV grafiğinde ise çok hafif azaldığı gözlemlendi. Sonuç olarak, en uygun karıştırma hızı her iki yöntemle de 600 rpm olarak belirlendi.

### 4.3.5 Optimum biriktirme süresi

Çalışmada kullanılacak optimum biriktirme süresini belirlemek amacıyla pH 2,0'de,  $2,0 \times 10^{-2}$  M rezorsinol ve  $8,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) içeren bir deney çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltinin, 600 rpm karıştırma hızında, biriktirme süresi 0,0 s'den 500 s'ye kadar belirli aralıklarla değiştirilerek asılı cıva damla elektrotta  $-0,60$  V'da yapılan biriktirmeden sonra DPV ve KDAdSV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Buna göre, incelenen pik akımının biriktirme süresi ile değişim grafikleri Şekil 4.18'de verildi.



Şekil 4.18 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 2,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V,  $C_R$ :  $2,0 \times 10^{-2}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $C_{Sb}$ :  $8,0 \times 10^{-7}$  M)

Her iki yöntemle elde edilen pik akımı–biriktirme süresi grafiklerinde 0,0 – 300 s arasında biriktirme süresinin arttıkça pik akımının da arttığı, 300 s'den sonra ise pik akımlarının nispeten değişmediği görüldü. Gholivand ve Romiani tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada, elektrot yüzeyinde metal kompleksin birikmesi için gerekli sürenin elektrottaki kompleks derişimine bağlı olduğundan, yüksek derişimlerde daha az biriktirme süresi gerektiği ve pik akımının biriktirme süresine bağlı olmasının elektrot yüzeyinin doygunluğa ulaşmasıyla sınırlı olduğu belirtilmiş ve kısa biriktirme süresinde çalışma yapmanın daha uygun olacağı ifade edilmiştir. Biz de çalışmamızda, daha kısa sürede ve yüksek antimon(III) derişimlerinde çalışma yapmak için, en uygun biriktirme süresini DPAdSV için 180 s, KDAdSV için 120 s olarak seçtik ve bu biriktirme sürelerinde uygun kalibrasyon eğrileri elde edebildik. Kurşun(II) tayininde bu süreyi 60

s olarak almıştık; ancak antimon(III) için bu sürenin düşük derişimlerde tayin yapabilmek için yeterli olmadığını gözledik.

Antimon(III) tayini için, rezorsinol varlığında DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle belirlenen optimum koşullar Çizelge 4.3'te verildi.

Çizelge 4.3 Rezorsinol ile antimon(III) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar

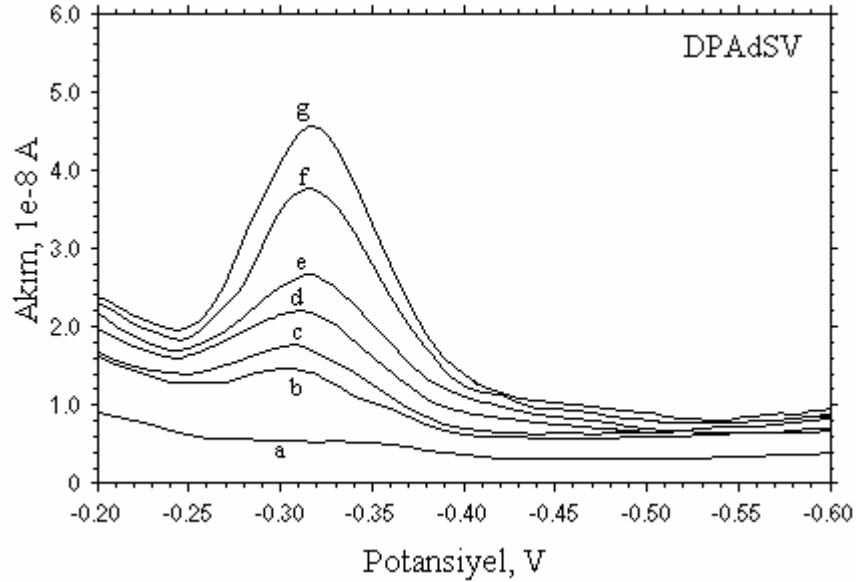
	DPAdSV	KDAdSV
Destek elektrolit	BR tamponu (0,01 M)	BR tamponu (0,01 M)
pH	2,0	2,0
Biriktirme potansiyeli	-0,60 V	-0,60 V
Ligand derişimi	$2,0 \times 10^{-2}$ M	$2,0 \times 10^{-2}$ M
Karıştırma hızı	600 rpm	600 rpm
Biriktirme süresi	180 s	120 s

#### 4.3.6 Kalibrasyon grafikleri

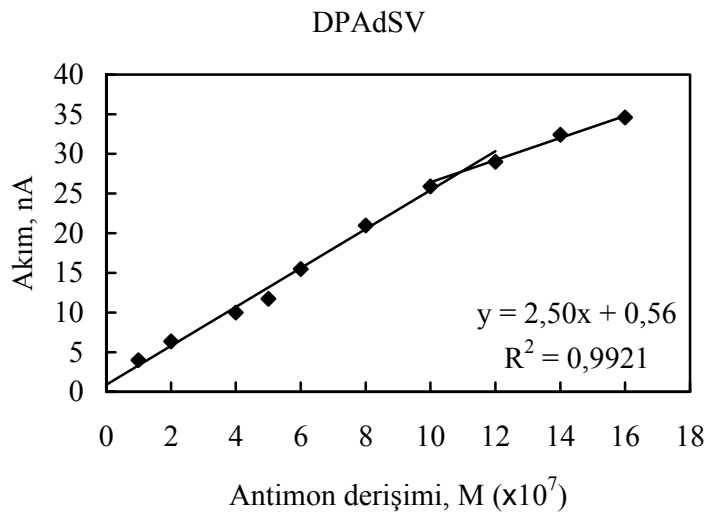
##### 4.3.6.1 DPAdSV yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafiği

Ligand derişimi  $2,0 \times 10^{-2}$  M ve pH'sı 2,0 olacak şekilde hazırlanan çözeltilere, belli miktarlarda stok antimon(III) çözeltilerinden katılarak Çizelge 4.3'te verilen optimum koşullarda asılı cıva damla elektrotta -0,60 V'da biriktirme yapıldıktan sonra, DPV yöntemi ile alınan sıyırma voltamogramları kaydedildi. Bu voltamogramlardan bazıları Şekil 4.19'da gösterildi. Antimon(III) iyonunun tayininde kalibrasyon grafiği çizerken  $1,0 \times 10^{-7}$  –  $1,6 \times 10^{-6}$  M derişim aralığında çalışıldı. Şekil 4.19 incelendiğinde, antimon(III) iyonunun derişimi arttıkça sıyırma pik akımında da bir artış olduğu görüldü.

Artan antimon(III) iyonu derişimlerine karşı elde edilen pik akım değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 4.20). Burada, stok antimon(III) çözeltilerinden ilaveler sonucunda elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğrusal çalışma aralığının  $1,0 \times 10^{-7} - 1,07 \times 10^{-6}$  M olduğu belirlendi.



Şekil 4.19 Antimon(III) için elde edilen DPAdS voltamogramları (pH: 2,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_R$ :  $2,0 \times 10^{-2}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 180 s): **a.** BR tamponu +  $2,0 \times 10^{-2}$  M rezorsinol,  $C_{Sb}$ : **b.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M, **c.**  $2,0 \times 10^{-7}$  M, **d.**  $4,0 \times 10^{-7}$  M, **e.**  $6,0 \times 10^{-7}$  M, **f.**  $8,0 \times 10^{-7}$  M, **g.**  $1,0 \times 10^{-6}$  M

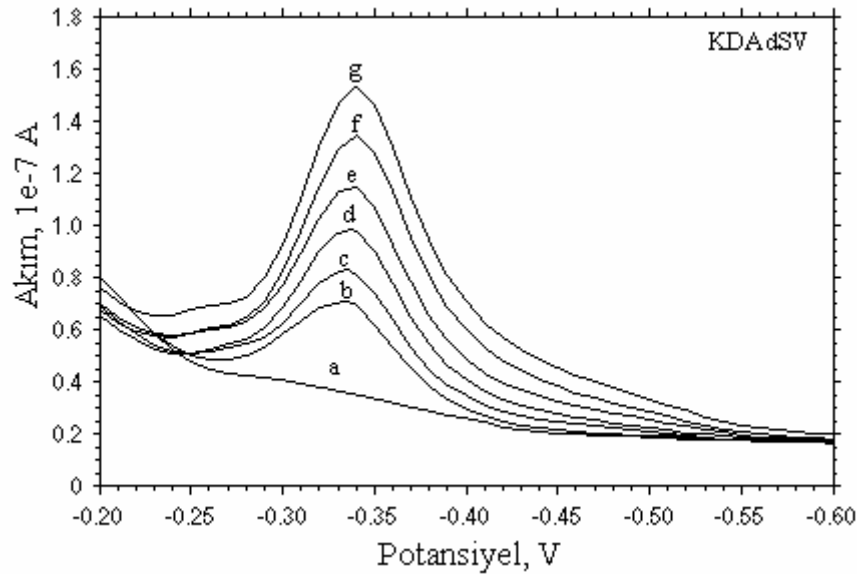


Şekil 4.20 DPAdSV yöntemi ile antimon(III) için kalibrasyon grafiği

DPAAdSV yöntemi ile elde edilen voltamogramlardan, antimon(III)'e ait pik akımının çıktığı potansiyel  $-0,32$  V olarak belirlendi.

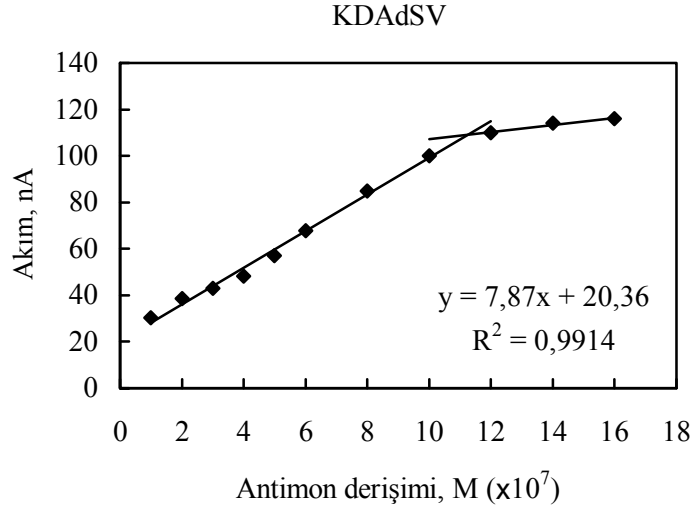
#### 4.3.6.2 KDAdSV yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafiği

Bölüm 4.3.6.1'de anlatıldığı gibi hazırlanan deney çözeltisine, stok antimon(III) çözeltisinden belirli hacimlerde ilaveler yapılarak önce oluşan kompleksin asılı cıva damla elektrot yüzeyinde  $-0,60$  V'da birikmesi sağlandı ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M –  $1,6 \times 10^{-6}$  M çalışma aralığında, Çizelge 4.3'te verilen optimum koşullarda, KDAdSV yöntemi ile elde edilen sıyırma voltamogramlarından birkaçı üst üste çakıştırılarak Şekil 4.21'de gösterildi. Bu voltamogramlardan elde edilen sonuçlara göre, antimon derişimlerine karşı elde edilen pik akım değerleri grafiğe geçirildi ve Şekil 4.22'de gösterilen kalibrasyon grafiği oluşturuldu.



Şekil 4.21 Antimon(III) için elde edilen KDAdS voltamogramları (pH: 2,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V,  $C_R$ :  $2,0 \times 10^{-2}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 120 s): **a.** BR tamponu +  $2,0 \times 10^{-2}$  M rezorsinol,  $C_{Sb}$ : **b.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M, **c.**  $2,0 \times 10^{-7}$  M, **d.**  $4,0 \times 10^{-7}$  M, **e.**  $6,0 \times 10^{-7}$  M, **f.**  $8,0 \times 10^{-7}$  M, **g.**  $1,0 \times 10^{-6}$  M

KDAdSV yöntemi ile elde edilen voltamogramlardan, antimon(III)'e ait pik akımının çıktığı potansiyel  $-0,34$  V olarak belirlendi.



Şekil 4.22 KDAdSV yöntemi ile antimon(III) için kalibrasyon grafiği

Şekil 4.22’de stok antimon(III) çözeltisinden ilaveler sonucunda çizilen kalibrasyon grafiğinin  $1,0 \times 10^{-7} - 1,1 \times 10^{-6}$  M arasında doğrusal olduğu görüldü.

Antimon(III) tayininde DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri karşılaştırıldığında, KDAdSV ile elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğimi  $7,9 \times 10^7$  nA.L/mol iken; DPAdSV ile elde edilen eğim  $2,5 \times 10^7$  nA.L/mol olarak bulundu. Buna göre, KDAdSV’nin duyarlılığının daha fazla olduğu; ayrıca, bu yöntemle daha kısa biriktirme süresinde (DPAdSV’de 180 s, KDAdSV’de 120 s) tayin yapılabildiği belirlendi.

Antimon(III)’ün, rezorsinol ile kompleks oluşturmasından ve kompleksin asılı cıva damla elektrot yüzeyinde adsorpsiyonundan yararlanarak, tayini için kalibrasyon grafikleri çizildi ve Bölüm 4.2.7.2’de anlatıldığı gibi burada da rezorsinol ile antimon(III)’ün tayininde kalibrasyon grafiklerinin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerden en seyreltik antimon(III) çözeltisi ile ard arda beş kez pik akımı okundu ve standart sapmalardan gözlenebilme, alt tayin sınırları hesaplandı ve elde edilen veriler Çizelge 4.4’te gösterildi.

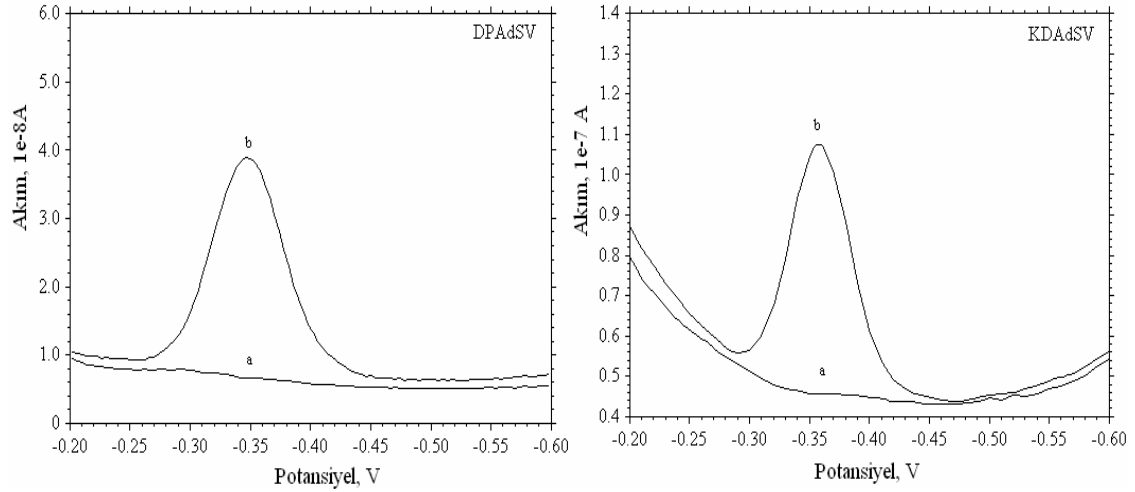
Çizelge 4.4 Rezorsinol ile antimon(III) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen analitik parametreler

	DPAdSV	KDAdSV
Eğim, $m$ (nA.L/mol)	$2,5 \times 10^7$	$7,9 \times 10^7$
Regresyon katsayısı, $R^2$	0,9921	0,9914
Doğrusal çalışma aralığı (M)	$1,0 \times 10^{-7} - 1,1 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7} - 1,1 \times 10^{-6}$
Üst tayin sınırı (M)	$1,1 \times 10^{-7}$	$1,15 \times 10^{-7}$
Alt tayin sınırı (M)	$3,4 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-8}$
Gözlenebilme sınırı (M)	$1,0 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-9}$

Çizelge 4.4'te antimon(III) için KDAdSV yöntemiyle elde edilen gözlenebilme ve alt tayin sınırının DPAdSV yöntemi ile elde edilenden daha düşük olduğu görüldü.

Bizim amacımız, ateşli silah atış artıklarında antimon(III), kurşun(II) ve baryumun tayini olduğundan, Bölüm 4.2 ve Bölüm 4.3'te antimon(III) ve kurşun(II) için rezorsinol ligandı kullanılarak geliştirdiğimiz DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri yardımıyla atış artıklarında antimon(III) ve kurşun(II) tayin edilmek istendi. Bu amaçla, rezorsinol ile atış artığında kurşun(II) ve antimon(III) tayini yapabilmek için, bu iki katyon bir arada iken optimum şartlar değiştirilerek bunların farklı yerlerde sıyırma piki verip vermedikleri araştırıldı. Başta pH olmak üzere tüm optimum koşullar değiştirilerek kurşun(II) ve antimon(III)'e ait piklerin ayrılabilirliği incelendi. Ancak her iki katyona ait piklerin birbirinden ayrılmasının mümkün olmadığı görüldü (Şekil 4.23 b) ve bu konuda yaptığımız çalışmalardan uygun sonuçlar elde edilemedi. Bunun nedeni hem antimon(III) hem de kurşun(II) için elde edilen sıyırma voltamogramlarından görülebilir. Bu iki iyonun rezorsinol ile oluşturduğu komplekslere ait sıyırma voltamogramlarından her iki katyona ait pik potansiyellerinin birbirine çok yakın olduğu ve bu nedenle, bu piklere ait akımlardan yararlanarak atış artıklarında antimon(III) ve kurşun(II)'nin ayrı ayrı nicel tayinini doğrudan kalibrasyon yöntemiyle yapmanın mümkün olmayacağı söylenebilir. Dolayısıyla atış artıklarında her iki katyonun DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile tayin edilemeyeceği sonucuna varıldı.

Geliştirdiğimiz bu yöntemin başka uygun numunelerde kurşun(II) ve antimon(III) tayini için kullanılabilceği düşünöldü. Bu konu ile ilgili uygulama yapmak için standart referans temin edilerek çalışmalara daha sonra devam devam edilecektir.



Şekil 4.23 Kurşun(II) ve antimon(III) için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 2,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_R$ :  $2,0 \times 10^{-2}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm, DPAdSV için  $t_{bir.}$ : 180 s, KDAdSV için  $t_{bir.}$ : 120 s); a. BR tamponu +  $2,0 \times 10^{-2}$  M, b.  $C_{Pb}$  ve  $C_{Sb}$ :  $5,0 \times 10^{-7}$  M)

#### 4.4 Katekol ile Kurşun(II) Tayini

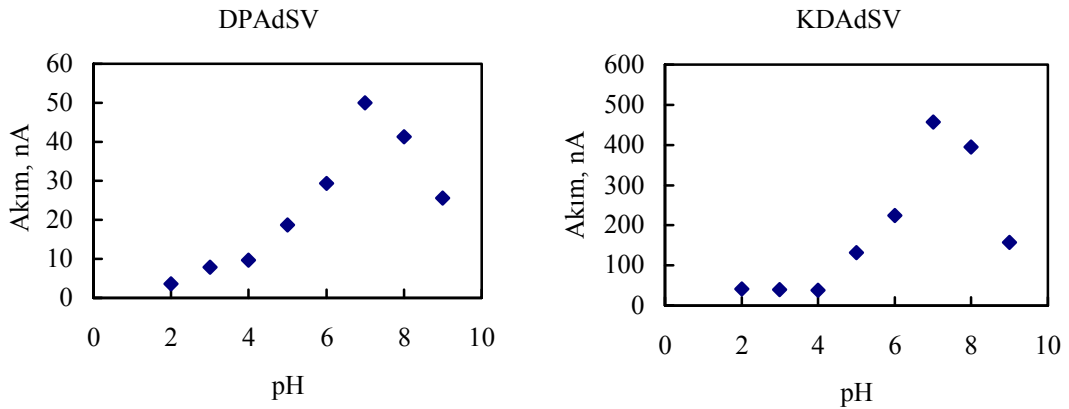
Bölüm 4.2 ve Bölüm 4.3'te anlatılan çalışmalarda optimum koşullar belirlenerek, rezorsinol varlığında, DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile kurşun(II) ve antimon(III)'ün tayini için yöntem geliştirildi; ancak, bu iki metal iyonunun bir arada bulunduğu çözeltilerde tayinleri yapılamadı. Çünkü, kurşun(II) ve antimon(III)'e ait pikler birbirinden ayırt edilemediği için tek bir pik halinde göröldü. Bundan dolayı, kurşun(II) ve antimon(III)'ü tayin edebilmek amacıyla, bu iki metal iyonu ile kompleks yapabilen ve farklı potansiyelerde pik oluşturabilen ligandlar araştırıldı. Bu amaçla katekol ligandı denendi. İncelenen bir literatürde, kurşun(II)'nin katekol ile kompleks oluşturduğu ve bu kompleksin asılı cıva damla elektrot yüzeyinde adsorplandığı göröldü (Limson and Nyokong 1997). Bundan yararlanılarak atış artıklarında kurşun(II)'nin voltametrik tayini için bir yöntem geliştirilmesi amaçlandı. DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri geliştirilmeye çalışıldı. Bu yöntemler geliştirilirken her bir parametre,



rezorsinol kullanarak geliştirdiğimiz yntemlerdekine benzer şekilde incelendi ve sonuçlar aşağıda verildi.

#### 4.4.1 Optimum pH

Komplekslerin oluşumunda, bunların kararlılıkları ve indirgenme potansiyelleri ile metal iyonlarının pek çok ligand ile kompleks oluşum reaksiyonu çözeltinin pH'sına oldukça bağlıdır (Sander 1999, Degefa *et al.* 1999). Optimum pH'yı belirlemek amacıyla,  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M kurşun(II) içeren ve pH'ları 2,0 – 9,0 arasında olacak şekilde ayarlanan bir seri çözelti hazırlandı. Optimum koşullarda, asılı cıva damla elektrot yüzeyinde biriktirme yaptıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı ve pH'ya karşı pik akımları grafiğe geçirildi (şekil 4.24).



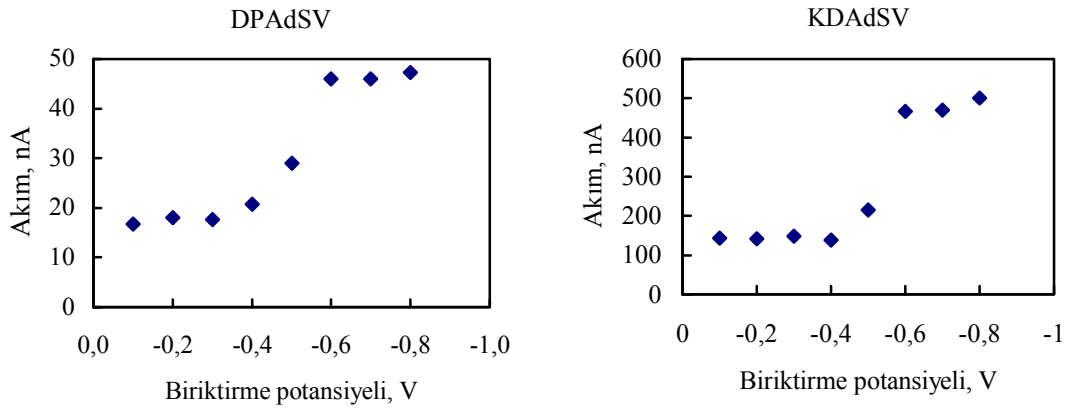
şekil 4.24 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.} : -0,60$  V,  $C_K : 5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.} : 60$  s,  $C_{Pb} : 1,0 \times 10^{-7}$  M)

şekil 4.24'te görüldüğü üzere her iki yöntemle elde edilen pik akımının pH 2,0 – 7,0 arasında hızla arttığı, pH 7,0'den sonra ise birden azaldığı belirlendi. Ortamın pH'sı arttığıa kurşun(II)'ye ait pik akımındaki duyarlığın da arttığı görülürken, pH 7,0'den sonra ise pik akımı düşmeye başlamıştır ki, bu da bize asidik ortamlarda, ligandın kurşun(II) ile kompleks oluşturma yeteneğinin azaldığını; pH 7,0'den sonra ise kurşun(II) iyonlarının hidrolize uğradığını düşündürdü (Gholivand and Romiani 2006,

Adeloju and Pablo 1992). Buna göre pik akımının en yüksek olduğu pH 7,0 optimum çalışma pH'sı olarak belirlendi.

#### 4.4.2 Optimum biriktirme potansiyeli

Optimum biriktirme potansiyelinin belirlenmesi amacıyla, pH 7,0'de,  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M kurşun(II) içeren çözeltide,  $-0,10$  V ile  $-1,00$  V arasında  $0,10$  V aralıklarla değişen biriktirme potansiyellerinde, asılı cıva damla elektrotta  $-0,60$  V'da biriktirme yaptıktan sonra, her iki yöntemle alınan sıyırma voltamogramlarından, elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi grafiğe geçirildi.

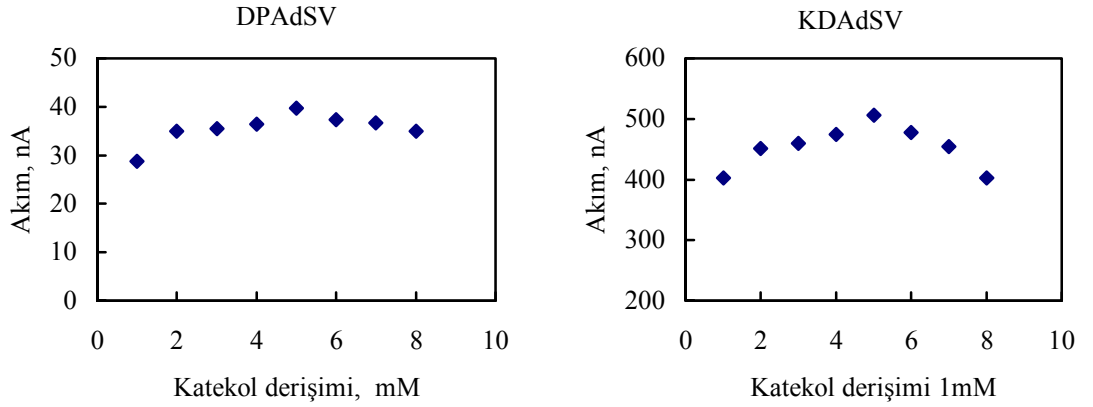


Şekil 4.25 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 7,0,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

Şekil 4.25'te DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının  $-0,10$  V'dan  $-0,40$  V'a kadar önce azar azar arttığı görüldü.  $-0,40$  V'dan sonraki daha negatif potansiyelerde ise artışın daha fazla olduğu; ayrıca,  $-0,60$  V'dan daha negatif potansiyelerde pik akımında ufak artışlar gözlemlense de, akımların neredeyse birbirine çok yakın olduğu gözlemlendi. Bunun nedeninin, kurşun(II)-rezorsinol kompleksinin elektrot yüzeyinde derişiminin maksimum değere ulaşmasından kaynaklandığı düşünülebilir (Gholivand and Romiani 2006). Buna göre her iki yöntem için, optimum biriktirme potansiyeli  $-0,60$  V seçildi.

#### 4.4.3 Optimum katekol derişimi

Katekol derişiminin pik akımına etkisini inceleyerek optimum ligand derişimini belirlemek amacıyla, pH'sı 7,0'ye ayarlanan,  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M kurşun(II) içeren çözeltiye,  $1,0 \times 10^{-4} - 5,0 \times 10^{-3}$  M derişim aralığında olacak şekilde 0,10 M katekol stok çözeltisinden belirli miktarda ilave edildi ve asılı cıva damla elektrot yüzeyinde, optimum koşullarda biriktirme yaptıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Bu voltamogramlardan elde edilen pik akımının ligand derişime karşı değişim grafiği çizildi (şekil 4.26).

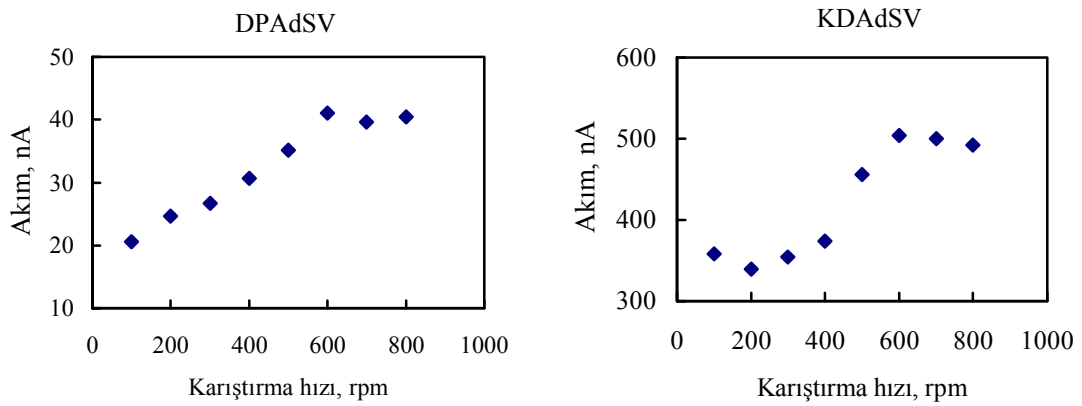


şekil 4.26 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının katekol derişimi ile değişimi (pH: 7,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M,)

Her iki yöntemle elde edilen pik akımının  $1,0 \times 10^{-4} - 5,0 \times 10^{-3}$  M derişim aralığında artış gösterdiği,  $6,0 \times 10^{-3} - 8,0 \times 10^{-3}$  M derişim aralığında ise elektrot yüzeyine serbest ligand ve kompleksleşmiş ligandın yarışmalı olarak birikmesinden dolayı, elektrodun yüzeyinin doğunluğa ulaştığı ve yüzeydeki kompleks derişiminin kısmen azaldığı ve bu nedenle pik akımında hafif azalmanın olduğu düşünöldü (Limson and Nyokong 1997). Buna göre, her iki yöntem için optimum katekol derişimi  $5,0 \times 10^{-3}$  M olarak belirlendi.

#### 4.4.4 Optimum karıştırma hızı

Optimum karıştırma hızının belirlenmesi için, pH'sı 7,0'ye ayarlanan,  $1,0 \times 10^{-7}$  M kurşun(II) ve  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol içeren deney çözeltisinde, karıştırma hızı 100 – 800 rpm arasında 100 rpm'lik artışlarla değiştirilerek,  $-0,60$  V'da asılı cıva damla elektrotta biriktirme yapıldıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımı karıştırma hızına karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.27).



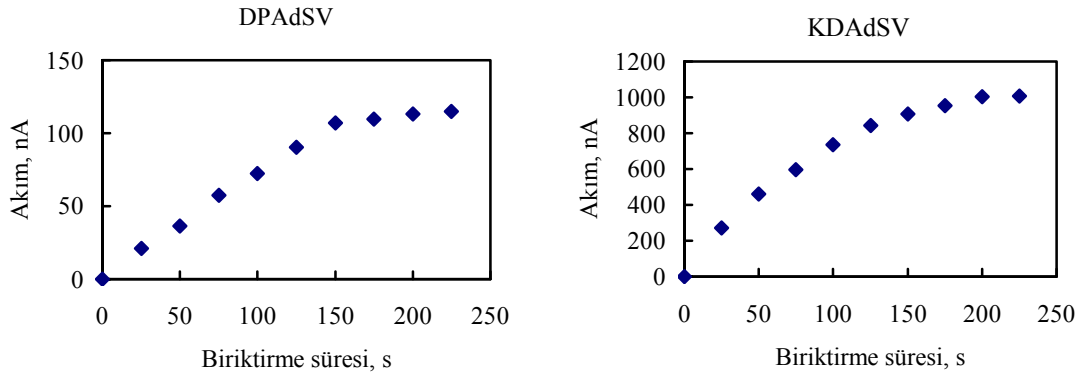
Şekil 4.27 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi (pH: 7,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

Şekil 4.27'de DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen sonuçlara göre 100 – 600 rpm arasında karıştırma hızı arttıkça, elektrot yüzeyine ulaşan kompleks moleküllerin sayısının arttığı düşünülerek, pik yüksekliğinin de artış gösterdiği, 700 – 800 rpm'de elektrot yüzeyinin doymuşluğa ulaşmasına da bağlı olarak, akımının neredeyse birbirine yakın olduğu gözlemlendi. Her iki yöntem için optimum karıştırma hızı 600 rpm olarak belirlendi.

#### 4.4.5 Optimum biriktirme süresi

Optimum biriktirme süresini belirlemek için, pH 7,0'de,  $1,0 \times 10^{-7}$  M kurşun(II) ve  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol varlığında, biriktirme süresi 0,0 s'den 400 s'ye kadar, 25 s'lik artışla

değiştirilerek, optimum koşullarda asılı cıva damla elektrot yüzeyinde biriktirme yapıldıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleri ile alınan sıyırma voltamogramları sonucunda, pik akımının biriktirme süresi ile değişim grafikleri Şekil 4.28’de gösterildi.



Şekil 4.28 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 7,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

Şekil 4.28’de görüldüğü gibi, her iki yöntemle elde edilen pik akımının, biriktirme süresi arttıkça, 150 saniyeye kadar arttığı, akım değerlerinin, 150 saniyeden sonra hemen hemen birbirine yakın olduğu belirlendi. Oluşan metal kompleksin elektrotta birikmesi için gerekli süre, kompleksin derişimine bağlıdır ve bu nedenle yüksek derişimlerde daha kısa biriktirme süresi tercih edilir. Ayrıca, elektrotta biriken kompleksin pik akımı biriktirme süresine bağlı olarak artar ve buna bağlı olarak biriktirme süresi, elektrot yüzeyinin doyunluğa ulaşması ile sınırlanır (Limson and Nyokong 1997). Katekol varlığında kurşun tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemlerinde kısa sürede analiz yapabilmek amacıyla da biz çalışmalarımızda, biriktirme süresini 60 s olarak seçtik.

Kurşun(II) tayini için, katekol varlığında DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar Çizelge 4.5’te verildi.

Çizelge 4.5 Katekol ile kurşun(II) tayini için, DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar

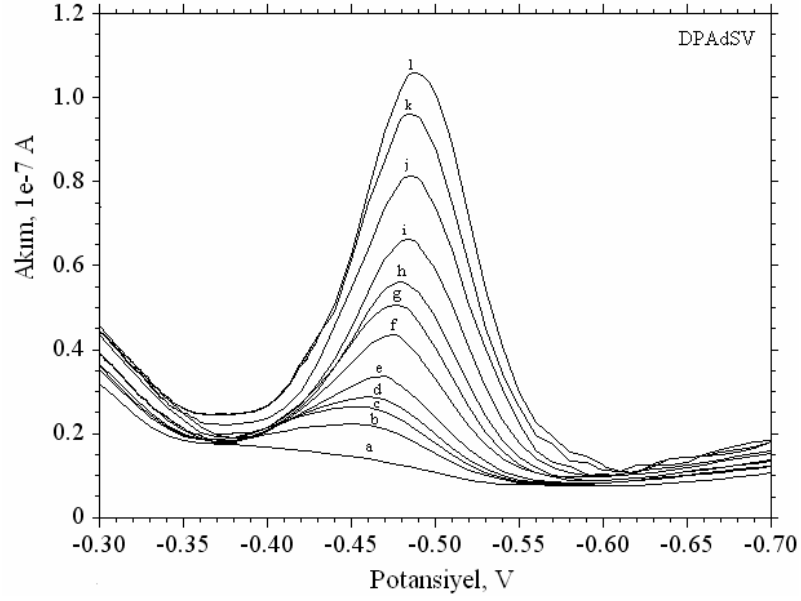
Destek elektrolit	BR tamponu (0,01M)
pH	7,0
Biriktirme potansiyeli	-0,60 V
Ligand derişimi	$5,0 \times 10^{-3}$ M
Karıştırma hızı	600 rpm
Biriktirme süresi	60 s

#### 4.4.6 Kalibrasyon grafikleri

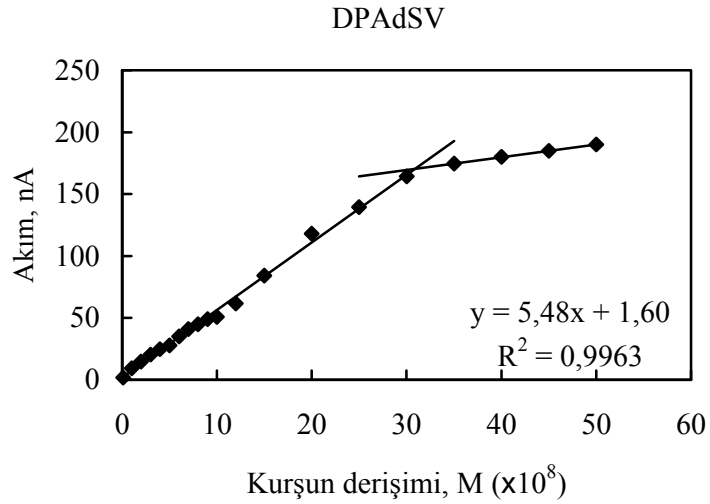
##### 4.4.6.1 DPAdSV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Katekol derişimi  $5,0 \times 10^{-3}$  M ve pH 5,0 olacak şekilde hazırlanan deney çözeltilerine, stok kurşun(II) çözeltilerinden belli miktarda ilave edildikten sonra Çizelge 4.5'te gösterilen optimum koşullarda, asılı cıva damla elektrotta biriktirme yapıldı ve DPV yöntemi ile sıyırma voltamogramları alındı, bu sıyırma voltamogramlarından birkaçı Şekil 4.29'da gösterildi.

Kurşun(II) tayininde  $1,5 \times 10^{-9}$  M –  $5,0 \times 10^{-7}$  M derişim aralığında çalışıldı ve DPV yöntemiyle ile alınan sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımları, kurşun(II) derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.30'da gösterilen kalibrasyon grafiği çizildi.



Şekil 4.29 Kurşun(II) için elde edilen DPAdS voltamogramları (pH: 7,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s): **a.** BR tamponu +  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol,  $C_{pb}$ : **b.**  $1,5 \times 10^{-9}$  M, **c.**  $1,0 \times 10^{-8}$  M, **d.**  $2,0 \times 10^{-8}$  M, **e.**  $3,0 \times 10^{-8}$  M, **f.**  $4,0 \times 10^{-8}$  M, **g.**  $5,0 \times 10^{-8}$  M, **h.**  $6,0 \times 10^{-8}$  M, **i.**  $7,0 \times 10^{-8}$  M, **j.**  $8,0 \times 10^{-8}$  M, **k.**  $9,0 \times 10^{-8}$  M, **l.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M

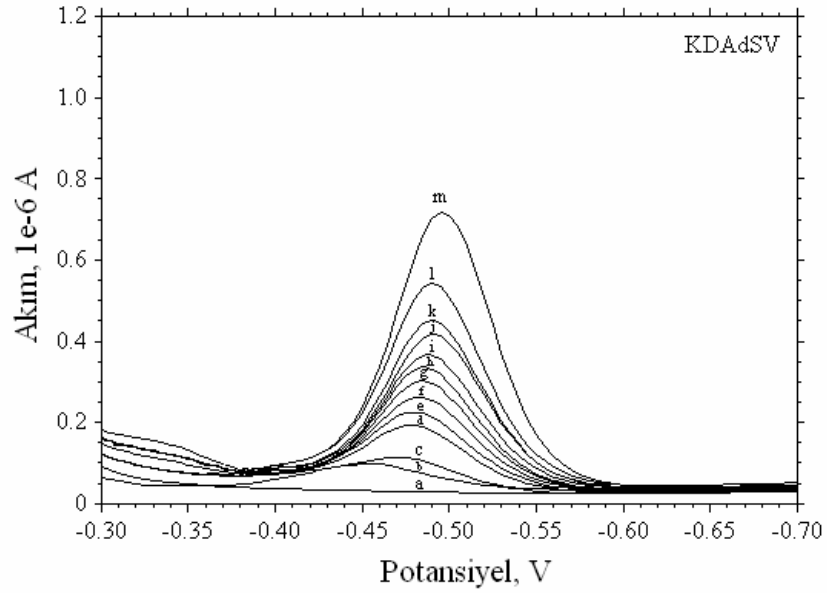


Şekil 4.30 DPAdSV yöntemi ile kurşun(II) için kalibrasyon grafiği

Şekil 4.30'da görüldüğü üzere kurşun(II) için elde edilen kalibrasyon grafiğinde doğrusal çalışma aralığının,  $1,5 \times 10^{-9}$  –  $3,08 \times 10^{-7}$  M arasında olduğu belirlendi. Kurşun(II) pikinin -0,48 V potansiyelde çıktığı görüldü.

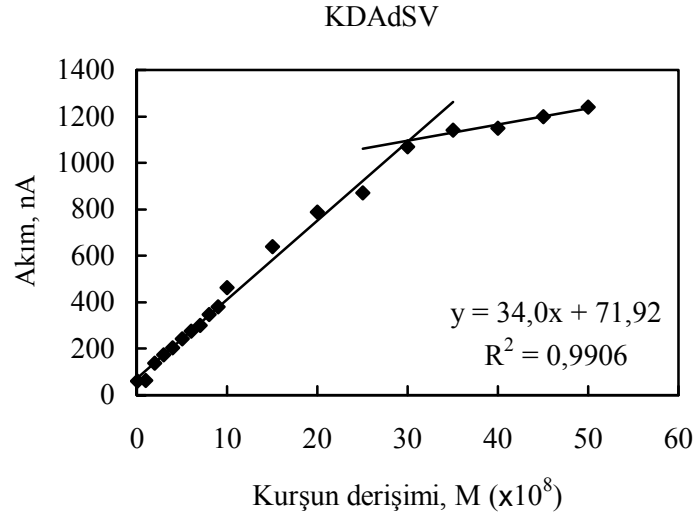
#### 4.4.6.2 KDAdSV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Bölüm 4.4.6.1’de anlatıldığı gibi hazırlanan deney çözeltilerine, stok kurşun çözeltisinden  $1,5 \times 10^{-9} \text{ M} - 5,0 \times 10^{-7} \text{ M}$  derişim aralığında olacak şekilde ilaveler yapılarak Çizelge 4.5’te verilen optimum koşullar altında biriktirme yaptıktan sonra, KDV yöntemi ile sıyırma voltamogramları alındı. Buna göre elde edilen voltamogramlardan birkaçı Şekil 4.31’de gösterildi. Bu sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımları değişen kurşun(II) derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.32’deki kalibrasyon grafiği oluşturuldu.



Şekil 4.31 Kurşun(II) için elde edilen KDAdS voltamogramları (pH: 7,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s): **a.** BR tamponu +  $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  katekol,  $C_{Pb}$ : **b.**  $1,5 \times 10^{-9} \text{ M}$ , **c.**  $1,0 \times 10^{-8} \text{ M}$ , **d.**  $2,0 \times 10^{-8} \text{ M}$ , **e.**  $3,0 \times 10^{-8} \text{ M}$ , **f.**  $4,0 \times 10^{-8} \text{ M}$ , **g.**  $5,0 \times 10^{-8} \text{ M}$ , **h.**  $6,0 \times 10^{-8} \text{ M}$ , **i.**  $7,0 \times 10^{-8} \text{ M}$ , **j.**  $8,0 \times 10^{-8} \text{ M}$ , **k.**  $9,0 \times 10^{-8} \text{ M}$ , **l.**  $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ , **m.**  $1,5 \times 10^{-7} \text{ M}$





Şekil 4.32 KDAAdSV yöntemi ile kurşun(II) için kalibrasyon grafiği

Şekil 4.32’de görüldüğü üzere kurşun için elde edilen kalibrasyon grafiğinin  $1,5 \times 10^{-9}$  –  $3,0 \times 10^{-7}$  M arasında doğrusal olduğu belirlendi. Kurşun(II)’ye ait pikin çıktığı potansiyel  $-0,49$  V olarak belirlendi. Kalibrasyon grafiklerinden yararlanarak gözlenebilme sınırı ve alt tayin sınırı Bölüm 4.2.7.2’de anlatıldığı gibi hesaplandı (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6 Katekol ile kurşun(II) tayini için DPAdSV ve KDAAdSV yöntemleriyle elde edilen analitik parametreler

	DPAdSV	KDAAdSV
Eğim, $m$ (nA.L/mol)	$5,5 \times 10^8$	$34,0 \times 10^8$
Regresyon katsayısı, $R^2$	0,9963	0,9903
Doğrusal çalışma aralığı (M)	$1,5 \times 10^{-9} - 3,1 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-9} - 3,0 \times 10^{-7}$
Üst tayin sınırı (M)	$3,1 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-7}$
Alt tayin sınırı (M)	$4,2 \times 10^{-9}$	$1,3 \times 10^{-9}$
Gözlenebilme sınırı (M)	$1,3 \times 10^{-9}$	$4,0 \times 10^{-10}$

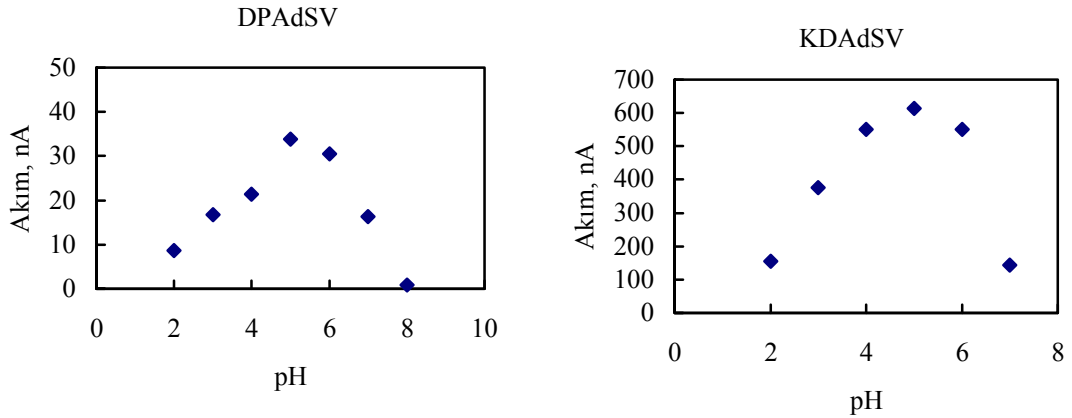
Çizelge 4.6’da verilen sonuçlar karşılaştırıldığında, KDAdSV yöntemi ile daha düşük derişimlerde kurşun(II) içeren numunelerin analizinin yapılabileceği düşünöldü. Çünkü KDAdSV yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafiğinin eğiminin daha yüksek; ayrıca, gözlenebilme ve alt tayin sınırlarının da DPAdSV ile elde edilen sonuçlara göre daha düşük olduğu bulundu. Elde edilen veriler literatür sonuçlarıyla karşılaştırıldı ve sonuçların oldukça iyi olduğu göröldü.

#### 4.5 Katekol ile Antimon(III) Tayini

Antimon(III)’ün katekol ile oluşturduğu kompleksin asılı cıva damla elektrot yüzeyine adsorbe olmasından yararlanılarak (Capodaglio *et al.*1987), antimon(III) iyonunun tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri geliştirildi. Bu amaçla, optimum deneysel çalışma koşulları belirlendi ve pH, biriktirme potansiyeli ( $E_{bir.}$ ), ligand derişimi ( $C_K$ ), karıştırma hızı ve biriktirme süresi ( $t_{bir.}$ ) gibi koşullar incelenerek ayrıntılı bir şekilde anlatıldı.

##### 4.5.1 Optimum pH

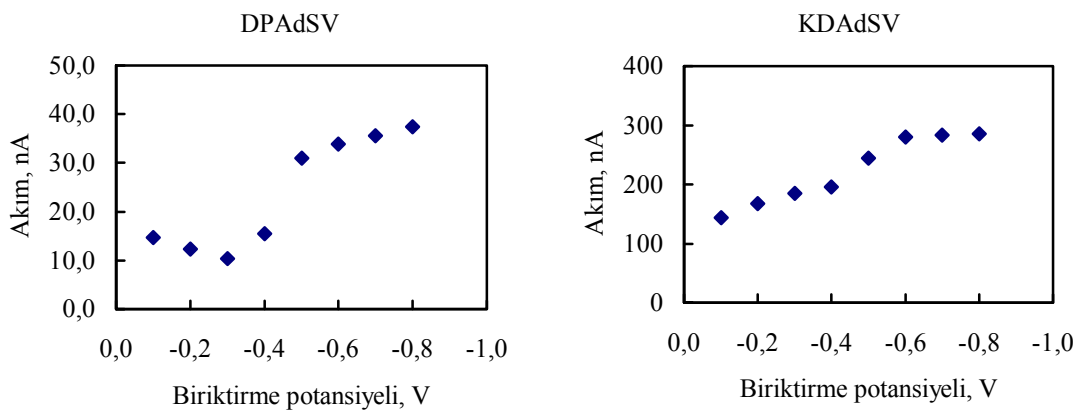
Capodaglio ve arkadaşları 1987 yılındaki çalışmada, antimon(III) – katekol komplekslerinin asılı cıva damla elektrotta kontrollü olarak adsorplanmaları için gerekli en önemli kimyasal parametreden birinin pH olduğunu söylemişlerdir. Buna göre, optimum çalışma pH’sının belirlenmesi amacıyla, her biri  $3,0 \times 10^{-3}$  M katekol ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) içeren ve BR tamponu ile pH’ları 2,0 – 8,0 arasında ayarlanan bir seri çözelti hazırlandı. Her bir çözelti için 60 s boyunca 600 rpm karıştırma hızında ve – 0,60 V biriktirme potansiyelinde, asılı cıva damla elektrot yüzeyinde biriktirme yaptıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleriyle sıyırma voltamogramları alınarak elde edilen pik akımının pH ile değışim grafikleri çizildi. Şekil 4.33’te göröldüğü gibi, her iki yöntemle elde edilen pik akımının pH 2,0 – 5,0 arasında arttığı gözlemlendi. Pik akımlarının en yüksek olduğu pH’nın 5,0 olduğu, pH 6,0’dan sonra ise, pik akımlarının hızla düştüğü belirlendi. Akımdaki bu azalmanın nedeninin, antimonun hidroliz olmasından kaynaklanabileceği düşünöldü (Capodaglio *et al.* 1987). Çalışmalarda optimum pH 5,0 olarak belirlendi.



Şekil 4.33 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V,  $C_K$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Sb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

#### 4.5.2 Optimum biriktirme potansiyeli

Optimum biriktirme potansiyelini belirlemek amacıyla, pH 5,0'te,  $3,0 \times 10^{-3}$  M katekol ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) içeren çözeltide,  $-0,10$  V ile  $-1,00$  V arasında, biriktirme potansiyelleri 0,10 V aralıkla değiştirilerek asılı cıva damla elektrotta biriktirme yapıldıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleri ile alınan sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişim grafiği çizildi (Şekil 4.34).

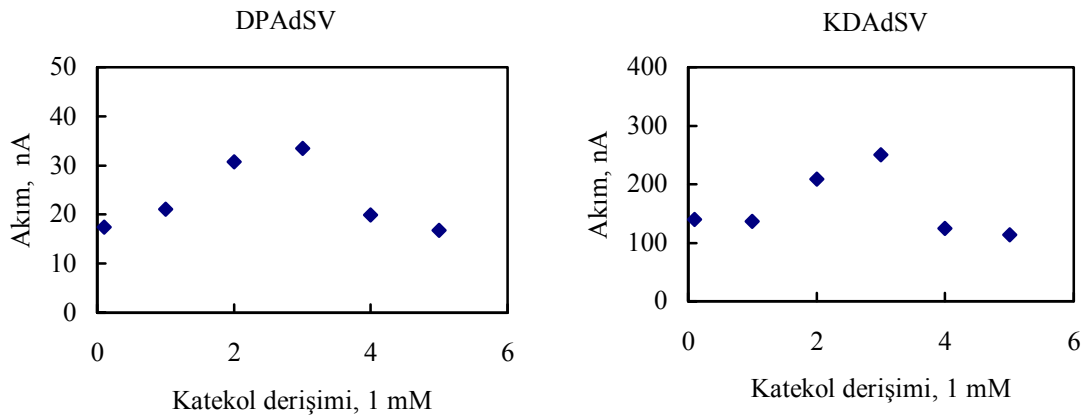


Şekil 4.34 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 5,0,  $C_K$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Sb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

Şekil 4.34'te görüldüğü gibi, DPAdSV yöntemiyle elde edilen pik akımının  $-0,10$  V'dan  $-0,30$  V'a doğru nispeten azaldığı, daha negatif potansiyellerde ise birden arttığı gözlemlendi.  $-0,50$  V'dan sonra ise pik akımındaki artış nispeten az olduğu belirlendi. KDAdSV yöntemiyle elde edilen pik akımındaki artışın  $-0,10$  V –  $(-0,40)$  V aralığında artış nispeten az olduğu; bu potansiyelden  $-0,60$  V'a kadarki artış nispeten fazla olduğu ve daha sonra ise pik akımının sabit kaldığı görüldü.  $-0,60$  V'dan sonra pik akımının sabit kalmasının nedeni, elektrot yüzeyindeki kurşun(II)–katekol kompleksinin derişiminin maksimum değere ulaşması olarak düşünüldü (Gholivand and Romiani 2006). Bu nedenle, çalışmalar için her iki yöntem için elde edilen en uygun biriktirme potansiyeli  $-0,60$  V olarak seçildi.

#### 4.5.3 Optimum katekol derişimi

Optimum katekol derişiminin belirlenmesi için, pH'sı 5,0'e ayarlanan ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) içeren çözeltilere, derişimi  $1,0 \times 10^{-4}$  –  $3,0 \times 10^{-3}$  M aralığında olacak şekilde stok katekol çözeltilisinden katıldı ve her derişimde asılı cıva damla elektrotta optimum koşullarda biriktirme yapılarak KDAdSV ve DPAdSV yöntemleriyle elde edilen sıyırma voltamogramlarından pik akımının katekol derişimi ile değişim grafiği Şekil 4.35'te verildi.

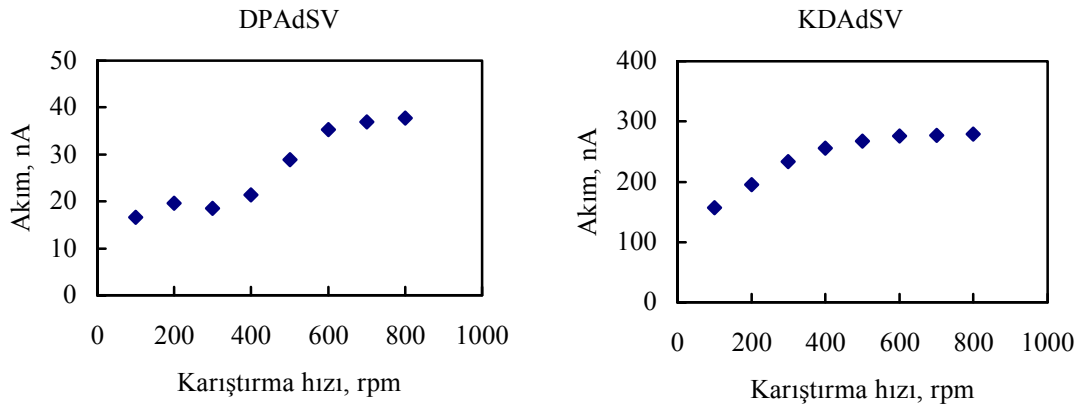


Şekil 4.35 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının katekol derişimi ile değişimi (pH: 5,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Sb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

Her iki yöntemle elde edilen sonuçlara göre, pik akımının  $1,0 \times 10^{-4} - 3,0 \times 10^{-3}$  M derişim aralığında artış gösterdiği,  $3,0 \times 10^{-3} - 5,0 \times 10^{-3}$  M derişim aralığında ise azaldığı gözlemlendi. Bu azalmanın, elektrotta kompleksle birlikte ligandın kendisinin de adsorplandığı; dolayısıyla, ligand derişiminin fazla olduğu durumlarda elektrot yüzeyinde adsorplanan kompleks derişiminin de kısmen azaldığı düşünöldü. Buna göre, her iki yöntemle yapılan çalışmalar için optimum katekol derişimi  $3,0 \times 10^{-3}$  M olarak belirlendi.

#### 4.5.4 Optimum karıştırma hızı

Optimum karıştırma hızını belirlemek için, pH'sı 5,0'e ayarlanan,  $3,0 \times 10^{-3}$  M katekol ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) içeren çözeltide, karıştırma hızları 100 rpm'den 800 rpm'e kadar, 100 rpm'lik artışla değiştirilerek asılı cıva damla elektrotta optimum koşullarda biriktirme yaptıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleriyle sıyırma voltamogramları alındı. Her bir voltamogramdan elde edilen pik akımı karıştırma hızına karşı grafiğe geçirildi.



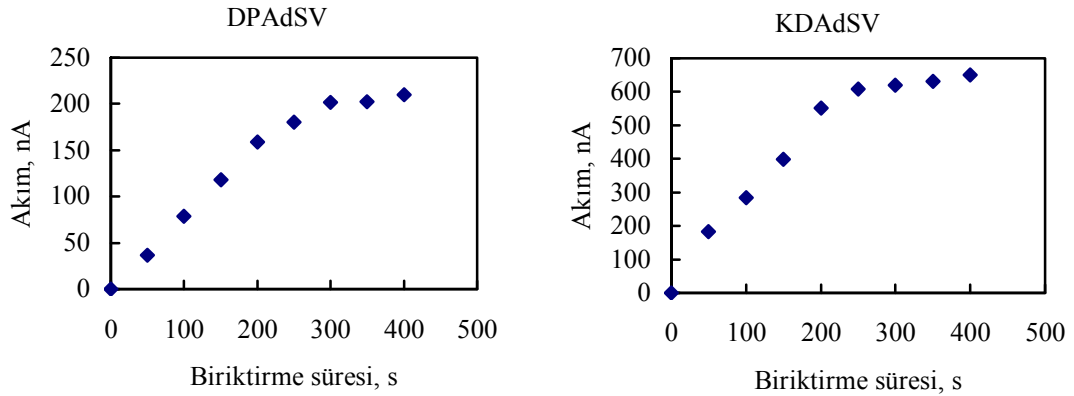
Şekil 4.36 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi (pH: 5,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_K$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Sb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

Şekil 4.36'da DPAdSV yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre 100 – 400 rpm arasında pik akımında önemli bir artış görülmedi. 400 – 600 rpm arasında hızlı bir artışın olduğu ve 600 – 800 rpm arasında akımlarının neredeyse birbirine yakın çıktığı göröldü. KDAdSV yöntemiyle elde edilen sonuçlara göre ise, 100 – 400 rpm arasında pik

akımının arttığı, 600 – 800 rpm arasında pik akımının nispeten değişmediği görüldü. Pik akımında artış gözlenmesinin nedeni, karıştırma hızı ile elektrot yüzeyine ulaşan kompleks moleküllerin sayısının artması, akımın belli bir hızdan sonra sabit kalması da elektrot yüzeyinin doygunluğa ulaşması şeklinde açıklanabilir. Buna göre, her iki yöntem için optimum karıştırma hızı 600 rpm olarak belirlendi.

#### 4.5.5 Optimum biriktirme süresi

Optimum biriktirme süresini belirlemek üzere, pH'sı 5,0'e ayarlanan,  $3,0 \times 10^{-3}$  M katekol ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) içeren çözeltide, biriktirme süresi 0,0 s'den 400 s'ye kadar 50 s'lik artışla değiştirilerek,  $-0,60$  V'da biriktirme yapıldıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı ve elde edilen pik akımının biriktirme süresiyle değişimi grafiğe geçirildi (Şekil 4.37).



Şekil 4.37 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 5,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V,  $C_K$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $C_{Sb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

DPAdSV yöntemiyle elde edilen grafikte, biriktirme süresi arttıkça pik akımının da 300 s'ye kadar arttığı görüldü. 300 s'den sonra elektrot yüzeyi doygunluğa ulaştığından dolayı akım değerinin nispeten değişmediği belirlendi. KDAdSV yöntemiyle elde edilen grafikte ise, biriktirme süresi arttıkça pik akımının 250 s'ye kadar artış gösterdiği, 250 s'den sonra akımın sabit kaldığı belirlendi. Buna göre, her iki yöntem ile yapılan

çalışmada Bölüm 4.4.5'te de anlatıldığı gibi, daha kısa sürede analiz yapabilmek amacıyla, optimum biriktirme süresi 60 s olarak seçildi.

Antimon(III) tayini için, katekol varlığında DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar Çizelge 4.7'de gösterildi.

Çizelge 4.7 Katekol ile antimon(III) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar

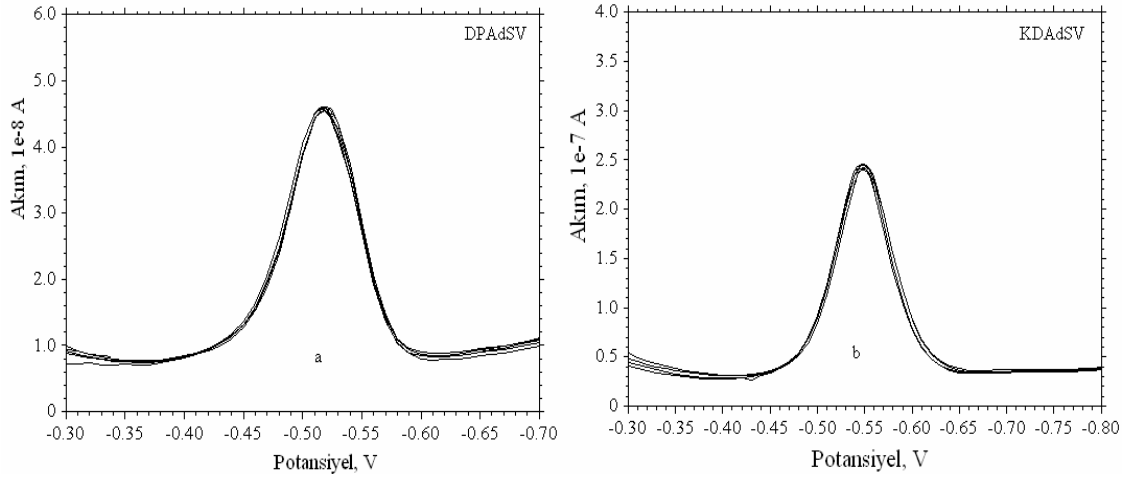
Destek elektrolit	BR tamponu (0,01 M)
pH	5,0
Biriktirme potansiyeli	-0,60 V
Ligand derişimi	$3,0 \times 10^{-3}$ M
Karıştırma hızı	600 rpm
Biriktirme süresi	60 s

#### 4.5.6 Piklerin tekrarlanabilirliği

##### 4.5.6.1 Aynı çözelti için piklerin tekrarlanabilirliği

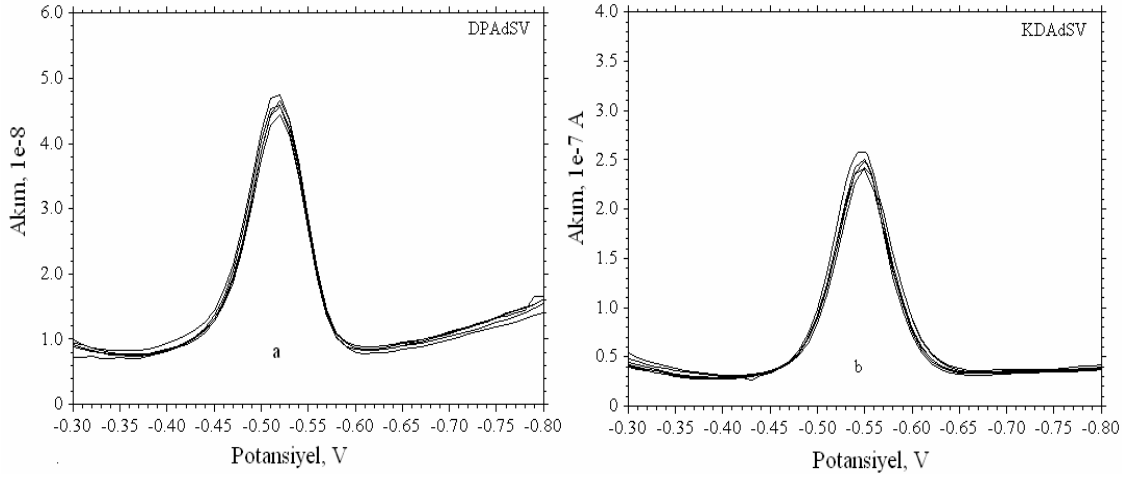
$3,0 \times 10^{-3}$  M katekol ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) içerecek şekilde pH'sı 5,0'e ayarlanan çözelti ile optimum koşullarda asılı cıva damla elektrotta biriktirme yaptıktan sonra; hem DPV hem de KDV yöntemleriyle sıyırma voltamogramları alındı. Bu işlem, ard arda beş kez tekrarlandı. Elde edilen pik akımlarının tekrarlanabilirliği incelenmek için, sıyırma voltamogramları Şekil 4.38'de üst üste çakıştırıldı.

Aynı gün, aynı çözeltide ard arda beş defa alınan sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımının varyasyon katsayısı DPAdSV yöntemi için %1,25; KDAdSV yöntemi için %0,25 olarak hesaplandı. Böylece aynı gün için sıyırma piklerinin tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu belirlendi. Antimon(III)'e ait sıyırma piki -0,52 V'da gözlemlendi.



Şekil 4.38 Antimon(III)–katekol karışımında aynı çözelti için tekrarlanabilirlik (pH: 5,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_K$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Sb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M, ölçüm sayısı: 5): a. DPAdSV ve b. KDAdSV

#### 4.5.6.2 Farklı çözeltiler için piklerin tekrarlanabilirliği



Şekil 4.39 Antimon(III)–katekol karışımında aynı şekilde hazırlanmış farklı çözeltiler için tekrarlanabilirlik (pH: 5,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_K$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Sb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M, ölçüm sayısı: 5): a. DPAdSV ve b. KDAdSV

Bölüm 4.5.6.1’de anlatıldığı gibi, farklı zamanlarda hazırlanan beş farklı çözeltide optimum koşullarda biriktirme yapılarak her bir çözeltide hem DPAdSV hem de KDAdSV yöntemleriyle sıyırma voltamogramları alındı ve elde edilen voltamogramlar üst üste çakıştırılarak pik akımlarının tekrarlanabilirliği incelendi (Şekil 4.39).

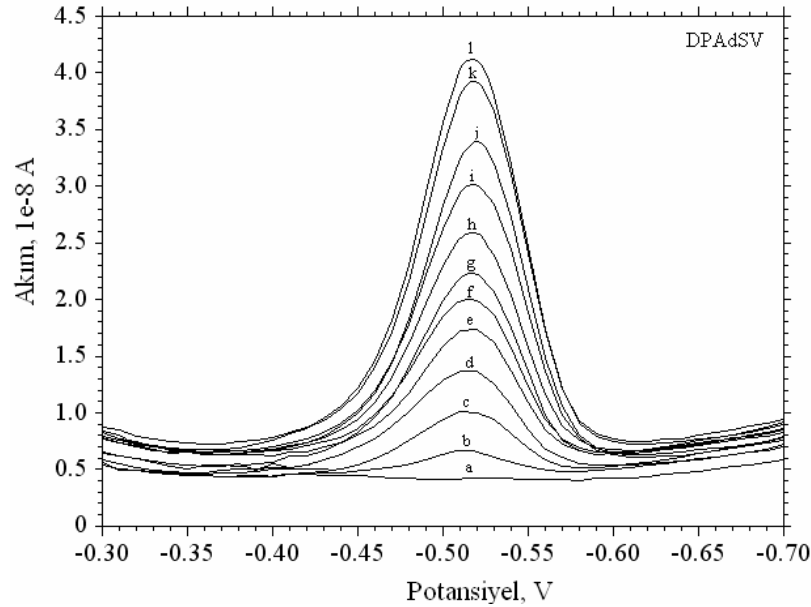


Antimon(III)'e ait pik potansiyeli  $-0,55$  V'da gözlemlendi. Farklı zamanlarda, beş ayrı çözeltide alınan sıyırma voltamogramlarından elde edilen pik akımlarının varyasyon katsayısı DPAdSV yöntemi için %2,5; KDAAdSV yöntemi için % 1,0 olarak hesaplandı. Böylece, hem sıyırma piklerinin hem de farklı zamanlarda hazırlanan çözeltilerin tekrarlanabilirliğinin oldukça iyi olduğu görüldü.

#### 4.5.7 Kalibrasyon grafikleri

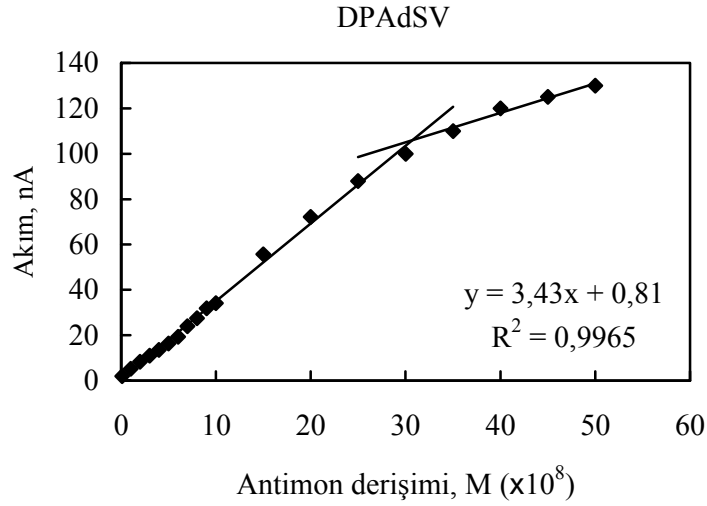
##### 4.5.7.1 DPAdSV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

$3,0 \times 10^{-3}$  M katekol içerecek şekilde hazırlanan, BR tamponu ile pH'sı 5,0'e ayarlanan stok antimon(III) çözeltisinden  $1,5 \times 10^{-9}$  M –  $5,0 \times 10^{-7}$  M aralığında değişecek şekilde, belirli hacimlerde katılarak hazırlanan deney çözeltilerinde, Çizelge 4.7'de verilen optimum koşullarda asılı cıva damla elektrot yüzeyinde biriktirme yaptıktan sonra, DPV yöntemi ile sıyırma voltamogramları alındı.



Şekil 4.40 Antimon(III) için elde edilen DPAdS voltamogramları (pH: 5,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,60$  V,  $C_K$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s): **a.** BR tamponu +  $3,0 \times 10^{-3}$  M katekol,  $C_{Sb}$ : **b.**  $1,5 \times 10^{-9}$  M, **c.**  $1,0 \times 10^{-8}$  M, **d.**  $2,0 \times 10^{-8}$  M, **e.**  $3,0 \times 10^{-8}$  M, **f.**  $4,0 \times 10^{-8}$  M, **g.**  $5,0 \times 10^{-8}$  M, **h.**  $6,0 \times 10^{-8}$  M, **i.**  $7,0 \times 10^{-8}$  M, **j.**  $8,0 \times 10^{-8}$  M, **k.**  $9,0 \times 10^{-8}$  M, **l.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M

Şekil 4.40'ta bu voltamogramlardan birkaçı gösterildi. Buna göre, değişen antimon(III) derişimlerine karşı pik akım değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizildi (Şekil 4.41).



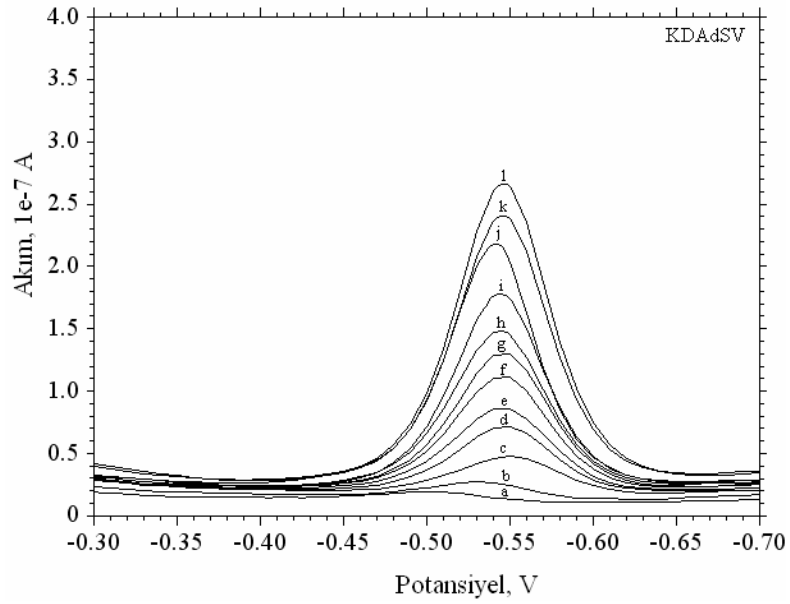
Şekil 4.41 DPAdSV yöntemi ile antimon(III) için kalibrasyon grafiği

DPAdSV yöntemiyle antimon(III) için elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğrusal çalışma aralığı  $1,5 \times 10^{-9}$  M –  $3,06 \times 10^{-7}$  M olarak belirlendi.

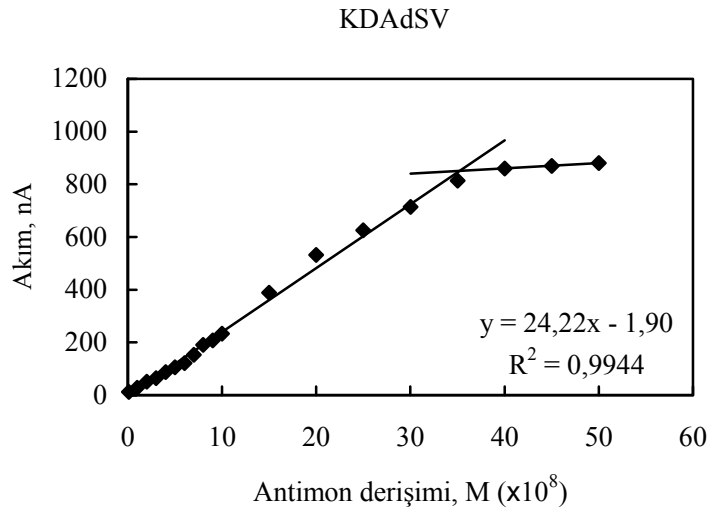
#### 4.5.7.2 KDAdSV yöntemi ile elde edilen kalibrasyon grafiği

Bölüm 4.5.7.1'de anlatıldığı gibi, derişimi  $1,0 \times 10^{-9}$  M –  $5,0 \times 10^{-7}$  M aralığında olacak şekilde stok antimon(III) çözeltisinden belirli hacimlerde ilaveler yapılarak hazırlanan deney çözeltilerinde, Çizelge 4.7'de gösterilen optimum koşullar altında biriktirme yapıldıktan sonra, KDAdSV yöntemiyle sıyırma voltamogramları alındı ve bu voltamogramlardan birkaçı Şekil 4.42'de gösterildi.

KDAdS voltamogramlarından elde edilen pik akımı kaydedilerek, antimon(III) derişimlerine karşı elde edilen akım grafiğe geçirildi ve antimon(III) için Şekil 4.43'te gösterilen kalibrasyon grafiği oluşturuldu.



Şekil 4.42 Antimon(III) için elde edilen KDAAdS voltamogramları (pH: 5,0,  $E_{bir.}$ : -0,60 V,  $C_K$ :  $3,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s): **a.** BR tamponu +  $3,0 \times 10^{-3}$  M katekol,  $C_{Sb}$ : **b.**  $1,0 \times 10^{-9}$ , **c.**  $1,0 \times 10^{-8}$  M, **d.**  $2,0 \times 10^{-8}$  M, **e.**  $3,0 \times 10^{-8}$  M, **f.**  $4,0 \times 10^{-8}$  M, **g.**  $5,0 \times 10^{-8}$  M, **h.**  $6,0 \times 10^{-8}$  M, **i.**  $7,0 \times 10^{-8}$  M, **j.**  $8,0 \times 10^{-8}$  M, **k.**  $9,0 \times 10^{-8}$  M, **l.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M



Şekil 4.43 KDAAdSV yöntemi ile antimon(III) için kalibrasyon grafiği

Şekil 4.43'teki kalibrasyon grafiğinden doğrusal çalışma aralığı  $1,0 \times 10^{-9}$  M –  $3,5 \times 10^{-7}$  M olarak belirlendi.

Antimon(III) tayini için katekolün ligand olarak kullanılmasıyla geliştirilen DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri için elde edilen analitik parametreler Çizelge 4.8’de verildi. Her iki yöntem ile antimon(III) için optimum koşullarda çizilen kalibrasyon eğrilerinden yararlanarak, gözlenebilme sınırı, alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı belirlendi.

Çizelge 4.8 Katekol ile antimon(III) tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen analitik parametreler

	DPAdSV	KDAdSV
Eğim, $m$ (nA.L/mol)	$3,4 \times 10^8$	$24,2 \times 10^8$
Regresyon katsayısı, $R^2$	0,9965	0,9944
Doğrusal çalışma aralığı (M)	$1,5 \times 10^{-9} - 3,1 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-9} - 3,5 \times 10^{-7}$
Üst tayin sınırı (M)	$3,0 \times 10^{-7}$	$3,6 \times 10^{-7}$
Alt tayin sınırı (M)	$2,9 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^{-9}$
Gözlenebilme sınırı (M)	$8,8 \times 10^{-10}$	$3,2 \times 10^{-10}$

Çizelge 4.8’de KDAdSV ile elde edilen kalibrasyon doğrusunun eğiminin yani yöntemin duyarlılığının daha yüksek olduğu görüldü. Ayrıca, gözlenebilme ve alt tayin sınırlarının da DPAdSV yöntemiyle elde edilenden daha düşük olduğu belirlendi. Buna göre KDAdSV yöntemi ile daha düşük derişimlerde antimon(III)’ün tayin edilebileceği söylenebilir.

#### 4.6 Katekol ile Kurşun(II) ve Antimon(III)’ün Eşzamanlı Tayini

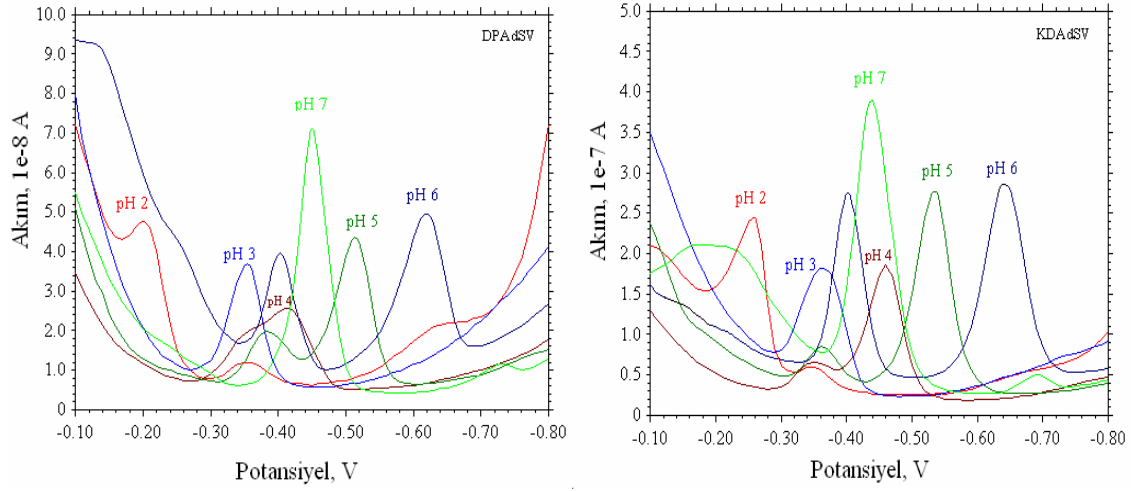
Bir kişinin ateş edip etmediğinin tespiti, ancak ateş eden el üzerinde kalan atış artıklarının bulunması ile mümkündür ve bu amaçla atış artıkları analizi yapılır. Ayrıca, atış artıkları sadece ateş eden kişinin ellerinde değil, ateş etmediği halde ateş eden kişinin ellerine veya atış artıkları bulunan yüzeylere dokunan kişinin ellerinde de bulunabilir. En belirleyici atış artıkları, ateşli silahın bir parçası olan fişekteki başlatıcıdan kaynaklanan antimon, kurşun ve baryum artıklarıdır. Bu elementlerin her üçünün birden, özellikle antimonun ateş etmeyen bir elde bulunma olasılığı çok

düşüktür. Bu elementlerden ancak üçünün ya da ikisinin bir arada bulunması; bu nedenle, bunların uygun bir yöntemle tayin edilmeleri atış artıklarının varlığını gösterir. Bu amaçla kullanılan en yaygın yöntem, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresidir, ancak; bu yöntemle her üç ya da iki elementi tayin etmek oldukça zaman alıcıdır ve eş zamanlı tayin yapmak mümkün değildir. Bu nedenle, atış artığında bu eser elementlerin adsorptif sıyırma yöntemi ile tayin edilebileceği düşünüldü. Yaptığımız çalışmalarda katekol ile kurşun(II) ve antimon(III)'ün ayrı ayrı tayini için Bölüm 4.4 ve 4.5'te geliştirilen yöntemlerden yararlanarak, bu iki katyonun birarada tayininin yapılıp yapılamayacağı araştırıldı. Bu yöntemlerde, kurşun(II) ve antimon(III) için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen sıyırma piklerinin ortaya çıktığı potansiyeller arasında sırasıyla, yaklaşık 30 mV ve 60 mV'luk farkların olduğu belirlendi. Her iki yöntemle elde edilen bu farkın, optimum koşullar değiştirilerek artırılıp artırılamayacağı incelendi. Aşağıda belirtildiği şekilde, her iki katyon birarada iken optimum koşullar belirlenmeye çalışıldı ve antimon(III) ve kurşun(II) karışımında yapılan çalışmalar ayrıntılı olarak anlatıldı.

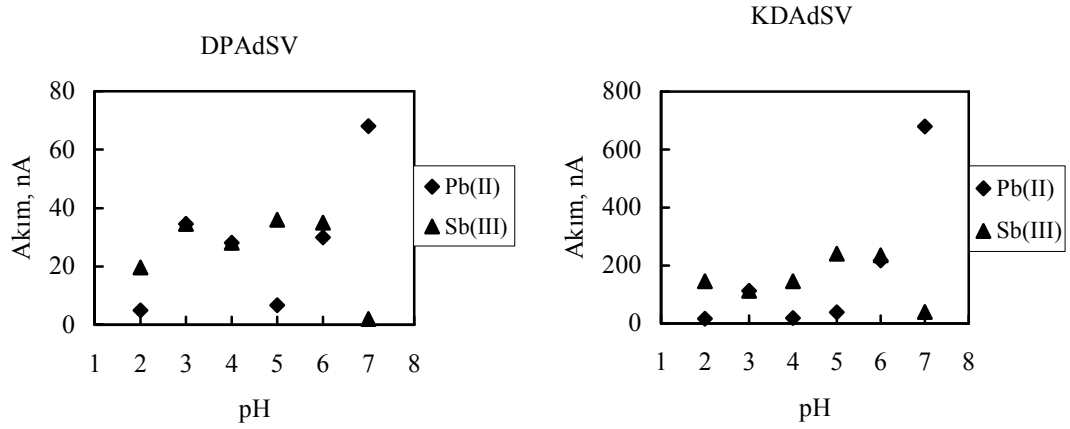
#### 4.6.1 Optimum pH

Antimon(III) ve kurşun(II)'nin katekol ligandı kullanılarak ayrı ayrı tayini için geliştirilen yöntemde, kurşun(II) için optimum pH 7,0, antimon(III) için ise pH 5,0 olarak belirlendi. Bu iki katyon birarada iken de optimum bir pH'nın belirlenmesi gerektiği düşünüldü. Bu amaçla,  $1,0 \times 10^{-7}$  M kurşun(II) +  $1,0 \times 10^{-7}$  antimon(III) içeren ve katekol derişimi  $5 \times 10^{-3}$  M olan çözeltinin pH'sı BR tamponu ile 2,0 – 7,0 arasına ayarlanarak bir seri çözelti hazırlandı ve -0,70 V biriktirme potansiyelinde, 600 rpm karıştırma hızında, 60 s biriktirme süresinde asılı cıva damla elektrotta biriktirme yapıldıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleriyle alınan sıyırma voltamogramlarından (Şekil 4.44) elde edilen sonuçlara göre kurşun(II) ve antimon(III) piklerine ait akımın pH ile değişimleri grafiğe geçirildi (Şekil 4.45). Şekil 4.44 incelendiğinde, pH 6,0'da her bir katyon için birbirinden ayrı sıyırma piklerinin elde edildiği görüldü. Bu piklerden yaklaşık -0,40 V'da olan pikin kurşun(II)'ye, yaklaşık -0,62 V'daki pikin antimon(III)'e ait olduğu belirlendi. Ayrıca, DPAdSV yöntemiyle alınan sıyırma

voltamogramlarından elde edilen pik akımları karşılaştırıldı (Şekil 4.45) ve pH 5,0'e kadar kurşun(II)'ye ait pik akımının oldukça düşük olduğu görüldü. Bu aralıkta, antimon(III) için elde edilen pik akımlarının ise yeterince yüksek olduğu bulundu. pH 6,0'da hem kurşun(II) hem de antimon(III) için elde edilen pik akımlarının birbirine yakın ve yeterince büyük olduğu belirlendi. Aynı tip gözlemler KDAdSV yönteminde de elde edildi. Ancak, pH 7,0'de kurşun(II) için çok yüksek bir akım elde edilmesine rağmen, antimon(III) için anlamlı bir akım elde edilemedi. Bu grafiklerden, pH 6,0'nın kurşun(II) ve antimon(III) karışımlarında her iki katyonun da tayin edilmesi için uygun olabileceği optimum pH olduğuna karar verildi ve bu pH'da iki katyonun bir arada tayin edilebileceği düşünüldü.



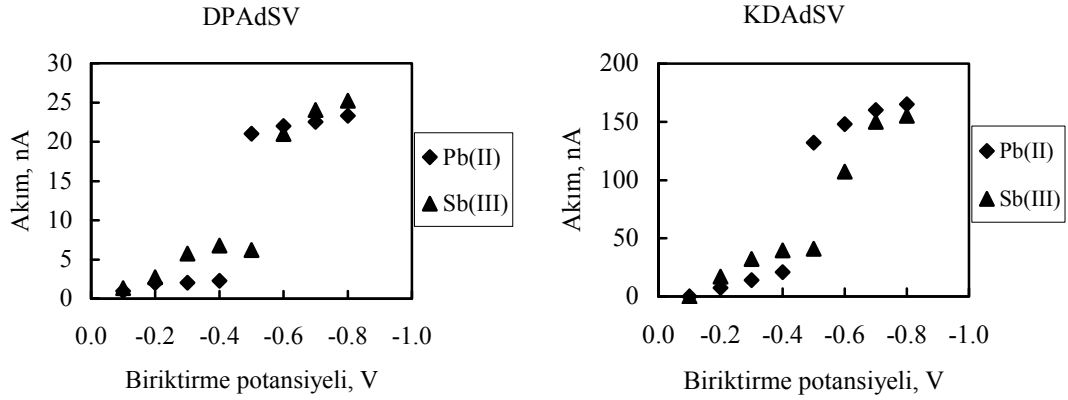
Şekil 4.44 Çeşitli pH'larda DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen voltamogramlar ( $E_{bir.}: -0,70$  V,  $C_K: 5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}: 60$  s,  $C_{Sb}$  ve  $C_{Pb}: 1,0 \times 10^{-7}$  M)



Şekil 4.45 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.}$ :  $-0,70$  V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Sb}$  ve  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

#### 4.6.2 Optimum biriktirme potansiyeli

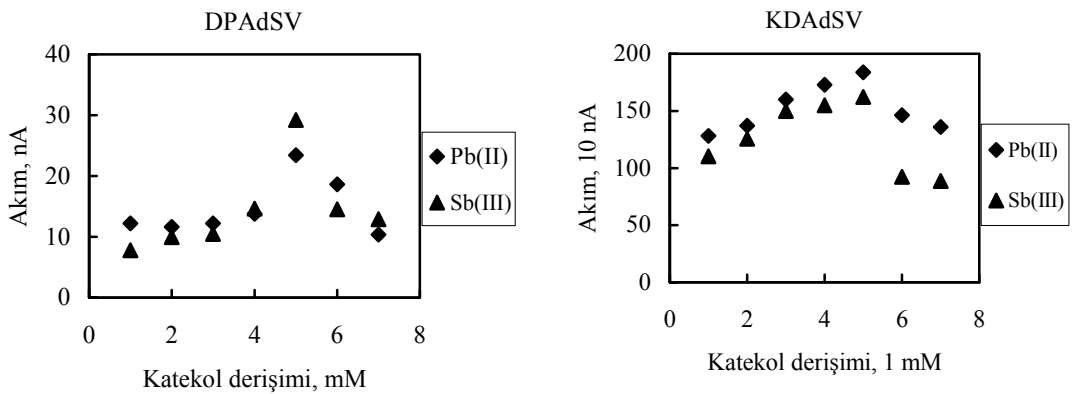
Optimum biriktirme potansiyelinin belirlenmesi için BR tamponlu ortamda pH 6,0 iken,  $1,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) +  $1,0 \times 10^{-7}$  M kurşun(II) içeren ve ligand derişimi  $5 \times 10^{-3}$  M olan çözeltide, biriktirme potansiyeli  $-0,10$  V ile  $-0,80$  V arasında  $0,10$  V'luk aralıklarla değiştirilerek, 600 rpm karıştırma hızında, 60 s biriktirme süresinde biriktirme yaptıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı ve elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişim grafiği verildi (Şekil 4.46). Her iki yöntemle elde edilen grafiklerde  $-0,10$  –  $(-0,50)$  V aralığında pik akımının oldukça düşük olduğu,  $-0,50$  V ile  $-0,60$  V arasında aniden arttığı,  $-0,60$  V'dan sonra ise neredeyse sabit kaldığı görüldü. Sonuç olarak, kurşun(II) ve antimon(III) karışımında, bu metal iyonlarının birarada tayini için, optimum biriktirme potansiyeli  $-0,70$  V olarak belirlendi.



Şekil 4.46 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 6,0,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Sb}$  ve  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

#### 4.6.3 Optimum katekol derişimi

Optimum katekol derişimini belirlemek amacıyla, pH 6,0'da,  $1,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) +  $1,0 \times 10^{-7}$  kurşun(II) içeren çözeltilere stok katekol çözeltisinden katekol derişimi artacak şekilde katıldı ve her bir katekol derişiminde  $-0,70$  V biriktirme potansiyelinde, 60 s boyunca asılı cıva damla elektrotta biriktirme yapıldı. DPV ve KDV yöntemleri ile alınan sıyrma voltamogramlarından elde edilen pik akımının katekol derişimi ile değişimi incelendi (Şekil 4.47).



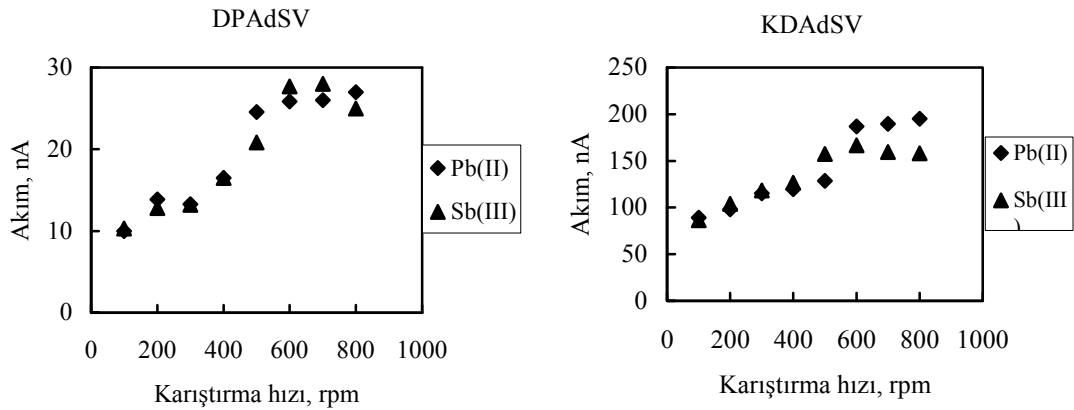
Şekil 4.47 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının katekol derişimi ile değişimi (pH: 6,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,70$  V, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Sb}$  ve  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)



Şekilden 4.47’de görüldüğü gibi, kurşun(II) ve antimon(III) bir arada iken en yüksek pik akımı  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol derişiminde elde edildi. Buna göre, en uygun katekol derişimi  $5,0 \times 10^{-3}$  M olarak belirlendi.

#### 4.6.4 Optimum karıştırma hızı

Optimum karıştırma hızının belirlenmesi için,  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol içeren ve pH’sı 6,0’ya ayarlanan,  $1,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) +  $1,0 \times 10^{-7}$  kurşun(II) içeren çözeltide 100 – 800 rpm karıştırma hızı arasında 100 rpm’lik artışla,  $-0,70$  V biriktirme potansiyelinde, 60 s biriktirme süresinde biriktirme yapılarak, DPV ve KDAdSV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Bu voltamogramlardan elde edilen pik akımının karıştırma hızıyla değişim grafikleri Şekil 4.48’de verildi.

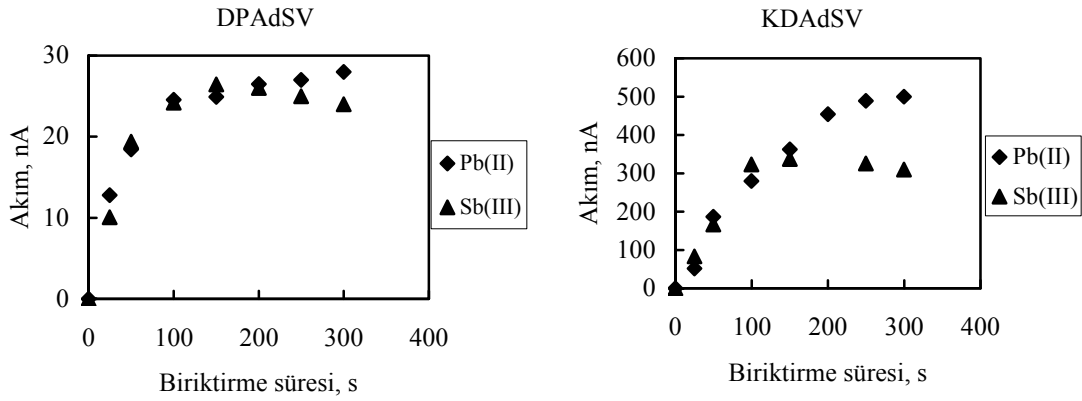


Şekil 4.48 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi (pH: 6,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,70$  V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Sb}$  ve  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen sonuçlara göre, antimon(III) ve kurşun(II) için pik akımının 100 – 600 rpm arasında arttığı, ayrıca; 600 rpm’den sonra antimon(III) için pik akımının hemen hemen değişmediği; ancak KDAdSV grafiğinde görüldüğü gibi, çok hafif düştüğü ve kurşun(II)’ye ait pik akımının ise her iki grafikte görüldüğü üzere, hemen hemen sabit kaldığı gözlemlendi. Antimon(III) ve kurşun(II) içeren çözeltide, her iki metal iyonuna ait pik akımının da yüksek olduğu 600 rpm, optimum karıştırma hızı olarak belirlendi.

#### 4.6.5 Optimum biriktirme süresi

Optimum biriktirme süresinin belirlenmesi amacıyla, katekol derişimi  $5,0 \times 10^{-3}$  M olan ve pH'sı 6,0'ya ayarlanan,  $1,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) +  $1,0 \times 10^{-7}$  kurşun(II) içeren çözeltide,  $-0,70$  V biriktirme potansiyelinde ve 600 rpm karıştırma hızında, 0 s'den başlayarak 300 s'ye kadar belli aralıklarla biriktirme süreleri değiştirilerek biriktirme yapıldı ve her biriktirme süresi sonunda DPV ve KDAdSV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Bunun sonucunda elde edilen pik akımının biriktirme süresiyle değişim grafikleri Şekil 4.49'da gösterildi.



Şekil 4.49 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 6,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,70$  V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $C_{Sb}$  ve  $C_{Pb}$ :  $1,0 \times 10^{-7}$  M)

Şekil 4.49'da görüldüğü gibi, DPAdSV yöntemiyle elde edilen grafikte, biriktirme süresinin arttıkça antimon(III) ve kurşun(II)'ye ait pik akımının da 100 s'ye kadar arttığı gözlemlendi. Daha sonra kurşun(II) için pik akımının hemen hemen değişmediği, antimon(III)'e ait pik akımında ise çok az düşme olduğu görüldü.

KDAdSV yöntemiyle elde edilen grafikte, kurşun(II)'ye ait pik akımının 250 s'ye, antimon(III)'e ait pik akımının ise 150 s'ye kadar arttığı gözlemlendi. Kurşun(II) ve antimon(III)'ün eş zamanlı tayininde biriktirme süresi arttıkça zaman zaman bu metal iyonlarına ait piklerin birbirini etkilediği; örneğin, bir metal iyonuna ait pik akımının hızla artarken diğer metal iyonunun pik akımının da hızla azaldığı gözlemlendi. Bu nedenle,

her iki metal iyonunun eşzamanlı tayini için optimum biriktirme süresi 60 s olarak belirlendi.

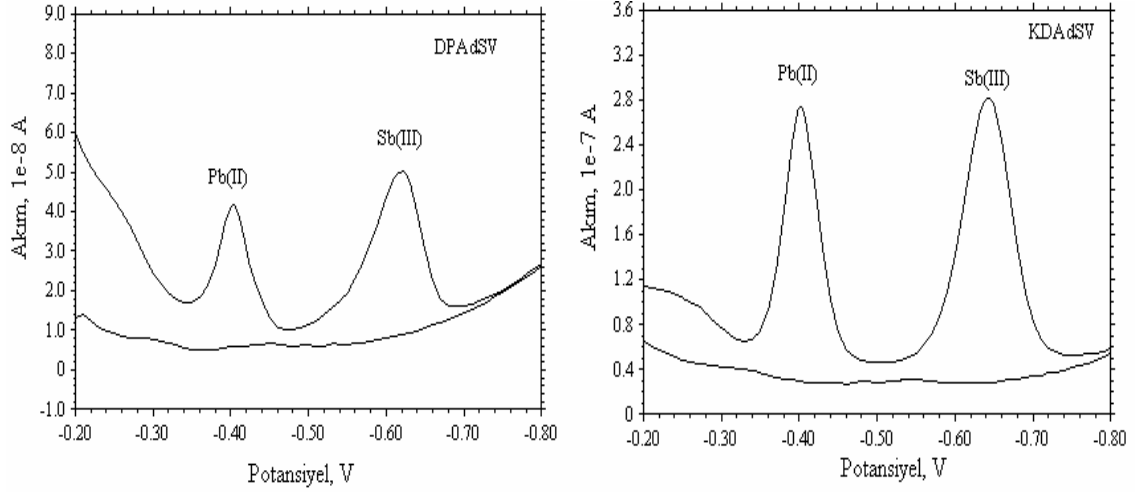
Kurşun(II) ve antimon(III) karışımının tayini için, katekol varlığında DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar Çizelge 4.9'da gösterildi. Bu çizelgedeki veriler, katekolle kurşun(II) ve antimon(III)'ün ayrı ayrı tayini için belirlenen optimum koşullarla karşılaştırıldığında, pH ve biriktirme potansiyeli hariç diğer optimum koşulların aynı olduğu görüldü.

Çizelge 4.9 Katekol ile kurşun(II) ve antimon(III) karışımının tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile elde edilen optimum koşullar

Destek elektrolit	BR tamponu (0,01 M)
pH	6,0
Biriktirme potansiyeli	-0,70 V
Katekol derişimi	$5,0 \times 10^{-3}$ M
Karıştırma hızı	600 rpm
Biriktirme süresi	60 s

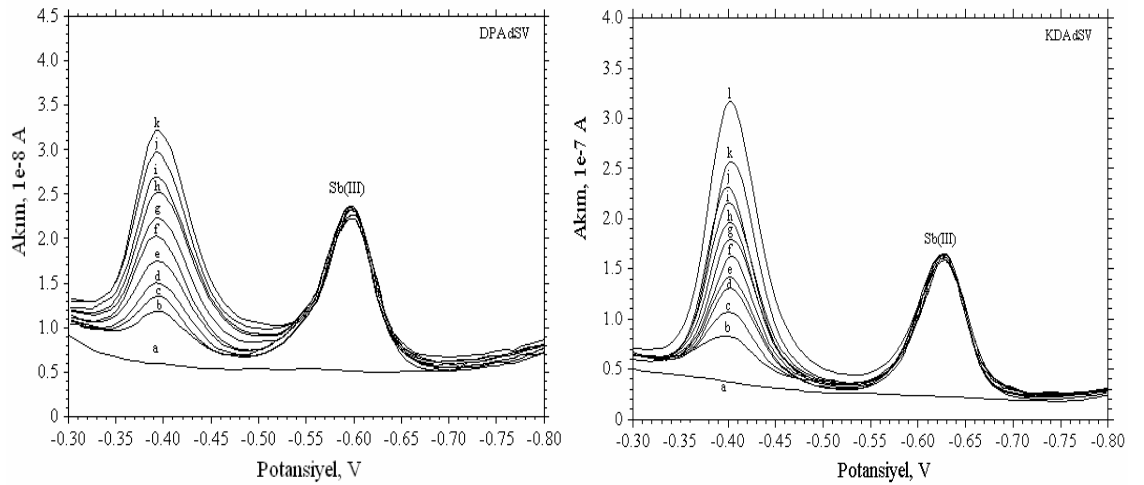
Kurşun(II) ve antimon(III) bir arada iken DPV ve KDV yöntemleri ile Çizelge 4.9'da verilen optimum koşullarda sıyırma voltamogramları alındı ve Şekil 4.50'de bu voltamogramlar verildi.

Şekil 4.50'de, kurşun(II) ve antimon(III)'e ait piklerin bu şartlarda birbirinden ayrıldığı görüldü ve dolayısıyla bu optimum koşullarda iki iyonun bir arada iken tayin edilebileceği düşünöldü ve kalibrasyon grafiklerinin çizilip çizilemeyeceği araştırıldı. Bu amaçla antimon(III) derişimi  $8,0 \times 10^{-8}$  M'da sabit tutularak kurşun(II) için; kurşun(II) derişimi  $5,0 \times 10^{-8}$  M'da sabit tutularak antimon(III) için DPAdS ve KDAdS voltamogramları (Şekil 4.51 ve Şekil 4.53) alınıp, antimon(III) ve kurşun(II) için elde edilen akım değerleri antimon(III) ve kurşun(II) derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri çizildi (Şekil 4.52 ve Şekil 4.54).

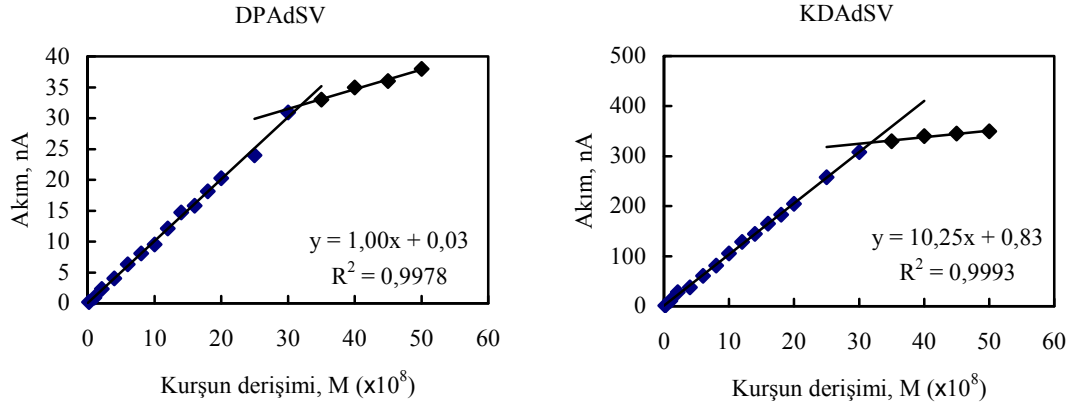


Şekil 4.50 Optimum koşullarda DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile elde edilen sıyırma voltamogramları

Çizilen bu kalibrasyon grafiklerindeki verilerden yararlanarak kurşun(II) ve antimon(III) tayini için elde edilen analitik parametreler Çizelge 4.10 ve 4.11’de verildi.



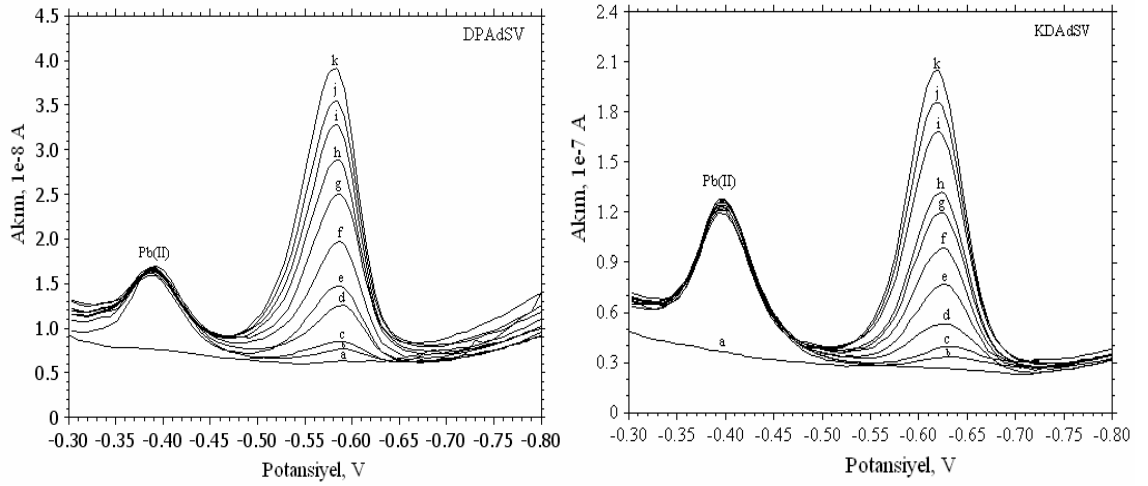
Şekil 4.51 Kurşun için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 6,0,  $E_{bir.} = -0,70$  V,  $C_K = 5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.} = 60$  s,  $C_{Sb} = 8 \times 10^{-8}$  M): **a.** BR tamponu +  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol,  $C_{Pb}$ : **b.**  $1,0 \times 10^{-8}$  M, **c.**  $4,0 \times 10^{-8}$  M, **d.**  $6,0 \times 10^{-8}$  M, **e.**  $8,0 \times 10^{-8}$  M, **f.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M, **g.**  $1,2 \times 10^{-7}$  M, **h.**  $1,4 \times 10^{-7}$  M, **i.**  $1,6 \times 10^{-7}$  M, **j.**  $1,8 \times 10^{-7}$  M, **k.**  $2,0 \times 10^{-7}$  M, **l.**  $2,5 \times 10^{-7}$  M



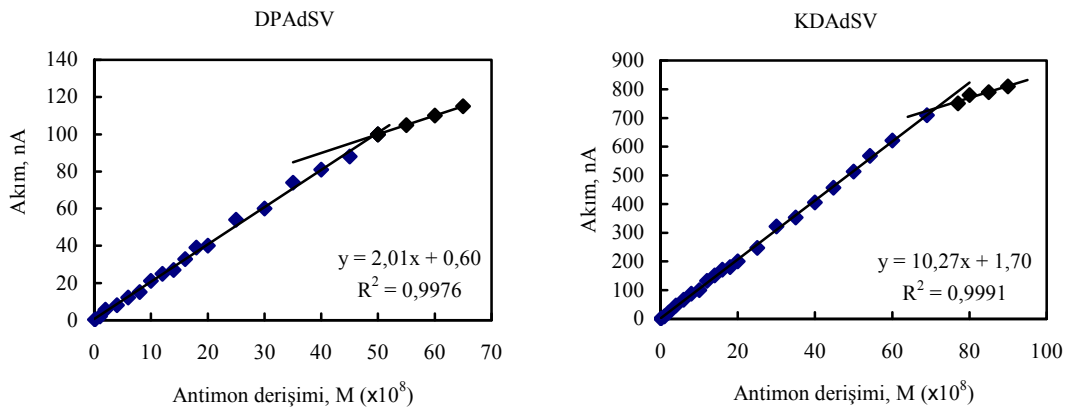
Şekil 4.52 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile kurşun(II) için elde edilen kalibrasyon grafikleri

Çizelge 4.10 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile kurşun(II) tayini için elde edilen analitik parametreler

	DPAdSV	KDAdSV
Eğim, $m$ (nA.L/mol)	$1,0 \times 10^8$	$10,3 \times 10^8$
Regresyon katsayısı, $R^2$	0,9978	0,9993
Doğrusal çalışma aralığı (M)	$2,0 \times 10^{-9} - 3,2 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-9} - 3,2 \times 10^{-7}$
Üst tayin sınırı (M)	$3,3 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-7}$
Alt tayin sınırı (M)	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-9}$
Gözlenebilme sınırı (M)	$3,0 \times 10^{-9}$	$5,8 \times 10^{-10}$



Şekil 4.53 Antimon için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 6,0,  $E_{bir.}$ : -0,70 V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Pb}$ :  $5,0 \times 10^{-8}$  M): **a.** BR tamponu +  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol,  $C_{Sb}$ : **b.**  $1,5 \times 10^{-9}$  M, **c.**  $1,0 \times 10^{-8}$  M, **d.**  $2,0 \times 10^{-8}$  M, **e.**  $4,0 \times 10^{-8}$  M, **f.**  $6,0 \times 10^{-8}$  M, **g.**  $8,0 \times 10^{-8}$  M, **h.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M, **i.**  $1,2 \times 10^{-7}$  M, **j.**  $1,4 \times 10^{-7}$  M, **k.**  $1,6 \times 10^{-7}$  M



Şekil 4.54 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile antimon(III) için elde edilen kalibrasyon grafikleri

Çizelge 4.11 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile atimon(III) tayini için elde edilen analitik parametreler

	DPAdSV	KDAdSV
Eğim, $m$ (nA.L/mol)	$2,0 \times 10^8$	$10,3 \times 10^8$
Regresyon katsayısı, $R^2$	0,9976	0,9991
Doğrusal çalışma aralığı (M)	$2,0 \times 10^{-9} - 5,0 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-9} - 7,1 \times 10^{-7}$
Üst tayin sınırı (M)	$5,2 \times 10^{-7}$	$7,2 \times 10^{-7}$
Alt tayin sınırı (M)	$4,5 \times 10^{-9}$	$2,4 \times 10^{-9}$
Gözlenebilme sınırı (M)	$1,3 \times 10^{-9}$	$7,3 \times 10^{-10}$

Atış artığı analizlerinde, Güllü (2004) tarafından GFAAS yöntemi ile yapılan çalışmada, antimon(III)'ün alt tayin sınırı  $1,5 \times 10^{-8}$  M olarak bulunmuştur. Ayrıca Kriminal Laboratuvarlarda atış artığında antimon tayini için yapılan çalışmalarda alt tayin sınırını  $8,0 \times 10^{-8}$  M olarak belirlemişlerdir. Çizelge 4.11 incelendiğinde, alt tayin sınırının bu değerlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Buna dayanarak biz atış artığı numunelerinin geliştirdiğimiz yöntemlerle analiz edilebileceği sonucuna vardık. Ayrıca Şekil 4.50 incelendiğinde Çizelge 4.9'daki optimum koşullarda sadece bir DPAdS ve KDAdS voltamogramı alınarak atış artığı olduğu şüphelenilen numunenin atış artığı numunesi olduğu söylenebilir. Bunun sonucunda, Kriminal Laboratuvarlara atış artığı olduğundan şüphelenilerek gönderilen numunelerin daha uzun zaman alan SEM/EDX ve GFAAS yöntemlerinden daha kısa sürede nitel olarak analizlenebileceği sonucu çıkarılabilir. Atış artıklarında kurşun(II) ve antimon(III) iyonlarını tayin etmeyi amaçladığımız için, atış artıklarında bulunan diğer bileşenlerin, bunların tayinini etkileyip etkilemeyeceklerinin de incelenmesi gerekir. Bu amaçla yapılan çalışma aşağıda özetlendi.

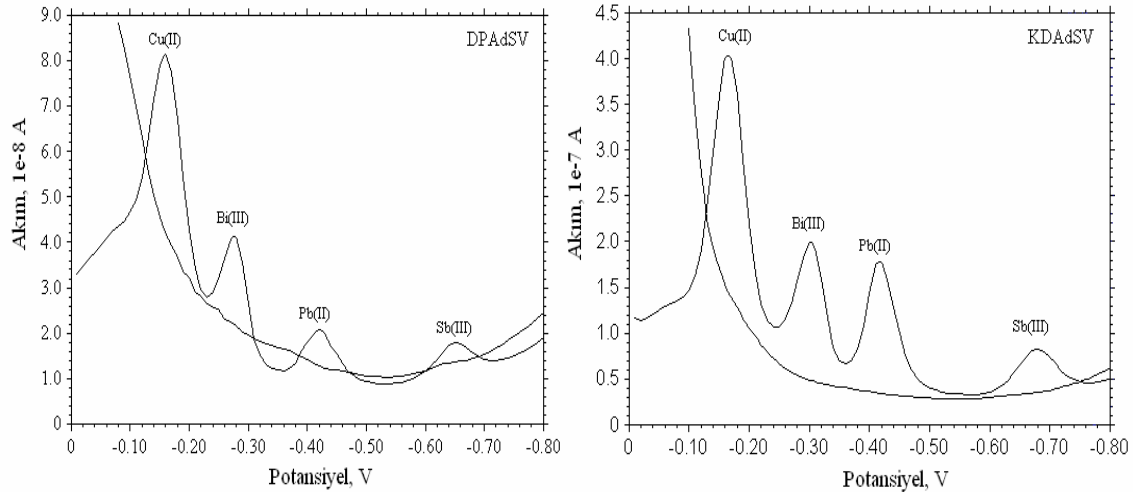
#### 4.7 Atış Artığında Bulunabilecek Diğer Metal İyonlarının Bozucu Etkilerinin İncelenmesi

Fişek kapsülündeki başlatıcıdan gelen anorganik atış artıklarının başında; kurşun, antimon ve baryum gelir. Bunlardan başka atış artıklarında barut, kovan, mermi

çekirdeği, mermi kılıfı, namlu metali ve silahtaki yağlardan gelebilecek bakır, bizmut, çinko, demir, alüminyum, kalay, nikel, magnezyum, cıva, kükürt, kalsiyum, potasyum, klorür ve silisyum gibi türler de bulunabilir (Mucha and Jankowcz 2001, Romolo and Margot 2001). Bu türlerin bozucu etki yapıp yapmadıklarını araştırmak amacıyla  $1,0 \times 10^{-7}$  M kurşun(II)+ $1,0 \times 10^{-7}$  M antimon(III) içerecek şekilde optimum koşullarda hazırlanan deney çözeltilerine metal iyonlarının stok çözeltilerinden belli hacimlerde ilaveler yapılarak, DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alınıp pik akımları ölçüldü. Bu pik akımları metal iyonları olmadığı durumlardaki pik akımıyla karşılaştırıldı. Böylece, ortamda  $1,0 \times 10^{-7}$  M Sb(III) ve  $1,0 \times 10^{-7}$  M Pb(II) varken; Al(III), Bi(III), Cu(II), Fe(III) ve Sn(II)'nin  $1,0 \times 10^{-6}$  M, Mg(II)'nin  $1,0 \times 10^{-5}$  M, Ni(II) ve Zn(II)'nin  $5,0 \times 10^{-6}$  M'a kadar bozucu etki yapmadığı belirlendi. Bu metal iyonlarından kurşun(II)'nin pik potansiyeline yakın potansiyelde pik oluşturan iyonların bakır(II) ve bizmut(III) olduğu görüldü. Bu iyonların kurşun(II) ve antimon(III) pikini etkileyip etkilemediklerini araştırmak için bakır(II) ve bizmut(III)'ün kurşun(II) ve antimon(III) içeren çözeltilerinin, optimum koşullarda (pH: 6,0, biriktirme potansiyeli:  $-0,70$  V, katekol derişimi:  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm ve biriktirme süresi: 60 s) biriktirme yapılarak, DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı (Şekil 4.55).

Şekillerden, atış artıklarında bulunan bakır(II) ve bizmut(II) elementlerinin de oldukça keskin pik verdikleri, bu iki elementin piklerinin daha pozitifte ve birbirinden ayrı olduğu gözlemlendi. Böylece, dört elementin de eş zamanlı olarak tayin edilebileceği düşünüldü. Aynı çalışmalar KDAdSV yöntemi ile de yapıldı ve benzer sonuçlar elde edildi. Bütün bu sonuçlardan, atış artıklarında bulunan kurşun(II) ve antimon(III)'ün yukarıda belirlenen koşullarda geliştirdiğimiz yöntemle tayin edilebileceğine karar verildi.





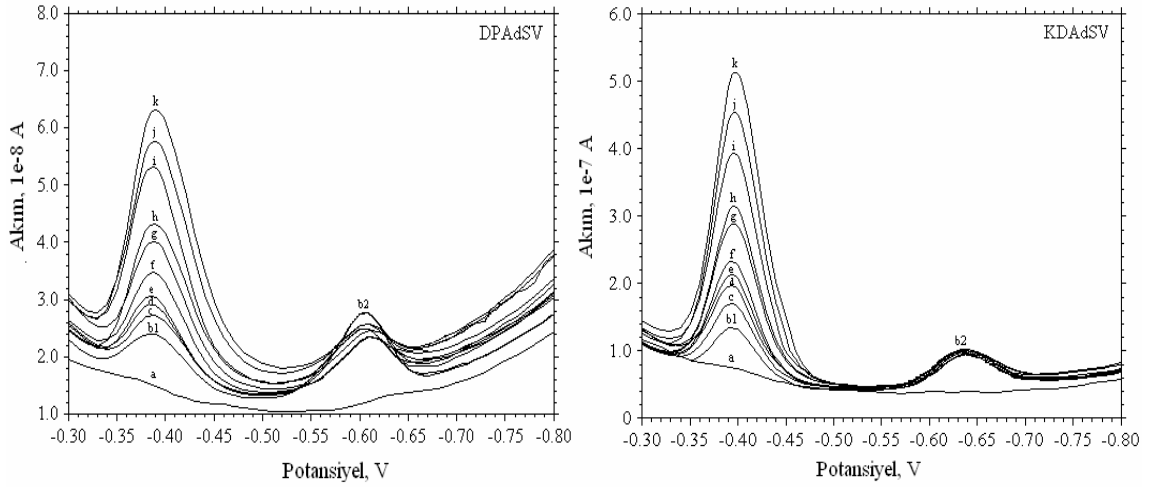
Şekil 4.55 Cu(II), Bi(III), Pb(II) ve Sb(III) karışımının DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 6,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,70$  V,  $C_K$ :  $5 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60s,  $C_{Cu}$ :  $4 \times 10^{-8}$  M,  $C_{Bi}$ :  $6,0 \times 10^{-8}$  M,  $C_{Pb}$ :  $5,0 \times 10^{-8}$  M,  $C_{Sb}$ :  $2,0 \times 10^{-8}$  M)

## 4.8 Atış Artığına Kurşun ve Antimon Tayini

### 4.8.1 Atış artığına kurşun tayini

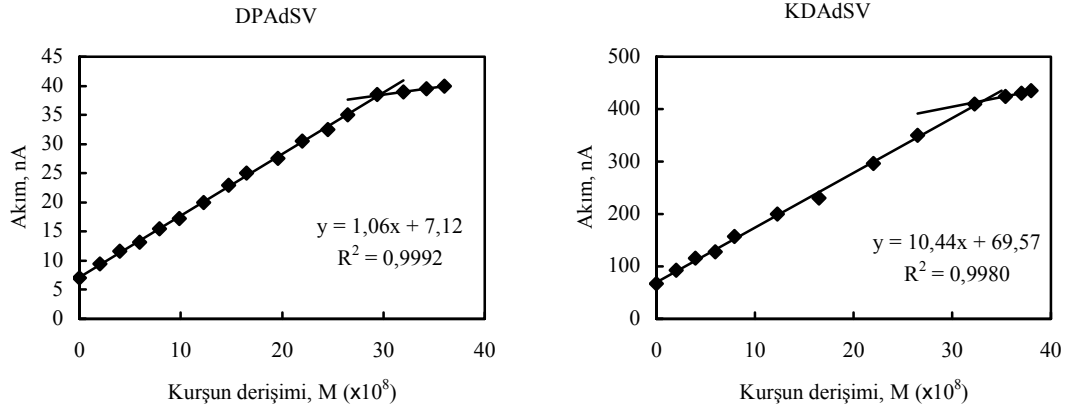
Ateşli silah atış artığı numunesinde kurşunun DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle tayini için, Bölüm 3.10'da anlatıldığı gibi, numune hazırlandı. Önce, ortamda atış artığı yokken, yani; ateş etmemiş elden flaster bant ile alınmış numune kullanılarak hazırlanan çözeltinin,  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol içeren ve BR tamponu ile pH'sı 6,0'ya ayarlanan deney çözeltisinde, Çizelge 4.9'da verilen optimum koşullarda biriktirme yapıldıktan sonra DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramı alındı (Şekil 4.56 a). Sonra bu çözelti üzerine atış artığı içeren çözeltiden belli bir miktar ilave edildikten sonra, biriktirme ve sıyırma işlemleri tekrarlandı. Her iki çözelti için sıyırma voltamogramları Şekil 4.56'da verildi. Her iki şekilden de görüleceği gibi yaklaşık  $-0,40$  V'da kurşun(II)'ye (b1), yaklaşık  $-0,60$  V'da antimon(III)'e (b2) ait sıyırma pikleri görüldü. Burada kurşun(II)'ye ait piki belirlemek için, ortama sırasıyla kurşun(II) stok çözeltisinden ilave edildi. Bu ilaveden sonra pik akımının arttığı; ancak, pikin yerinin değişmediği görüldü ve bu pikin atış artığındaki kurşun(II)'ye ait olduğu belirlendi. Atış artığı içeren numuneye derişimi  $2,0 \times 10^{-8} - 3,6 \times 10^{-7}$  M aralıkta olacak şekilde

kurşun(II) stok çözeltisinden ilaveler yapılarak her ilaveden sonra optimum koşullarda asılı cıva damla elektrotta biriktirme yapıldıktan sonra DPV ve KDVS yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı (**c, d, e, f, g, h, i, j ve k**) ve bunlara ait pik akımları ölçüldü (Şekil 4.56).



Şekil 4.56 Standart katma yöntemi ile atış artığında kurşun tayini için elde edilen DPAdS ve KDAAdS voltamogramları (pH: 6,0,  $E_{bir.}: -0,70$  V,  $C_K: 5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}: 60$  s). **a.** BR tamponu +  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol, **b2.** antimon piki, **b1.** kurşun piki,  $C_{Pb}$ : **c.**  $2,0 \times 10^{-8}$  M, **d.**  $4,0 \times 10^{-8}$  M, **e.**  $6,0 \times 10^{-8}$  M, **f.**  $7,9 \times 10^{-8}$  M, **g.**  $1,2 \times 10^{-7}$ , **h.**  $1,7 \times 10^{-7}$ , **i.**  $2,2 \times 10^{-7}$  M, **j.**  $2,7 \times 10^{-7}$  M, **k.**  $3,2 \times 10^{-7}$  M

Kurşun(II) derişimine karşı elde edilen pik akımları grafiğe geçirilerek, standart katma yöntemi ile kalibrasyon grafikleri çizildi (Şekil 4.57). Bu grafiklere ait analitik parametreler Çizelge 4.12'de toplandı. Bu kalibrasyon verilerinden yararlanarak atış artığındaki kurşun(II) miktarı belirlendi ve Çizelge 4.14'te verildi.



Şekil 4.57 Atış artığında kurşun tayini için standart katma yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafikleri (pH: 6,0,  $E_{bir.}$ : -0,70 V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s)

Şekil 4.57'deki kalibrasyon grafiklerinin eğimleri Şekil 4.52'deki kalibrasyon grafiklerinin eğimleri ile karşılaştırıldığında, değerlerin birbirine çok yakın olduğundan atış artıklarında bulunan diğer türlerin tayine bozucu etki yapmadığı sonucuna varıldı. Sadece Çizelge 4.12'de görüldüğü gibi atış artığı varken belirlenen alt tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı değerlerinin biraz daha büyük olduğu (Çizelge 4.10 ile karşılaştırıldığında) görüldü.

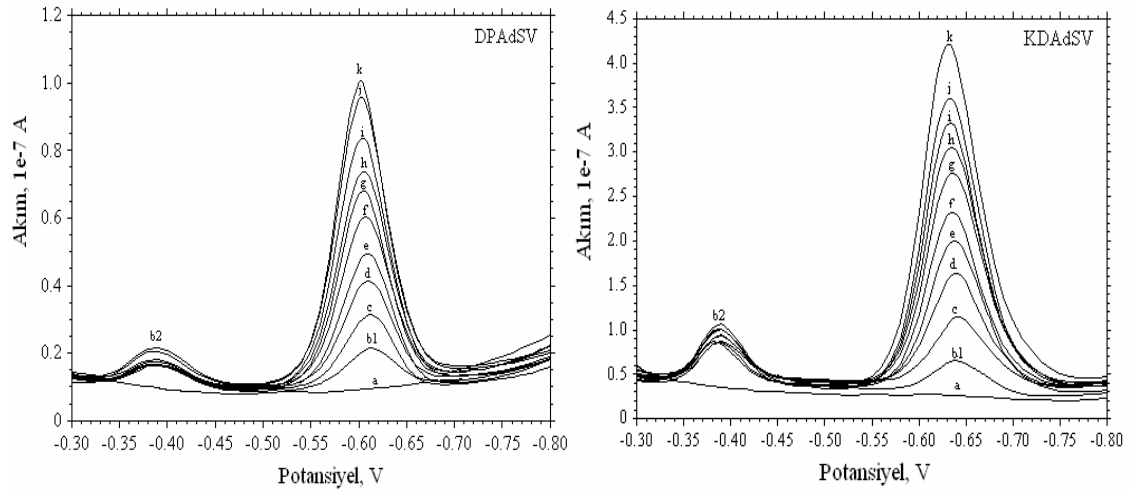
Çizelge 4.12 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile kurşun(II) tayini için elde edilen analitik parametreler

	DPAdSV	KDAdSV
Eğim, $m$ (nA.L/mol)	$1,06 \times 10^8$	$10,4 \times 10^8$
Kesim noktası (nA)	7,1	69,6
Regresyon katsayısı, $R^2$	0,9992	0,9980
Varyasyon katsayısı, %	1,01	2,04
Üst tayin sınırı (M)*	$(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-7}$
Alt tayin sınırı (M)*	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-8}$	$(2,4 \pm 0,3) \times 10^{-9}$
Gözlenebilme sınırı (M)*	$(5,6 \pm 0,2) \times 10^{-9}$	$(7,2 \pm 0,3) \times 10^{-10}$

\*% 95 Güven seviyesinde, alt tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı tayininde  $N=5$  için  $t=2,57$

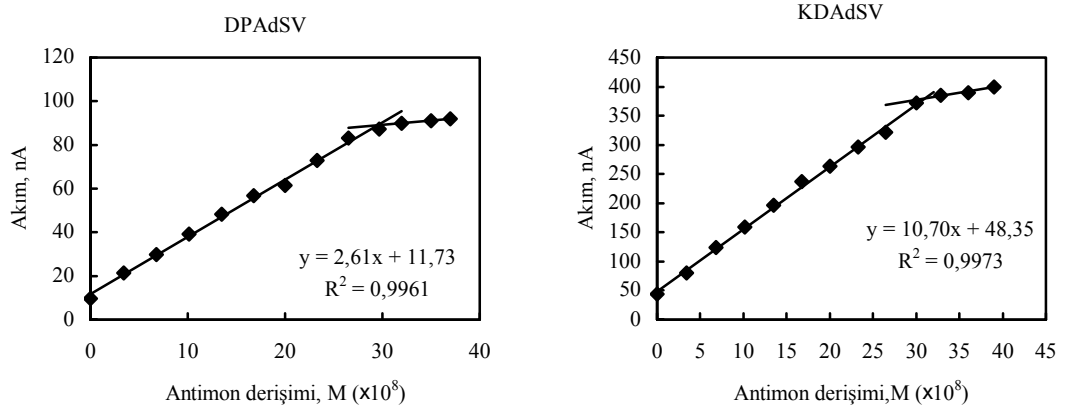
#### 4.8.2 Atış artığına antimon tayini

Ateşli silah atış artığı numunesinde antimonun DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle tayini amacıyla, Bölüm 3.10'da anlatıldığı gibi, numune hazırlandı. Önce, ortamda atış artığı yokken, BR tamponu ile pH'sı 6,0'ya ayarlanan ve  $5 \times 10^{-3}$  M katekol içeren deney çözeltisinde, Çizelge 4.9'da verilen optimum koşullarda biriktirme yapıldıktan sonra DPV ve KDAdSV yöntemleri ile sıyırma voltamogramı alındı (Şekil 4.58 a). Bu çözeltiye atış artığı içeren çözeltilerden belli bir miktar ilave edildikten sonra biriktirme ve sıyırma işlemleri tekrarlandı. Her iki çözelti için sıyırma voltamogramları Şekil 4.58'de verildi. Her iki şekilden de görüleceği gibi, yaklaşık  $-0,40$  V'da kurşun(II)'ye (b2), yaklaşık  $-0,62$  V'da antimon(III)'e ait (b1) sıyırma pikleri görüldü. Antimon(III)'e ait piki belirlemek için, ortama antimon(III) stok çözeltisinden ilave edildi. Bu ilaveden sonra pik akımlarının arttığı; ancak, piklerin yerlerinin değişmediği görüldü ve bu pikin atış artığına antimon(III)'e ait olduğu belirlendi.



Şekil 4.58 Standart katma yöntemi ile atış artığına antimon tayini için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 6,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,70$  V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s): **a.** BR tamponu +  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol, **b2.** kurşun piki, **b1.** antimon piki,  $C_{Sb}$ : **c.**  $3,4 \times 10^{-8}$  M, **d.**  $6,8 \times 10^{-8}$  M, **e.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M, **f.**  $1,4 \times 10^{-7}$  M, **g.**  $2,0 \times 10^{-7}$  M, **h.**  $2,3 \times 10^{-7}$  M, **i.**  $2,6 \times 10^{-7}$  M, **j.**  $2,9 \times 10^{-7}$  M, **k.**  $3,2 \times 10^{-7}$  M

Atış artığı içeren numuneye derişimi  $3,4 \times 10^{-8} - 3,6 \times 10^{-7}$  M aralıkta olacak şekilde antimon(III) stok çözeltisinden ilaveler yapılarak her ilaveden sonra optimum koşullarda asılı cıva damla elektrotta biriktirme yapıldıktan sonra DPV ve KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı (**c, d, e, f, g, h, i, j ve k**) ve bunlara ait pik akımları ölçüldü (Şekil 4.58). Bu pik akımları antimon(III) derişimine karşı grafiğe geçirilerek Şekil 4.59’da verildi.



Şekil 4.59 Atış artığında antimon tayini için standart katma yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafikleri (pH: 6,0,  $E_{bir.}$ : -0,70 V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s)

Bu grafiklerden yararlanarak atış artıklarındaki antimon(III) tayin edildi ve Çizelge 4.14’te verildi. Alt tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı hesaplanarak Çizelge 4.13’te verildi.

Çizelgede görülen alt tayin sınırı ve gözlenebilme sınırının ortamda atış artığı yokken belirlenen alt tayin sınırı ve gözlenebilme sınırından (Çizelge 4.11) daha yüksek olduğu bulundu.

Çizelge 4.13 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile atimon(III) tayini için elde edilen analitik parametreler

	DPAdSV	KDAdSV
Eğim, $m$ (nA.L/mol)	$2,6 \times 10^8$	$10,7 \times 10^8$
Kesim noktası (nA)	11,7	48,3
Regresyon katsayısı, $R^2$	0,9961	0,9973
Varyasyon katsayısı, %	0,8	1,4
Üst tayin sınırı (M)*	$(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-7}$	$(3,1 \pm 0,4) \times 10^{-7}$
Alt tayin sınırı (M)*	$(7,7 \pm 0,2) \times 10^{-9}$	$(3,3 \pm 0,4) \times 10^{-9}$
Gözlenebilme sınırı (M)*	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-9}$	$(1,0 \pm 0,4) \times 10^{-9}$

\*% 95 Güven seviyesinde, alt tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı tayininde  $N= 5$  için  $t=2,57$

Atış artığındaki kurşun(II) ve antimon(III) için elde edilen alt tayin sınırı ve gözlenebilme sınırının daha yüksek çıkması, bu numunelerde kurşun(II) ve antimon(III) ile birlikte diğer metal iyonlarının da bulunduğunu, bu iyonların katekolle kompleks oluşturarak elektrot yüzeyinde adsorbe olabileceklerini düşündürebilir. Bu durum kalibrasyon eğrilerinde üst tayin sınırının düşmesinde de göze çarpmaktadır.

Çizelge 4.14 Atış artıklarında DPAdSV, KDAdSV ve GFAAS yöntemleri ile bulunan antimon(III) ve kurşun(II) derişimleri

Numune	DPAdSV	KDAdSV	GFAAS	DPAdSV	KDAdSV	GFAAS
	Sb miktarı (M)	Sb miktarı (M)	Sb miktarı (M)	Pb miktarı (M)	Pb miktarı (M)	Pb miktarı (M)
1	$2,24 \times 10^{-6}$	$2,27 \times 10^{-6}$	$2,12 \times 10^{-6}$	$3,23 \times 10^{-6}$	$3,31 \times 10^{-6}$	$3,14 \times 10^{-6}$
2	$2,22 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-6}$	$2,13 \times 10^{-6}$	$3,24 \times 10^{-6}$	$3,35 \times 10^{-6}$	$3,16 \times 10^{-6}$
3	$2,24 \times 10^{-6}$	$2,24 \times 10^{-6}$	$2,16 \times 10^{-6}$	$3,23 \times 10^{-6}$	$3,33 \times 10^{-6}$	$3,20 \times 10^{-6}$
4	$2,25 \times 10^{-6}$	$2,30 \times 10^{-6}$		$3,18 \times 10^{-6}$	$3,36 \times 10^{-6}$	
5	$2,28 \times 10^{-6}$	$2,25 \times 10^{-6}$		$3,27 \times 10^{-6}$	$3,30 \times 10^{-6}$	
Ortalama*	$(2,25 \pm 0,03) \times 10^{-6}$	$(2,26 \pm 0,03) \times 10^{-6}$	$(2,14 \pm 0,086) \times 10^{-6}$	$(3,23 \pm 0,04) \times 10^{-6}$	$(3,33 \pm 0,08) \times 10^{-6}$	$(3,17 \pm 0,056) \times 10^{-6}$
s*	0,022	0,026	0,047	0,033	0,066	0,031
VK, %*	1,02	1,20	2,21	1,02	2,30	0,97

\*% 95 Güven seviyesinde, DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile  $N=5$  için  $t=2,57$ ; GFAAS yöntemi ile  $N=3$  için  $t=3,18$ . 5,0 mL numunede 0,100 mL atış artığı numunesi

#### 4.9 GFAAS ile İlgili Çalışmalar

Atış artıklarında kurşun(II) ve antimon(III) genellikle GFAAS yöntemi ile tayin edilmektedir. Geliştirdiğimiz DPAdSV ve KDAdSV yöntemlerinin doğruluğunu test etmek amacıyla aynı atış artığı numunelerindeki kurşun(II) ve antimon(III) GFAAS kullanılarak da tayin edildi ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.14’te verildi. Ayrıca, kurşun(II) ve antimon(III)’ün GFAAS yöntemi ile tayini için çizilen kalibrasyon grafiklerinden elde edilen analitik parametreler Çizelge 4.15’te gösterildi.

Çizelge 4.15 GFAAS yöntemi ile kurşun(II) ve antimon(III) tayini için elde edilen analitik parametreler

	Pb(II)	Sb(III)
Eğim (A.L/μg)	0,0026	0,0055
Regresyon katsayısı, R <sup>2</sup>	0,9978	0,9983
Varyasyon katsayısı, %	1,12	0,99
Alt tayin sınırı	7,7 μg/L (3,7 × 10 <sup>-8</sup> M)	4,2 μg/L (3,4 × 10 <sup>-8</sup> M)
Gözlenebilme sınırı	2,3 μg/L (1,1 × 10 <sup>-8</sup> M)	1,3 μg/L (1,0 × 10 <sup>-8</sup> M)

\* A= absorbans

Geliştirdiğimiz yöntemlerden elde ettiğimiz alt tayin sınırı ve gözlenebilme sınırının GFAAS ile elde ettiğimiz değerlerle karşılaştırıldığında, 10 – 100 kat daha düşük olduğu belirlendi. Bu da daha düşük derişimlerde kurşun(II) ve antimon(III)’ün geliştirdiğimiz DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile tayin edilebileceğini gösterdi. Katekol varlığında kurşun(II) ve antimon(III) tayini için geliştirilen DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile GFAAS sonuçları karşılaştırıldı. Ayrıca Çizelge 4.14’deki verilerden yararlanılarak geliştirdiğimiz DPAdSV ve KDAdSV yöntemlerinin ve bu yöntemlerle GFAAS’nin kesinlikleri arasında bir fark olup olmadığını belirlemek amacıyla *F* testi uygulandı. Buna göre, Çizelge 4.14’deki standart sapmalar kullanılarak aşağıdaki hesaplamalar yapıldı ve bulduğumuz *F* değerleri ile *F<sub>kritik</sub>* değerleri karşılaştırıldı. *F* ve *F<sub>kritik</sub>* değerleri Çizelge 4.16’da verildi. Çizelgeden de görüleceği gibi tüm *F* değerleri *F<sub>kritik</sub>* değerinden küçüktür. Dolayısıyla % 95 güven seviyesinde bu yöntemlerin kesinliği arasında anlamlı bir fark olmadığı söylenebilir. Ayrıca



yöntemlerin doğrulukları arasında fark olup olmadığı *t*-testi ile incelendi ve *t* değerlerinin teorik değerlerden daha küçük olması % 95 güven seviyesinde bu yöntemlerin doğruluğu arasında anlamlı bir fark olmadığını gösterdi (Çizelge 4.17).

Çizelge 4.16 % 95 Güven seviyesinde yöntemler için bulunan *F* değerleri

Elementler	Kurşun(II)	Antimon(III)	
Karşılaştırılan yöntemler	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F<sub>kritik</sub></i>
DPAdSV–KDAAdSV	4,0	1,40	6,39
DPAdSV–GFAAS	1,13	4,56	19,25
KDAAdSV–GFAAS	4,53	3,27	19,25

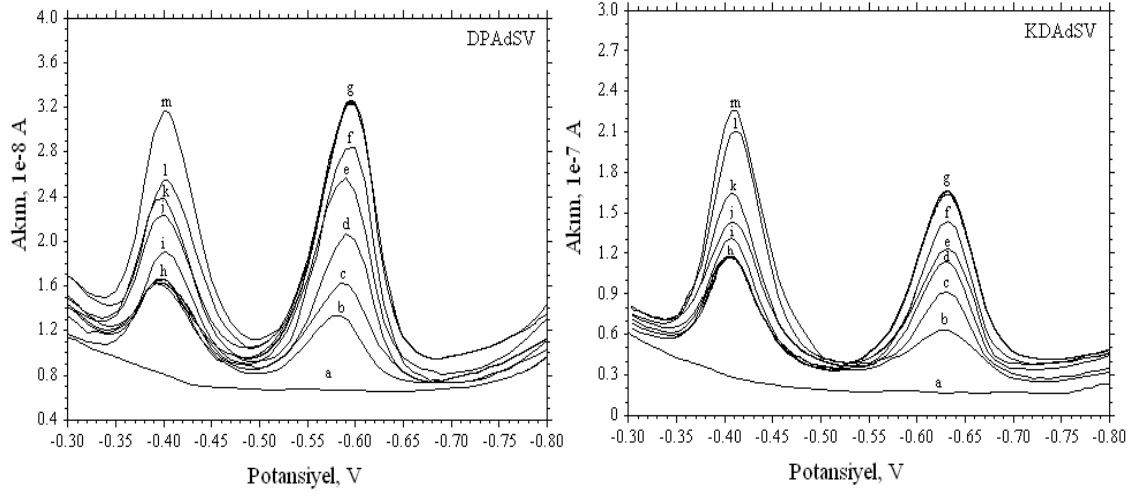
Çizelge 4.17 % 95 Güven seviyesinde yöntemler için bulunan *t* değerleri

Elementler	Kurşun(II)	Antimon(III)	
Karşılaştırılan yöntemler	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t<sub>teorik</sub></i>
DPAdSV–KDAAdSV	0,04	0,03	2,26
DPAdSV–GFAAS	0,05	0,04	2,36
KDAAdSV–GFAAS	0,04	0,07	2,36

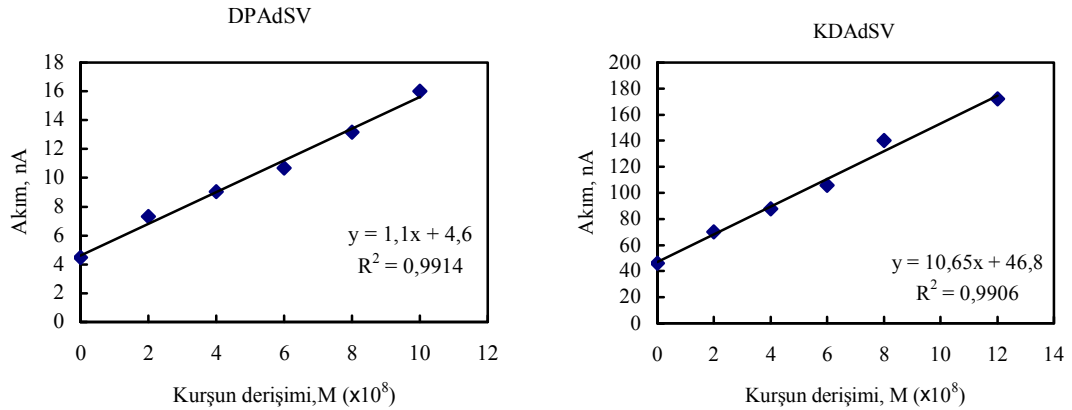
#### 4.10 Atış Artığında Kurşun ve Antimonun Birlikte Tayini

Bundan önceki bölümlerde atış artıklarında kurşun ve antimon tayini yaparken ayrı ayrı çözeltiler kullanıldı. Tek bir çözelti kullanarak atış artıklarında kurşun ve antimonun tayin edilemeyeceğini göstermek için Bölüm 3.10’da hazırlanan atış artığı çözeltisine önce antimon(III)’ün stok çözeltisi, daha sonra da kurşun(II)’nin stok çözeltisinden belli miktarlarda katılarak optimum koşullarda DPAdS ve KDAAdS voltamogramları alındı (Şekil 4.60) ve buradan elde edilen akım değerleri kurşun(II) ve antimon(III) derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrileri oluşturuldu (Şekil 4.61 ve Şekil 4.62). Bu standart katma grafiklerinden yararlanılarak atış artığında kurşun ve antimon tayini yapıldı. DPAdSV yönteminde çalışma aralığı  $2,0 \times 10^{-8}$  M –  $1,0 \times 10^{-7}$  M, KDAAdSV yönteminde ise  $2,0 \times 10^{-8}$  M –  $1,2 \times 10^{-7}$  M’dir. Elde edilen

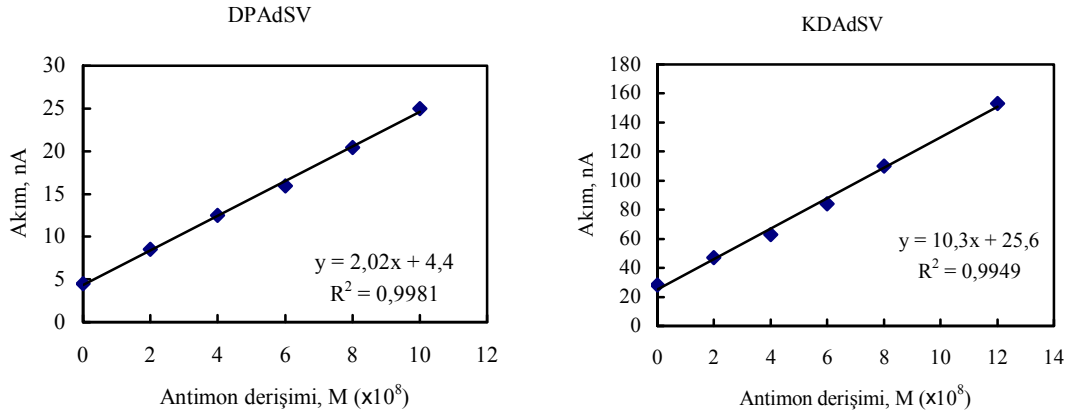
sonuçlar GFAAS yöntemiyle elde edilen sonuçlarla birlikte izelge 4.18’de verildi. Çizelgedeki verilerin değerlendirilmesinden bu u yöntemle elde edilen sonuçlar arasında % 95 güven seviyesinde anlamlı bir farkın olmadığı görüldü. Dolayısıyla tek bir çözelti kullanılarak atış artıklarında kurşun ve antimon tayininin kısa sürede yapılabileceği sonucuna varıldı.



şekil 4.60 Standart katma yöntemi ile atış artığında kurşun ve antimon tayini için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 6,0,  $E_{bir.}$ : -0,70 V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s): **a.** BR tamponu +  $5,0 \times 10^{-3}$  M katekol, **b.** atış artığındaki Sb piki,  $C_{Sb}$ : **c.**  $2,0 \times 10^{-8}$  M, **d.**  $4,0 \times 10^{-8}$  M, **e.**  $6,0 \times 10^{-8}$  M, **f.**  $8,0 \times 10^{-8}$  M, **g.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M, **h.** atış artığındaki Pb piki,  $C_{Pb}$ : **i.**  $2,0 \times 10^{-8}$  M, **j.**  $4,0 \times 10^{-8}$  M, **k.**  $6,0 \times 10^{-8}$  M, **l.**  $8,0 \times 10^{-8}$  M, **m.**  $1,0 \times 10^{-7}$  M



şekil 4.61 Atış artığında kurşun tayini için standart katma yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafikleri (pH: 6,0,  $E_{bir.}$ : -0,70 V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s)



Şekil 4.62 Atış artığında antimon tayini için standart katma yöntemiyle elde edilen kalibrasyon grafikleri (pH: 6,0,  $E_{bir.}$ : -0,70 V,  $C_K$ :  $5,0 \times 10^{-3}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s)

Çizelge 4.18 Atış artığında DPAdSV, KDAdSV ve GFAAS yöntemleri ile bulunan antimon ve kurşun derişimleri

Yöntem	DPAdSV	KDAdSV	GFAAS
Sb	$(1,1 \pm 0,08) \times 10^{-6}$ M	$(1,3 \pm 0,09) \times 10^{-6}$ M	$(1,5 \pm 0,08) \times 10^{-6}$ M
Pb	$(2,1 \pm 0,07) \times 10^{-6}$ M	$(2,3 \pm 0,08) \times 10^{-6}$ M	$(2,6 \pm 0,09) \times 10^{-6}$ M

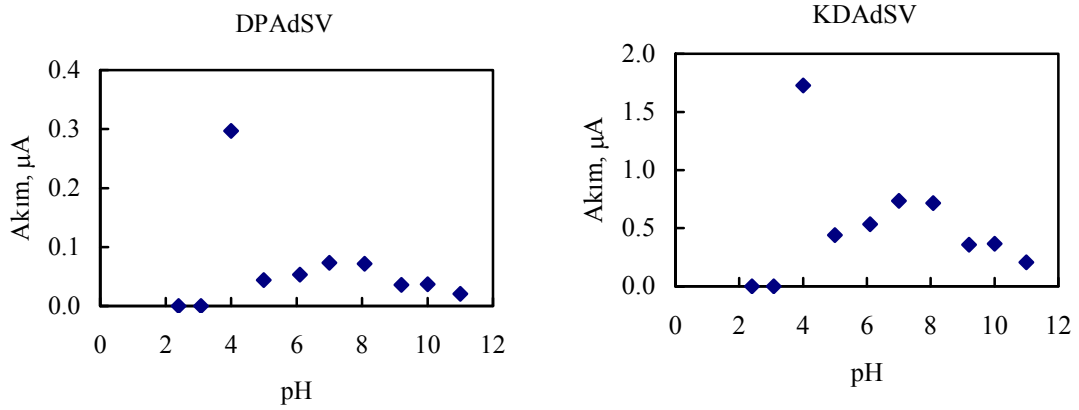
% 95 Güven seviyesinde,  $N=3$  için  $t = 3,18$ ; 5,0 mL numunede 0,100 mL atış artığı numunesi

#### 4.11 Diizooktilditiyofosfinik Asit ile Baryum Tayini

Atış artıklarında bulunan önemli bir elemette baryumdur. Bir numunede kurşun, antimon ve baryum üçü bir arada ise bunun atış artığı olma olasılığı oldukça yüksektir. Bu nedenle kurşun ve antimonla birlikte baryumun da atış artıklarında tayin edilmesi oldukça önemlidir. Çalışmamızın bu kısmında kurşun ve antimonla birlikte baryumun da tayin edilip edilemeyeceği araştırıldı. Ancak, baryumun katekol ligandı varlığında tayin edilemeyeceği belirlendi ve bu amaçla baryum ile kompleks oluşturabilen yeni bir ligand araştırıldı ve diizooktilditiyofosfinik asitin bu amaçla kullanılabileceği düşünüldü. Daha önceki bölümlerde kurşun(II) ve antimon(III) tayini için belirlenen yol izlenerek baryumun DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile tayini için optimum pH, biriktirme potansiyeli, ligand derişimi, karıştırma hızı ve biriktirme süresi belirlendi. Yapılan çalışmalar aşağıda özetlendi.

#### 4.11.1 Optimum pH

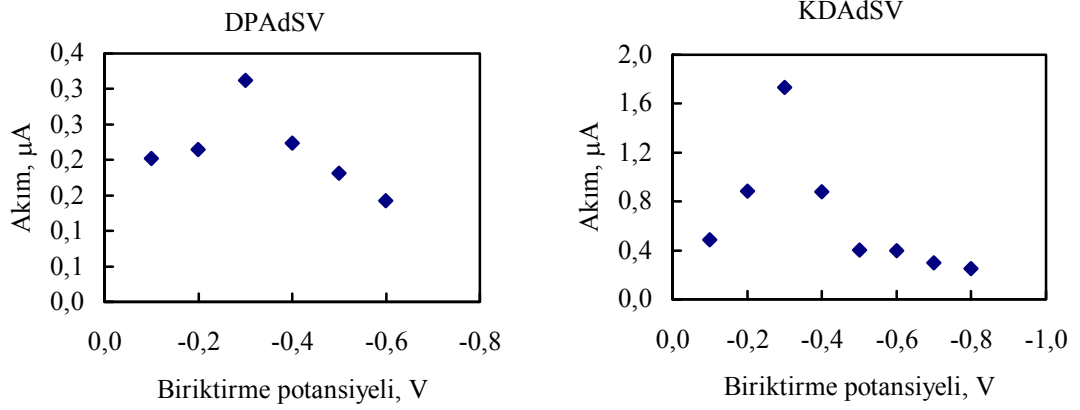
$2,0 \times 10^{-9}$  M baryum ve  $1,0 \times 10^{-5}$  M diizooktiliditiyofosfinik asit (ddfa) içeren çözeltilerin pH'sı BR tamponlu ortamda 2,0 – 11,0 arasında ayarlanarak, asılı cıva damla elektrotta  $-0,30$  V'da biriktirme yaptıktan sonra, DPV ve KDV yöntemleriyle sıyırma voltamogramları alındı. Voltamogramlardan elde edilen pik akımlarının pH ile değişimi grafiğe geçirildi. Şekil 4.63'te görüldüğü gibi, her iki yöntemle elde edilen sonuçlara göre pH 2,0 – 4,0 arasında pik akımında hızlı bir artış, pH 4,0'dan sonra ise keskin bir azalma gözlemlendi. En yüksek pik akımı pH 4,0'te elde edildiği için pH 4,0 optimum pH olarak belirlendi.



Şekil 4.63 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının pH ile değişimi ( $E_{bir.}$ :  $-0,30$  V,  $C_{ddfa}$ :  $1,0 \times 10^{-5}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Ba}$ :  $2,0 \times 10^{-9}$  M)

#### 4.11.2 Optimum biriktirme potansiyeli

Optimum biriktirme potansiyelini belirlemek amacıyla pH 4,0'te  $2,0 \times 10^{-9}$  M baryum ve  $1,0 \times 10^{-5}$  M diizooktiliditiyofosfinik asit (ddfa) içeren çözeltide, biriktirme potansiyelleri  $-0,10$  V ile  $-1,0$  V arasında  $0,10$  V'luk artışlarla artırılarak asılı cıva damla elektrotta biriktirme yaptıktan sonra, hem DPV hem de KDV yöntemleri ile sıyırma voltamogramları alındı. Herbir biriktirme potansiyeline karşı elde edilen pik akımı grafiğe geçirildi.

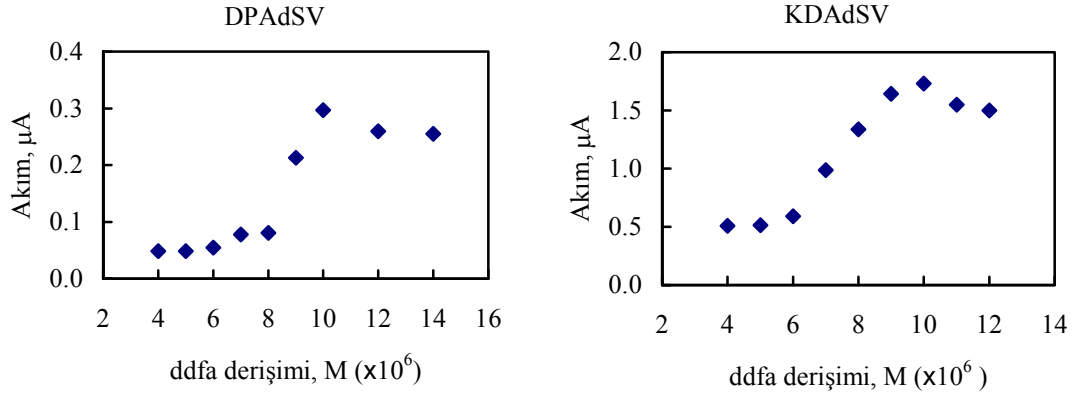


Şekil 4.64 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (pH: 4,0,  $C_{ddfa}$ :  $1,0 \times 10^{-5}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Ba}$ :  $2,0 \times 10^{-9}$  M)

Şekil 4.64'te görüldüğü gibi, pik akımının  $-0,30$  V'a kadar arttığı daha sonra azaldığı görüldü. Buna göre pik akımının da en yüksek olduğu  $-0,30$  V optimum biriktirme potansiyeli olarak belirlendi.

#### 4.11.3 Optimum diizooktilditiyofosfinik asit (ddfa) derişimi

BR tamponu ile pH'sı 4,0'e ayarlanan ve  $2,0 \times 10^{-9}$  M baryum içeren çözeltiye derişimi  $4,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-5}$  M derişim aralığında olacak şekilde ddfa stok çözeltisinden ilave edildi ve asılı cıva damla elektrotta  $-0,30$  V'da biriktirme yaptıktan sonra DPV ve KDV yöntemleri ile elde edilen sıyrma voltamogramlardan, pik akımının ddfa derişimi ile değişimi grafiğe geçirildi (Şekil 4.65).

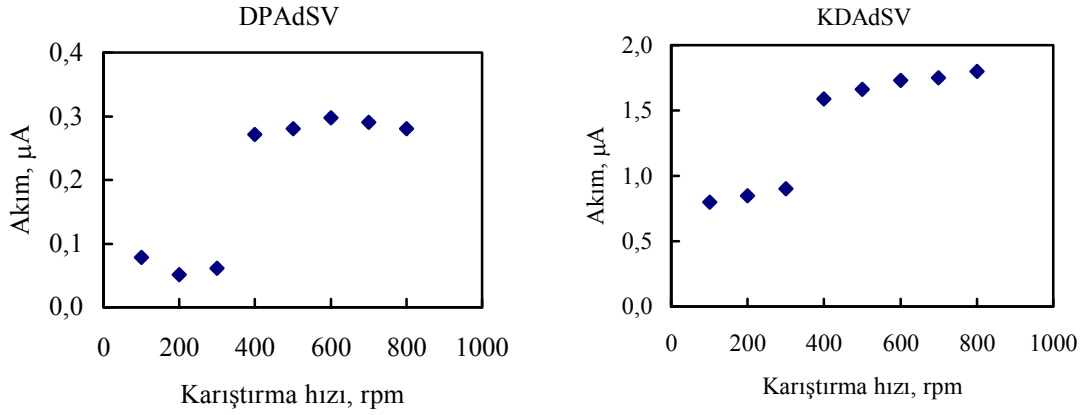


Şekil 4.65 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımlarının ddfa derişimi ile değişimi (pH: 4,0,  $E_{bir.}$ : -0,30 V, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Ba}$ :  $2,0 \times 10^{-9}$  M)

Bu grafiklerden  $4,0 \times 10^{-6}$  M'dan  $8,0 \times 10^{-6}$  M'a doğru pik akımının yavaşca arttığı, sonra  $1,0 \times 10^{-5}$  M'a kadar hızla arttığı, bu derişimden sonra ise biraz azaldığı ve sonrasında da akımın hemen hemen sabit kaldığı görüldü. Elektrot yüzeyinin doygunluğa ulaştığı düşünülerek  $1,0 \times 10^{-5}$  M optimum ligand derişimi olarak belirlendi.

#### 4.11.4 Optimum karıştırma hızı

Pik akımına karıştırma hızının etkisini incelemek amacıyla pH 4,0'te,  $2,0 \times 10^{-9}$  M baryum ve  $1,0 \times 10^{-5}$  M ddfa içeren deney çözeltisinde, karıştırma hızı 100 – 800 rpm arasında 100 rpm'lik artışlarla arttırılarak asılı cıva damla elektrotta -0,30 V'da biriktirme yapıldı ve DPV ve KDV yöntemleriyle sıyırma voltamogramları alındı; buna göre, pik akımının karıştırma hızı ile değişimi grafiğe geçirildi (Şekil 4.66).

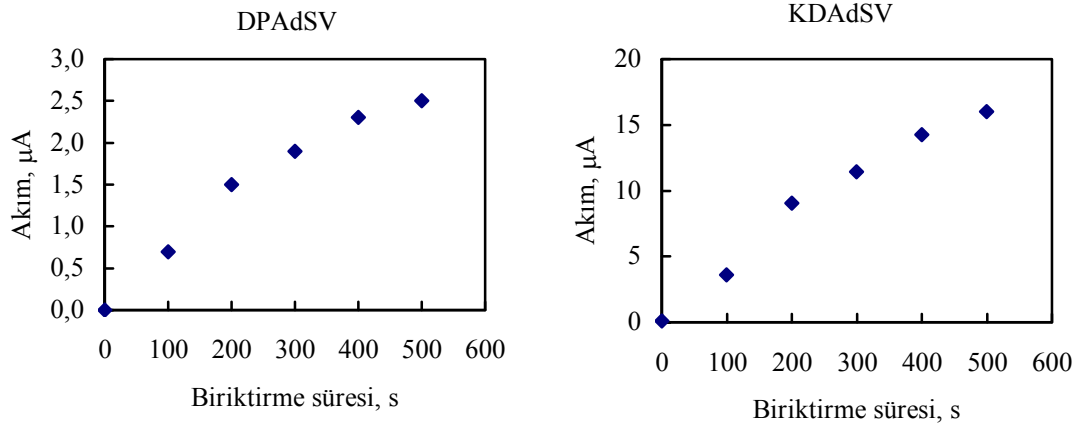


Şekil 4.66 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının karıştırma hızı ile değişimi (pH: 4,0,  $E_{bir.}$ : -0,30 V,  $C_{ddfa}$ :  $1,0 \times 10^{-5}$  M,  $t_{bir.}$ : 60 s,  $C_{Ba}$ :  $2,0 \times 10^{-9}$  M)

Pik akımının karıştırma hızı ile değişim grafiklerinde, DPAdSV yöntemiyle elde edilen grafikte 250 rpm'den 400 rpm'e kadar hızlı bir artış olduğu daha sonra pik akımının hemen hemen sabit kaldığı, KDAdSV ile elde edilen grafikte ise 400 rpm ile 600 rpm arasında pik akımının neredeyse birbirine çok yakın arttığı görüldü. Buna göre, optimum karıştırma hızı 600 rpm olarak belirlendi.

#### 4.11.5 Optimum biriktirme süresi

Pik akımına biriktirme süresinin etkisini incelemek amacıyla, pH 4,0'te,  $2,0 \times 10^{-9}$  M baryum ve  $1,0 \times 10^{-5}$  M ddfa içeren deney çözeltisinde, biriktirme süresi 0 – 500 s arasında 100 s'lik artışlarla değiştirilerek asılı cıva damla elektrotta -0,30 V'da biriktirme yapıldıktan sonra DPV ve KDV yöntemleriyle sıyırma voltamogramları alındı. Şekil 4.67'de gösterilen DPAdSV yöntemiyle elde edilen grafikte, biriktirme süresinin 200 s'ye kadar arttığı ve bundan sonra artışların hemen hemen yakın olduğu görüldü. Her iki yöntemle elde edilen sonuçlara göre biriktirme süresi 60 s olarak belirlendi. Baryum tayini için belirlenen optimum koşullar Çizelge 4.19'da gösterildi.



Şekil 4.67 DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen pik akımının biriktirme süresi ile değişimi (pH: 4,0,  $E_{bir}$ : -0,30 V,  $C_{ddfa}$ :  $1,0 \times 10^{-5}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $C_{Ba}$ :  $2,0 \times 10^{-9}$  M)

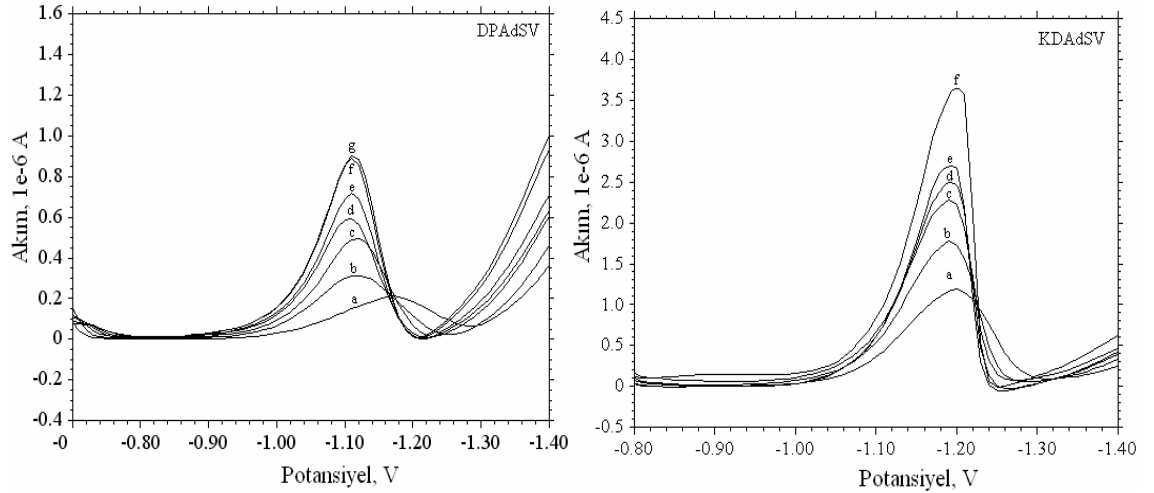
Çizelge 4.19 ddfa ile baryum tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen optimum koşullar

Destek elektrolit	BR tamponu (0,01 M)
pH	4,0
Biriktirme potansiyeli	-0,30 V
Ligand derişimi	$1,0 \times 10^{-5}$ M
Karıştırma hızı	600 rpm
Biriktirme süresi	60 s

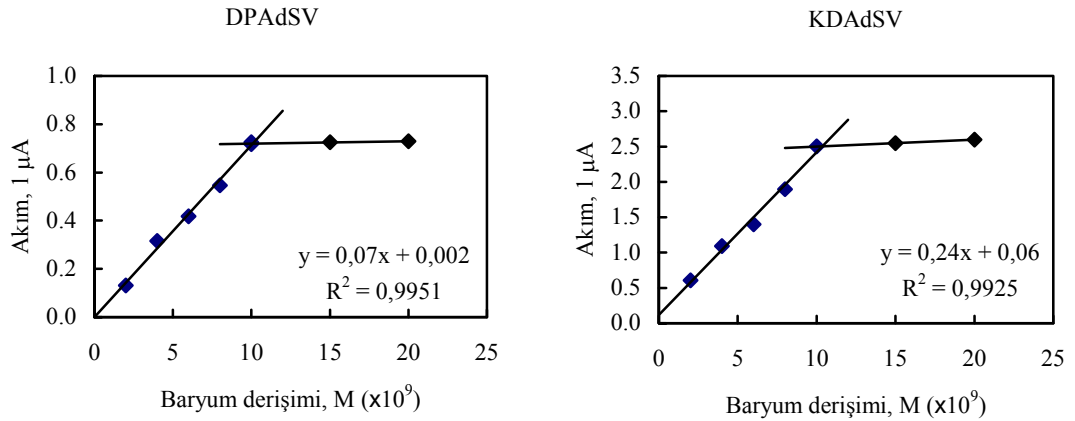
#### 4.11.6 Baryum için DPAdSV ve KDAdSV ile elde edilen voltamogramlar ve kalibrasyon grafikleri

Baryumu tayin etmek için gerekli kalibrasyon eğrilerini oluşturmak amacıyla BR tamponlu ortamda, pH'sı 4,0, ddfa derişimi  $1,0 \times 10^{-5}$  M olan bir çözelti hazırlandı. ddfa ligandı suda çözünmediği için etanol-su karışımı kullanıldı (% 30 etanol – %70 su). Baryumun stok çözeltisinden belirli hacimlerde deney çözeltisine eklendi. Her ilaveden sonra hem DPV hem de KDV yöntemi ile, belirlenen optimum koşullarda, sıyırma voltamogramları alındı (Şekil 4.68). Elde edilen voltamogramlardan pik akımı ölçülerek kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 4.69).





Şekil 4.68 Baryum için elde edilen DPAdS ve KDAdS voltamogramları (pH: 4,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,30$  V,  $C_{ddfa}$ :  $1,0 \times 10^{-5}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s): **a.**  $1,0 \times 10^{-5}$  M ddfa + BR tamponu,  $C_{Ba}$ : **b.**  $2,0 \times 10^{-9}$  M, **c.**  $4,0 \times 10^{-9}$  M, **d.**  $6,0 \times 10^{-9}$  M, **e.**  $8,0 \times 10^{-9}$  M, **f.**  $1,0 \times 10^{-8}$  M, **g.**  $2,0 \times 10^{-8}$  M



Şekil 4.69 Baryum için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen kalibrasyon grafikleri (pH: 4,0,  $E_{bir.}$ :  $-0,30$  V,  $C_{ddfa}$ :  $1,0 \times 10^{-5}$  M, karıştırma hızı: 600 rpm,  $t_{bir.}$ : 60 s)

Şekil 4.69'da gösterilen kalibrasyon grafiklerinde çalışma aralığı  $2,0 \times 10^{-9} - 3,0 \times 10^{-8}$  M'dir. Doğrusal çalışma aralığı her iki yöntem için  $2,0 \times 10^{-9} - 1,0 \times 10^{-8}$  M olarak belirlendi.

Çizelge 4.20 ddfa ile baryum tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleriyle elde edilen analitik parametreler

	DPAAdSV	KDAAdSV
Eğim, $m$ (nA.L/mol)	$0,07 \times 10^9$	$0,24 \times 10^9$
Regresyon katsayısı, $R^2$	0,9951	0,9925
Doğrusal çalışma aralığı (M)	$2,0 \times 10^{-9} - 1,0 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-9} - 1,0 \times 10^{-8}$
Üst tayin sınırı (M)	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-8}$
Alt tayin sınırı (M)	$5,0 \times 10^{-9}$	$1,5 \times 10^{-9}$
Gözlenebilme sınırı (M)	$1,5 \times 10^{-9}$	$4,5 \times 10^{-10}$

Çizelge 4.20’de ddfa ile baryum tayini için, DPAdSV ve KDAAdSV yöntemleriyle elde edilen analitik parametreler verildi. Buradan görüldüğü gibi, KDAAdSV yöntemi ile elde edilen eğimin daha yüksek olduğu için duyarlılığın daha iyi; ayrıca, alt tayin sınırı ve gözlenebilme sınırının da daha düşük olduğu görüldü.

Diizooktilditiyofosfinik asit ile kurşun(II) ve antimon(III)’ün de tayin edilip edilmediğini incelemek amacıyla çalışmalar yapıldı ve bu ligandın bu üç metal iyonuna benzer şekilde cevap verdiği görüldü. Bu durumda, baryum tayin edilirken ortama kurşun(II) ve antimon(III) çözeltilerinden ilave edildiğinde, bunların da baryum gibi aynı yerde pik verdikleri, bu pikler birbirinden ayrılmadığı için de baryum tayinine bozucu etki yaptıkları belirlendi. Bu nedenle, diizooktilditiyofosfinik asit ligandı kullanılarak atış artığında antimon(III), kurşun(II) ve baryumun aynı anda nitel ve nicel tayinini yapmanın mümkün olmayacağı söylenebilir. Ancak, bu konudaki çalışmalara devam etmekte olup ikili veya üçlü ligand karışımları ile bu üç iyonun aynı anda nitel ve nicel tayininin yapılıp yapılamayacağı araştırılmaktadır.

## 5. SONUÇ

Kriminal laboratuvarlara atış artığı olarak gelen numunelerin analizinin kısa sürede yapılarak sonucun ilgililere iletilmesi oldukça önemlidir. Bir numunenin atış artığı numunesi olduğunun belirlenmesinde esas parametre numunede antimonun bulunup bulunmadığının belirlenmesidir. Ayrıca, antimon ile birlikte kurşun ve baryumun da varlığı, bu numunenin atış artığı numunesi olduğunu daha kesin bir şekilde gösterir. Bu nedenle, bu üç metali veya antimon ile birlikte diğerini kısa sürede nitel veya nicel olarak tespit etmek gerekir. Çalışmamızın ilk bölümünde, rezorsinol ve katekol ligandları kullanılarak kurşun ve antimon için, daha sonra katekol ligandı ile kurşun ve antimon bir arada iken bu metallerin nicel tayini için DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri geliştirildi. Rezorsinol ve katekol varlığında baryumun nicel ve nitel tayininin yapılamadığı görüldüğünden, çalışmamızın diğer bölümünde atış artıkları numunelerinde bulunan baryumun tayini için kompleksleştirici olarak diizooktilditiyofosfinik asit ligandı kullanıldı. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlendi.

1. Rezorsinol ligandı varlığında kurşun ve antimonun ayrı ayrı tayin edilebileceği görüldü. Ancak, bu iki metal iyonu bir arada iken, her biri için birbirine çok yakın potansiyelerde sıyırma piki elde edildiğinden, belirlediğimiz optimum koşullar altında bunların birarada tayinin mümkün olamayacağı görüldü. Ancak, burada geliştirdiğimiz yöntemin başka numunelerde kurşun ve antimon tayini için kullanılabileceği düşünüldü. Bununla ilgili analitik uygulamalara devam edilmektedir.
2. Katekol ligandı kullanılarak kurşun ve antimonun ayrı ayrı tayinlerinin yapılabileceği belirlendi. Ayrıca, bu iki metal iyonu bir arada iken optimum koşullar ayarlanarak her birinin nicel tayininin yapılabileceği gösterildi. Bu amaçla atış artıklarında kurşun ve antimon katekol ligandı varlığında geliştirdiğimiz DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile tayin edildi ve GFAAS yöntemi ile elde edilen sonuçlarla % 95 güven seviyesinde uyumlu olduğu görüldü.

3. Günümüzde GFAAS yöntemi kullanılarak atış artığı numunelerinin analizi kriminal laboratuvarlarda nitel olarak yapılmakta ve  $8 \times 10^{-8}$  M'dan daha yüksek derişimlerde antimonun belirlenmesi, bu numunenin atış artığı olabileceğini söylemek için yeterli görülmektedir. Bizim çalışmamızda katekol varlığında alt tayin sınırının  $10^{-9}$  M mertebesinde olması atış artıklarında antimon ve kurşunun DPAdSV ve KDAdSV yöntemleri ile GFAAS yönteminden daha duyarlı bir şekilde belirlenebileceğini göstermektedir.
4. Kriminal laboratuvarlarda antimon sonuçları sadece nitel olarak verilmektedir. Bu çalışma sonucunda, bizim katekol varlığında geliştirdiğimiz yöntemlerdeki optimum koşullarda tek bir DPAdS veya KDAdS voltamogramı alınarak bir numunenin atış artığı olup olmadığı söylenebilir. Ayrıca, kurşun ve antimon için geliştirilen DPAdSV ve KDAdSV yöntemlerinin GFAAS yönteminden daha kısa sürede analiz yapabilmesi, maliyetinin oldukça ucuz olması ve cihaz kullanımında çok özel yetişmiş uzmanlara gerek duyulmaması gibi özelliklerinden dolayı her iki yöntemin GFAAS'ye göre üstünlük sağladığı görülmektedir.
5. Rezorsinol ve katekol varlığında baryum için voltametrik bir sıyırma yöntemi geliştirilemedi. Bu amaçla diizooktilditiyofosfinik asit ligandı kullanılarak baryumun tayininin yapılabileceği görüldü. Ancak, kurşun ve antimon bu tayine bozucu etki yaptığından, diizooktilditiyofosfinik asitin atış artıklarında baryum tayini için uygun ligand olmadığı belirlendi.
6. Antimon ve kurşun tayininde geliştirdiğimiz yöntemler için analitik parametreler ve optimum koşullar Çizelge 5.1, Çizelge 5.2 ve Çizelge 5.3'te literatürde benzer çalışmalarla elde edilen sonuçlarla birlikte verildi. Çizelgeler incelendiğinde geliştirdiğimiz yöntemlerin gözlenebilme sınırı ve biriktirme süresi yönünden diğer pek çok yöntemden üstün olduğu görüldü.

Çizelge 5.1 Kurşun(II) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler

Sıra No	Yöntem	Ligand	Analitik parametreler			Bozucu türler Derişim	Optimum deneysel koşullar					Literatür
			Eğim A.L/ mol	GS (M)	DÇA (M)		pH	BP (V)	LD (M)	KH (rpm)	BS (s)	
1	DPAdSV	Rezorsinol	0,081	$(3,6\pm 0,1)\times 10^{-9}$	$2,0\times 10^{-9}$ – $5,0\times 10^{-7}$	–	4,0	–0,60	$1,0\times 10^{-3}$	600	60	–
2	KDAdSV	Rezorsinol	0,46	$(1,0\pm 0,2)\times 10^{-9}$	$2,0\times 10^{-9}$ – $5,0\times 10^{-7}$	–	4,0	–0,60	$2,0\times 10^{-2}$	600	60	–
3	DPAdSV	Katekol	0,55	$(1,3\pm 0,3)\times 10^{-9}$	$1,5\times 10^{-9}$ – $3,0\times 10^{-7}$	–	7,0	–0,60	$1,0\times 10^{-3}$	600	60	–
4	KDAdSV	Katekol	3,4	$(4,0\pm 0,5)\times 10^{-10}$	$1,5\times 10^{-9}$ – $3,0\times 10^{-7}$	–	7,0	–0,60	$1,0\times 10^{-3}$	600	60	–
6	DPASV	<i>o</i> - krezolftalek son	0,64	$4,8\times 10^{-10}$	$4,8\times 10^{-9}$ – $7,2\times 10^{-8}$	Mo(VI)'nın aşırısı, yüzey aktif organik maddeler, 4,0 ve 8,0 mg/L albümin	4,0	0,0	$1,0\times 10^{-6}$	–	60	Wang 1993
7	AdSV	Katekol	–	–	$9,7\times 10^{-6}$ – $1,2\times 10^{-4}$	–	4,4	–0,10	$1,0\times 10^{-3}$	–	180	Limson 1997
8	DPASV	–	–	$1,0\times 10^{-8}$	$2,0\times 10^{-8}$ – $1,0\times 10^{-6}$	$C_{Pb}$ : $1,0\times 10^{-5}$ M iken; K(I), Li(I), $NH_4^+$ , Mg(II), Ca(II), Sr(II), Ba(II), Tl(I), Mn(II), $F^-$ , $SO_4^{2-}$ , $I^-$ , $ClO_4^{2-}$ , $SCN^-$ , $Cl^-$ , Ag(I) > $1,0\times 10^{-3}$ M; Co(II), $C_2O_4^{2-}$ > $2,0\times 10^{-4}$ M; Cd(II), $CO_3^{2-}$ > $1,0\times 10^{-4}$ M; Cr(III) > $5,0\times 10^{-5}$ M; Hg(II), Bi(III), Sn(II), Zn(II), Fe(III) > $2,0\times 10^{-5}$ M; Al(III), Au(III), Ni(II), Cu(II) > $1,0\times 10^{-5}$ M	9,0	–1,20	–	–	120	Degefa 1999

Çizelge 5.1 Kurşun(II) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler (Devamı)

Sıra No	Yöntem	Ligand	Analitik parametreler			Bozucu türler Derişim	Optimum deneysel koşullar					Literatür
			Eğim A.L/mol	GS (M)	DÇA (M)		pH	BP (V)	LD (M)	KH (rp m)	BS (s)	
9	DPASV	–	67,13	$1,2 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-8}$ – $1,2 \times 10^{-7}$	Cu(II), Cd (10 katı), Zn(II)	–	–1,20	–	–	150	Honeychurch 2000
10	AdSV	DDOB	–	$5,0 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-8}$ – $3,5 \times 10^{-7}$	Cd(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Fe(III), Bi(III)'nin Pb(II)'ye mol oranı 1:1 ise	5,0	–0,25	–	–	60	Zayats 2002
11	DPAdSV	pgk	0,14	$2,9 \times 10^{-10}$	$4,8 \times 10^{-10}$ – $1,5 \times 10^{-7}$	$C_{Pb}$ : $9,7 \times 10^{-8}$ M iken; $NO_3^-$ , $CH_3COO^-$ , $Cl^-$ , $CO_3^{2-}$ , K(I), Na(I), Cs(I), Ag(I) $> 9,7 \times 10^{-5}$ M; $SO_4^{2-}$ $> 7,8 \times 10^{-5}$ M; $Br^-$ , Sr(II), Co(II), Ce(IV), Ba(II) $> 4,9 \times 10^{-5}$ M; Zn(II) $> 3,9 \times 10^{-5}$ M Ni(II), Cd(II) $> 2,4 \times 10^{-5}$ M; Cu(II), Mn(II), Pd(II), Fe(III), Fe(II) $> 9,7 \times 10^{-6}$ M; Sn(II) $> 9,7 \times 10^{-7}$ M	3,8	–0,80	$3,8 \times 10^{-6}$	–	180	Ensafi 2003
12	DPAdSV	Morin	–	$3,9 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-9}$ – $3,9 \times 10^{-7}$	$C_{Pb}$ : $9,7 \times 10^{-8}$ M iken; Na(I), Al(III), Ca(II), Li(I), K(I), Sn(II), Ba(II), Cd(II), Hg(II), Cr(III), $C_2O_4^{2-}$ , Ni(II), V(IV), $Cl^-$ , $F^-$ , $Br^-$ , $ClO_3^-$ , $ClO_4^-$ , Fe(III), Cu(II), Zn(II), Bi(III), $CN^-$ , Co(II) $> 4,8 \times 10^{-5}$ M; Ga(III) ve Tl(I) $> 4,8 \times 10^{-6}$ M	4,0	–0,50	$2,0 \times 10^{-6}$	–	60	Shams 2004
13	ASV	–	–	$9,7 \times 10^{-8}$	–	–	–	–0,60	–	–	25	Donato 2005

Çizelge 5.1 Kurşun(II) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler (Devamı)

Sıra No	Yöntem	Ligand	Analitik parametreler			Bozucu türler Derişim	Optimum deneysel koşullar					Literatür
			Eğim A.L/mol	GS (M)	DÇA (M)		pH	BP (V)	LD (M)	KH (rpm)	BS (s)	
14	DPASV	–	0,09	$1,0 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-5}$	$C_{Pb}$ : $1,0 \times 10^{-6}$ M iken; $1,0 \times 10^{-5}$ M Zn(II) ve Fe(II) (–) Cd(II) ve Cu(II) $\geq 1,0 \times 10^{-6}$ M	12	–	–	–	600	Adraoui 2005
15	DPAdSV	Timolftalek son	–	$3,9 \times 10^{-9}$	$4,8 \times 10^{-9}$ – $4,8 \times 10^{-7}$	$C_{Pb}$ : $9,7 \times 10^{-8}$ M iken; $BrO_3^-$ , $ClO_4^-$ , $ClO_3^-$ , Ca(II), Ag(I), Mn(II), K(I), Cr(III), Mo(VI) $> 4,8 \times 10^{-5}$ M; Hg(II), V(V), Tl(I), $CO_3^{2-}$ , Mg(II), Al(III), Fe(III), Sn(II) $> 2,4 \times 10^{-5}$ M; $F^-$ , $SCN^-$ , $Br^- > 1,5 \times 10^{-5}$ M; $I^-$ , $S_2O_3^{2-}$ , U(VI), Cr(VI), Li(I), Bi(III) $> 4,8 \times 10^{-6}$ M; Zn(II) $> 1,9 \times 10^{-6}$ M	9,0	–0,80	$4,0 \times 10^{-6}$	–	80	Babaei 2006
16	DPAdSV	Ksenol oranj	0,43	$4,7 \times 10^{-9}$	$2,4 \times 10^{-8}$ – $7,2 \times 10^{-7}$	$C_{Pb}$ : $4,8 \times 10^{-7}$ M iken; K(I), Na(I), $NH_4^+$ , Cs(I), Mg(II), Ca(II), Ag(I), Hg(II), Al(III), $I^-$ , $SO_3^{2-}$ , $ClO_4^-$ , $NO_2^-$ , $F^-$ , $BrO_3^-$ , Sr(II), $CO_3^{2-}$ , $Cl^-$ , $Br^-$ Fe(II), Ba(II), Rh(III) $> 4,8 \times 10^{-4}$ M; Mn(II), $C_2O_4^{2-} > 1,7 \times 10^{-4}$ M; Pd(II), Fe(II), Mo(VI) $> 4,8 \times 10^{-5}$ M; Ni(II), Cr(III), Co(II) $> 9,6 \times 10^{-6}$ M	4,4	–0,50	$4,0 \times 10^{-6}$	–	30	Ensafi 2006
17	DPAdSV	Oksin	–	$4,5 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^{-8}$ – $4,8 \times 10^{-8}$	–	7,7	–1,10	$2,0 \times 10^{-5}$	–	60	Süren 2007
18	DPASV	–	0,13	$2,4 \times 10^{-6}$	$2,4 \times 10^{-5}$ – $9,7 \times 10^{-5}$	–	4,0	+0,1	–	–	120	Manisankar 2008

Çizelge 5.1 Kurşun(II) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler (Devamı)

Sıra No	Yöntem	Ligand	Analitik parametreler			Bozucu türler Derişim	Optimum deneysel koşullar					Literatür
			Eğim A.L/mol	GS (M)	DÇA (M)		pH	BP (V)	LD (M)	KH (rpm)	BS (s)	
19	DPAdSV	Karbidopa	1,03	$5,8 \times 10^{-11}$	$2,4 \times 10^{-10}$ – $4,8 \times 10^{-7}$	$C_{Pb}$ : $9,7 \times 10^{-8}$ M iken; alkali ve toprak alkali metaller > $3,6, 9,7 \times 10^{-4}$ M; Ag(I), Hg(II), Al(III), Mo(VI), Co(II), Ni(II), Rh(III), Fe(II) >; Cu(II), Cr(III), Pd(II), Cd(II) > $1,2 \times 10^{-5}$ M; $C_2O_4^{2-}$ , $SO_3^{2-}$ , $I^-$ > $3,9 \times 10^{-5}$ M; Fe(III), U(VI) $\geq 3,9 \times 10^{-5}$ M; Tl(I) > $3,9 \times 10^{-6}$ ; Bi(III) ve Ga(III) > $9,7 \times 10^{-8}$ M; Cr(IV) > $7,8 \times 10^{-7}$ M	8,4	0,0	$1,0 \times 10^{-6}$	–	100	Hosseinzadeh 2007
20	DPASV	–	0,04	$3,9 \times 10^{-9}$	$4,8 \times 10^{-9}$ – $6,3 \times 10^{-7}$	$C_{Pb}$ : $9,7 \times 10^{-5}$ M iken; $SO_4^{2-}$ için 8000; sodyum dodesil sülfat, hegzadesiltrimetil amonyum bromür için 5000; $Cl^-$ , K(I), $NH_4^+$ için 3200; As(III), Na(I) için 2000; Mg(II) için 1500; $NO_2^-$ , Ca(II) için 1100; $Br^-$ , Ba(II) için 800, $I^-$ , Sn(II) için 500; Al(III) ve EDTA için 200; Hg(II), Sb(III), Tl(III) için 50; Cu(II), Fe(III), Se(IV) için 30; Co(II), Ni(II) için 0,5.	5,3	–1,40	–	–	240	Wu 2008
21	KDASV	–	–	$2,5 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^{-8}$ – $3,4 \times 10^{-7}$	–	4,5	–0,90	–	–	300	Nunes 2008
22	KDASV	–	–	$1,7 \times 10^{-11}$	$4,8 \times 10^{-11}$ – $1,9 \times 10^{-8}$	–	1,9	–1,10	–	3000	300	Truzzi 2008



Çizelge 5.1 Kurşun(II) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler (Devamı)

Sıra No	Yöntem	Ligand	Analitik parametreler			Bozucu türler Derişim	Optimum deneysel koşullar					Literatür
			Eğim A.L/ mol	GS (M)	DÇA (M)		pH	BP (V)	LD (M)	KH (rpm)	BS (s)	
23	KDASV	–	613,3	$1,1 \times 10^{-8}$	$9,7 \times 10^{-8}$ – $4,8 \times 10^{-7}$	–	4,5	–1,20	–	–	300	Hwang 2008
24	KDASV	–	–	$9,2 \times 10^{-9}$	$9,6 \times 10^{-8}$ – $9,6 \times 10^{-7}$	–	1,2	–1,20	–	–	120	Toghill 2008
25	DPASV	–	56,15	$1,2 \times 10^{-10}$	$4,8 \times 10^{-10}$ – $1,5 \times 10^{-7}$	SCN <sup>–</sup> , Cl <sup>–</sup> , F <sup>–</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3–</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2–</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>–</sup> , Ca(II), Mg(II), Al(III) ve K(I): (–); Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cr(III), Cr(VI), Se(IV), Fe(III), Hg(II) bozucu	4,5	–1,20	–	–	120	Xu 2008
26	DPASV	–	0,02	$6,3 \times 10^{-10}$	$8,2 \times 10^{-9}$ – $1,3 \times 10^{-7}$	<i>C<sub>Pb</sub></i> : $2,9 \times 10^{-7}$ M iken; NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg(II), Ca(II), Ba(II), Al(III), Ag(I), Mn(II) > $9,7 \times 10^{-4}$ M; Cu(II)	4,5	–1,30	–	–	90	Liu 2008
27	DPASV	–	0,15	$4,8 \times 10^{-12}$	$4,8 \times 10^{-11}$ – $2,4 \times 10^{-9}$	<i>C<sub>Pb</sub></i> : $9,7 \times 10^{-7}$ M iken; Al(II), Ca(II), Mg(II), Ni(II) > $1,2 \times 10^{-4}$ M; Zn(II), Co(II), Sb(III), W(VI), Mo(VI), V(V) > $9,7 \times 10^{-6}$ M; Fe(III) ≥ $1,9 \times 10^{-5}$ M; Na(I), H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>–</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ≥ $9,7 \times 10^{-5}$ M; NO <sub>3</sub> <sup>–</sup> ve SO <sub>4</sub> <sup>2–</sup> ≥ $9,7 \times 10^{-4}$ M	4,5	–1,10	–	–	300	Kamio 2008
28	KDASV	–	0,18	$8,7 \times 10^{-9}$	$4,8 \times 10^{-8}$ – $9,6 \times 10^{-6}$	–	8,0	–1,10	–	–	120	Güell 2008
29	KDASV	–	–	$2,0 \times 10^{-9}$	$9,7 \times 10^{-8}$ – $4,8 \times 10^{-7}$	–	4,5	–1,20	–	–	300	Hwang 2009
30	KDASV	–	–	$9,7 \times 10^{-10}$	$2,4 \times 10^{-8}$ – $2,4 \times 10^{-7}$	–	2,0	–1,20	–	–	120	Tesarova 2009
31	KDASV	–	0,06	$1,5 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-8}$ – $1,0 \times 10^{-6}$	–	–	–1,10	–	–	120	Meucci 2009

Çizelge 5.2 Antimon(III) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler

Sıra No	Yöntem	Ligand	Analitik Parametreler			Bozucu Türler Derişim	Optimum deneysel koşullar					Literatür
			Eğim A.L./mol	GS (M)	DÇA (M)		pH	BP (V)	LD (M)	KH (rpm)	BS (s)	
1	DPAAdSV	Rezorsinol	0,025	$1,0 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-6}$	–	2,0	–0,60	$1,0 \times 10^{-3}$	600	60	–
2	KDAAdSV	Rezorsinol	0,079	$3,7 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-6}$	–	2,0	–0,60	$1,0 \times 10^{-2}$	600	60	–
3	DPAAdSV	Katekol	0,34	$8,8 \times 10^{-10}$	$1,5 \times 10^{-9}$ – $3,0 \times 10^{-7}$	–	5,0	–0,60	$1,0 \times 10^{-3}$	600	60	–
4	KDAAdSV	Katekol	2,40	$3,2 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-9}$ – $3,5 \times 10^{-7}$	–	5,0	–0,60	$1,0 \times 10^{-3}$	600	60	–
5	ASV	–	–	$8,2 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-10}$ – $7,4 \times 10^{-10}$	$C_{Sb}$ : $1,9 \times 10^{-9}$ M iken; Ag(I) > $7,6 \times 10^{-6}$ M; $3,8 \times 10^{-7}$ M Ag(I) ve $7,6 \times 10^{-6}$ M Cu(II) (–)	2,5	–0,50	–	–	600	Gilbert 1973
6	ASV	–	–	$2,0 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-8}$ – $2,5 \times 10^{-7}$	–	–	–1,0	–	–	600	Briner 1985
7	DTKSV	Katekol	–	$2,0 \times 10^{-10}$	$8,0 \times 10^{-10}$ – $1,2 \times 10^{-7}$	Fe, U, V, Cu, Pb ve Cd elementleri	6,0	–1,0	$2,0 \times 10^{-3}$	–	180	Capodaglio 1987
8	DPASV	–	0,018	$8,9 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-8}$ – $1,0 \times 10^{-6}$	$C_{Sb}$ : $5,0 \times 10^{-7}$ M iken; $1,0 \times 10^{-5}$ M Ni(II), Mn(II), Ag(I), Al(III), Zn(II), Cr(III), Zr(IV), Cd(II), Ga(III), Se(IV), Fe(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II), In(III), V(V), Sn(II), ve Bi(III) (–) Ge(IV) $\geq 1,0 \times 10^{-5}$ M; Ta(V) $\geq 5,0 \times 10^{-6}$ M; Hg(II) > $5,0 \times 10^{-6}$ M; $1,0 \times 10^{-3}$ M $KMnO_4$ ve $K_2Cr_2O_7$ ; $5,0 \times 10^{-5}$ M EDTA; $1,0 \times 10^{-3}$ M tartarik asit	1,0	–0,50	–	–	600	Khoo 1996

Çizelge 5.2 Antimon(III) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler (Devamı)

Sıra No	Yöntem	Ligand	Analitik Parametreler			Bozucu Türler Derişim	Optimum deneysel koşullar					Literatür
			Eğim A.L/ mol	GS (M)	DÇA (M)		pH	BP (V)	LD (M)	KH (rpm)	BS (s)	
9	1,5. mertebeden türev DSAdSV	Morin	–	$7,0 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-9}$ – $3,0 \times 10^{-7}$	$C_{Sb}$ : $5,0 \times 10^{-8}$ M iken; Ca(II), Mg(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Ge(IV), Fe(II), Fe(III), Al(III) > $5,0 \times 10^{-5}$ M; Zn(II), Cd(II), Cu(II) > $3,0 \times 10^{-5}$ M; Cr(III), V(V), Sn(IV) > $6,0 \times 10^{-6}$ M; Bi(III) > $1,5 \times 10^{-6}$ M; Ti(IV) > $5,0 \times 10^{-7}$ M; Pb(II) > $1,0 \times 10^{-7}$ M	2,3	–0,25	$5,0 \times 10^{-6}$	–	120	Zhou 1998
10	DPAdSV	Kloranilik asit	0,12	$2,2 \times 10^{-9}$	–	–	–	+0,50	$1,0 \times 10^{-4}$	–	60	Sander 1999
11	AdSV	Pirogallol	–	$4,9 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-8}$ – $2,0 \times 10^{-6}$	–	4,5	–	$3,0 \times 10^{-5}$	–	300	Shpigun 2002
12	DPAdSV	Pirogallol kırmızısı	–	$9,98 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-8}$ – $1,0 \times 10^{-6}$	As(III) ve Ni(II) > $1 \times 10^{-5}$ M; Pb(II) > $1 \times 10^{-7}$ M; As(V), Cd(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Pb(II), Zn(II) (–)	2,0	–0,80	$1,4 \times 10^{-5}$	1920	257	González 2006
13	DPAdSV	Pirogallol	1,69	$1,0 \times 10^{-10}$	$9,9 \times 10^{-11}$ – $9,0 \times 10^{-10}$	As(III) ve Fe(III) > $1,0 \times 10^{-5}$ M; As(V), Cd(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) (–)	4,12	–0,60	$1,0 \times 10^{-5}$	1920	407	González 2007

Çizelge 5.2 Antimon(III) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler (Devamı)

Sıra No	Yöntem	Ligand	Analitik Parametreler			Bozucu Türler Derişim	Optimum deneysel koşullar					Literatür
			Eğim A.L./mol	GS (M)	DÇA (M)		pH	BP (V)	LD (M)	KH (rpm)	BS (s)	
14	DPASV	–	14,0	$9,44 \times 10^{-10}$	$9,9 \times 10^{-8}$ – $9,09 \times 10^{-7}$	As(III), As(V), Cd(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Bi(III), Ga(III)'ten sadece Cu(II) ve Bi(III) bozucu, Sb(II)'e mol oranları 1:100 ise	2,0	–0,55	–	–	200	Renedo 2007
15	DPAdSV	Alizarin kırmızısı S	0,81	$1,2 \times 10^{-8}$	$3,9 \times 10^{-8}$ – $2,5 \times 10^{-7}$	$C_{Sb}$ : $8,2 \times 10^{-5}$ M iken; B(III), Cd(II) > $8,2 \times 10^{-4}$ M; Cu(II), Pb(II), Zn(II) > $1,6 \times 10^{-4}$ M; As(III) > $1,6 \times 10^{-3}$ M; Al(III), Fe(III) bozucu	7,5	–0,60	$1,0 \times 10^{-6}$	–	10	Nakibolu 2008
16	DPASV	–	1,25	$1,3 \times 10^{-8}$	$9,9 \times 10^{-9}$ – $8,3 \times 10^{-8}$	As(V), Cd(II), Fe(II), Fe(III), Ni(II), Pb(II), Zn(II) ve Ga(III) (–); Cu(II) > $1,0 \times 10^{-6}$ M; As(III) > $1,0 \times 10^{-4}$ M	2,0	–0,60	–	–	600	Renedo 2009

Çizelge 5.3 Kurşun(II) ve antimon(III) tayini için geliştirilen voltametrik yöntemler

Sıra No	Yöntem	Ligand	Analitik parametreler			Bozucu türler Derişim	Optimum deneysel koşullar					Literatür
			Eğim A.L/ mol	GS (M)	DÇA (M)		pH	BP (V)	LD (M)	KH (rpm)	BS (s)	
1 (Pb için)	DPAdS V	Katekol	0,10	$3,0 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-9}$ – $3,2 \times 10^{-7}$	Al(III), Bi(III), Cu(II), Fe(III), Sn(II) > $1,0 \times 10^{-6}$ M; Mg(II) > $1,0 \times 10^{-5}$ M; Zn(II) > $5,0 \times 10^{-6}$ M	7,0	-0,60	$5,0 \times 10^{-3}$	600	60	–
1 (Sb için)	DPAdS V	Katekol	0,20	$1,3 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-9}$ – $3,2 \times 10^{-7}$	Al(III), Bi(III), Cu(II), Fe(III), Sn(II) > $1,0 \times 10^{-6}$ M; Mg(II) > $1,0 \times 10^{-5}$ M; Zn(II) > $5,0 \times 10^{-6}$ M	7,0	-0,60	$5,0 \times 10^{-3}$	600	60	–
2 (Pb)	KDAdS V	Katekol	1,03	$5,8 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-9}$ – $3,2 \times 10^{-7}$	Al(III), Bi(III), Cu(II), Fe(III), Sn(II) > $1,0 \times 10^{-6}$ M; Mg(II) > $1,0 \times 10^{-5}$ M; Zn(II) > $5,0 \times 10^{-6}$ M	7,0	-0,60	$5,0 \times 10^{-3}$	600	60	–
2 (Sb)	KDAdS V	Katekol	1,03	$7,3 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-9}$ – $7,1 \times 10^{-7}$	Al(III), Bi(III), Cu(II), Fe(III), Sn(II) > $1,0 \times 10^{-6}$ M; Mg(II) > $1,0 \times 10^{-5}$ M; Zn(II) > $5,0 \times 10^{-6}$ M	7,0	-0,60	$5,0 \times 10^{-3}$	600	60	–
	ASV	–	–	–	–	–	–	-0,38	–	900	60	Knanur 1977
3 (Pb )	DPASV	–	–	$4,8 \times 10^{-11}$	–	–	1,0	-0,40	–	450	2400	Gillain 1979
3 (Sb)	DPASV	–	–	$4,1 \times 10^{-10}$	–	Cu(II) > 50 kat; Bi > 30 kat	1,0	-0,40	–	450	2400	Gillain 1979
4 Pb(III)	ASV	–	0,22	–	$8,0 \times 10^{-7}$ – $3,1 \times 10^{-6}$	–	5,9	-1,25	–	–	300	Liu 1980 (I)
4 Sb(III)	ASV	–	0,19	–	$8,0 \times 10^{-7}$ – $3,1 \times 10^{-6}$	CuSb gibi iç metalik bileşiklerin oluşumu	5,9	-1,25	–	–	300	Liu 1980 (I)
5	ASV	–	–	–	$8,0 \times 10^{-7}$ – $3,1 \times 10^{-6}$	–	5,9	-0,21	–	–	240	Liu 1980 (II)
5 Pb(III), Sb(III)	DPASV	–	–	–	–	–	–	-0,65	–	–	480	Brihaye 1982
7 Pb(II)	DPASV	–	–	$1,11 \times 10^{-10}$	–	–	1,0	-0,95	–	–	30	Goheim 2000
7 Sb(III)	DPASV	–	–	$1,31 \times 10^{-10}$	–	–	1,0	-0,95	–	–	30	Goheim 2000

## KAYNAKLAR

- Adeloju, S.B.O. and Pablo F. 1992. Determination of ultra-trace concentration of tin by adsorptive cathodic stripping voltammetry on a glassy carbon mercury film electrode. *Anal. Chim. Acta*, 270; 143–152.
- Adraoui, I., Rhazi, M.E., Amine, A., Idrissi, L., Curilli, A. and Palleschi, G. 2005. Lead Determination by Anodic Stripping Voltammetry Using a *p*-Phenylenediamine Modified Carbon Paste Electrode. *Electroanalysis*, 17, No.8; 685–693.
- Akçay, M. 1993. Balistik. Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Ofset Tesisleri, 495 s, Erzurum.
- Babaei, A., Shams, E. and Samadzadeh, A. 2006. Simultaneous determination of copper, bismuth and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of thymolphthalexone. *Analytical Sci.*, 22; 955–959.
- Bard, A.J. and Stratmann, M. 2001. *Encyclopedia of Electrochemistry*.
- Barker, G.C. and Jenkin, I.L. 1952. Square wave polarography. *Analyst*, 77; 685–696.
- Bohannon, E.W. and Van Galen, D.A., 1991. A sensitive electrochemical method for the analysis of nitrite ion and metals in gunshot residue. *J. Forensic Sci.*, 36 (3); 886–893.
- Bond, A.M., Kratsis, S. and Newman, O.M.G. 1998. Adsorptive voltammetric determination of germanium in zinc electrolyte. *Electroanalysis*, 10, No.6.
- Bond, A.M., Kratsis, S. and Newman, O.M.G. 1998. Combined use of differential pulse adsorptive and anodic stripping techniques for the determination of antimony(III) and antimony(V) in zinc electrolyte. *Anal. Chim. Acta*, 372; 307–314.
- Brihaye, C.L. and Machiroux, R. 1982. Gunpowder residues detection by anodic stripping voltammetry. *Forensic Sci. Int.*, 20; 269–276.
- Briner, R.C., Chouchoiy, S. and Webster, R.W. 1985. Anodic stripping voltammetric determination of antimony in gunshot residue. *Anal. Chim. Acta*, 172; 31–37.
- Borman, S.A., Osteryoung, R.A., Osteryoung J.G. and O'Dea, J.J. 1982. *Anal. Chem.*, Pulse Voltammetry - Today and Tomorrow, Pittsburgh Conference, 54; 698A.
- Brown, H., Cauchi, D.M., Holden, J.L. and Wrobel, H. 1999. Image analysis of gunshot residue on entry wounds The technique and preliminary study. *Forensic Sci. Int.*, 100; 163–177.
- Brown, H., Cauchi, D.M., Holden, J.L. and Allen, F.C.L 1999. Image analysis of gunshot residue on entry wounds II- A statistical estimation of firing range. *Forensic Sci. Int.*, 100; 179–186.
- Can, M., Üner, H.B., Koç, S., Tok, M., Toprak, S. ve Dişbudak, M. 2005. MKE Kurumu yapımı tabanca mermileriyle yapılan atışlarda el üzerinde kalan atış artıklarının alevsiz atomik absorpsiyon spektrofotometri yöntemiyle tespiti. *Adli Tıp Bülteni*, 10 (1); 5–14.

- Capodaglio, G., Van Den Berg, C.M.G. and Scarponi G. 1987. Determination of antimony in seawater by cathodic stripping voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, 235; 275–286.
- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. and Eaton, A.D. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed., American public health association, 3130 Metals by anodic stripping voltammetry.
- Çerkezoğlu, A. 1995. Sodyum Rodizonat Testi: Giysilerdeki atış artıklarından atış mesafesi tayini. Uzmanlık Tezi. Adli Tıp Kurumu, İstanbul.
- Donato D.A. and Gutz, I.G.R. 2005. Fast Mapping of Gunshot Residues by Batch Injection Analysis with Anodic Stripping Voltammetry of Lead at the Hanging Mercury Drop Electrode. *Electroanalysis*, 17, No.2.
- Degefa, T.H., Chandravanshi, B.S. and Alemu, H. 1999. Differential pulse anodic stripping adsorption voltammetric determination of Electroanalysis, 11, No.17.
- Duinker, J.C. and Kramer, C.J.M. 1977. An Experimental Study on the Speciation of Dissolved Zinc, Cadmium, Lead, and Copper in River Rhine and North Sea Water by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Mar. Chem.*, 5 (3); 207–28.
- Ensafi, A., Khayamian, T. and Atabati, M. 2003. Differential pulse cathodic stripping adsorption voltammetric determination of lead(II) with N-p-chlorophenylcinnamohydroxamic acid modified carbon paste electrode. *Talanta*, 59; 727–733.
- Ensafi, A., Khayamian, T., Benvidi A. and Mirmomtaz E. 2006. *Analytica Chimica Acta*, 561, (1-2); 225-232.
- Fatfeh, A. 1976. *Medicolegal Investigation of Gunshot Wounds*, Philadelphia. Toronto.
- Gilbert, T.R. and Hume, D.N. 1973. Direct determination of bismuth and antimony in sea water by anodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 65; 451–459.
- Ghoneim, M.M., Hassanein, A.M., Hamam, E. and Beltagi, A.M. 2000. Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in water samples by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367; 378–383.
- Gökdemir, K. ve Seven, E. 1999. The application of a scanning electron microscope with an energy dispersive X-ray analyser (SEM/EDXA) for gunshot residue determination on hands for some cartridges commonly used in Turkey. *Turk. J. Chem.*, 23; 83–88.
- Gholivand, M.B. and Romiani, A.A. 2006. Highly sensitive and selective measurement of bismuth in seawater and drug with 1,2-phenylenedioxydiacetic acid by cathodic adsorptive stripping voltammetry. *Electroanalysis*, No. 7; 730–734.
- Gillain, G. and Duyckaerts, G. 1979. Direct simultaneous determinations of Zn, Cd, Pb, Cu, Sb and Bi dissolved in sea water by differential pulse anodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode. *Anal. Chim. Acta*, 106; 23–27.

- Goleb, J.A. and Midkiff, C.R. 1975. Firearms discharge residue: Sample collection techniques. *J. Forensic Sci.*, 20; 701–707.
- González, M.J.G., Renedo O.D. and Martínez M.J.A. 2006. Speciation of antimony by adsorptive stripping voltammetry using pyrogallol. *Electroanalysis*, 18, No. 12; 1159–1166.
- González, M.J.G., Renedo, O.D. and Martínez, M.J.A. 2007. Speciation of antimony by adsorptive stripping voltammetry using pyrogallol. *Talanta*; 691–698.
- Güell, R., Aragay, G., Fontàs, C., Anticó, E. and Merkoçi, A. 2008. Sensitive and stable monitoring of lead and cadmium in seawater using screen-printed electrode and electrochemical stripping analysis. *Anal. Chim. Acta*, 627; 219–224.
- Güllü, Ş. 2004. Ateşli silah atış artıklarında bulunan antimon, baryum ve kurşunun GFAAS ile tayini. Doktora Tezi. A. Ü., F.B.E., Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Honeychurch, K.C., Hart, J.P. and Cowell, D.C. 2000. Voltammetric Behavior and Trace Determination of Lead at a Mercury-Free Screen-Printed Carbon Electrode. *Electroanal.*, 12, No. 3, 171–177.
- Hosseinzadeh, L., Abassi, S., Ahmadi, F. 2007. Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry Determination of Ultra Trace of Lead in Different Real Samples. *Analytical Letters*, 40; 2693–2707.
- Hutton, E.A., Hočevár, S.B., Mauko, L. and Ogorevc B. 2006. Bismuth film electrode for anodic stripping voltammetric determination of tin. *Anal. Chim. Acta*, 580; 244–250.
- Henden, E., Gökçel, İ. ve Ertaş, N. 2002. “Eser Analiz Yaz Okulu” 21–25 Ekim, 347–350, E.Ü. Fen Fakültesi, İzmir.
- Hwang, G-H., Han, W-K., Park, J-S. and Kang, S-G. 2008. An electrochemical sensor based on the reduction of screen-printed bismuth oxide for the determination of trace lead and cadmium. *Sensors and Actuators B*, 135; 309–316.
- Hwang, G-H., Han, W-K., Hong, S-J., Park, J-S. and Kang, S-G. 2009. Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode. *Talanta*, 77; 1432–1436.
- Kalvoda, R. 1982. Adsorptive accumulation in stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, 138; 11–18.
- Kalvoda, R. 1984. Adsorptive stripping voltammetry of electroactive organic compounds, *Anal. Chim. Acta*, 162; 197–205.
- Kalvoda, R. and Kopanica, M. 1989. Adsorptive stripping voltammetry in trace analysis. *Pure&Appl. Chem.*, 61(1); 97–112.
- Kamio, A. and Nagaosa, Y. 2008. 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquid as a Solvent for the Determination of Lead(II) and Cadmium(II) by Anodic Stripping Voltammetry after Extraction of the Iodide Complexes. *Anal. Sci.*, 24; 1363–1367.
- Kaya, M. 1992. Silah Bilgisi ve Atış Bilim Yayıncılık, 349 s, Ankara.



- Khoo, S.B. and Zhu, J. 1996. Determination of trace amounts of antimony(III) by differential-pulse anodic stripping voltammetry at a phenylfluorene-modified carbon paste electrode. *Analyst*, 121; 1983–1988.
- Konanur, N.K. and Van Loon G.W. 1977. Determination of lead and antimony in firearm discharge residues on hands by anodic stripping voltammetry. *Talanta*, 24; 184–187.
- Koons, R.D., Havekost, D.G. and Peters, C.A. 1987. Analysis of gunshot primer residue collection swabs using flameless atomic absorption spectrophotometry: A reexamination of extraction and instrument procedures, *J. Foren. Sci.*, 32 (4); 846–865.
- Koons, R.D., Havecost, D.G. and Peters, C.A. 1998. Determinations of barium in gunshot residue collection swabs using inductively coupled plasma - Atomic Emission Spectrometry. *J. Forens Sci.*, 43; 35–41.
- Kolusayın, Ö., Gök, Ş. ve Soysal, Z. 1985. Ateşli silahların kafatasında oluşturduğu lezyonların adli tıptaki yeri ve önemi. *Adli Tıp Dergisi*, 2(1); 166–176.
- Kovaleva, S.V., Gladyshev, V.P. and Chikineva, N.V. 2001. Determination of barium by stripping voltammetry. *Journal of Anal. Chem.*, 56, No. 5; 449–452.
- Limson, J. and Nyokong, T. 1997. Substitued catechols as complexing agents for the determination of bismuth, lead, copper and cadmium by adsorptive stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 344; 87–95.
- Liu, J.H., Lin, W.F. and Taylor, T. 1980. The application of anodic stripping voltammetry to forensic science. I. The construction of a low-cost polarograph. *Forensic Sci. Int.*, 16; 43–52.
- Liu, J.H., Lin, W. and Nicol, J.D. 1980. The application of anodic stripping voltammetry to forensic science. II. Anodic stripping voltammetric analysis of gunshot residues. *Forensic Sci. Int.*, 16; 53–62.
- Liu, B., Lu, L., Wang, M. and Zi, Y. 2008. A Study of Nafion-Coated Bismuth-Film Electrode for the determination of Zinc, Lead and Cadmium in Blood Samples. *Electroanal*, 20; No. 21; 2363–2369.
- Long, G.L. and Winefordner, J.L. 1983. Limit of detection. *Anal. Chem.*, 55; 713A
- Mareček, V. and Samec Z. 1983. Determination of calcium, barium and strontium ions by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury electrolyte drop electrode. *Analytica Chimica Acta*, 151; 265–269.
- Manisankar, P., Vedhi, C., Selvanathan, G. and Arumugam, P. 2008. Differential pulse stripping voltammetric determination of heavy metals simultaneously using new polymer modified glassy carbon electrodes. *Microchim. Acta*, 163; 289–295.
- Mccrory-Joy, C. and Rosamilia, J.M. 1982. Differential pulse polarography of germanium(IV), tin(V), arsenic(V), antimony(V), selenium(IV) and tellurium(VI) at the static mercury drop electrode in cathechol-perchlorate media. *Analytica Chimica Acta*, 142; 231–238.
- Meucci, V., Laschi, S., Minunni, M., Pretti, C., Intorre, L., Soldani, G. and Macsini, M. 2009. An optimized digestion method coupled to electrochemical sensor for the

- determination of Cd, Cu, Pb and Hg in fish by square wave anodic stripping voltammetry. *Talanta*, 77; 1143–1148.
- Meng, H. and Caddy, B. 1997. Gunshot residue analysis-A review. *J. Forensic Sci.*, 42(4); 553–570.
- Miyauchi, H., Kuminashi, M. and Shirey, R. 1998. The contribution of trace elements from smokeless powder to post-firing residues. *J. Forensic Sci.*, 43; 90–96.
- Monk, P.S.M. 2001. *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry*. John Wiley and Sons. Ltd., New York.
- Mucha, Z., B. and Jankowcz, A. 2001. Evaluation of the possibility of differentiation between various types of ammunition by means of GSR examination with SEM-EDX method. *Forensic Sci. Int.*, 123; 39–47.
- Nakiboğlu, N., Şahin, İ. and Ertaş, F.N. 2008. Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Antimony by Using Alizarin Red S. *Anal. Lett.*, 41; 2621–2633.
- Nunes, L.M.S. and Faria R.C. 2008. The Influence of the Electrodeposition Conditions on the Electroanalytical Performance of the Bismuth Film Electrode for Lead Determination. *Electroanal.*, 20, No. 20; 2259–2263.
- Otto, H.M. 1951. *The polarographic method of analysis*. p.194.
- Özdemir, A., Yavuz, M., Candemir, E. ve Göktepe, F. 2005. *Silah ve Atış*. 5. baskı, Başkent Klişe Matbaacılık, 432 s, Ankara.
- Özkan, S. A., Özkan, Y. and Şentürk, Z. 1998. Electrochemical reduction of metronidazole at activated glassy carbon electrode and its determination in pharmaceutical dosage forms. *J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 17; 299–305.
- Paneli, G.M. and Voulgaropoulos, A. 1993. Application of adsorptive stripping voltammetry in the determination of trace and ultratrace metals. *Electroanalysis*, 5; 355.
- Portman, J.E. and Riley, J.P. 1966. Determination of bismuth in sea and natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 34 (2); 201–210.
- Renedo, O.D. and Martínez M.J.A. 2007. Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes. *Analytica Chim. Acta*, 589; 255–260.
- Renedo, O.D., González M.J.G. and Martínez, M.J.A. 2009. determination of Antimony(III) in Real Samples by Anodic Stripping Voltammetry Using a Mercury Film Screen-Printed Electrode. *Sensors*, 9;219–231.
- Reed, G.E., McGuire, P.J. and Boehm, A. 1990. Analysis of gunshot residue test results in 112 suicides. *J. Forensic Sci.*, 35; 62–68.
- Riley, T., Watson, A. and James, A. M. 1987. *Polarography and Other Voltammetric Methods*, London.
- Romolo, F. and Margot, P. 2001. Identification of gunshot residue: a critical review. *Forensic Sci. Int.*, 119; 195–211.

- Sander, S. 1999. Simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum (VI), uranium (VI), vanadium (V), and antimony (III). *Anal. Chim. Acta*, 394; 81–89.
- Shams, E., Babaei, A. and Soltaninezhad, M. 2004. Simultaneous determination of copper, zinc and lead by adsorptive stripping voltammetry in the presence of morin. *Anal. Chim. Acta*, 501; 119–124.
- Shpigun, L.K. and Lunina, V.K. 2003. Electrochemical sensors for the stripping voltammetric determination of antimony. *J. of Anal. Chem.*, 58, No: 10; 983.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. and Crouch, S.R. 2004. *Analitik Kimya Temel İlkeler. Çeviri, Sekizinci Baskı*, 706 s.
- Stara, V. and Kopanica, M. 1988. Cathodic stripping voltammetry and adsorptive stripping of selenium (IV). *Anal. Chim. Acta*, 208; 231–236.
- Svishchenko, N.M., Dubova, N.M., Karbainov, Y.A. and Pikula, N.P. 1992. Determination of barium in presence of magnesium by stripping voltammetry. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 47, No. 2; 379–382.
- Süren, E., Yilmaz, S., Türkoglu, M. and Kaya, S. 2007. Concentrations of cadmium and lead heavy metals in Dardanelles seawater. *Eviron. Monit Assess*, 125; 91–98.
- Tacussel 1992. *Polaroprosesur cihazı kullanma el kitabı*.
- Tamer, U., Pekmez, N.Ö. and Yıldız, A. 2002. Adsorptive stripping voltammetric determination of aluminium in haemodialysis samples. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11, No. 12a.
- Tesarova, E., Baldrianova, L., Hocesvar, S., B., Svancara, I., Vytras, K. and Ogorevc, B. 2009. Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. *Electrochim. Acta*, 54; 1506–1510.
- Thornton, J.I. 1994. The chemistry of death by gunshot. *Anal. Chim. Acta*, 288; 71–81.
- Toghill, K.E., Eildgoose, G.G., Moshar, A., Mulcahy, C. and Compton, R.G. 2008. The fabrication and characterization of bismuth nanoparticle modified boron doped diamond electrode and its application to the simultaneous determination of cadmium(II) and lead(II). *Electroanal.*, 20, No. 16; 1731.
- Truzzi, C., Annibaldi, A., Illuminati, S., Bassotti, E. and Scarponi, G. 2008. Square-wave anodic-stripping voltammetric determination of Cd, Pb and Cu in a Hydrofluoric acid solution of siliceous spicules of marine sponges (from the Ligurian Sea, Italy, and the Ross Sea, Antarctica). *Anal. Bioanal. Chem.*, 392; 247–262.
- Tuğcu, H. 2001. Görüntü analizi yöntemiyle ateşli silah atış artıklarının tespiti. İstanbul Üni. Cerrahpaşa Tıp Fakültesi, Adli Tıp Anabilim Dalı, Uzmanlık Tezi.
- Üner, H., B. 1993. Ateşli silah artıkları. *Adli Tıp Dergisi*, 9 (1–9); 83–89.
- Van den Berg, C.M.G. 1989. Adsorptive cathodic stripping voltammetry of trace elements in sea water. *Analyst*, 114; 1527–1530.

- Van den Berg, C.M.G. 1991. Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters. *Anal. Chim. Acta.*, 250 (1); 265–276.
- Vydra, F. 1976. *Electrochemical stripping analysis*. 284 p.
- Wang, J., Farias, P.A.M. and Mahmoud, J.S. 1985. Trace measurements of calcium, magnesium, strontium and barium based on stripping voltammetry with adsorptive accumulation. *J. Electroanal. Chem.*, 195; 165–173.
- Wang, J. Sun, C. and Jin, W. 1990. Adsorption voltammetry of selenium in the presence of phenylenediamine. *J. of Electroanal. Chem.*, 291; 59–66.
- Wang, J., Lu, J. and Yarnitzky, C. 1993. Highly sensitive and selective measurements of lead by stripping voltammetry/potentiometry following adsorptive accumulation of lead-*o*-cresolphthalexon complex. *Analytica Chimica Acta*, 280; 61–67.
- Wang, J. 2000. *Analytical Electrochemistry*. 2nd edition, John Wiley, New York. 209 p
- Wang, Y., Liu, Z., Hu, X., Cao, J., Wang, F., Xu, Q. and Yang, C. 2009. On-line coupling of sequential injection lab-on-valve to differential pulse anodic stripping voltammetry for determination of Pb in water samples. *Talanta*, 77; 1203.
- Woolever, C.A. and Dustin, E. 1999. Differential pulse anodic stripping voltammetry of lead and antimony in gunshot residues. *Forensic Sci. Int.*, 102,(1); 45–50.
- Woolever C.A. and Devald H.D. 2001. Differential pulse anodic stripping voltammetry of barium and lead in gunshot residues *Forensic Sci. Int.* 117 (3); 185–190.
- Woolever C.A. and Devald H.D. 2001. Stripping voltammetry of barium ion in the presence of lead. *Electroanalysis*, 13 (4); 309–312.
- Wu, Y., Li, N.B. and Luo, H.Q. 2008. Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(*p*-aminobenzene sulfonic acid) film electrode. *Sensors and Actuators B*, 133; 677.
- Xu, H., Zeng, L., Xing, Sujie, Xian, Y., Shi, G. and Jin, L. 2008. Ultrasensitive Voltammetric Detection of Trace Lead(II) and Cadmium(II) Using MWCNTs-Nafion/Bismuth Composite Electrodes. *Electroanal.* 20, No. 24; 2655–2662.
- Yazan, Z. 1995. Voltametric sıyırma teknikleri ve analitik uygulamaları. Doktora semineri. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi.
- Yılmaz, S.B. 2006. Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile antimon tayini. Balıkesir Üni., F.B.E, Y.L.T.
- Zayats, Gh.D., Meryan, V.T., Revenco, M.D. and Chiugureanu, D.Gh. 2002. *Anal. Letters*, 35 (3); 577–584.
- Zhou, C., Lu, Y., Li, X., Luo C., Zhang, Z. and You, J. 1998. Adsorptive stripping voltammetric determination of antimony. 46; 1531–1536.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sevcan ERDEN

Doğum yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 01.04.1976

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Özel Yükseliş II Lisesi (1994)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (1999)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı  
(2002)

### Çalıştığı Kurum ve Yıl:

2001– : Ankara Kriminal Polis Laboratuvarı Müdürlüğü Kimyasal İncelemeler  
Şubesi

### Yayımları (SCI ve diğer)

- 1 Canel, E. and Erden, S., “N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-diamino propan'a dayanan bakır(II)-seçici elektrot” ,Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, 2002, Cilt 22, Sayı 2, 123-131.
- 2 Erden, S., Demirel, A., Memon, S., Yılmaz, M., Canel, E. and Kılıç E., “Using of Hydrogen Ion-Selective Poly(Vinyl Chloride) Membrane Electrode Based on Calix[4]arene as Thiocyanate Ion-Selective Electrode” Sensors& Actuators: B, 2006, 113/1, 290-296.
- 3 Canel, E., Erden, S., Demirel, A., Memon, S., Yılmaz, M. and Kılıç E., “Using of hydrogen ion-selective poly(vinyl chloride) membrane electrode based on calix[4]arene as perchlorate ion-selective electrode” Journal of Turkish Chemistry: 2008, 32, 323-332.