

**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

VOLTAMMETRİK YÖNTEMLERLE BOR TAYİNİ VE UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

İBRAHİM ŞAHİN

Balıkesir, Eylül-2007

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI




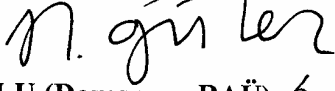

VOLTAMMETRİK YÖNTEMLERLE BOR TAYİNİ VE UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

İBRAHİM ŞAHİN

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

Sınav Tarihi: 05.09.2007

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Mahir ALKAN (BAÜ) 
Prof. Dr. F. Nil ERTAŞ (EÜ) 
Doç. Dr. Cevdet DEMİR (UÜ) 
Doç. Dr. Halil GÜLER (BAÜ) 
Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (Danışman-BAÜ) 

Balıkesir, Eylül-2007

Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 2004/01 Nolu Proje ile desteklenmiştir. Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

ÖZET

VOLTAMMETRİK YÖNTEMLERLE BOR TAYİNİ VE UYGULAMALARI

İbrahim ŞAHİN

**Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya**

(Doktora Tezi /Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Balıkesir, Eylül-2007

Bu çalışmada voltammetrik bor tayini için iki yeni yöntem geliştirilmiş ve bu yöntemler başta bor içerikli su örnekleri olmak üzere değişik örneklere uygulanarak yöntem geçerliliği araştırılmıştır.

Bu yöntemlerden ilki, diferansiyel puls katodik sıyırma voltammetrisiyle sülfirik asitli ortamda, mannitol, bakır ve selenyum varlığında elde edilen As(V) pik akımının bor varlığında azalmasına dayanan dolaylı bor tayinidir. Burada As(V) pik akımı belirli bir derişim aralığında mannitol derişimi ile doğrusal değişmekte ve ortama bor ilave edildiğinde bor-mannitol kompleksinin oluşumu, As(V) pik akımında azalmaya neden olmaktadır. Yöntemin optimizasyonu için, pik akımındaki azalmayı etkileyen sülfirik asit derişimi, mannitol derişimi, As(V) derişimi, Cu(II) derişimi, Se(IV) derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi parametreleri incelenmiş ve sırasıyla 0.1 mol/L, 0.1 mol/L, 0.8 mg/L, 22.5 mg/L, 40 µg/L, -550 mV (Ag/AgCl'e karşı) ve 90 s olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiğinin 9-100 mg/L aralığında doğrusal olduğu görülmüştür. Kalibrasyon grafiğinden belirtme sınırı 2.7 mg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntemin bağıl standart sapması, (RSD) 10 mg/L bor varlığında (n = 7) % 2.6 bulunmuştur. Yöntem yüksek bor içerikli su örneklerine uygulanmış ve % 97-105 aralığında gerikazanım hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Azomethine-H yöntemiyle elde

edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır.

Geliştirilen ikinci yöntem, amonyum asetat/fosfat tamponunda (pH 7) borun Alizarin Red S (ARS) ile oluşturduğu kompleksin asılı civa damla elektrodu yüzeyine adsorpsiyonu ve potansiyelin anodik yönde taranması sonucunda -0.47 V'da komplekse ait yeni bir pik oluşumuna dayanmaktadır. Yöntemin optimum parametreleri araştırılmış ve destek elektroliti: amonyum asetat/fosfat tamponu (pH 7), ARS derişimi: 1.10^{-6} mol/L, biriktirme potansiyeli: -700 mV (Ag/AgCl'e karşı) biriktirme süresi: 0 s, potansiyel tarama modu: diferansiyel puls, potansiyel tarama hızı: 5 mV/s olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiğinin 55-500 µg/L aralığında doğrusal olduğu görülmüştür. Yöntemin belirtme sınırı, 15 µg/L (S/N=3 alınarak) ve tayin sınırı 55 µg/L (S/N=10 alınarak) olarak hesaplanmıştır. Farklı iyonların girişim etkileri incelenmiş ve Al(III), Fe(III), Zn(II), Pb(II) ve Sb(III)'ün girişim yaptığı gözlenmiştir. Bunlardan Sb(III) dışındaki Al(III), Fe(III), Zn(II), ve Pb(II)'nin girişimi çözeltiyeye EDTA ilavesi ile giderilmiştir. Yöntemin bağıl standart sapması, 100 µg/L bor için % 5.1 (n=10) olarak bulunmuştur. Yöntem, Balıkesir'in zengin bor yataklarının bulunduğu Bigadiç ilçesinden alınan yüksek bor içerikli su ve Bandırma körfezinden alınan deniz suyu örneklerine uygulanmıştır. Bu örneklerde % 96-108 aralığında gerikazanım hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Azomethine-H yöntemiyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Bor, mannitol, arsenik, katodik sıyırma voltammetrisi, adsorptif sıyırma voltammetrisi, Alizarin Red S, su analizi.

ABSTRACT

VOLTAMMETRIC DETERMINATION METHODS OF BORON AND APPLICATIONS

İbrahim ŞAHİN

**Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry, Analytical
Chemistry**

(PhD. Thesis / Supervisor: Asst. Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Balıkesir, Turkey, September-2007

In this study, two novel methods were developed for voltammetric determination of boron and the validation parameters of both the methods were investigated by applying them to various samples, mainly water samples with boron content.

The former is an indirect method by differential pulse cathodic stripping voltammetry, based on the decrease of As(V) peak current which is obtained in the presence of mannitol, copper and selenium in the sulphuric acid medium. It was found that the As(V) peak current has changed linearly in the interval of particular mannitol concentration and the current has decreased due to the formation of boron-mannitol complexes when boron was added to the solution. For the optimization of the method, the parameters those affect the decrease in the peak current such as the concentration of sulphuric acid, mannitol, As(V), Cu(II), and Se(IV), accumulation potential and the accumulation time were examined, and found to be 0.1 mol/L, 0.1 mol/L, 0.8 mg/L, 22.5 mg/L, 40 µg/L, -550 mV (versus Ag/AgCl) ve 90 s, respectively. It was seen that the the calibration curve obtained in the optimum conditions is linear in the range of 9-100 mg/L. The limit of detection was calculated from the calibration curve as 2.7 mg/L. Relative standard deviation (RSD) of the

method was found to be as 2.6 % at the 10 mg/L boron level (n=7). The method was applied to high boron-containing top water samples and the recoveries were calculated in the range of 97-105 %. The results obtained from the developed method were compared with Azomethine-H method and no statistically significant difference was found.

The second method developed is based on the monitoring the anodic peak of the boron-Alizarin Red S complex (ARS) at -0.47 V in ammonium acetate-phosphate buffer (pH 7). Here, boron complexes with Alizarin Red S (ARS) and the complex, as well as the free ligand, both adsorbs on a hanging mercury drop electrode. A new peak has appeared at -0.47 V by applying the potential towards to anodic direction.

The optimum parameters of the method were investigated and found to be as follow: supporting electrolyte; ammonium acetate/phosphate (pH=7), concentration of ARS; 1.10^{-6} mol/L, accumulation potential; -700 mV (versus Ag/AgCl), accumulation time: 0 s, stripping mode: differential pulse, scan rate: 5 mV/s. It was seen that the the calibration curve obtained in the optimum conditions is linear in the range of 55-500 $\mu\text{g/L}$. The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) based on signal to noise (S/N) ratio of 3 and 10 were 15 and 55 $\mu\text{g/L}$, respectively. The interference effects of the various ions were examined, and the interference from Al(III), Fe(III), Zn(II), Pb(II) and Sb(III) were observed. Except Sb(III), the interference of Al(III), Fe(III), Zn(II), and Pb(II) was eliminated by adding EDTA into the solution. The relative standard deviation (RSD) was found as 5.1 % for the 100 $\mu\text{g/L}$ boron level (n = 10). The method was applied with satisfactorily results to the water samples with boron content collected from Bigadiç district of Balıkesir city and to the samples of seawater collected from Bandırma gulf. In those samples, the recoveries were calculated in the range of 96-108 %. The results obtained from the developed method were compared with Azomethine-H method and no statistically significant difference was found.

KEY WORDS: Boron, mannitol, arsenic, cathodic stripping voltammetry, adsorptive stripping voltammetry, Alizarin Red S, water analysis

İÇİNDEKİLER.....	<u>SAYFA</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iv
İÇİNDEKİLER.....	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖNSÖZ	xv
1 GİRİŞ.....	16
1.1 Voltammetri	16
1.1.1 Voltammetride Akımlar.....	17
1.1.2 Voltammogramlar	18
1.1.3 Cihaz.....	20
1.1.4 Voltammetride Kullanılan Elektrotlar	20
1.1.4.1 Civa Kökenli Elektrotlar.....	23
1.1.4.2 Katı Elektrotlar.....	24
1.1.4.3 Modifiye Elektrotlar	25
1.1.4.4 Elektrot Seçimi.....	26
1.2 Direk Voltammetrik Teknikler.....	26
1.2.1 Doğrusal Taramalı Doğru Akım Polarografisi/Voltammetrisi	27
1.2.2 Akım-Örnekleme (Tast) Polarografisi.....	27
1.2.3 Normal Puls Voltammetrisi ve Polarografisi.....	29
1.2.4 Diferansiyel Puls Voltammetrisi ve Polarografisi.....	30
1.2.5 Kare Dalga Voltammetrisi	31
1.2.6 Döngüsel Voltammetri	32
1.3 Sıyırma Teknikleri.....	36
1.3.1 Anodik Sıyırma Voltammetrisi.....	37
1.3.2 Katodik Sıyırma Voltammetrisi	40

1.3.3	Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi.....	41
1.3.3.1	AdSV’de Kullanılan Elektrotlar.....	41
1.3.3.2	Girişimler.....	44
1.4	Bor.....	45
1.5	Bor Tayin Yöntemleri.....	47
1.5.1	Volumetrik Yöntem.....	48
1.5.2	Spektroskopik Yöntemler.....	48
1.5.2.1	Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi.....	48
1.5.2.2	Florimetrik Yöntem.....	55
1.5.2.3	Atomik Spektroskopik Yöntemler.....	56
1.5.3	Nükleer Tepkimeye Dayalı Analitik Yöntemler.....	60
1.5.4	Kromatografik Yöntem.....	62
1.5.5	Elektroanalitik Yöntemler.....	63
1.5.5.1	Kondüktometrik Yöntem.....	63
1.5.5.2	Potansiyometrik Yöntem.....	64
1.5.5.3	Polarografik Yöntem.....	64
1.5.5.4	Voltammetrik Yöntem.....	64
1.6	Mevcut Bor Tayin Yöntemlerinde Durum.....	66
2	MATERYAL ve METOD.....	70
2.1	Katodik Sıyırma Voltammetrisi ile Dolaylı Bor Tayini.....	70
2.1.1	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	70
2.1.2.1	Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri.....	73
2.1.2.2	Mannitol Derişiminin Etkisi.....	73
2.1.2.3	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	74
2.1.2.4	Cu(II) Derişimi ve Biriktirme Süresinin Etkisi.....	74
2.1.2.5	Se(IV) Derişiminin Etkisi.....	74
2.1.2.6	H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi.....	74
2.1.2.7	Karıştırma Hızının Etkisi.....	75
2.1.2.8	Ortam Sıcaklığının Etkisi.....	75
2.1.2.9	Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi.....	75
2.1.2.10	Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Uygulamaları.....	75
2.2	Diferansiyel Puls Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini.....	76
2.1.1	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	76
2.2.2.1	B-ARS Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri.....	77

2.2.2.2	Ligand Değişimi ve Tarama Modunun Etkisi	78
2.2.2.3	pH ve Destek Elektrolit Türünün Etkisi	78
2.2.2.4	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	78
2.2.2.5	Biriktirme Süresinin Etkisi	79
2.2.2.6	Tarama Hızı Etkisi	79
2.2.2.7	B-ARS Kompleksinin Oluşumuna Sıcaklık ve Ön Beklemenin Etkisi.....	79
2.2.2.8	Azot Gazı Geçirmenin Etkisi	79
2.2.2.9	Puls Genliğinin Etkisi.....	80
2.2.2.10	Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi	80
2.2.2.11	Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Tekrarlanabilirlik....	80
2.2.2.12	Girişim Etkisi	80
2.2.2.13	Yöntemin Bor İçerikli Su Örneklerine Uygulanması ve Geçerliliği.....	80
3	BULGULAR.....	82
3.1	Katodik Sıyırma Voltammetrisi ile Dolaylı Bor Tayini	82
3.1.1	Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri.....	82
3.1.2	Mannitol Değişiminin Etkisi	84
3.1.3	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	85
3.1.4	Cu(II) Değişimi ve Biriktirme Süresinin Etkisi.....	86
3.1.5	Se(IV) Değişiminin Etkisi	86
3.1.6	H ₂ SO ₄ Değişiminin Etkisi	86
3.1.7	Karıştırma Hızının Etkisi.....	89
3.1.8	Sıcaklık Etkisi	89
3.1.9	Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi	90
3.1.10	Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Uygulamaları.....	92
3.2	Diferansiyel Puls Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini	95
3.2.1	B-ARS Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri	95
3.2.2	Ligand Değişimi ve Tarama Modunun Etkisi	96
3.2.3	pH ve Destek Elektrolit Etkisi	97
3.2.4	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	99
3.2.5	Biriktirme Süresinin Etkisi	99
3.2.6	Tarama Hızı Etkisi	101
3.2.7	B-ARS Kompleksinin Oluşumuna Sıcaklık ve Ön Beklemenin Etkisi.....	101
3.2.8	Azot Gazı Geçirmenin Etkisi	102

3.2.9	Puls Genliğinin Etkisi.....	102
3.2.10	Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi	104
3.2.11	Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Tekrarlanabilirlik..	105
3.2.12	Girişim Etkisi	106
3.2.13	Yöntemin Bor İçerikli Örneklerle Uygulanması ve Geçerliliği.....	106
4	TARTIŞMA VE SONUÇ	110
4.1	Katodik Sıyırma Voltammetrisi ile Dolaylı Bor Tayini	110
4.1.1	Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri.....	110
4.1.2	Mannitol Derişiminin Etkisi	111
4.1.3	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	111
4.1.4	Cu(II) Derişimi ve Biriktirme Süresinin Etkisi.....	112
4.1.5	Se(IV) Derişiminin Etkisi	112
4.1.6	H ₂ SO ₄ Derişiminin Etkisi	112
4.1.7	Karıştırma Hızının Etkisi.....	113
4.1.8	Sıcaklık Etkisi	113
4.1.9	Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi	113
4.1.10	Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Uygulamaları.....	114
4.2	Diferansiyel Puls Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini.....	115
4.2.1	B-ARS Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri	115
4.2.2	Ligand Derişimi ve Tarama Modunun Etkisi	117
4.2.3	pH Etkisi ve Destek Elektrolit Etkisi	117
4.2.4	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	117
4.2.5	Biriktirme Süresinin Etkisi	118
4.2.6	Tarama Hızı Etkisi	118
4.2.7	B-ARS Kompleksinin Oluşumuna Sıcaklık ve Ön Beklemenin Etkisi.....	119
4.2.8	Azot Gazı Geçirmenin Etkisi.....	119
4.2.9	Puls Genliğinin Etkisi.....	119
4.2.10	Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi	119
4.2.11	Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Tekrarlanabilirlik..	120
4.2.12	Girişim Etkisi	120
4.2.13	Yöntemin Bor İçerikli Örneklerle Uygulanması ve Geçerliliği.....	121
5	KAYNAKLAR	125

SEMBOL LİSTESİ

Sembol	Adı
A	Elektrot alanı
C	derişim
C_L	Ligand derişimi
D	Difüzyon katsayısı
E	Elektrot potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarıdalga potansiyeli
E_b	Biriktirme potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
$E_{baş}$	Başlangıç potansiyeli
E_{ara}	Ara potansiyel
$E_{bitiş}$	Bitiş potansiyeli
ΔE	Potansiyel farkı
ΔE_p	Sabit genlikli puls potansiyeli
e	Elektronun yükü
F	Faraday sabiti
I	Akım
I_a	Anodik akım
I_k	Katodik akım
I_{pa}	Anodik pik akımı
I_{pk}	Katodik pik akımı
I_d	Ortalama difüzyon akımı
I_{pi}	İleri tepkimeye ait pik akımı
I_{pg}	Geri tepkimeye ait pik akımı
i_c	Limit akım
K_a	Asitlik sabiti
ℓ	Uzunluk, katman kalınlığı
m	Civa akış hızı
n	Mol başına aktarılan elektron sayısı
O	Yükseltgenmiş tür
pH	pH değeri

R	Genel gaz sabiti, indirgenmiş tür
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık
t_b	Biriktirme süresi
t_d	Durulma süresi
v_t	Potansiyel tarama hızı
v_k	Karıştırma hızı
α	Yük transfer katsayısı
τ	Bir pulsun bitiminden akımın ölçüldüğü ana dek geçen süre
τ'	İki puls arasındaki zaman dilimi
π	Pi sabiti

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	SAYFA
Şekil 1.1	Bir doğru akım polarogramı.....19
Şekil 1.2	Potansiyostatik üç elektrotlu doğrusal taramalı voltammetri için bir sistem.....21
Şekil 1.3	Üçlü elektrot sistemi ve voltammetrik hücre.....21
Şekil 1.4	Voltammetride kullanılan elektrotlarının sınıflandırılması22
Şekil 1.5	Voltammetrik tekniklerin potansiyel tarama programları ve voltammogramları/polarogramları28
Şekil 1.6	Puls ömrü içinde faradaik ve kapasitif akımların zamanla değişimi....30
Şekil 1.7	Bor, Azomethine-H ligandının tepkimesi sonucu oluşan kompleksin muhtemel yapıları.....52
Şekil 1.8	KNCR yöntemi ile analiz yapılmış bir fare kesiti görüntüsü.....62
Şekil 2.1	Bu çalışmanın yapıldığı cihaz ve sistemden bir görünüm71
Şekil 2.2	Üçlü elektrot sistemi ve voltammetrik hücre.....71
Şekil 2.3	Dr Lange CADAS 50S marka spektrofotometre ve Lange LCK 307 bor kiti.....72
Şekil 3.1.1	Farklı bor derişimlerinde As(V) e ait piklerin döngüsel voltammogramları.....82
Şekil 3.1.2	Farklı tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar83
Şekil 3.1.3	As(V) pik akımının tarama hızı ile değişimi.....83
Şekil 3.1.4	Mannitol derişimi ile As(V) pik akımının değişimi84
Şekil 3.1.5	Pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi.....85
Şekil 3.1.6	Farklı biriktirme sürelerinde ve farklı Cu(II) derişimlerinde As(V) pik akımındaki değişim87
Şekil 3.1.7	Farklı Se(IV) derişimlerinde As(V) pik akımındaki değişim88
Şekil 3.1.8	Farklı H ₂ SO ₄ derişimlerinde As(V) pik akımındaki değişim88
Şekil 3.1.9	0, 150, 300, 525 ve 800 devir/dakika karıştırma hızlarına ait voltammogramlar89
Şekil 3.1.10	20, 30, 40 ve 50 °C'deki 20 ppm B ilavesi ile As(V) pik akımındaki değişim90

Şekil 3.1.11	Farklı durulma sürelerine karşı Δi [As(V)]’deki değişim.....	91
Şekil 3.1.12	Kalibrasyon voltammogramları	92
Şekil 3.1.13	Kalibrasyon grafiği.....	93
Şekil 3.2.1	ARS ve B-ARS kompleksi voltammogramları.....	95
Şekil 3.2.2	ARS ve B-ARS kompleksi döngüsel voltammogramları.....	96
Şekil 3.2.3	Farklı ARS ligand derişimlerdeki voltammogramlar.....	97
Şekil 3.2.4	Farklı pH’lerdeki voltammogramlar	98
Şekil 3.2.5	pH-pik akımı değişimi	98
Şekil 3.2.6	Biriktirme potansiyeli-pik akımı değişimi.....	100
Şekil 3.2.7	Biriktirme süresi-pik akımı değişimi.....	100
Şekil 3.2.8	Tarama hızı voltammogramları.....	101
Şekil 3.2.9	Sıcaklık etkisi ve ön bekleme etkisi voltammogramları.....	102
Şekil 3.2.10	Azot gazı geçiriminin etkisini gösteren voltammogramlar.....	103
Şekil 3.2.11	Puls genliği voltammogramları.....	103
Şekil 3.2.12	Durulma süresi-pik akımı değişimi	104
Şekil 3.2.13	Kalibrasyon grafiği için elde edilen voltammogramlar.....	106
Şekil 3.2.14	Kalibrasyon grafiği.....	107
Şekil 3.2.15	Kereviz ve ıspanak örneklerine ait voltammogramlar.....	109

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası.....	SAYFA
Çizelge 1.1 Tepkime tanılama testleri.....	36
Çizelge 1.2 Civa içerisinde bazı elementlerin çözünürlük değerleri	38
Çizelge 1.3 Değişik yöntemlerle yapılan bor tayinlerinden bazı örnekler.....	69
Çizelge 3.1.1 Mannitol derişiminin As(V) pik akımına etkisi	84
Çizelge 3.1.2 As(V) pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi.....	85
Çizelge 3.1.3 Farklı biriktirme sürelerinde ve farklı Cu(II) derişimlerinde As(V) pik akımındaki değişim	86
Çizelge 3.1.4 Se(IV) derişiminin As(V) pik akımına etkisi.....	87
Çizelge 3.1.5 H ₂ SO ₄ derişiminin As(V) pik akımına etkisi	88
Çizelge 3.1.6 Sıcaklığın As(V) pik akımına etkisi	90
Çizelge 3.1.7 Farklı durulma sürelerine karşı Δi [As(V)]'deki değişim.....	91
Çizelge 3.1.8 Katodik sıyırma voltammetrisi ile dolaylı bor tayini yönteminin optimum koşulları.....	91
Çizelge 3.1.9 Katodik sıyırma voltammetrisi ile dolaylı bor tayini yöntemi ve Azomethine-H yöntemiyle analizlenen su örneklerindeki bor miktarı ve gerikazanım sonuçları	94
Çizelge 3.2.1 Ortam pH'sinin As(V) pik akımına etkisi.....	97
Çizelge 3.2.2 Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisi.....	99
Çizelge 3.2.3 Biriktirme süresinin pik akımına etkisi.....	100
Çizelge 3.2.4 Durulma süresi-pik akımı değişimi	104
Çizelge 3.2.5 Diferansiyel puls adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi ile bor tayini yönteminin optimum koşulları	105
Çizelge 3.2.6 Girişim incelemesi.....	107
Çizelge 3.2.7 Bor katılmış su örneklerinde gerikazanım	108
Çizelge 3.2.8 Su örneklerinde bor tayini için önerilen yöntemin sonuçları ile Azomethine-H yönteminin sonuçlarının karşılaştırılması	108

ÖNSÖZ

Bu çalışma boyunca, laboratuvar olanaklarının hazırlanması ve deney sonuçlarının yorumlanmasındaki yardımı, bilimsel yeterliğimin oluşması ve bir doktora öğrencisinin gelişmesi sürecindeki yol göstericiliği için gerçek bir danışman vasfına sahip hocam Nuri NAKİBOĞLU'na teşekkür ederim.

Her türlü laboratuvar olanaklarını kullandığım Necatibey Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalına Başkanlığına, Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi Müdürlüğüne'ne, Balıkesir Üniversitesi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğüne'ne, laboratuvar çalışmalarındaki yardımları için Ferit KARANFİL'e ve tüm ilgililere de teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemde hem maddi ve hem de manevi açıdan, her zaman destek olan sevgili anne ve babama gönülden teşekkür ederim.

Balıkesir, Eylül-2007

İBRAHİM ŞAHİN

1 GİRİŞ

1.1 Voltammetri

Akım-voltaj-derişim ilişkilerinin incelendiği elektroanalitik yöntemlere voltammetri denir. Bu kavram, volt amper ve ölçüm anlamına gelen “metri” kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur. Voltammetri, voltaj uygulanır, akım ölçülür şeklinde basitçe tanımlanabilir. Daha detaylı açıklanırsa; bu yöntemde biri polarlanabilen diğeri polarlanmayan iki elektrot arasına pozitif ya da negatif yönde gittikçe artan bir potansiyel uygulanır ve her bir uygulanan potansiyele karşılık gelen akım ölçülür. Geçen akımın değeri belirli bir aralıkta elektroaktif madde miktarı ile orantılıdır. Bu aralıkta $I = f(E)$ eğrileri çizilerek akım, potansiyel ve derişim arasındaki ilişkinin incelendiği yöntemlere voltammetri denir. Bu ilişkileri gösteren akım-potansiyel eğrilerine de voltammogram denir [1]. Çalışma elektrodu olarak civa damla elektrodunun kullanıldığı voltammetrik yöntem polarografi, bu yöntem ile elde edilen akım-potansiyel eğrilerine de polarogram denir.

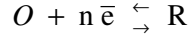
Voltammetri, indirgenebilen, yükseltgenebilen veya bir kimyasal reaksiyon sonucunda indirgenebilen veya yükseltgenebilen bir türe dönüşebilen inorganik, organik, iyonik veya moleküler maddelere uygulanabilir [2].

Voltammetri ile Pd, Cd, Cu, Zn, Hg, As gibi metal iyonlarının, Ni ve Co gibi bir ligand ile kompleks oluşturarak elektrot yüzeyine adsorplanabilen metal iyonlarının; S^{2-} , CN^- , Cl^- , F^- gibi anyonların; IO_3^- , NO_2^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} ve SO_2 gibi inorganik bileşiklerin; aromatikler, peroksitler, eterler, nitroaromatikler, aminler, heterosiklik aminler, fenoller, alifatik halojenler, kinonlar, karboksilli asitler, dienler, asetilen gibi organik bileşiklerin analizi yapılmaktadır. Ayrıca Cr (III)/Cr (VI), Au (I)/Au (III) ve Fe (II)/Fe (III) gibi elementlerin yükseltgenme basamakları ve bu basamaklardan hareketle türleme çalışmaları da yapılmaktadır [2-4]. Voltammetri ve polarografi, element analizinin yanı sıra hidroliz, çözünürlük, kompleks oluşumu,

adsorpsiyon, kimyasal reaksiyonların stokiyometrik ve kinetik incelemelerinde, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının aydınlatılmasında ve ilaç etken maddeleriyle ilgili çalışmalarda da kullanılmaktadır [2].

1.1.1 Voltammetride Akımlar

Voltammetrik bir yöntemde, çözeltide bulunan yükseltgenmiş tür (O) potansiyel altında elektrot yüzeyinde,



tepkimesine göre n sayıda elektron alarak yüzeyde indirgenmiş türü (R) oluşturur. Potansiyel negatife doğru taranırsa elektrot yüzeyinde indirgenme başlar ve potansiyelin değişimine bağlı olarak derişim eğimi (gradienti) (dC/dx) hızla artar ve sınır akıma ulaşıldığında elektroda gelen aktif tür anında indirgenmeye uğrar [5]. Bu durumda akım ancak difüzyonla taşınan madde miktarına bağlı olur. Bu nedenle bu akıma difüzyon kontrollü anlamında difüzyon akımı denir. Bunun dışında elektrot yüzeyinde elektroaktif tür bir kimyasal tepkime ile oluşuyor ve bu tepkimenin hızı elektrot tepkimesinin hızını belirliyorsa elde edilen akım kinetik kontrollü (kinetik akım, i_k) olur. Benzer şekilde adsorpsiyon akımından da söz edilebilir.

Yukarıdaki redoks tepkimesi sonucu oluşan akıma, Faraday yasalarına uyumlu olduğu için faradaik akım denir [5]. Elektroaktif bir madde içermeyen ve sadece çözücü ile iletkenliği sağlamak üzere eklenmiş destek elektroliti içeren bir çözeltide oluşan akıma artık akım denir. Artık akım, elektriksel çift tabakanın yüklenme akımı (kapasitif akım) ile çözeltide bulunan elektroaktif safsızlıkların meydana getirdiği akımın toplamıdır [7].

Civa damla elektrodu çalışma elektrodu olarak kullanıldığında oluşan akım,

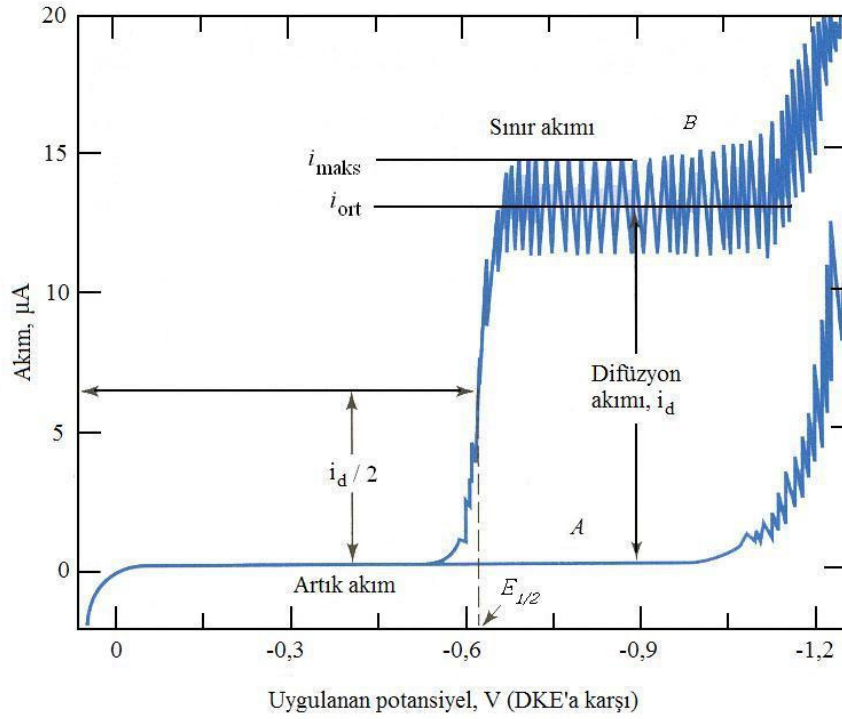
$$I_d = 708,2 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_d^{1/6} \cdot C$$

ilkoviç eşitliği ile verilir. Burada m , civanın mg/s cinsinden kapilerden akış hızı; C , mM cinsinden derişim; D , difüzyon katsayısı; t , civanın kapilerden akış süresi ve \dot{I}_d ; difüzyon akımıdır [7].

Elektrot yüzeyine kütle taşınımı, çözelti içinde derişimin yüksek olduğu yerden elektrot tepkimesi nedeniyle derişimin düşük olduğu elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin kendiliğinden hareketi olan difüzyon ile taşınım, türlerin çözeltiyi karıştırma veya elektrodu döndürme gibi fiziksel bir hareketle taşınımı olan konveksiyon ile taşınım ve yüklü taneciklerin elektriksel alanın etkisi ile zıt yüklü kutba doğru çekilmesinden kaynaklanan migrasyonla taşınım olmak üzere üç şekilde meydana gelir [5]. Akım, kütle taşınımına bağılı olarak difüzyon akımı, konveksiyon akımı ve migrasyon akımı ismini alır. Difüzyon akımı, çözelti içerisindeki elektroaktif tür miktarı ile ilişkili iken konveksiyon ve migrasyon akımları ile elektroaktif tür miktarı arasında herhangi bir ilişki yoktur. Çözeltinin karıştırılmadığı ve sıcaklık farkının olmadığı durumda konveksiyonla taşınım söz konusu değildir. Çözelti içerisine elektroaktif tür derişiminden çok daha yüksek derişimde bir çözelti ilave edildiğinde elektriksel alanda bu iyonlar taşınacağından elektroaktif tür migrasyon ile taşınmaz.

1.1.2 Voltammogramlar

Şekil 1.1'de bir polarogram görülmektedir. Burada görüldüğü gibi bir polarogramın iki karakteristiği vardır. Bunlardan birisi limit akım, diğeri ise limit akım değerinin yarısına karşılık gelen potansiyel olarak tanımlanan yarı dalga potansiyelidir. Limit akım elektroaktif maddenin miktarı ile orantılı olarak değişir ve bu nedenle nicel analizde kullanılır. Yarı dalga potansiyeli ise her bir maddenin kendine özgü bir özelliğidir ve bu nedenle nitel analizde kullanılır [1]. Yarı dalga potansiyeli, çözeltinin pH'sine, destek elektrolitin türüne, çözgenin türüne ve çözeltide elektroaktif tür ile kompleksleşebilecek bir türün varlığına bağılı olarak değişir [1].



Şekil 1.1 Bir doğru akım polarogramı (A: Cd(II) iyonu polarogramı, B: destek elektrolit çözeltisinin polarogramı) [1]

Bazen polarografik dalganın üst kısmında ani artış ve iniş olur. Böylece dalganın üst kısmında hafif kamburluk veya gerçek dalganın boyunu aşacak keskin pikler meydana gelir. Buna maxima veya polarografik maksimum denir [6]. Maxima, jelatin veya organik yüzey aktif maddeler ilave etmekle ortadan kaldırılabilir. Triton X-100 gibi iyonik olmayan yüzey aktif maddeler de katılarak maxima yok edilebilir [6].

Sulu çözeltide oda sıcaklığında oksijen mevcuttur. Çözünmüş oksijen bir mikroelektrotta kolayca indirgenir ve sulu çözeltide oksijene ait iki tane indirgenme dalgası meydana gelir. Bunlar oksijenin hidrojen peroksit indirgenmesi ve hidrojen peroksit suya indirgenmesidir. Bu iki indirgenme dalgası diğer türlerin belirlenmesine engel olur. Bundan dolayı çözeltiden belirli bir süre azot gibi inert bir gaz geçirilerek, çözünmüş halde bulunan oksijen çözeltiden uzaklaştırılır. Oksijenin tekrar difüzyonunu engellemek için analiz sırasında çözeltinin yüzeyinden inert gaz geçirilmeye devam edilir.

1.1.3 Cihaz

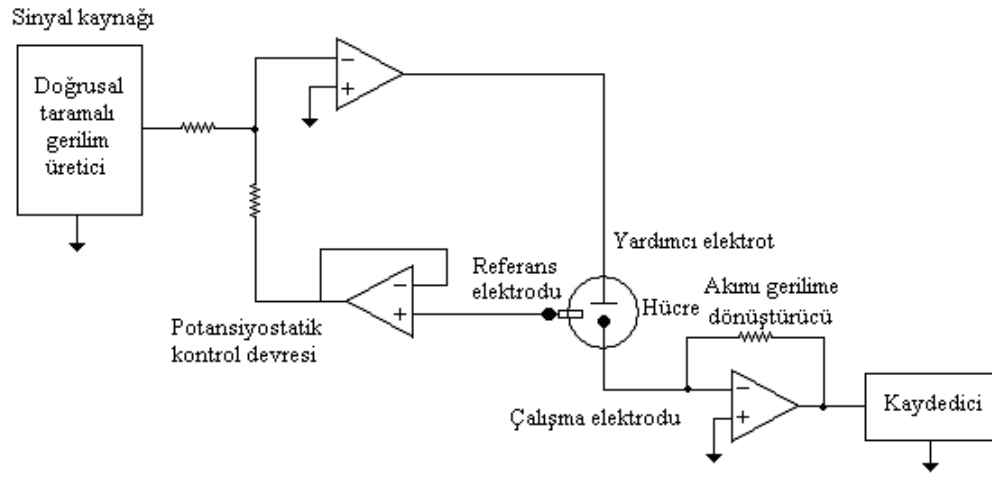
Voltammetrik ölçüm şeması ve üçlü elektrot sisteminin basit bir şekli Şekil 1.2 ve Şekil 1.3'te verilmektedir. Bu şekillerde, tepkimenin gerçekleştiği çalışma elektrodu, potansiyel kontrolünün gerçekleştirildiği referans elektrot ve çalışma elektrodundaki ohmik düşmeden kaynaklanan potansiyel değişmesini önlemek için kullanılan yardımcı elektrottan oluşmuş üçlü elektrot sistemi görülmektedir.

Referans elektrot içeren devrenin direnci çok yüksek olduğundan devreden hemen hemen hiç akım geçmez. Bu yüzden oluşan akım, yardımcı elektrot ile çalışma elektrodu arasında ölçülür. Ayrıca kontrol devresi çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyeli, potansiyel üreticisindeki potansiyel değerine eşit olacak şekilde ayarlar ve potansiyel, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında okunur. Oluşan akım bir potansiyele dönüştürülür ve çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki potansiyele karşı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir [8].

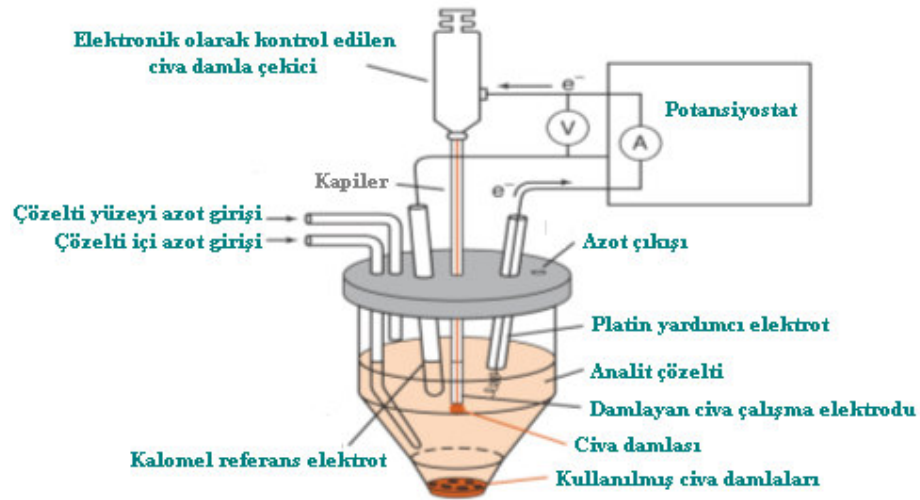
1.1.4 Voltammetride Kullanılan Elektrotlar

Voltammetride; civa, altın, platin, bizmut, grafit, camımsı karbon, pirolitik karbon, lif karbon ve modifiye elektrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılır. Voltammetride kullanılan elektrot türlerinin sınıflandırılması Şekil 1.4'te verilmektedir.

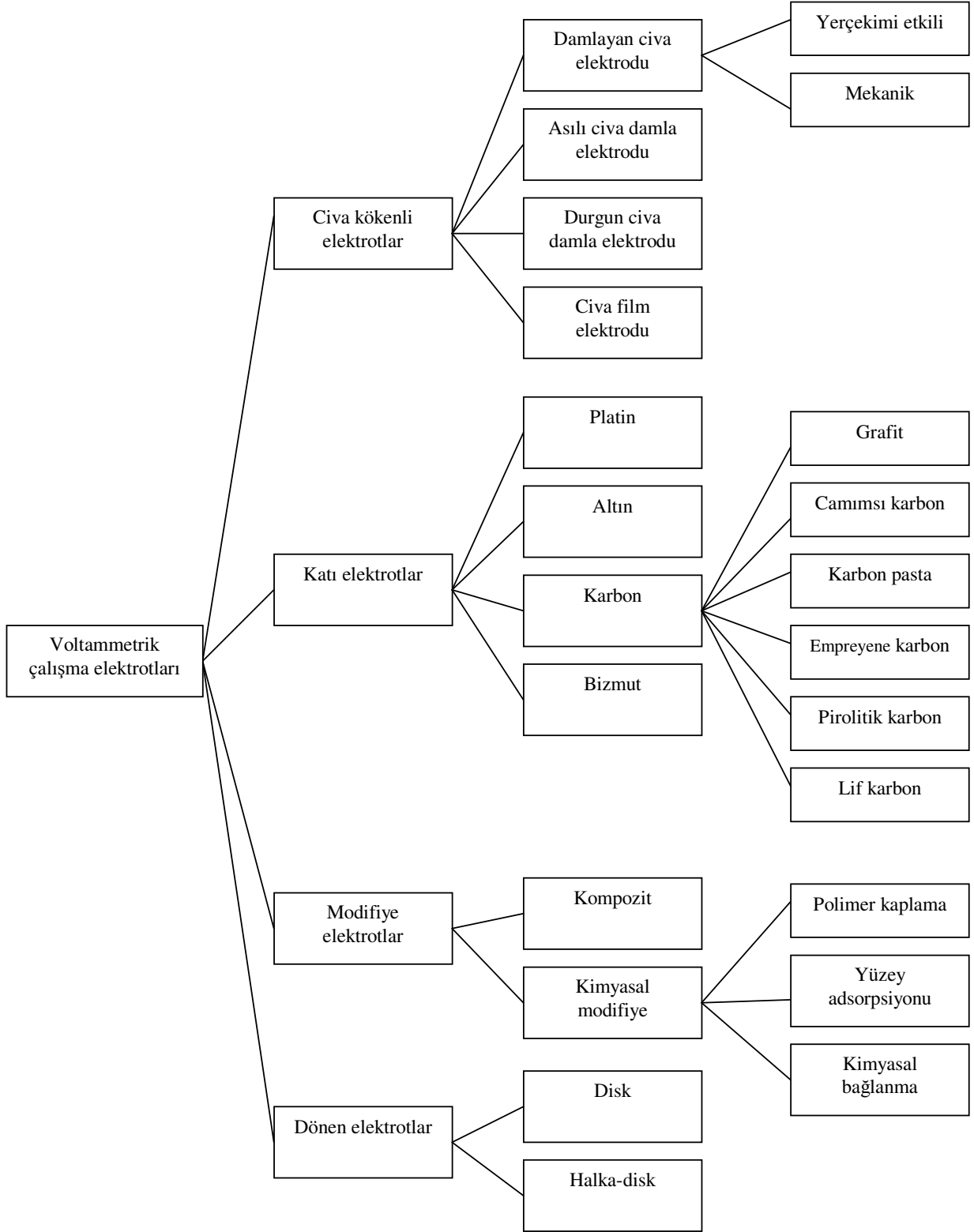
Voltammetrik yöntemlerde kullanılan çalışma elektrotları polarlanmanın olabilmesi için küçük yüzey alanına sahip olmalıdır. Küçük yüzey alanına sahip bu elektrotlara mikro elektrotlar denir. Mikro elektrotların kullanılması sonucunda örnekteki elektroaktif türlerin çok küçük bir miktarı elektrokimyasal tepkimeye girer. Böylece örneğin bileşimi hemen hemen aynı kalır. Bunun sonucunda aynı örneğin defalarca voltammogramı alınabilir.



Şekil 1.2 Potansiyostatik üç elektrotlu doğrusal taramalı voltammetri için bir sistem [8, 9]



Şekil 1.3 Üçlü elektrot sistemi ve voltammetrik hücre



Şekil 1.4 Voltammetride kullanılan elektrotlarının sınıflandırılması [9]

1.1.4.1 Civa Kökenli Elektrotlar

Civa kökenli elektrotlar, civa elektrodunun negatif potansiyelerde kullanılabilmesi, sürekli yeni bir yüzey oluşturabilmesiyle önceki işlemlerden kalan safsızlıkların civa yüzeyinden uzaklaştırılabilmesi, tekrarlanabilir civa damlalarının oluşması sonucu tekrarlanabilir akımların elde edilmesi, geniş bir potansiyel aralığında uygulanabilmesi ve bir çok metalin civa yüzeyinde indirgenerek civa ile amalgam oluşturabilmesi gibi avantajlarından dolayı genellikle çalışma elektrodu olarak kullanılırlar. Civa kökenli elektrotların mahsurları ise civanın kolayca yükseltgenmesinden dolayı anodik sınırın küçük ve civa film elektrodu hariç civanın sağlık üzerine olan etkisidir. Civa kökenli elektrotlar; damlayan civa elektrodu, asılı civa damla elektrodu, durgun civa damla elektrodu ve civa film elektrodudur.

Damlayan Civa Elektrodu (DME), civa haznesinden sürekli olarak civanın akması ile oluşan bir elektrottur. Civa akış hızı, civa haznesinin yüksekliğini değiştirerek yer çekimi etkisi ile veya manyetik etki ile kontrol edilen bir iğne aracılığıyla mekanik olarak ayarlanır. Akış hızı mekanik olarak kontrol edildiğinde civa damlasının düşürülmesi mekanik bir çekiç aracılığıyla yapılır. Damlayan civa elektrodunda akım civa damlasının büyümesinden düşmesine kadar sürekli olarak ölçülür [9].

Durgun Civa Damla Elektrodu (SDME), civa haznesine bağlı bir kapilerden akan civa damlasının bir vida düzeneği veya bir iğne yardımıyla kapilerin ucunda belirli bir süre tutulduğu elektrottur. Polarogram her damlada bir kez civa damlasının durgun olarak tutulduğu anda ölçüm alınmasıyla elde edilir [2, 9].

Asılı Civa Damla Elektrodu (HDME), civa haznesine bağlı bir kapilerden akan civa damlasının bir vida düzeneği veya bir iğne yardımıyla kapilerin ucunda asılı tutulduğu elektrottur. Tüm voltammogram tek bir civa damlası ile tamamlanır. Bunun sonucunda önceki işlemler sırasında adsorplanan türlerden ve diğer elektrot kirliliklerinden kurtulunulur [2].

Civa film elektrot (MFE); grafit, camımsı karbon, platin, altın ve gümüş gibi tel ya da disk şeklinde inert bir destek üzerine 1-100 µm kalınlığında ince bir civa filmi kaplanarak oluşturulan bir elektrottur [9]. Civa film elektrot iki şekilde oluşturulur.

a) Elektrokaplama ile civa filminin oluşturulması: Amaca yönelik olarak değişik derişimlerdeki çözünen civa(II) tuzlarından çıkılarak elektrokaplama yapılarak hazırlanır. İlk olarak elektrot yüzeyi Al_2O_3 ile parlatılır ve sonra saf su ile yıkanır. Ortam dışı çalışmalarda 25-50 mg/L civa(II) içeren asitli çözeltilerde, doygun kalomel elektroda (DKE) karşı basamaklı olarak -0.5 volttan başlanarak -0.6, -0.7, -0.8 ve -0.9 V'da otuzar saniye, -1 V'ta 120 saniye elektroliz yapılarak kaplama yapılır. Ortam içi çalışmalarda ise 1-5 mg/L arasında derişime sahip civa(II) tuzu ile DKE'a karşı -0.9 V'da 120 saniye süreyle elektroliz yapılarak kaplama gerçekleştirilir [9].

b) Amalgam yoluyla civa filminin oluşturulması: Civa ile amalgam oluşturabilen bir inert maddenin civaya daldırılmasıyla oluşturulur [9].

Civa damla elektrodu, elektroaktif tür damlanın iç kısmına difüzenerek piklerin yayvanlaşmasına yol açar. Civa film elektrotta ise difüzenme olmadığından pikler keskindir ve birbirlerinden daha iyi ayrılır. Ayrıca civa ile çalışılırken doğabilecek kazalar sonucu civanın etrafa yayılması civa film elektrotta söz konusu değildir. Civa filminin aynı kalınlıkta ve yüzeyin düzgün olarak elde edilememesi problemleri vardır. Oldukça ince civa filmi için filmdeki difüzyon ihmal edilir ve pik akımı doğrudan potansiyel tarama hızı ile orantılı olur. Ayrıca civa film elektrodu yüksek yüzey/hacim oranına sahiptir ve bu asılı civa damla elektrodundan daha iyi önderişirme ve yüksek duyarlık sağlar [10].

1.1.4.2 Katı Elektrotlar

Katı elektrotlar; platin, altın gibi metalden oluşan elektrotlar; bor karbür, grafit, camımsı karbon, empreyene (gömm) karbon, pirolitik grafit ve karbon pasta

gibi karbon kökenli elektrotlar veya bir katı elektrot üzerine kaplanmış film elektrotlardır [9].

Platin ve altın elektrotlar yüksek saflıktaki metallere yapılır. Platin ve altın elektrot doğrudan kullanıldığı gibi, yüzeyi değişik kimyasal işlemlerden geçirilerek (modifiye edilerek) de kullanılır [9].

Karbon elektrotlar, geniş bir anodik potansiyel aralığına, düşük elektriksel direnç, düşük artık akıma ve tekrarlanabilir yüzey yapısına sahiptirler [9].

Camımsı karbon, bazı polimerlerin yaklaşık 1800 °C'de ısıl bozundurulması sonucunda oluşturulur ve sert bir yapıya sahip olduğundan her çalışma öncesi yüzeyi parlatılabilir [9]. Yapımları ve yüzey temizliği kolaydır ve zemin akımları da düşüktür [9].

Karbon pasta elektrot, toz grafitin nujol gibi bir organik sıvı ile karıştırılması yoluyla hazırlanır. Toz grafit ile nujol belirli oranlarda iyice karıştırılıp homojen bir pasta haline getirilir. Bu pasta bir cam borununun içerisine hava kalmayacak şekilde doldurulur ve elektriksel bağlantıyı sağlaması için platin veya bakırdan bir tel cam boru içerisine yerleştirilir. Geniş çalışma potansiyel aralığına ve düşük zemin akımlarına sahip karbon pasta elektrotların yapımları ve yüzey temizlikleri kolaydır [9]. Karbon pasta elektrotlar genellikle modifiye edilerek kullanılırlar.

1.1.4.3 Modifiye Elektrotlar

Voltammetride kullanılan elektrotların çalışma koşullarının sınırlı olmasından dolayı elektrotların kimyasal ya da elektrokimyasal nitelikleri değiştirilerek modifiye elektrotlar geliştirilir. Genel olarak elektrot yüzeyinde önderiştirme sağlayan kimyasal maddelerle işlem ya da elektrot yüzeyinin elektron aktarma niteliğini değiştiren işlem (elektrokataliz) yapılarak hazırlanır [9].

Ön deriştirme amacıyla modifiye elektrotlar; örnek ve destek elektrolitin bulunduğu ortamda biriktirme yapıldıktan sonra yine aynı ortamda voltammetrik analiz yapılarak veya örnek ortamında önderiştirme yapıldıktan sonra, elektrot saf su ile yıkayıp, ayrı bir destek elektrolit ortamına aktarılarak voltammetrik analizin yapılması şeklinde kullanılırlar [9].

1.1.4.4 Elektrot Seçimi

Her bir elektrodun çalışma potansiyel aralığı farklıdır ve bu elektrot seçimi yapılırken dikkate alınır. Çalışma potansiyel aralığı; elektrot türüne, çözücüye, destek elektrolit türüne ve pH'ye bağlıdır. Potansiyel aralığının katodik sınırını, hidrojenin veya destek elektrolitin indirgenmesi, anodik sınırını ise elektrot materyalinin ya da çözücünün yükseltgenmesi belirler. Asitlik arttıkça katodik bölge daralır. Elektrolit, metal iyonu ile kompleks oluşturan iyon ya da molekül içeriyorsa, metal elektrotlara ilişkin anodik bölgede de daralma gözlenir [9].

Bazı anorganik çözücüler suya göre daha güç indirgenirler ya da yükseltgenirler. Bazı çözücülerin ise hem indirgenme sınırı, hem de yükseltgenme sınırı suya göre daha yüksek potansiyel değerlerine çıkar. Çalışma potansiyel aralığı, böyle susuz çözücülerin kullanılması, uygun bir elektrot ve destek elektrolit ile genişletilebilir.

1.2 Direk Voltammetrik Teknikler

Direk tarama tekniklerinde elektroaktif tür elektrot yüzeyine potansiyel taraması sırasında doğrudan elektrolizlenir. Tayin edilecek tür derişimi mg/L düzeyinde veya daha yüksektir.

Voltammetride değişik türde potansiyel kaynakları kullanılmaktadır. Bunlar; doğru akım, doğru akıma bindirilmiş alternatif akım, kare dalga akım, değişik türden pulslu akımlar ve döngüsel akımlardır. Voltammetrik yöntem bu kullanılan

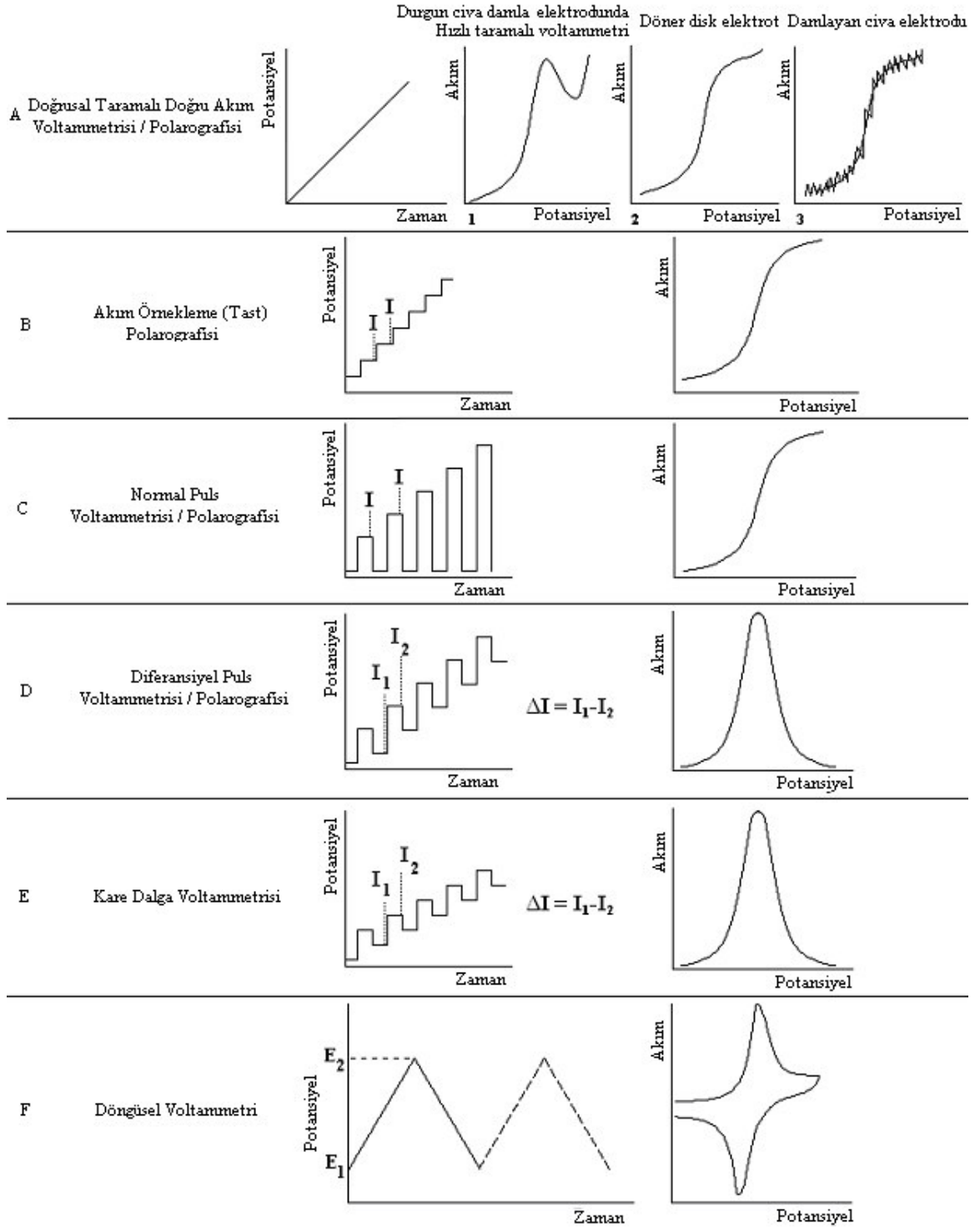
potansiyele ve elektrot türüne göre adlandırılır. Doğru akım voltammetrisi, doğru akım polarografisi, alternatif akım voltammetrisi, alternatif akım polarografisi, normal puls voltammetrisi, normal puls polarografisi, diferansiyel puls voltammetrisi, diferansiyel puls polarografisi, kare dalga voltammetrisi ve dögüsel voltammetri gibi [9]. Bunlardan doğrusal taramalı doğru akım voltammetrisi/polarografisi, tast polarografisi, normal puls voltammetrisi/polarografisi, diferansiyel puls voltammetrisi/polarografisi, kare dalga voltammetrisi ve dögüsel voltammetri sırasıyla açıklanacaktır.

1.2.1 Doğrusal Taramalı Doğru Akım Polarografisi/Voltammetrisi

Bu voltammetri türünde elektrotlar arasına zamanla doğrusal artan ya da azalan doğrusal potansiyel uygulanır (Şekil 1.5-A). Doğrusal taramalı voltammetride elde edilen akım-potansiyel eğrileri elektrodun türüne göre değişir ve oluşan akım kütle taşınım türüne bağlıdır. Şekil 1.5-A'da görüldüğü gibi durgun bir elektrotta hızlı tarama voltammetri kullanılarak (Şekil 1.5-A,1), dönen bir elektrot (Şekil 1.5-A,2) ve damlayan civa elektrot (Şekil 1.5-A,3) ile elde edilmiş akım-potansiyel eğrileri verilmiştir. Durgun elektrotta difüzyonla taşınım gerçekleşirken, dönen elektrot ve damlayan civa elektrotta difüzyon ile taşınımın yanında konveksiyonla taşınım da gerçekleşir [9].

1.2.2 Akım-Örnekleme (Tast) Polarografisi

Klasik polarografi tekniğinin basit bir modifikasyonu ve onun modern voltammetrik cihazlarla birlikte kullanılması olan akım örnekleme polarografisi, sadece her damlanın ömrünün sonuna doğru akımın ölçülmesini içerir. Burada oldukça tekrarlanabilir zaman aralığından sonra damlayı koparmak için genellikle mekanik bir çekiç kullanılır. Bu özelliğinden dolayı tast (temasın Alıncası olan tasten'den dolayı) polarografisi olarak adlandırılır [3, 8].



Şekil 1.5 Voltammetrik tekniklerin potansiyel tarama programları ve voltammogramları/polarogramları

Akım örnekleme polarografisinde damlanın ömrünün sonuna doğru hem akım sabit kalmakta hem de akımın ölçüldüğü anda elektrot yüzey alanı sabit kalmaktadır [6, 8]. Bu özellikleri ile klasik polarografide karşılaşılan duyarlılığı sınırlayan kapasitif akımın etkisini tast polarografi minimuma indirmiş olur. Ancak sadece akım örnekleme ile kesinlik ve tayin sınırındaki iyileşme fazla değildir. Örneğin: Bond ve Canterford, bakırın gözlenebilme sınırının klasik polarografi ile elde edilen yaklaşık 3.10^{-6} mol/L değerinden akım-örnekleme yöntemi ile 1.10^{-6} mol/L'ye düşürebildiğini göstermişlerdir [11].

1.2.3 Normal Puls Voltammetrisi ve Polarografisi

Voltammetride duyarlılığı belirleyen artık akımdır. Artık akımı gidererek duyarlılığı artırmanın bir yolu da potansiyelin puls şeklinde uygulanmasıdır [9]. Şekil 1.6'da puls şeklinde bir potansiyel uygulandığında oluşan akımın faradaik ve kapasitif bileşenlerinin zamanla değişimi görülmektedir. Faradaik ve kapasitif akımlar zamanla azalmakta ve t kadar bir süre sonra kapasitif akım yaklaşık sıfır değerini alırken faradaik akım belirli bir değerde kalmaktadır. Pulsun ömrünün sonuna doğru akım ölçümü yapıldığında kapasitif akımdan kurtulup, akımın tamamı faradaik olan akımdan elde edilmiş olmaktadır [9].

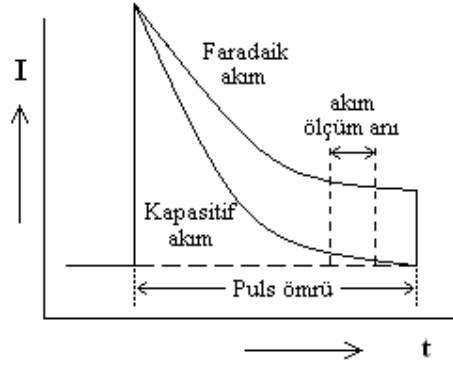
Şekil 1.5-C'de görüldüğü gibi sabit bir doğru akım potansiyeline giderek artan pulsların uygulandığı yöntem normal puls voltammetrisi ya da normal puls polarografisi denir. Voltammogram/polarogram sigmoid eğri şeklindedir.

Normal puls polarografisinde sınır akım

$$i_l = nFA \left(\frac{D}{(\tau - \tau')\pi} \right)^{1/2} c = nFA \left(\frac{D}{\tau\pi} \right)^{1/2} c$$

eşitliği ile verilir. Burada n, mol başına alınan veya verilen elektron sayısı; D, difüzyon katsayısı; c, derişim; A, elektrot alanı; τ , pulsun bitiminden akım ölçüldüğü zamana kadar geçen süredir. Normal puls polarografisinde duyarlık, ölçülen akım

kapasitif bileşen içermediğinden ve pulsun faradaik akıma sağladığı artış nedeniyle 10^{-6} - 10^{-7} mol/L düzeyine çıkar [9].



Şekil 1.6 Puls ömrü içinde faradaik ve kapasitif akımların zamanla değişimi [9]

1.2.4 Diferansiyel Puls Voltammetrisi ve Polarografisi

Normal puls voltammetrisinde pulsun sonunda saptanan akım az da olsa kapasitif akım içerir. Bu bileşenin ölçülen akımdaki payının daha da azaltıldığı ve seçiciliği artırmak için puls uygulanmadan önce ve puls uygulandıktan sonra akımın ölçülüp farkın alındığı yöntemle diferansiyel puls voltammetrisi/polarografisi denir [9].

Şekil 1.5-D'de görüldüğü gibi iki akım ölçümü yapılır. Bunlardan birincisi I_1 ve diğeri ise I_2 'dir. Puls başına akımdaki fark (ΔI) potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Böylece elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği derişimle doğru orantılıdır.

Diferansiyel puls voltammetrisinde elde edilen akım;

$$(I_2 - I_1)_p = nFA \left(\frac{D}{t\pi} \right)^{1/2} c \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{nF\Delta E_p}{2RT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{nF\Delta E_p}{2RT}\right)} \right]$$

eşitliği ile verilir. Puls genliğinin artması ile pik akımı artarken, aynı zamanda pik genişliği de artar [9].

Diferansiyel tip voltammogramın bir üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri 0.04 ile 0.05 V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumlarının elde edilmesidir. Halbuki klasik ve normal puls polarografisi için, yarı dalga potansiyeli farkı en az 0.2 V olmalıdır. Aksi takdirde piklerin ayrımı yapılamaz.

Genellikle diferansiyel puls polarografisinin belirtme sınırı $10^{-7} - 10^{-8}$ mol/L arasındadır.

1.2.5 Kare Dalga Voltammetrisi

Şekil 1.5-E'de görülen tarama programı ile gerçekleştirilen elektroanalitik yöntem kare dalga voltammetrisi denir. Uygulanan potansiyel, şekil olarak pulslara benziyor olsa da bu yöntem bir puls tekniği değildir. Sinüsoidal akım gibi değişken bir akımdır. Yalnızca zamanla değişimi kare şeklindedir. Potansiyel periyodun bir yarısında pozitif değer alırken, diğer yarısında negatif değer alır [9]. Akım her bir kare dalga pulsu uygulanmadan önce ve pulsun bitiminden önce ölçülür. Yani kare dalganın anodik ve katodik bölgesindeki iki noktaya ait akım değerleri ölçülür. Ölçülen pik akımı katodik ve anodik pik akımlarının toplamına eşit olur ve böylece duyarlık artmış olur [9]. Diferansiyel puls polarografisinde olduğu gibi polarogram bir klasik polarogramın birinci türevinin şekline benzer.

Kare dalga voltammetrisinde, pik potansiyeli yarı dalga potansiyeline eşittir. Pik akımı

$$i_p = \frac{nF\sqrt{D}}{\sqrt{\pi\tau}} c \Psi(\Delta E_s, E_{kd})$$

eşitliği ile verilir. Ψ birimsiz, basamak ve kare dalga genliğine bağlı olan bir fonksiyondur [9].

Kare dalga voltammetrisinin en önemli avantajı son derece hızlı ve duyarlı bir yöntem olmasıdır [3, 8]. Ayrıca kare dalga voltammetrisi, bir sıvı kromatografisinden alınan bileşiklerin saptanmasında da kullanılır [3].

1.2.6 Döngüsel Voltammetri

Döngüsel voltammetri elektrokimyasal tepkimeler hakkında nitel bilgi elde etmek için geniş kullanımı olan bir elektrokimyasal tekniktir. Bir redoks prosesinin termodinamiği, heterojen elektron transfer tepkimelerinin kinetiği ve elektrot tepkimesi ile birlikte yürüyen kimyasal tepkime veya adsorpsiyon hakkında önemli bilgiler verir. Döngüsel voltammogramların ayrıntılı incelenmesiyle bir sistemin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı, elektrot tepkimesinin çözeltide bir kimyasal tepkime ile ilişkili olup olmadığı, tepkime ürünlerinin kararlılığı, bir adsorpsiyonun varlığı ve redoks prosesine ortam etkileri anlaşılabilir. Bu nedenle teknik, elektroanalitik çalışmaların başlangıcında sıklıkla gerçekleştirilen ilk deneysel çalışmadır [9].

Döngüsel voltammetride elektroaktif tür içeren durgun bir çözeltide bir mikroelektroda belirli bir tarama hızında belirli bir başlangıç potansiyelinden itibaren (başlangıç potansiyel, $E_{baş}$) doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulanır ve belirli bir potansiyel değerinden sonra (ara potansiyel, E_{ara}) yine doğrusal olarak azalacak şekilde belirli potansiyel değerine (bitiş potansiyeli, $E_{bitiş}$) kadar ters yöne çevrilir. Başlangıç potansiyeli değeri ile ara potansiyel değeri aynı olabildiği gibi farklı da olabilir [9]. Ancak bu potansiyeller redoks tepkimesinin başlamadığı bir değer olmalıdır. Kullanılan cihaza bağlı olarak ileri ve geri yöndeki potansiyel tarama hızları da aynı veya farklı olabilir. İleri ve geri tarama işlemi (döngü, cycle) araştırılan bilgiye bağlı olarak bir veya daha fazla yapılabilir [9]. Potansiyel tarama sırasında gerçekleşen redoks tepkimelerinden kaynaklanan akım ölçülür. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine döngüsel voltammogram denir.

25 °C'de tersinir bir redoks çifti için pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile verilir:

$$\dot{I}_p = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

Burada v ; tarama hızını diğerleri ise voltammetride kullanılan klasik simgeleri ifade etmektedir. Bu eşitliğe göre akım, derişimle ve $v^{1/2}$ orantılıdır. Geri ve ileri pik akımlarının oranı, $\dot{I}_{pg} / \dot{I}_{pi}$, basit bir tersinir redoks çifti için 1'dir [9].

Potansiyel ekseninde piklerin pozisyonu redoks prosesinin standart potansiyeli ile ilişkilidir. Redoks çiftinin standart potansiyeli,

$$E^0 = (E_{pa} + E_{pk}) / 2$$

eşitliğinden hesaplanır. Ayrıca tersinir bir redoks çifti için

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = \frac{0,0591}{n}$$

eşitliği geçerlidir [9]. Bu eşitlik yardımıyla sistemin dönüşümlü voltammogramındaki pik potansiyellerindeki farktan transfer edilen elektron sayısı bulunabilir. Hızlı ve bir elektronlu bir tepkime için ΔE_p yaklaşık olarak 59 mV civarındadır. Katodik ve anodik pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır [9].

Tersinmez tepkimeler için (Bu tepkimelerde elektron aktarım tepkimesi yavaştır.) özel pikler elde edilir. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde geri pik gözlenmez. Tersinirlik azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha ayrık potansiyellerde (ΔE_p büyür) ve daha yayvan gözlenir [9].

Tam tersinmez sistemler tarama hızı ile pik potansiyelindeki kayma izlenerek karakterize edilir.

$$E_p = E^0 - RT/\alpha n a F [0.78 - \ln k_0 / D^{1/2} + \ln (\alpha n a F v / R T)^{1/2}]$$

Burada α , yük transfer katsayısı; n, yük transfer adımıdaki elektron sayısı; k_0 ise standart hız sabitidir. Bu nedenle E_p , E^0 'dan daha büyük potansiyelerde k_0 ve α ile ilişkili aşırı potansiyelle ortaya çıkar. k_0 'dan bağımsız olarak bazı piklerin yer değişikliği uygun potansiyel tarama hızı değişikliği ile telafi edilir [9].

Pik potansiyeli ve yarı pik potansiyeli (25 °C de) $48/\alpha n$ mV ile değişir. Bu nedenle voltammogramlarda αn değeri azaldıkça daha çok uzama gözlenir. Pik akımı;

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

eşitliği ile verilir ve hâlâ ana çözelti derişimi ile doğru orantılıdır. Ancak pik yüksekliği azalır. $\alpha = 0.5$ olduğu varsayılırsa tersinir ve tersinmez akım piklerinin oranı 1.27 olur (Yani tersinmez tepkime için pik akımı tersinir tepkime için olanın % 80'i kadardır.) [9].

Yarı tersinir sistemlerde ($10^{-1} > k_0 > 10^{-5}$ cm/s olan) akım yük ve kütle transferinin her ikisi ile birlikte kontrol edilir. Döngüsel voltammogramın şekli $\frac{k^0}{\sqrt{\pi a D}}$ ($a = nFv/RT$)'in bir fonksiyonudur. Bu değer arttığında proses tersinir duruma doğru kayar. Bu terimin küçük olduğu değerlerde (yani oldukça hızlı taramalarda) sistem tersinmez davranış gösterir [9]. Sonuç olarak yarı tersinir sistemlerin voltammogramları yayvan olur ve pik potansiyelleri tersinir olanlara göre daha ayırık gözlenir. Pik akımları ise belirli bir tarama hızına kadar tersinir sistemlerdeki gibi $v^{1/2}$ ile artar, ancak belirli bir $v^{1/2}$ değerinden sonra bu artış tersinmezdeki gibi olur, ara değerlerdeki tarama hızlarında doğru orantı bozulur [9]. Olayın tersinirliği azaldıkça tersinmez olaya ilişkin pikin yüksekliği giderek azalır ve pik potansiyelleri arasındaki fark da giderek artar. Olay tersinmez ise pik kaybolur [9]. Tepkimelerin tanınması amacıyla kullanılan testler Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Döngüsel voltammetri, adsorpsiyonun söz konusu olduğu tepkimelerin nicel incelenmesinde çok kullanışlı bir tekniktir. Dış helmholtz düzleminde fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon yoluyla tutunan türler ana çözültiden difüzyonla taşınan türlere göre enerji düzeyi açısından farklıdır. Bunun sonucu olarak adsorplanan ve adsorplanmayan türlerin indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri farklı değerler alır. Elektrot yüzeyinde kuvvetle adsorplanmış bir O türünün döngüsel voltammogramında, difüzyonla taşınan türün indirgenmesine ilişkin katodik dalgadan daha negatif potansiyelerde bir ardıl pik gözlenir. Bu durum adsorplanmış türün çözültide çözülmüş türe göre adsorpsiyonla daha kararlı hâle gelmesinin sonucudur [9].

Elektrokimyasal tepkime ürününün (R) elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonu kuvvetliyse difüzyonla kontrollü dalgaya göre daha pozitif potansiyelde bir öncül pik gözlenir. Bu durum adsorplanmış ürünün adsorpsiyon serbest enerjisi nedeniyle O türünün adsorplanmış R türüne daha kolay dönüşmesinden kaynaklanır. Adsorpsiyon olayının zayıf olduğu koşullarda ise bu öncül ve ardıl pikler gözlenmez, ancak ana pik akımlarında artış gözlenir [9].

O ve R türlerinin elektrot yüzeyinde Langmuir izotermine göre adsorplandığı ve elektron aktarımının tersinir olduğu koşullarda adsorpsiyon pikleri simetriktir ve pikler arasındaki ayırım az ya da hiç yoktur. Diğer bir ifadeyle adsorpsiyon piklerinde $E_{pa} = E_{pk}$ ve $i_k = i_a$ ilişkisi vardır [9].

Adsorpsiyona dayalı yarı tersinir tepkimelerde geri pik asimetriktir ve pik potansiyelleri arasında fark vardır. Tersinmez tepkimelerde ise pik simetrik olmayabilir ve geri pik gözlenmez.

Çizelge 1.1 Tepkime tanılama testleri [9]

Tersinir tepkime	Yarı tersinir tepkime	Tersinmez tepkime
$\Delta E_p E_{pa} - E_{pk} = \frac{59}{n} mV$ $ E_p - E_{p/2} = \frac{59}{n} mV$	$\Delta E_p > \frac{59}{n} mV$ <p>(v ile artar)</p>	$ E_p - E_{p/2} = \frac{48}{\alpha_c n_a} mV$
$ i_{pa} / i_{pk} = 1$	$\alpha_c = \alpha_A = 0,5$ ise $ i_{pa} / i_{pk} = 1$	Geri pik gözlenmez
$I_p \propto v^{1/2}$	$ i_p , v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.	$I_{pk} \propto v^{1/2}$
E_p, v' 'den bağımsızdır.	v arttıkça E_{pk} negatife kayar	v' 'deki her artış 10 kat artış için kayma miktarı $E_{pk} - \frac{30}{\alpha_c n_a} mV$
$E > E_p$ için $i = k t^{-1/2}$		

1.3 Sıyırma Teknikleri

Sıyırma teknikleri voltammetrik analizlerde duyarlılığı artırmaya yönelik olarak geliştirilen iki aşamalı tekniklerdir. İlk aşamada eser düzeydeki türler, uygun bir potansiyel altında genellikle karıştırılan bir çözeltide, elektrot yüzeyinde önderştirilir. Ardından potansiyelin anodik veya katodik yönde taranması sonucu yüzeyde deriştirilen maddeye ilişkin akım-potansiyel eğrilerinden gidilerek analiz gerçekleştirilir. Sıyırma teknikleri; biriktirme, durulma ve sıyırma basamaklarından oluşur.

Elektrobiriktirme basamağında analitin yalnızca ufak bir kesri elektrot yüzeyinde birikir. Bu yüzden kantitatif sonuçlar, elektrot potansiyelinin kontrol edilmesinin yanısıra elektrot boyutu, biriktirme süresi, hem numunenin hem de

kalibrasyonda kullanılan standart çözeltilerin karıştırma hızı gibi faktörlere de bağlıdır [3].

Sıyırma adımımda birçok voltammetrik teknik kullanılabilir. Bunlardan en çok kullanılanı diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisidir. Bu yöntem ile elde edilen pikler daha keskin olduğundan karışımların analizinde büyük kolaylık sağlar [3].

Önderiştirme nin niteliği ve sıyırma aşamasında potansiyelin tarama yönüne göre sıyırma teknikleri farklı adlar alır. Bunlar; anodik sıyırma voltammetrisi (ASV), katodik sıyırma voltammetrisi (CSV) ve adsorptif sıyırma voltammetrisidir (AdSV).

1.3.1 Anodik Sıyırma Voltammetrisi

Anodik sıyırma voltammetrisi, çözelti içeriğindeki metal iyonlarının yeterince negatif potansiyel altında elektrot yüzeyinde metalik olarak önderiştirildiği ve ardından potansiyelin anodik yönde taranarak bu metallerin yükseltgenmesine ilişkin akım değişiminin izlendiği yöntemin adıdır. Bir başka deyişle metalik hâlde elektrot yüzeyinde toplanan maddenin yüzeyden anodik çözünmesi söz konusudur [5].

Biriktirme Aşaması, genellikle kontrollü potansiyelde çözelti belli bir süre karıştırılarak gerçekleştirilir. ASV’de metal iyonu kontrollü bir negatif potansiyelde indirgenir.



Çalışma elektrodu olarak civa kullanılırsa, amalgam oluşumu gerçekleşir. Amalgam oluşumu metal iyonunun civa içinde çözünürlüğüne bağlıdır. Bu değerler bazı metaller için Çizelge 1.2’de verilmiştir. Çözünürlük değeri arttıkça o metal için duyarlık da artar, ancak yüksek metal iyonu derişimlerinde doygunluk sınırına ulaşır

ulaşılmadığı kontrol edilmelidir. Ayrıca çalışma elektroduna uygulanan biriktirme potansiyeli saptanacak metal iyonunun yarı dalga potansiyelinden 0.3 veya 0.5 V daha negatif değerlerde seçilmeli ve analiz öncesi denel olarak saptanmalıdır. Böylelikle seçimlilik de artırılır. Biriktirme süresinin doğru saptanması da çok önemlidir [5].

Biriktirme aşaması sırasında metaller civa yüzeyinde birikerek içeriye doğru difüzenir. Bu derişim dağılımı uzun biriktirme süresi uygulandığında ve elektrot olarak çok ince civa filmi kullanıldığında daha homojen olur. Metallerin civa içerisinde homojen dağılımını sağlamak için biriktirme aşaması ve sıyırma işlemi arasında bir durulma sürecine gereksinim vardır ve bu süre genellikle 10 saniyeden fazla değildir [5].

Çizelge 1.2 Civa içerisinde bazı elementlerin çözünürlük değerleri [5]

Element	Atomik çözünürlük (%)
Ag	0.066
Au	0.133
Pb	1.3
Cd	10.0
In	70.0
Cu	0.006
Tl	43.0
Zn	5.83

ASV'de sıyırma aşamasında potansiyel anodik yönde doğrusal veya diğer tekniklerle taranır ve böylelikle metal iyonunun yükseltgenerek çözeltiye geri difüzyonu gerçekleşir.



Elde edilen voltammogramdaki sıyırma piki, biriktirilen metalin yükseltgenmesine ilişkin olduğundan metalin elektrottaki ve dolayısıyla çözeltideki

derişimine ilişkin bilgi verir. Pik potansiyelleri yardımıyla nitel analiz de gerçekleştirilir [5].

Anodik sıyırma voltammetrisinde çalışma elektrodu olarak civa film elektrot kullanıldığında pik akımı;

$$i_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot v^{1/2} \cdot A \cdot l \cdot C_{Hg}}{2,7 \cdot R \cdot T}$$

eşitliği ile verilir. Burada A, civa filminin alanı; l, civa filminin kalınlığı; v, sıyırma esnasında tarama hızıdır. Eğer alışma elektrodu civa damla elektrodu ise pik akımı;

$$i_p = 2,72 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_{Hg}$$

eşitliği ile verilir [9].

Potansiyel taramada en çok kullanılan dalga formu diferansiyel puls modudur. Bu tür tarama, metalin civa damlasından ozeltiye doğru difuzlendiği ASV için uygundur. İndirgenme akımı maddenin difuzyonundan bağımsızdır. Kompleksin adsorplanan katmanı sıyırma aşamasında tumuyule indirgenir. Bu nedenle tarama hızı iki katına çıktığında aynı miktar madde yarı sürede indirgeneceği için pik akımı da iki katına çıkar. Bu da yöntemin yukseک duyarlığını açıklar. Tarama hızı, duyarlık ve potansiyel ekseninde piklerin iyi ayrılması koşulları gözönüne alınarak optimize edilir.

Anodik sıyırma voltammetrisi, tayin edilen türe, elektroliz süresine, karıştırma hızına, ozelti pH'sına, örnek matriksine ve sıyırma moduna (DP veya SW) bağlıdır. Her iki sıyırma modu da olulen toplam sıyırma akımındaki adsorpsiyon akımının etkisini minimize etmek için kullanılabilir. Ama SW sıyırma, DP sıyırmasından önemli derecede hızlı ve daha duyarlıdır [1].

ASV uygulamalarında girişim etkileri, yükseltgenme potansiyellerinin yakın olmasıyla sıyırma piklerinin üst üste binmesi (Pb, Tl, Cd, Sn veya Bi, Cu, Sb gruplarında olduğu gibi), yüzey aktif organik maddelerin civa elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ve metallerin biriktirilmesinde intermetalik bileşiklerin (Cu-Zn) oluşması şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Girişim sonucunda pik yüksekliği ve şeklinde değişimler olur. Biriktirme potansiyelinin iyi belirlenmesi ve destek elektrolit seçimi ile bu girişimler ortadan kaldırılabılır [10].

1.3.2 Katodik Sıyırma Voltammetrisi

Katodik sıyırma voltammetrisi, elektroaktif türün elektrot materyali ile çözünmeyen tuzlar oluşturarak elektrot yüzeyinde önderiştirilmesi ve ardından potansiyelin katodik yönde taranması ilkesine dayanır. Çalışma elektroduna bağlı olarak pozitif bir biriktirme potansiyelinin uygulanması sonucunda elektrot ile elektroaktif türün çözünmeyen bir tuzu oluşur. Elektrot, biriktirme basamağında anot sıyırma basamağında ise katot gibi davranır ve elektroaktif türün indirgenmesine ilişkin akım izlenir [1].

Çalışma elektrodu olarak genellikle bir civa elektrot kullanılır. Ag elektrotlar da halojenler ya da sülfürlerin incelenmesi için kullanılır [3].

Katodik sıyırma voltammetrisinin duyarlığı, verilen bir periyotta toplanabilen madde miktarına bağlıdır. Bu miktar oluşum kinetiklerinin, biriken bileşiğin çözünürlüğünün, oluşan filmdeki aktif iyonun difüzyon katsayısının ve filmin yoğunluğunun bir fonksiyonudur. Duyarlık, sıyırma basamağında çözünmeyen civa bileşiğinin dissosiyasyonuna da bağlıdır. Elektrot yüzeyindeki civa bileşiğinin miktarı, geniş yüzey alanlı elektrot ya da daha büyük civa damlası kullanılarak duyarlık artırılabilir [3].

1.3.3 Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi

Elektrokimyasal olarak biriktirilemeyen inorganik ve organik bileşiklerin eser analizi için bir sıyırma yöntemi de adsorptif sıyırma voltammetrisidir. Bu yöntemde önderiştirme çözeltiden elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla sağlanır [9]. Bu yolla elektroaktif ve yüzey aktif nitelikte birçok önemli bileşik duyar olarak saptanır. Ayrıca bu teknikle elektroaktif olmayan yüzey aktif maddelerin analizi de gerçekleştirilir [9, 10]. Bu maddeler tensammetri adı verilen ve katodik potansiyel taraması sırasında adsorpsiyon/desorpsiyon olayına dayalı olarak beliren sıyırma pikleri verirler [9].

Adsorptif sıyırma voltammetrisi, tayin edilecek tür ya da türlerin biriktirme aşamasında elektrot yüzeyine adsorpsiyon ile biriktirilmesi ve toplanan bu tür ya da türlerin sıyırılarak farklı voltammetrik yöntemlerle ölçülmesi ilkesine dayanır. Potansiyel genellikle katodik yönde taranır ve yöntem, adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi kavramı ile ifade edilir.

Adsorptif sıyırma voltammetrisinde analitin kendisi elektrot yüzeyine adsorbe olabildiği gibi bir metal iyonu ile bir ligandın tepkimesi sonucunda oluşan kompleks de adsorbe olabilir.

1.3.3.1 AdSV'de Kullanılan Elektrotlar

Adsorptif sıyırma voltammetrisinde diğer voltammetrik yöntemlerde kullanılan elektrotlar (civa, altın, platin, gümüş, camımsı karbon, karbon elektrot gibi) kullanıldığı gibi, elektrot yüzeyine adsorpsiyonu artırmak için farklı modifiye elektrotlar da kullanılır. Asılı civa damla elektrodu tekrarlanabilir yüzey alanı, yenilenebilir yüzeyi ve otomatik kontrol edilebilir özellikleri nedeni ile avantajlıdır. Düşük zemin akımı nedeni ile civa elektrotların belirtme sınırı (1.10^{-10} - 1.10^{-11}), katı elektrotlarla karşılaştırıldığında (1.10^{-8} - 1.10^{-9}) daha iyidir [12]. Katı elektrotlarda voltammetrik tarama sırasında analit ya da kompleksleştirici ligandın desorpsiyonunun olmadığı durumlarda bir temizleme adımı gereklidir. Tekrarlı

ölçümlerin bağıl standart sapması civa elektrotlar için % 2-6 iken katı elektrotlarda ise % 5-12 arasındadır [12].

AdSV yöntemi ile maksimum duyarlılığı elde edebilmek maksimum adsorpsiyon ile mümkündür ve maksimum adsorpsiyon için de optimum koşullardan faydalanılır [13]. Optimum koşullar elektrot materyali, biriktirme zamanı, biriktirme potansiyeli, çözügen, bileşiğin yüzey özellikleri, elektrot alanı, iyonik şiddet, pH ve sıcaklık gibi birçok değişkenin optimizasyonu ile sağlanır [13]. Bu parametreler, optimum şartların pik akımının artışına olan etkisi yanında, kesinlik ve pik biçimi de etkiler [12]. Nötral bileşikler için biriktirme potansiyeli elektrokapilerite sıfırına yakın potansiyel değerleri iken, iyonik türdeki bileşikler için ise biriktirme potansiyeli denel olarak saptanır ve bu parametrenin optimizasyonu ile seçimlilik de sağlanabilir [9]. Ayrıca biriktirme potansiyeli girişimleri azaltmak için kullanılır. Örneğin potansiyelin uygun seçimiyle tiyoüre ölçümünde idrar bileşenlerinin girişimi giderilir. Aynı yolla halejenür iyonlarının spesifik adsorpsiyonu veya metal iyonlarının elektrolitik toplanması gibi diğer girişimler de azaltılır [12]. Biriktirme süresi seçimi örnekteki analitin miktarına bağlıdır. Tipik olarak biriktirme süresi, 1.10^{-7} mol/L analit için 1-5 dakika, 1.10^{-9} mol/L analit için ise 10-20 dakikadır. Biriktirme aşamasında analitin elektrot yüzeyine taşınımını kolaylaştırmak için ASV'de olduğu gibi karıştırma, döndürme ve akış gibi konveksiyonla taşınımı artırıcı işlemler uygulanır [12].

AdSV çalışması için izlenmesi gereken genel bir sistematik yol aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- I. Ligandın ya da adsorbe olacak türün elektroaktif olup olmadığı değişik destek ve tamponlarda (asetat, fosfat, borat veya amonyak tamponları) izlenir. Eğer yeni bir ligand ile metal analizi düşünülüyorsa aralarında bir kompleks oluşup oluşmadığından emin olunmalıdır.
- II. Seçilen uygun tampon varlığında pH'ye bağlı pik akımları izlenerek $I_p=f(pH)$ grafiğinden uygun çalışma pH'si saptanır.

- III. Ligand derişimi değiştirilerek ilgili metal iyonlarının pik akımları incelenir ve $\dot{I}_p = f(C_L)$ grafiğinden ligand derişimi optimize edilir.
- IV. İlgili metal iyonuna bağlı olarak biriktirme potansiyeli değiştirilerek $\dot{I}_p=f(E_b)$ grafiğinden uygun biriktirme potansiyeli seçilir. Bu sırada duruma göre karıştırma yapılabilir veya yapılmaz ya da yavaş karıştırma yapılır. Biriktirme adımından sonra en az 15-20 saniye beklenmelidir. Bazı durumlarda bu süre daha da uzatılabilir.
- V. Saptanan biriktirme potansiyelinde biriktirme süresi de değiştirilerek $\dot{I}_p=f(t_b)$ grafiğinden uygun biriktirme süresi saptanır. Bu sürenin analitin örnekteki miktarına bağlı olarak değişebileceği unutulmamalıdır.

Sonuçta, optimum parametreler olan destek elektrolit, pH, C_L , E_b , ve t_b yöntem parametreleri olarak belirlenir. Saptanan parametrelerde adsorpsiyonun tekrarlanabilirliği kontrol edilmelidir. Bu şartlarda ilgili analit/analitlerden en az beş kez belirli miktarlarda ilave edilerek geri kazanımlar hesaplanır ve % RSD ile verilir. Çalışılan aralıkta sinyal vermesi muhtemel metallerin ve örnekte bulunması muhtemel organik madde girişimleri incelenir ve geliştirilen yöntem doğal örneklere uygulanır.

AdSV'de duyarlık, örneğin bir civa film elektrotta kompleksin tek tabaka halinde oluşmasından ve metal iyonlarının civada çözünmemesinden dolayı ASV'den çoğunlukla daha fazladır [13].

Kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığı önderiştirilen bileşimin büyüklüğüne, hidrofobik özelliğine ve elektrot yüzeyine yönelimine göre değişir. Genellikle de seyreltik çözeltilerde ve kısa sürelerde biriktirme uygulanır [9, 12]. Doğrusal aralığı genişletmek için seyreltik çözeltilerde, kısa biriktirme sürelerinde ve düşük tarama hızlarında çalışılmalıdır [12].

AdSV, elektrot yüzeyine belirgin adsorbe olabilir maddelerin tayini için de kullanılır. Özellikle çözüngenden daha az polar olan maddeler bir metal elektrot ile

etkileşir. Genellikle voltammetrik analiz amacıyla elektrotta adsorptif biriktirme suda düşük çözünürlüğe sahip maddeler için kullanılır. Bunlar özellikle yüksek alifatik alkoller, alifatik ve aromatik sülfositler, daha büyük asitler, aromatik hidrokarbonlar, aromatik nitrobileşikleri, aromatik bileşiklerle yoğunlaşmış halkalar, hidroaromatik bileşikler, alkaloidler, antibiyotikler, katyonik veya anyonik veya hatta iyonik olmayan ve farklı makrobileşiklerdir [14].

AdSV yöntemi, Al, Ca, Be, Pt, Ga, Nb ve B gibi geleneksel polarografik yöntemlerle belirlenemeyen metallerin voltammetrik analizi için de uygundur [13].

AdSV yöntemi, su, çevre örnekleri, biyomedikal ve farmasötüğün ilgilendiği biyolojik olarak aktif maddeler ve biyomateryalların analizinde kullanılır [13]. AdSV ile Pt(II) tayini formazon varlığında katalitik hidrojen çıkışı ve hidrojenin indirgenme pikinden yararlanarak 10^{-12} mol/L düzeyinde belirlenir [9]. AdSV ile birçok element 10^{-10} - 10^{-12} mol/L seviyelerinde saptanır.

1.3.3.2 Girişimler

AdSV'deki girişimciler; yüzey aktif maddeler, metal iyonlarının tayininde metal iyonu ile kompleks oluşturabilen diğer organik maddeler ve aynı ligand ile kompleks oluşturabilen diğer metal iyonlarıdır. Yüzey aktif maddeler, yarışmalı olarak elektrot yüzeyine adsorbe olduklarından analitin elektrot yüzeyine adsorpsiyonunu azaltarak girişim yapar. Bunun sonucunda pik sinyalinde bir azalma meydana gelir. Ayrıca yüzey aktif maddelerin varlığı doğrusal çalışma aralığını değiştirir. Daha kısa biriktirme ve/veya uygun biriktirme potansiyeli seçilmesiyle yüzey aktif maddelerin girişimi azaltılabilir. Bu yaklaşımlar sonucunda % 10-50 pik azalmaları makul görülebilir. Daha fazla azalma görülürse örnek bir ön işlemde geçirilmeli veya kimyasal bozundurma da yapılmalıdır [12].

Metal iyonlarının tayininde bunların adsorplanabilen komplekslerinin kullanılması durumunda yüzey aktif madde ve/veya diğer ligandların girişimlerinin giderilmesi için kompleksleştirici ligand eklenmeden önce örneğin UV bozundurma

ile bozundurulması etkili bir yöntemdir [12]. Elektrokimyasal olarak aktif ancak elektrot yüzeyine adsorbe olmayan madde varlığındaki girişim etkisi ortam değiştirilerek giderilebilir [14]. Ortam değiştirilerek seçicilik de artırılmış olur [12]. Organik madde analizinde girişimci tür metal iyonu ise EDTA ilavesi ile maskeleyebilir. Kompleks oluşumu ve adsorpsiyona dayalı metal tayininde, ligand ve çözelti koşullarının seçimi ile girişim azaltılabilir [12].

1.4 Bor

Bor, periyodik tablonun 3A grubunda bulunan, atom numarası 5, molar kütlesi 10.811 ± 0.005 g/mol, kaynama noktası 2500 °C ve yoğunluğu 2.34 g/cm³ olan bir elementtir. İlk olarak 1808 yılında Gay-Lussac, Louis Jacques Thenard ve Sir Davy tarafından bor oksidin potasyum ile ısıtılmasıyla elde edilmiş olan borun doğal ¹⁰B (% 19.8) ve ¹¹B (% 80.22) izotopları ve radyoaktif ⁸B ve ¹²B izotopları vardır [15, 16].

Bor, doğada bileşikleri hâlinde bulunur. Elementel bor, oda sıcaklığında katı olarak bulunur [16].

Borik asit çok zayıf bir asittir ($K_a = 5.81 \cdot 10^{-10}$) [1]. Bundan dolayı borik asit ve sodyum boratlar, pH<7 seyreltik sulu çözeltilerde çoğunlukla ayrışmadan B(OH)₃ hâlinde, pH>10 metaborat anyonu B(OH)₄⁻ hâlinde mevcuttur. pH 6-11 arasında yüksek derişimde borik asit, B₃O₃(OH)₄⁻, B₄O₅(OH)₄⁻ ve B₅O₆(OH)₄⁻ gibi suda yüksek çözünürlüğü olan poliborat iyonları yapısındadır [16].

Bor, bitkiler için esansiyel bir elementtir. Bitkilerde bor eksikliği, eksikliğin düzeyine bağlı olarak, bitkinin az gelişimine, veriminin azalmasına ve hatta ölümüne neden olabilmektedir [17-20]. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, alfaalfalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bor eksikliğini gidermek için bor bileşiklerini içeren gübre kullanılması önerilmektedir [15].

Aşırı bor ise bitki ve hayvanlarda toksiktir. Bor toksisitesi, toksisitenin kapsamına ve şiddetine bağlı olarak bitkilerin bazı organlarının çürüyerek kaybindan bütün bitkinin ölümüne kadar geniş bir aralıkta olabilmektedir [21].

Hayvan dokularında bor düşük derişimlerde (1 mg/L) bulunmaktadır. Ancak gerek hayvan, gerekse insanlardaki biyokimyasal gerekliliği tam olarak ortaya konulamamıştır. İnsanlarda borun kalsiyum ve fosfor ile birlikte kemiklerin kuvvetli kalmasını sağladığı; östrojen ve diğer hormonların üretiminde anahtar rol oynadığı; osteoporoz ve osteoartrit tedavisinde ve önlenmesinde önemli role sahip olduğu; beyin, iskelet ve immün sistemin fonksiyon veya bileşimini etkilediği düşünülmektedir [17, 19, 20, 22, 23]. Ayrıca bor eksikliğinin egzersizler sırasında dayanıklılığı azalttığı, kemiklerden kalsiyum ve magnezyum kaybını artırdığı ve vücudun D vitamini üretebilirliğini azalttığı belirtilmektedir [17, 24].

Günlük 500 mg'dan daha yüksek miktarda alınan bor; mide bulantısı, kusma ve ishale yol açarken yüksek dozlarda bor testislerde atrofi (gıdasızlıktan zayıflama) ve dejenerasyona (bozulma) sebep olduğu belirtilmektedir. 40 mg'a kadar günlük bor alımının insanlarda toksik bir reaksiyona sebep olmadığı bildirilmektedir [23, 25].

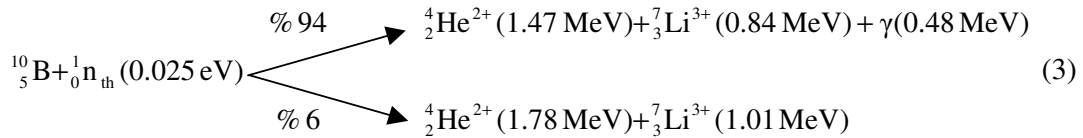
Dünya Sağlık Örgütü, sağlıklı insanlar için borun güvenli ve yeterli değerini 1 mg/gün olan eski değerinden 1-13 mg/gün olarak yeniden düzenlemiştir [23]. Amerikan Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kurumu (ATSDR) insanlarda ağız yoluyla alınan borun minimum risk düzeyini 0.01 mg/kg/gün olarak belirlemiştir [26].

Bor, çok değişik ve önemli alanlarda yaygın kullanımı olan bir elementtir. Bor; ergimiş hâldeki cam ara mamulüne katıldığında onun vizkozitesini artırarak yüzey sertliğini ve dayanıklılığını artırmasından dolayı ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü özel camlarda, ısı yalıtımı için kullanılan cam elyafı üretiminde, çizilmeye karşı dayanıklılık kazandırmasından dolayı seramik sanayiinde, paslanmayı geciktirmesi ve aside karşı dayanım sağlamasından dolayı emaye üretiminde, yumuşatıcı ve beyazlatıcı etkisinden dolayı sabun ve deterjan sanayiinde, çeliğin sertliğini artırmasından dolayı çelik üretiminde ve çarpma anında elementel

bor ile potasyum nitrat toz karışımının elektronik sensör ile harekete geçirilmesi ile hava yastıklarının hızlı bir şekilde şişmesini sağlamasıyla otomobil sanayiinde kullanılmaktadır [15, 27, 28]. Ayrıca borun nükleer reaktörlerde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları, nötron absorbanı olarak atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında ve nükleer atıkların depolanmasında kullanıldığı belirtilmektedir. Bunun yanında atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesinde de kullanılmaktadır [15].

Bor bileşikleri, yarıiletken, mikroçip ve fotovoltaik materyal üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca sodyum tetraborat, karboranlar, B₂H₆ ve B₅H₉ gibi bor hidrür bileşiklerinin yakıt olarak kullanıldığı belirtilmektedir [15, 29-33].

Borun önemli bir kullanım alanı da bir kanser tedavisi olan bor nötron yakalama tedavisidir (Boron Neutron Capture Therapy). Bor ile nötronun tepkimesi sonucunda yüksek enerjili ⁴₂He ve ⁷₃Li parçacıkları yayımlanır. Toplam kinetik enerjisi 2.3-2.8 MeV olan bu yayımlanan parçacıklar, yaklaşık bir hücre büyüklüğü olan 10 µm yarıçapında dağılır. Böylece sadece kanserli hücreler yok edilip diğer sağlıklı hücrelere bir zarar verilmez [34, 35]. Bor ile nötron arasındaki tepkimenin bu özelliğinden dolayı kanser tedavisinde sıklıkla kullanılır.

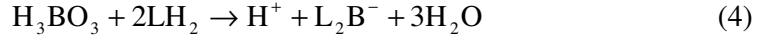


1.5 Bor Tayin Yöntemleri

Bor, volumetrik, spektroskopik, kromatografik, nükleer tepkimeye dayalı analitik yöntemler ve elektroanalitik yöntemlerle çeşitli örneklerde tayin edilmiştir.

1.5.1 Volumetrik Yöntem

Bor zayıf bir asit olmasından dolayı bir baz ile doğrudan titre edilememektedir. Ancak bor, mannitol, sorbitol veya gliserol gibi polialkollerle reaksiyona girdiği zaman hidrojen iyonu ve kararlı bir anyonik kompleks oluşturmakta (eşitlik 4) ve oluşan hidrojen iyonu uygun bir asit-baz indikatörü varlığında bir baz çözeltisi ile titre edilebilmektedir [36]. Volumetrik yöntem, bor içeren örneğe mannitol ilave edilerek açığa çıkan bora eşdeğer hidrojenin ayarlı bir baz çözeltisi ile uygun bir indikatör (metil kırmızısı gibi) varlığında titrasyonuna dayanmaktadır [37]. Baz ilavesi ile çökelek oluşturan geçiş metal iyonlarının girişim yaptığı belirtilmiş ve yöntem cam, mineral örneklerine uygulanmıştır [37].



1.5.2 Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopik yöntemler, moleküler spektroskopik yöntemler (ultraviyole, görünür bölge ve florimetri) ve atomik spektroskopik yöntemler olmak üzere ikiye ayrılır (alevli ve elektrotermal atomik absorpsiyon, alevli atomik emisyon, indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon ve indüktif eşleşmiş plazma kütle).

1.5.2.1 Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi

Ultraviyole (UV) spektroskopisi ve görünür bölge spektroskopisi, bor ile organik bir ligandın tepkimesi sonucu oluşan renkli bir kompleksin veya bor varlığında ligandın renk şiddetinde bor derişimi ile doğru orantılı olarak meydana gelen değişimin, ultraviyole veya görünür bölgede ölçümüne dayanan yöntemlerdir.

Görünür bölge spektroskopisinde, örneğin renkli olması ve HNO_3 kullanılarak gerçekleştirilen örnek bozundurma işlemi sonucunda oluşan renk, ölçüm alınacak dalga boyuyla aynı ise girişim yapmaktadır. Ayrıca her bir yöntemle göre

farklı iyonlar ve diğer etkilerin de girişimleri söz konusudur. Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi ile yapılan bor tayini çalışmaları aşağıda açıklanmaktadır.

Diandrimit yöntemi: Yöntem, seyreltik sülfirik asitli ortamda bor ile 1,1-diandrimitin (1,1'-dianthraquinoylamine) tepkimesi ile oluşan mavi renkli kompleksin 620 nm'de absorbansının ölçümü ilkesine dayanmaktadır [38, 39]. Kompleksin, 90 °C'de 3 saatte, 80 °C'de ise 5 saatte maksimum renk şiddetine ulaştığı ve oda sıcaklığında tepkimenin çok yavaş olduğu ifade edilmektedir. Kromat, periyodat, perklorat, nitrat ve nitrit iyonlarının girişim yaptığı ve nitrat ve nitritin Devard's alaşımı ekleyip kül yakma ile uzaklaştırılabileceği belirtilmektedir [38]. Yöntem, alüminyum alaşımlarında bor tayini için uygulanmıştır [39].

Baryum kloranilat yöntemi: Bor ile tartarik asit ve baryum kloranilatın, pH 8 amonyum hidroksit/amonyum klorür tamponunda tepkimeye girmesiyle baryumbortartarat çökeleği ve renkli kloranilat iyonu oluşmaktadır. Yöntem, oluşan bu renkli kloranilat bileşiğinin 530 nm'de spektroskopik olarak ölçümüne dayanmaktadır. Bu yöntemle, borun 0.3 – 10 mg/L derişim aralığında belirlendiği, absorbansın 530 nm yerine 355 nm'de de ölçülebildiği ve bu durumda duyarlığın, 530 nm'dekine göre yaklaşık 10 kat daha fazla olduğu belirtilmektedir. Ancak bu dalga boyunda sülfat ve florür iyonlarının girişim yaptığı ifade edilmektedir [40].

Karmin yöntemi: Yöntem, derişik sülfirik asitli ortamda, bor ile karmin veya karminik asidin tepkimesi sonucu oluşan renkli kompleksin 585 nm'de absorbansının ölçümüne dayanmaktadır. Çözeltinin parlak kırmızı rengi, bor varlığında mavimsi kırmızı veya mavi renge döndüğü ve 45 dakikada maksimum renk şiddetine ulaştığı ve 4 saat kararlı kaldığı Hatcher ve Wilcox tarafından belirtilmektedir [41].

Karminik asidin kullanıldığı diğer bir yöntemde 610 nm'de absorbans ölçümü gerçekleştirilmektedir. Tepkime, oda sıcaklığında 90 dakikada maksimum renk şiddetine ulaşmakta ve bu renk şiddeti 20-35 °C aralığında sabit kalmaktadır [42].

Germenyum, molibden, seryum, silikat, fosfat, amonyum, florür, kalsiyum klorür, magnezyum klorür, sodyum klorür ve potasyum klorürün girişim yapmadığı,

nitrat ve nitrit iyonlarının ise girişim yaptığı belirtilmektedir. Bu girişim etkisi HCl ilavesi ile giderildiği ancak asit varlığında sonuçların yüksek olduğu bildirilmektedir. Sıcaklığın, 20-35 °C aralığında sonuçlarda anlamlı bir etkiye yol açmadığı belirtilmektedir. Yöntemin, belirtme sınırı; 1 mg/L, tayin sınırı; 2 µg B ve doğrusal aralığı 1-10 mg/L olarak verilmektedir [43]. Yöntem, su, bitki, alüminyum-uranyum alaşımlarında, kaya ve mineral örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır [41, 44, 45].

Kurkumin yöntemi: Yöntem, oksalik asitli çözeltide bor ile kurkumin çözeltisinin tepkimesi sonucunda oluşan rubokurkumin olarak adlandırılan kompleksin, sülfirik asit çözeltisinde bor ile kurkuminin tepkimesi sonucu oluşan rososyanin olarak adlandırılan kompleksin pH 1’de, 540-545 nm’de transmitansının veya absorbansının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır [19, 43, 46].

Kurkumin-oksalik asit çözeltisi, buzdolabında, 0 °C’de 1 yıl, 5 °C’de ise 3 ay kararlılığını korurken oda sıcaklığında, bor kurkumin kompleksi hızlı olarak hidroliz olduğundan renk oluşuktan sonra 2 saat içerisinde ölçüm yapılması gerektiği belirtilmektedir [46, 47].

Kalsiyum karbonat olarak toplam 100 mg/L’den yüksek derişimde kalsiyum ve magnezyum olduğunda yüksek sonuçlar elde edildiği ve düşük derişimli örneklerde de yüksek olmayan derişimde kalsiyum ve magnezyum da girişim yaptığı bildirilmektedir [43]. Ayrıca, kurkumin yöntemi ile bor tayininde, Fe, Ti, V, Ta, Nb, Zr, W, Ge ve Be kurkumin ile renkli kompleks oluşturarak ve florürlerin kurkumini yükseltgeyerek girişim yaptığı ifade edilmektedir. Ayrıca nitratın 20 mg/L’den yüksek derişimlerde olduğunda girişim yaptığı bildirilmektedir [48]. Bu girişim etkileri, örneğin iyon değiştiriciden geçirilmesi veya borat esteri oluşturulması gibi bir ayırma işlemi ile giderilebilmektedir [44, 48]. Yöntemin, belirtme sınırı; 0.1 mg/L ve doğrusal aralığı 0.1-1 mg/L olarak verilmektedir [43]. Sah ve Brown, kurkumin yönteminin duyarlılığını 3 µg/L olarak vermektedirler [19]. Yöntem, U₃O₈ mineralindeki bor tayini için uygulanmıştır [48].

Kromotropik asit yöntemi: Kuemmel ve Mellon'un önerdiği kromotropik asit yöntemi ile bor tayini, 4,5-dihidroksi-2,7-naftalendisülfonat disodyum'un (kromotropik asit) borik asit varlığında absorbandsında meydana gelen azalmadan yararlanarak, pH 7 amonyum asetat çözeltisinde, 316.5 nm'de absorbands ölçümüyle yapılmaktadır. Yöntem ile 0.1-2.4 mg/L derişim aralığında bor tayini gerçekleştirilmekte ve bu derişim aralığında oluşturulan kalibrasyon grafiği parabolik bir değişim gösterdiği belirtilmektedir. Kromotropik asit ve sodyum asetat çözeltisi karışımının renk kararlılığı ışık görmediğinde 18 saat kadar devam ettiği bildirilmektedir. Titanyum, magnezyum, aluminyum, zirkonyum, uranyum, demir, vanadyum, nitrik asit, kromat, dikromat ve çok sayıda yükseltgeyici reaktif kromotropik asit ile renkli bileşikler oluşturarak girişim yaptığı ve silisin de girişime neden olduğu belirtilmektedir [49].

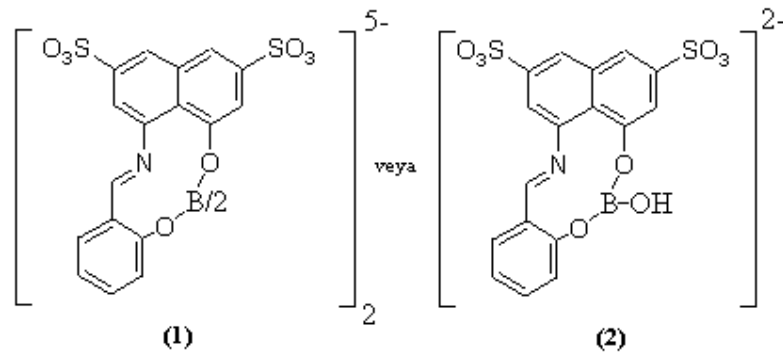
Viktorya mavisii yöntemi: Yöntem, pH 7.7-10.0 aralığında bor varlığında, viktorya mavisinin absorbandsında meydana gelen azalmanın 540 nm'de ölçümüne dayanmaktadır. Bor ile viktorya mavisinin tepkimesinin 30 dakika zaman aldığı ve bu kompleksin renk kararlılığı 24 saat kadar sürdüğu belirtilmektedir. Stok viktorya mavisii çözeltisi hava ile yükseltgendiği durumlarda kararlılıkta problem olmaktadır. Absorbansdaki azalma, çözeltinin pH'sine kritik olarak bağımlı olduğundan çözeltinin pH'si 0.1 birimden fazla farklanmaması gerektiği belirtilmektedir. Yöntemin doğrusal aralığı 0.02-0.60 mg B olarak verilmektedir. 0.21 mg bor içeren çözeltiye 100 mg florür, klorür, iyodür, monohidrojen fosfat, perklorat, oksalat, nitrit, nitrat ve sülfat iyonları girişim yaptığı, kromotropik asit ile tepkimeye giren iyonlar ve çalışma pH'sinde çöken Fe(III), Al(III) ve Cr(III)'un analiz yapılmadan önce çözeltiden ayrılması gerektiği belirtilmektedir [50].

Azomethine-H yöntemi: Bor, Azomethine-H ile yeşil renkli bir kompleks oluşturmak üzere tepkimeye girer. Azomethine-H yöntemi, pH 6-7'de oluşan bu kompleksin 410-420 nm'de absorbandsının ölçümüne dayanmaktadır. Yöntemin belirtme sınırı 0.05 mg/L ve doğrusal aralığı 0.05-50 mg/L olarak verilmektedir [18]. Azomethine-H ile borun tepkimesi sonucu oluşan kompleksin muhtemel iki yapısı Şekil 1.7'de görülmektedir. Osxpring ve arkadaşları kompleksin (1) yapısında

olduğunu belirtmektedirler. Buna göre Azomethine-H ile bor 2:1 oranında tepkimeye girmektedir [51].

Azomethine-H'in oksitlenmesine engel olmak için askorbik asit ilave edilmektedir. Fe(III), Cu(II), Al(III), Zn(II) ve bikarbonat iyonu girişim yapmakta, bikarbonat girişimi, derişik HCl ile örneğin asitlendirilmesiyle, metal iyonlarının girişim etkileri de DTPA (dietilentriaminpentaasetik asit), EDTA (etilendiamintetraasetik asit), EDTA-tiyoglikolik asit, EDTA-mannitol, EDTA-nitriloasetik asit ve polifosfat iyonu-tiyöüre-askorbik asit kullanılarak giderildiği, ancak bu reaktif veya reaktif karışımları kullanıldığında yöntemin duyarlılığının azaldığı bildirilmektedir [18, 19, 52].

Yöntem, akışkan sistem ile birleştirilerek de uygulanmaktadır [18, 52, 53]. Ayrıca, akışkan sistem ile metil borat oluşumu da birleştirilmiştir [18]. Bor içeren örnek, derişik sülfirik asit ve metanol ile ısıtılarak metil borat oluşturulmakta ve bir gaz-sıvı ayırıcıdan ayrılan metil borat, azot gazıyla pH 6.8 amonyum fosfat tampon çözeltisine taşınarak hidrolizlenmektedir. Hidroliz ürünü, ikinci bir gaz-sıvı ayırıcıdan geçirildikten sonra Azomethine-H ile tepkimeye sokularak 420 nm'de absorbans ölçülmektedir. Bu yöntemde, 100 mg/L derişimde F⁻ ve K(I) girişim yaptığı, ayrıca örneğin rengi ve HNO₃ kullanılarak gerçekleştirilen örnek bozundurma işlemi sonucunda oluşan renk ve yüksek derişimde demir varlığında örneğin rengi girişim yaptığı belirtilmektedir [18, 19].



Şekil 1.7 Bor, Azomethine-H ligandının tepkimesi sonucu oluşan kompleksin muhtemel yapıları [51]

Azomethine-H yöntemi, hızlı, basit, duyarlı ve derişik asit gerektirmemesi özelliği ile belki de en yaygın kullanılan spektrofotometrik yöntemdir [19].

Azomethine-H yöntemi, su, bitki örnekleri, üzüm, fındık, saç, toprak, kahve meyvesi ve kahve yaprakları örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır [18, 19, 23, 52-55].

Azomethine-H ligandının farklı türevleri olan 1-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asidin (HMOA), 3,4-dihidroksiazomethine-H, 4-metoksiazomethine-H ve 1-(2,3,4-trihidroksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asidin (THBA) bileşikleri de bor tayini için kullanılmaktadır. Bu yöntemler şunlardır:

HMOA yöntemi: Yöntem, buzlu suda, bor ile HMOA'nın 1:2 oranında tepkimeye girmesiyle oluşan sarı renkli kompleksin 423 nm'de absorbandsının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Yöntemin belirtme sınırı 5.2 µg/L, saptama sınırı 17.1 µg/L, bağıl standart sapması % 1.12 ve doğrusal aralığı 5.2-1200 µg/L olarak verilmektedir. Tepkimenin 20 °C'nin altındaki sıcaklıklarda 30 dakikada gerçekleştiği ve 12 saat kararlılığını koruduğu belirtilmektedir. 20 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kompleksin absorbandsı farklı kompleksin oluşması sebebiyle azaldığından tepkime buzlu suda gerçekleştirilmektedir. 10 µg B varlığında tolere edilebilen bazı yabancı iyonların miktarları 30 mg Ca(II), 20 mg Mg(II), 20 mg Zn(II), 5 mg Fe(III), 1 mg Mn(II), 2.5 mg Cu(II), 1.5 mg Mo(IV), 1.5 mg Al(III), 200 mg Cl⁻, 30 mg I⁻, 40 mg NO₃⁻ ve 100 mg SO₄²⁻ olarak verilmektedir. Yöntem, seramik materyallerinde bor tayini için uygulanmıştır [27].

3,4-dihidroksiazomethine-H yöntemi: Yöntem, bor ile 3,4-dihidroksiazomethine-H'in 1:2 oranında tepkimesi sonucunda oluşan sarı renkli kompleksin pH 8 NH₄CH₃COO çözeltisinde 430 nm'de absorbandsının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Bor ile 3,4-dihidroksiazomethine-H arasındaki tepkimenin 0-35 °C arasında 90 dakikada tamamlandığı ve kompleksin kararlılığının 24 saat kadar devam ettiği belirtilmektedir. Yöntemin belirtme sınırı 1.5 µg/L, saptama sınırı 5.1 µg/L, bağıl standart sapması % 1.08 ve doğrusal aralığı 1.5-1200 µg/L olarak

verilmektedir. 10 µg B varlığında 10 kat Fe(III), Ti(IV) ve Zr(IV), 70 kat Mo(VI), 100 kat Al(III), W(VI), Pb(II), Ni(II) ve Mn(II), 500 kat Co(III), Cu(II), Zn(II), Mg(II) ve La(III) tolere edilmektedir. 3,4-dihidroksiazomethine-H çözeltisi havadaki oksijen tarafından kolaylıkla yükseltgendiğinden 2 g/L derişimde askorbik asit ilave edilmesi gerektiği belirtiliyor. Ayrıca Ca, Mg ve Fe'in girişim etkileri için de % 2'lik EDTA ilave edilmektedir. Yöntem, piliç, kahve çekirdeği, kurutulmuş karides ve pirinç gibi gıda ve soya fasulyesi ve tohum örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır [56].

4-metoksiazomethine-H yöntemi: Yöntem, bor ile 4-metoksiazomethine-H'in 1:2 oranında tepkimesi sonucunda oluşan sarı renkli kompleksin pH 5.7 tamponunda 420 nm'de absorbansının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Bor ile 4-metoksiazomethine-H arasındaki tepkimenin oda sıcaklığında 40 dakikada tamamlandığı ve kompleksin kararlılığı 6 saat kadar devam ettiği belirtilmektedir. 30 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kompleksin absorbansının azaldığından tepkime buzlu ortamda gerçekleştirildiği, EDTA ve sitrik asidin ilavesiyle 5 mg Ca, 5 mg Mg ve 0.5 mg Fe'den daha yüksek derişimlerdeki girişim etkilerinin giderilerek seçimliliğin iyileştirildiği ifade edilmektedir. Yöntemin belirtme sınırı 5.3 µg/L, saptama sınırı 15.3 µg/L, bağıl standart sapması % 1.4 ve doğrusal aralığı 5.3-1400 µg/L olarak verilmektedir. Yöntem, pirinç, yeşil nohut, kahve yaprakları ve toprak örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır [57].

THBA yöntemi: Yöntem, bor ile 1-(2,3,4-trihidroksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asidin (THBA) 1:2 oranında tepkimesi sonucunda oluşan sarı renkli kompleksin pH 8 amonyum asetat çözeltisinde 430 nm'de absorbansının ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Bor ile THBA arasındaki tepkimenin oda sıcaklığında 90 dakikada tamamlandığı ve kompleksin kararlılığının 0-35 °C'de 24 saat kadar devam ettiği ifade edilmektedir. 30 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kompleksin absorbansı azaldığından tepkimenin buzlu ortamda gerçekleştirildiği belirtilmektedir. 10 µg B varlığında 10 kat Fe(III), Ti(IV) ve Zr(IV), 70 kat Mo(VI), 100 kat Al(III), W(VI), Pb(II), Ni(II) ve Mn(II), 500 kat Co(III), Cu(II), Zn(II), Mg(II) ve La(III) tolere edilebildiği, THBA çözeltisinin havadaki oksijen tarafından kolaylıkla yükseltgendiğinden 2 g/L derişimde askorbik

asit ilave edildiği belirtilmektedir. Ayrıca Ca, Mg ve Fe'in girişim etkileri için de % 2'lik EDTA ilave edildiği belirtilmektedir. Yöntemin belirtme sınırı 1.5 µg/L, saptama sınırı 5.1 µg/L, bağıl standart sapması % 1.12 ve doğrusal aralığı 5.1-800 µg/L olarak verilmektedir. Yöntem, pirinç, yeşil nohut, kahve yaprakları ve toprak örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır [21].

Bu spektrofotometrik yöntemlere ek olarak otomasyona yönelik geliştirilen yöntemler de vardır. Bunlar;

Ardışık enjeksiyon sistemi ile spektrofotometrik titrasyon yöntemi: Yöntem, borik asit ile d-sorbitol'ün tepkimesi sonucu oluşan kompleksin metil oranj varlığında bir baz ile titrasyonu esnasında 520 nm'deki renk değişiminin ardışık enjeksiyon sistemi (sequential injection system) ile izlenmesi ilkesine dayanmaktadır [58]. Yöntemin belirtme sınırı 0.06 mg/L ve doğrusal aralığı 0.06-12 mg/L olarak verilmektedir. Sistemle saatte 30 örneğin % 0.6'dan küçük RSD ile analizi mümkün olduğu ve borik asit derişimine eş derişimde florür ve molibden varlığında bunların girişim yaptığı belirtilmektedir. Yöntem, göz losyon örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır [58].

Sürekli akışa enjeksiyon ile spektrofotometrik titrasyon yöntemi: Yöntem, sürekli akışa enjeksiyon sistemde, borik asit ile mannitol arasındaki tepkimenin sonucunda pH'deki değişimle bromkresolde meydana gelen renk değişiminin 616 nm'de trasmitansın izlenmesi ilkesine dayanmaktadır. Yöntemin, belirtme sınırı 0.02 mg/L ve doğrusal aralığı 1-30 mg/L (B₂O₃ olarak) olarak belirtilmektedir. Yöntem, seramik materyallerinde bor tayini için uygulanmıştır [59].

1.5.2.2 Florimetrik Yöntem

Bor, floresans özelliği olan bir çok bileşikle tepkimeye girer ve bu şekilde bor, spektroflorimetrik olarak belirlenebilmektedir. Bu reaktifler, Alizarin Red, 1.8-dihidroksi-3,6-naftalendisülfonik asit, 4,5-diidroksinaftalen-2,7-disülfonik asit

(kromotropik asit) tir. Florimetrik yöntem çoğunlukla akışkan sistemlerle beraber kullanılmaktadır [25, 60, 61].

Floresans madde olarak Alizarin Red S kullanılan yöntemin belirtme sınırı; 0.34 mg/L, doğrusal aralığı 0.34-40 mg/L ve RSD % 0.83 olarak verilmektedir [60]. Bu yöntemde, bora eşdeğer miktarda Ba, 10 kat florür ve 50 kat Mg(II), Ca(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ ve tartarik asit tolere edilebilmektedir [60].

Alizarin Red S kullanılan başka bir spektroflorimetrik çalışmada, bor ve molibden, kavun ve domates yaprakları örneklerinde eşzamanlı olarak belirlenmektedir. Bu yöntemde Cu(II), Fe(II) ve Fe(III) girişim yaptığı ve Cu(II), Fe(II) ve Fe(III) metal iyonlarının tolere edilebilme sınırları, bor derişiminin sırasıyla 3, 1 ve 1 katı olduğu belirtilmektedir [62].

Bor varlığında kromotropik asidin floresans şiddetinde bir artış meydana gelir. Bu artıştan yararlanarak Economou ve arkadaşları ardışık enjeksiyon analizi kullanarak bor tayini gerçekleştirmişlerdir. Yöntemin belirtme sınırı; 3 µg/L, doğrusal aralığı 8-350 µg/L ve RSD % 2.7 olarak verilmiştir. Yönteme, Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Al(III)'un belirgin girişimlerinin olduğu ve bu girişimlerin 0.01 mol/L EDTA ilavesiyle giderildiği belirtilmiştir [25].

Yöntem doğal su örneklerinde, farmokolojik örneklerde, elektrokaplama örneklerinde, kavun yapraklarında, domates yapraklarında ve çelik örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır [25, 60, 61, 62].

1.5.2.3 Atomik Spektroskopik Yöntemler

Atomik spektroskopik yöntemlerden alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (alevli AAS), alevli atomik emisyon spektroskopisi (alevli AES), elektro termal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS), indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) ve birleştirilmiş teknikler olan indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), izotop seyreltmeli indüktif eşleşmiş plazma

kütle spektroskopisi (ICP-ID-MS) ve elektro termal buharlaştırmalı indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ETV-ICP-MS), negatif termal iyonlaşma izotop seyreltme kütle spektrometrisi (NTI-ID-MS) değişik örneklerde, bor analizi için kullanılmıştır.

Alevli atomik emisyon spektrometrisi (alevli AES) ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisinde (alevli AAS) örnek, genellikle örnekteki atomların atomlaştığı bir alev içerisine gönderilir. Atomik emisyon spektroskopisinde ölçüm, uyarılmış hâlden kararlı hâle geçişte atomların yapmış olduğu emisyonun ölçümüne dayanır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ilgilenilen elementin oyuk katot lambası tarafından yayımlanan fotonların örnekteki element atomları tarafından absorplanması ilkesine dayanır.

AES ve AAS yöntemleriyle bor tayininde, borun örnek matriksinden ayrılması ve önderiştirilmesi gerekmektedir. Bunun yanında bir önceki ölçümden kalan ciddi düzeyde hafıza etkisi ve değişik girişimler de söz konusudur [19]. AES ve AAS yöntemlerinin duyarlılığı da iyi değildir.

Sarıca ve Ertaş tarafından yapılan çalışmada, metil borat oluşturduktan sonra akışa enjeksiyon sistem kullanılarak atomik emisyon spektrometrisi ile bor tayin yöntemi önerilmektedir. Bu yöntemin belirtme sınırı; 2.96 mg/L ve doğrusal aralığı 10-2000 mg/L olarak verilmektedir [63].

AAS yöntemi, gübrede bor tayini için uygulanmıştır [64].

ETAAS yöntemiyle katı veya sıvı örnekler, örnek bozundurma gerektirmeksizin ve yüksek sıcaklıklarda atomlaştırılmaksızın analiz yapılmaktadır. ETAAS yönteminde, kimyasal modifiyer kullanımı ve prolitik grafit tüpün farklı modifiyerlerle kaplanması gerekmektedir. Kimyasal modifiyer kullanılmadığı zaman ETAAS yönteminin, oksitlerin ve karbürlerin termal parçalanmasının zorluğu ve hafıza etkisinden dolayı kötü belirtme sınırına sahip olduğu belirtilmektedir. Daha yüksek piroliz sıcaklıklarında, bor içeren türlerin termal parçalanmasında artış beklenmekte ve piroliz sıcaklığı, tungsten karbür ve lantanyum karbür ile grafit

tüpün kaplanmasıyla ve Ca-Mg modifiyer ilavesiyle artırılmaktadır. Nikel ve zirkonyum tuzlarından oluşan bir kimyasal modifiyer ve zirkonyum çözeltisiyle grafit tüpün muamelesiyle, nikel alaşımındaki ve demirdeki bor tayininde demirin girişim etkisi giderilmiştir [19]. Bir başka çalışmada modifiyer olarak Ca, Mg, Lu, W ve Zr ilavesiyle ve platformun Zr ile kaplanmasıyla bor sinyali artırılmış ve kararlı hâle getirilmiş ve 60 µg/L belirtme sınırıyla osteoporoz hastalarından alınan kan, üre ve uyluk kemiği (femur head) örneklerinde bor tayini gerçekleştirilmiştir [22].

ICP-AES ve ICP-MS yöntemleri, kısa analiz süresi, çoklu element analizinin yapılabilmesi, düşük belirtme sınırı (yüksek duyarlılığı), geniş doğrusal aralığa ve spektroskopik olarak tayini problemlili elementlerin tayin edilebilmesi özelliklerine sahiptir.

İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi yönteminin belirtme sınırı Probst ve arkadaşları tarafından 30 µg/L olarak verilmektedir [34]. Sah ve Brown, ICP-AES yönteminin belirtme sınırını toprak örneği için 10 µg/L, bitki örneği için 15 µg/L ve mikrodalga ile bozundurulmuş fare dokuları için 25 µg/L olarak bildirmektedirler [19].

Sun ve arkadaşları tarafından indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) kullanılarak geliştirilen yöntemin belirtme sınırı 0.015 µg/L olarak verilmektedir [20]. Probst ve arkadaşları ise belirtme sınırını 0.3 µg/L olarak, Al-Ammar ve arkadaşlarının geliştirdikleri yöntemin iki farklı cihazdaki belirtme sınırını 3 ve 4 µg/L olarak vermektedirler [34, 65]. Sah ve Brown tarafından da belirtme sınırı biyolojik materyallerde 1-3 µg/L, tuzlu sularda 0.15 µg/L ve insan serumunda 0.5 µg/L olarak verilmektedir [19].

İzotop seyreltmeli indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-ID-MS) yönteminin belirtme sınırı, Park ve Song tarafından 0.27 µg/kg olarak, Bellato ve arkadaşları tarafından 0.6 µg/L olarak, Codeo ve arkadaşları tarafından 20 µg/kg olarak verilmektedir [30, 66, 67].

Negatif termal iyonlaşma izotop seyreltme kütle spektrometrisi yönteminin belirtme sınırı 0.3 µg/L olarak verilmektedir [68].

ICP-AES yönteminde, demir derişiminin yüksek olduğu örneklerde Fe 249.782 ve Fe 249.653 çizgileri, B (1) 249.773 ve B (2) 249.678 çizgileri ile çakıştığından demir girişim yapmaktadır [19]. Ayrıca Al ve Ni'in spektral girişim yaptığı, düşük derişimli bor örneklerinde silis'inde girişim yaptığı ifade edilmektedir [19, 34]. Demir girişimi, metil borat oluşturarak, iç standart kullanımı (Cu) ve matematiksel olarak çok parametrelili doğrusal regresyon modeli kullanımıyla giderilebilmektedir [19].

Taşıyıcı boruların iç çeperi ve nebulizörün iç çeperindeki cam duvar ile borun tepkimesi sonucunda veya spreylene nebulizörün iç çeperindeki çözelti tabakasından borik asit olarak borun uçuculaşmasından dolayı bor sinyalinde bir düşme meydana gelmektedir. Bu duruma, hafıza etkisi denir [20]. Hafıza etkisi, mannitol ile borun tepkimesi sonucunda oluşan kararlı bor-mannitol kompleksi oluşturarak, amonyak-mannitol ve triton X-100 kullanarak, doğrudan enjeksiyon nebulizör kullanımıyla, yıkama ve örnek çözeltilerine mannitol ilave ederek ultrasonik nebulizör ile indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (USN-ICP-AES) yöntemi kullanarak, analiz esnasında spreylene nebulizöre örnek ile eşzamanlı olarak doğrudan amonyak gazı göndererek uçucu olan borik asidin uçucu olmayan amonyum borata dönüştürülmesiyle giderilmektedir [17, 20, 34, 65]. Amonyak kullanarak hafıza etkisinin giderilmesinde, örnekte yüksek derişimde Fe ve Ca varlığında bazik ortamda çökelek oluşturduğundan bu elementlerin sorun oluşturduğu ifade edilmektedir [65].

ETV-ICP-MS yönteminde, örnek girişi elektro termal olarak gerçekleştirilmekte ve elektro termal buharlaştırma veya atomlaştırma esnasında grafit tüp kullanılmaktadır. V, Cr, As, Ba, Ta, W, B, U, Si, La, Mo ve Nb gibi elementler grafit tüpün karbonlarıyla kararlı karbürler oluşturmaktadırlar. Arsenik karbür oluşumu Pd gibi kimyasal modifiyer kullanılarak, Cr ve V karbürlerin oluşumu 2000 °C'nin altındaki sıcaklıklarda parçalanmasıyla minimize edilmektedir [69]. Diğer karbürlerin parçalanması için 3000-4000 °C sıcaklık gerektiğinden bu

karbürlerin etkisinin önemli olduğu ve bu karbürlerin etkisini azaltmak için tüpün ZrO₂, TaO₂ ve W ile kaplanması, tüpten farklı gazların geçirilmesi veya kimyasal modifiyer kullanılması önerilmektedir. Yöntemin belirtme sınırı 0.68 µg/L olarak verilmektedir [69].

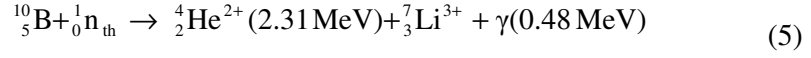
ICP-MS yönteminde, örnekte karbon varlığı bor tayininde spektral girişim yapmaktadır [31]. ICP-MS yönteminde, asit ve matris etkisi In, Be ve ³⁵Cl gibi iç standartların kullanılması ile kontrol edilmektedir [17, 20, 33, 34, 70].

ICP-AES, ICP-MS, ICP-ID-MS, ETV-ICP-MS ve NTI-IDMS yöntemleri, çay, kahve, içme suyu, yağmur suyu, bitki, fındık, et, tantalyum materyali, sülfirik asit, hidroflorik asit, biyolojik doku, biyolojik sıvılar, silikon, silikat minerali, çelik, demir ve bor ile doplanmış silikon ince film örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır [17, 20, 23, 29-35, 67, 68, 70-75].

1.5.3 Nükleer Tepkimeye Dayalı Analitik Yöntemler

Nükleer tepkimeye dayalı analitik yöntemler, nötron aktivasyon analizi (NAA), nötron aktivasyon kütle spektrometrisi (NA-MS), nötron yakalama radyografisi (NCR), nötron depth profiling (NDP), kantitatif nötron yakalama radyografisi (KNCR), nötron teşvikli radyografi tekniği, pozitif termal iyonlaşma kütle spektroskopisi (PTI-MS), yönlendirilmiş γ ışını aktivasyon analizi ve yönlendirilmiş γ spektroskopisi gibi yöntemlerdir.

NAA yöntemiyle bor tayini, nötronlarla örneğin bombardımanı ile gerçekleşen tepkime sonucunda oluşan radyoaktif ürünlerin radyoaktif dedektör ile ölçümüne dayanmaktadır. NAA, genellikle düşük belirtme sınırı (yüksek duyarlık) ve çoklu element tayiniyle katı örneklerde uygulanan bozucu olmayan bir yöntemdir. Bununla beraber büyük miktarda örnek veya sıvı hacimleri için aktivasyondan sonra radyoaktif sızıntı tehlikesi arzetmesinden dolayı uygun olmadığı belirtilmektedir [19].



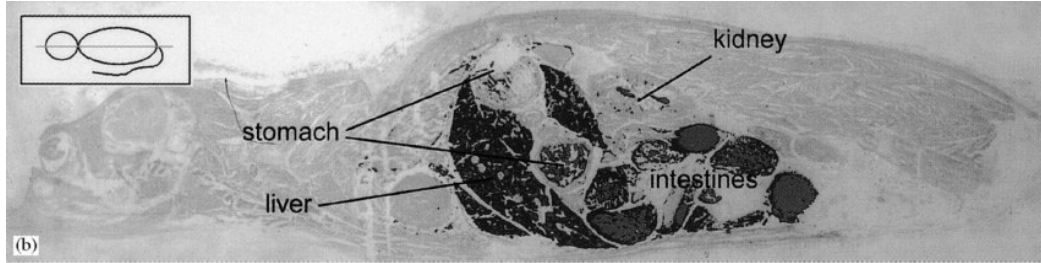
Bor tayininde kullanılan tüm NAA yöntemleri, yukarıdaki tepkime sonucunda oluşan α parçacıkları ve γ ışınlarının ölçümüne dayanmaktadır. Nötron aktivasyon kütle spektrometrisinde, nötron yakalama radyografisi ve nötron derinlik profillemeye yöntemlerinde α parçacıklarının ölçümünden yararlanılmaktadır. Yönlendirilmiş γ spektroskopisi, yönlendirilmiş γ ışını aktivasyon analizi yönteminde ise γ ışınlarının ölçümü yapılmaktadır [19].

Alfassi ve Probst kantitatif nötron yakalama radyografisi (KNCR) yöntemini geliştirmişlerdir. KNCR, küçük memelilerin bütün vücut kesitleri gibi biyolojik örneklerde bor içeriklerinin görselleştirilmesi için bir görüntüleme ve tayin yöntemidir. KNCR yöntemiyle, termal nötronlarla biyolojik örneklerin bombardımanı sonucunda, örneklerdeki bor ile nötronun tepkimeye girmesiyle oluşan alfa parçacıklarının alfa duyar film ile tanımlanmasıyla örnekteki bor miktarı belirlenmektedir. Biyolojik örneklerde bor içeriğinin görüntülenmesinde, dondurulmuş biyolojik örnekten μm kalınlığında kesitler alınmakta ve bu kesit termal nötronlarla tepkimeye sokulmaktadır [76].

Yöntem ile nicel olarak bor miktarının belirlenmesi de yapılmaktadır. KNCR yöntemiyle nicel bor tayini, bor miktarı bilinen biyolojik örneğin ve bor derişimi bilinmeyen örneğin analiz sonuçlarının kıyaslanması ile yapılmaktadır [76].

Yöntem ile oluşturulan kalibrasyon grafiği düşük bor derişimlerinde doğrusal bir derişim göstermekte, yüksek bor derişimlerinde ise alfa parçacıklarının örtüşmesi sonucunda sinyalde bir azalma olduğundan doğrusallıktan sapma olmaktadır. Bunun sonucunda kalibrasyon grafiği doğrusal bir derişim yerine eğrisel bir derişim göstermektedir. Bor derişiminin belirlenmesinde, doğrusallaştırma ve kısmen doğrusallaştırma veya eğrilik hesaplamalarıyla düzeltilmiş olarak elde edilen kalibrasyon grafiği kullanılmaktadır. Bor tepkimesine, hidrojen, karbon, azot ve oksijenin nükleer tepkimeleri de girişim yaptığı belirtilmektedir. Alfassi ve Probst,

KNCR yöntemini kullanmışlar ve 0.1 mg/kg tayin sınırıyla fare örneğinde bor içeriğinin görüntülenmesi ve tayinini gerçekleştirmişlerdir [76].



Şekil 1.8 KNCR yöntemi ile analiz yapılmış bir fare kesiti görüntüsü (25 µg/g bor'dan daha yüksek derişimdeki bölgeler, siyah renk ile gösterilmektedir.) [76]

Nötron induced radyografi tekniği, örnek ve bir standartın eşzamanlı olarak termal nötronlarla bir parçacık dedektörüne (CR-39 track dedektörü) ışınlamasını ve $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ (tepkimenin toplam enerjisi; 2.31 MeV) nükleer tepkimesinden üretilen alfa (alfa parçacıklarının enerjisi; 1.48 MeV) ve ^7Li (^7Li parçacıklarının toplam enerjisi; 0.83 MeV) parçacıklarının dedektörde sayımına dayanmaktadır. Bor derişimi, bor derişimi bilinen bir standardın ^7Li ve alfa parçacıklarının yoğunluğu ile bilinmeyen örneğin parçacık yoğunluğunun karşılaştırılması ile belirlenmektedir. Yöntem, kuzey Pakistan'daki Swat bölgesinden çıkan turmalin granitindeki borun belirlenmesinde uygulanmıştır [77].

Nükleer tepkimeye dayalı analitik yöntemler daha çok akademik çalışmalarda kullanılmakta ve rutin örnek analizlerinde kullanımı pek yaygın değildir [19].

1.5.4 Kromatografik Yöntem

Kromatografik yöntem ile bor tayini, borik asidin asitli ortamda tetrafloroborata dönüştürülmesi ve bazik ortamda tetrafloroboratin iyon kromatografisiyle belirlenmesi ilkesine dayanmaktadır. $(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{-F}^- \text{-H}^+$ sisteminin termodinamik hesaplamaları yapılmış ve bu hesaplamalara göre; BF_4^- , florür iyonu

derişimi 0.05 mol/L veya daha yüksek derişimde olduğunda ve pH 3.5-4.5'den düşük pH'lerde % 99'dan yüksek oranda oluştuğu, florür derişimi 1.0 mol/L olduğunda ise pH 7'den yüksek pH'lerde bile BF_4^- oluştuğu belirtilmektedir. Borik asit nicel olarak, 1.0 M F^- ve pH 0.7-0.8, 20 $^{\circ}\text{C}$ 'de 20 dakikada % 99.9 oranında BF_4^- 'e dönüştürölmektedir [78].

Tetrafloroboratin asidik çözeltilerde oluşturulması mümkün iken bazik çözeltideki kararlılığı daha fazladır ve kararlılığını birkaç saat sürdürmektedir. Bundan dolayı BF_4^- iyonu bazik çözeltide iyon kromatografisiyle belirlenmiştir. Yöntem, aynı anda tetrafloroborat iyonunun kromatografik olarak ayrılmasını ve toplam bor miktarının belirlenmesini sağlamaktadır. Yöntemin belirtme sınırı 2 mg/L olarak verilmektedir. Yöntem, ticari borik asit reaktiflerindeki borun belirlenmesi için uygulanmış ve BF_4^- derişimi % 96.3- 96.4 olarak bulunmuştur [78].

1.5.5 Elektroanalitik Yöntemler

1.5.5.1 Kondüktometrik Yöntem

Kondüktometrik yöntem, akışkan sistemde aşırı mannitol varlığında, mannitol ile borik asit arasındaki tepkime ile oluşan H^+ iyonu nedeniyle mobil fazın iletkenliğindeki artışın ölçümüne dayanmaktadır. Kumar ve arkadaşları tarafından yöntemin, belirtme sınırı 0.1 mg/L ve doğrusal aralığı 1-20 mg/L olarak bulunmuştur. Girişim yapan katyon ve anyonlar, akışkan sistemde anyon değişim reçinesinden ve gümüş dolgulu kolondan geçirilerek uzaklaştırıldığı belirtilmektedir. Asetik asit ve formik asit gibi zayıf asitlerin anyonları, anyon değişim reçinesi kullanılarak uzaklaştıramadığından dolayı girişim yaptığı ve yüksek derişimde elektrolit içeren örnekler olduğunda anyon değişim reçinesi ve gümüş dolgulu kolonun temizlenmesi gerektiğinden yöntemin on-line olarak kullanılamayacağı belirtilmektedir. Yöntem, nükleer reaktörlerde kullanılan su örneklerinde ve lityum perboratta bor tayini için uygulanmıştır [36].

1.5.5.2 Potansiyometrik Yöntem

Potansiyometrik yöntemde, tetrafloroborat (BF_4^-) iyonuna duyarlı bir sıvı iyon değişim membranı elektrot olarak kullanılmaktadır. Elektrodun, 10^{-5} mol/L'den küçük derişimlerde tetrafloroborat için seçimli olduğu belirtilmektedir. Tetrafloroborat, düşük sıcaklıklarda ve düşük HF derişimde 6 saatten uzun sürede, 60°C ve 0.28 mol/L HF'de ise 5 dakikada oluştuğu ifade edilmektedir. Elektrot, nitrat ve iyodür iyonlarına da yanıt verdiğiinden, bu iyonlar girişim yapmakta ve amberlite XE-243 reçine içeren bir kolon kullanımı ile girişimciler uzaklaştırılmaktadır. % 10'luk HF ile 15 dakikadan kısa sürede tetrafloroborat oluşumu sağlanmaktadır [79].

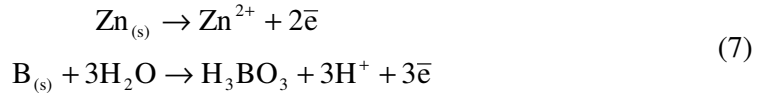
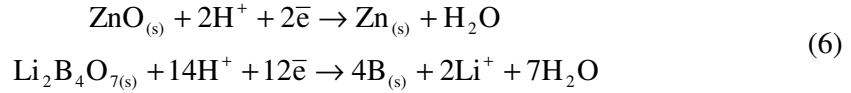
1.5.5.3 Polarografik Yöntem

Polarografik olarak indirgenebilen 1,4-benzokinon (kinon) ile zayıf asitler dolaylı olarak belirlenir. Polarografik yöntem, kinon'un bu polarografik davranışından yararlanarak pH 5.5'de 0.5 mol/L KNO_3 desteğinde zayıf bir asit olan borik asidin dolaylı olarak tayinine dayanmaktadır. Yöntemin, pH'ye duyarlı olduğu ve yüksek derişimde Fe ve Al'un, 10 mg/L arsenat ve kromatin girişim yaptığı belirtilmektedir. Kinon kullanılarak dolaylı polarografik yöntem ile cam ve kolemanit örneklerinde bor tayini gerçekleştirilmiştir [80].

1.5.5.4 Voltammetrik Yöntem

Voltammetrik yöntemle bor tayininin bilinen çok fazla örneği yoktur. Yöntemlerden bir tanesi; bilinen miktarda bir elektroaktif metal ile bilinmeyen miktarda bor içeren örnek karışımının modifikasyonu ile elde edilen parafin emdirilmiş grafit elektrot (PIGE) kullanılarak katı örneklerde kare dalga anodik sıyırma voltammetrisiyle bor tayin yöntemidir. Elektroaktif metal ile borun sıyırma pik akımları veya pik alanları oranıyla, elektrottaki elektroaktif metal ve borun mol oranları doğrusal olarak değişir. Bu değişimden yararlanarak parafin emdirilmiş grafit elektrot kullanılarak sıyırma voltammetrisiyle bor tayin edilmesinin mümkün olduğu Carbó ve arkadaşları tarafından ifade edilmiştir. Carbó ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, katı örnek ile ZnO karıştırılarak parafin ile modifiye elektrot

hazırlanmıştır. Daha sonra 0.1 mol/L NaCl ve 0.25 mol/L mannitol çözeltisinde elektrotta çinko ve bor -1.35 V'ta indirgenerek 30-120 s biriktirilmiş (6 denkleme göre) ve ardından yükseltgenerek (7 denkleme göre) kare dalga anodik sıyırma voltammetrisiyle voltammogram alınmıştır. Alınan voltammogramda -0.85 ve -0.15 V'da Zn ve B'a ait pikler elde edilmiştir. Carbó ve arkadaşları, Zn ve B'a ait bu yükseltgenme piklerinden yararlanarak seramik materyalinde ve minerallerde bor tayini gerçekleştirmişlerdir. Bor seramik materyalinde, üleksitte % 35.2±0.5 (w/w) ve kolemanitte % 40.1±0.4 (w/w) olarak belirlenmiştir. Borun elektrokimyasal belirlenmesinde, örneklerde diğer metal iyonları, kompleks oluşturu maddeler ve biriktirme işlemini etkileyen maddelerin varlığının, matriks etkilerine yol açabileceği belirtilmiştir [81]. Ayrıca yöntemin sadece katı örnekler e uygulanabileceği belirtilmektedir.



Bir başka voltammetrik yöntemde ise bor ile Berillon(III) ligandının tepkimesi sonucunda oluşan Bor-Berillon(III) kompleksinin asılı civa damla elektrodunda, diferansiyel puls adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi kullanılarak belirlenmesidir. Bor tayini, 0.05 mol/L CH₃COOH/0.025 mol/L NH₄CH₃COO tampon çözeltisinde, 7.10⁻⁵ mol/L Berillon(III) varlığında, -250 mV'da (Ag/AgCl'ye karşı) kompleks 10 s biriktirildikten sonra, potansiyel -200 mv'dan -900 mV'a katodik yönde -50 mV puls genliğiyle ve 200 mV/s tarama hızıyla diferansiyel puls tekniği ile taranarak gerçekleştirilmektedir. Yöntemin, doğrusal aralığı 0-20 µg/L ve korelasyon katsayısı 0.9997 olarak verilmektedir. Bor ile Berillon(III) arasındaki tepkime, oda sıcaklığında yavaş olması nedeniyle bor ile Berillon(III) çözeltileri karıştırıldıktan sonra 15 dakika 100 °C'de su banyosunda kaynatılıp, 15 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra analizlenmektedir. Berillon(III) yönteminde, biriktirme adımında adsorpsiyon ile birikebilecek organik maddelerin elimine

edilmesi için derişik amonyak ve % 30'luk hidrojen peroksit ilave edilerek UV bozundurma gerçekleştirilmektedir. Girişimciler incelenmemiş ancak ligand ile kompleks oluşturabilmesi muhtemel metal iyonlarının girişim etkisini gidermek için ortama EDTA ilave edilmektedir. Yöntem, plazma örneklerinde bor miktarının belirlenmesi için uygulanmış ve plazmadaki bor derişimi 22.9-46.4 µg/L aralığında ortalama 35.00 ± 6.53 µg/L olarak bulunmuştur [24].

1.6 Mevcut Bor Tayin Yöntemlerinde Durum

Spektrofotometrik yöntemler, bor tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak H₂SO₄'li ortamda çalışma zorunluluğu ve Fe(III), Cu(II), Al(III), Zn(II) gibi metal iyonlarının girişimi sorun oluşturmaktadır. Bunun yanında kompleks oluşumuna dayalı yöntemlerde, kompleks oluşumunun sıcaklıktan etkilenmesi, oluşan kompleksin renk kararlılığının sıcaklıktan ve oksijenden etkilenmesi ve renk kararlılığının kısa sürmesi sorun olmaktadır. Ayrıca renkli örnekler ve HNO₃ ile bozundurulmuş örneklerin rengi girişim yapmaktadır.

AES ve AAS yöntemleriyle bor tayininde, borun örnek matriksinden ayrılması ve önderiştirilmesi gerekmektedir. AES ve AAS yöntemleri iyi duyarlılığa sahiptir. Ayrıca hafıza etkisi de söz konusudur. ETAAS yöntemi, oksit ve karbür oluşumundan ve hafıza etkisinden dolayı kötü belirtme sınırına ve duyarlılığa sahiptir. Duyarlılığı artırmak için kimyasal modifiyer ve grafit tüpün zirkonyum ile kaplanması gibi ek işlemler gerekmektedir.

ICP-AES ve ICP-MS yöntemleri, kısa analiz süresi, çoklu element analizinin yapılabilmesi, düşük belirtme sınırına (yüksek duyarlığa), geniş doğrusal aralığa ve spektroskopik olarak tayini problemleri elementlerin tayin edilebilmesi özelliklerine sahiptir. Ancak ICP-AES yönteminde hafıza etkisi ve Fe, Ni, Cr, Al ve V'un girişimi söz konusudur. Hafıza etkisini gidermek için farklı nebulizör tipleri ve mannitol ve amonyak ilavesi gibi işlemler önerilmektedir. Ancak bunlar uygulamada ek işlemler getirmesi ve farklı nebulizör tiplerinin dizaynı gibi zorlukları içermesinden dolayı zorluk olarak karşımıza çıkmaktadır. ICP-MS yönteminde,

örnekte karbon varlığı bora spektral girişim yapmaktadır. Asit ve matriks etkisi için In, Be ve ³⁵Cl, gibi iç standartların kullanılarak kontrol edilmesi gerekmektedir. ETV-ICP-MS yönteminde karbürlerin etkisini azaltmak için tüpün ZrO₂, TaO₂ ve W ile kaplanması, tüpten farklı gazların geçirilmesi veya kimyasal modifiyer kullanılması gerekmektedir.

Florimetrik yöntemler düşük belirtme sınırı sağlamaktadır. Ancak Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Al(III)'un belirgin girişimleri söz konusudur.

Nükleer tepkimeye dayalı analitik yöntemler daha çok akademik çalışmalarda kullanılmakta ve rutin örnek analizlerinde kullanımı pek yaygın değildir.

Elektroanalitik yöntemler de bor tayini için kullanılmaktadır. Kondüktometrik, potansiyometrik, kinon kullanılarak gerçekleştirilen polarografik ve Carbó ve arkadaşları tarafından önerilen voltammetrik yöntemlerin duyarlılığı iyi değildir. Ligand olarak beryllon(III) nun kullanıldığı AdKSV de ise bor ile beryllon (III) arasındaki kompleks oluşumu oda sıcaklığında yavaştır ve bundan dolayı 15 dakika kaynatılması ve yaklaşık 15 saat bekletilmesi gerekmektedir. Böyle uzun bir aşamaya sahip bir yöntem rutin analizlerde zorluk oluşturmaktadır. Ayrıca ligand olarak kullanılan beryllon(III) ticari olarak mevcut değildir.

Yukarıda da özetlendiği ve Çizelge 1.3'te verildiği gibi bor tayini için kullanılan yöntemlerin her biri matrikse de bağlı olarak gerek örnek hazırlama aşamasında ve gerekse sinyal ölçme aşamasında değişik zorluklar içermektedir. Bunun yanında duyar sistemlerin yatırım ve sürdürülebilme maliyetleri oldukça yüksektir. Ayrıca bor için rutin analizde kullanılacak yeterli duyarlıkta, basit, hızlı ve doğru voltammetrik tayin yöntemi mevcut değildir. Bu noktadan hareketle bu çalışmada basit, hızlı, ucuz ve doğru voltammetrik bor tayin yöntemleri geliştirmek amaçlanmış ve iki yeni yöntem geliştirilmiştir.

Çizelge 1.3 Değişik yöntemlerle yapılan bor tayinlerinden bazı örnekler

Yöntemin adı	Kullanılan reaktif	Girişim etkisi	Girişim giderme yolu	Duyarlık	Derişim aralığı	Referans
Volumetrik yöntem	Mannitol, metil kırmızısı	Geçiş metal iyonları	-	-	-	37
Diandrimit yöntemi	Diandrimit	CrO_4^{2-} , ClO_4^- , IO_4^- , NO_3^- , NO_2^-	Devard' s alaşımı ile kül yakma	-	-	38, 39
Baryum kloranilat yöntemi	Tartarik asit ve baryum kloranilat	SO_4^{2-} , F^-	-	-	0.3-10 mg/L	40
Karmin yöntemi	Karmin veya karminik asit	NO_3^- , NO_2^-	HCl ilavesi	1 mg/L	1-10 mg/L	43, 41, 44, 45
Kurkumin yöntemi	Kurkumin	Ca, Mg, Fe, Ti, V, Ta, Nb, Zr, W, Ge, Be, F^- ,	İyon değiştirici kullanılması veya borat esteri oluşturma	0.1 mg/L	0.1-1 mg/L	43, 46, 47, 48
Kromotropik asit yöntemi	Kromotropik asit	Ti, Mg, Al, Zr, U, Fe, V, HNO_3 CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-	-	0.1-2.4 mg/L	49
Viktorya mavisi yöntemi	Viktorya mavisi	F^- , Cl^- , I^- , HPO_4^{2-} , ClO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Fe(III), Al(III), Cr(III)	Fe(III), Al(III), Cr(III)' ün çözeltiden ayrılması	-	0.02-0.60 mg B	50
Azomethine-H yöntemi	Azomethine-H	Fe(III), Cu(II), Al(III), Zn(II), HCO_3^- , F^- , K(I), O_2	O_2 için askorbik asit, metal iyonları için EDTA, DTPA, EDTA-Tiyoglikolik asit, EDTA-mannitol, metil borat oluşturma	0.05 mg/L	0.05-50 mg/L	18, 23, 51-55
HMOA yöntemi	1-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit	-	-	5.2 $\mu\text{g/L}$	5.2-1200 $\mu\text{g/L}$	35
3,4-dihidroksiazomethine-H yöntemi	3,4-dihidroksiazomethine-H	Ca(II), Mg(II), Fe(III), O_2	O_2 için askorbik asit, Ca(II), Mg(II), Fe(III) için % 2' lik EDTA	1.5 $\mu\text{g/L}$	1.5-1200 $\mu\text{g/L}$	56
4-metoksiazomethine-H yöntemi	4-methoxy-azomethine-H	Ca(II), Mg(II), Fe(III)	EDTA ve sitrik asit	5.3 $\mu\text{g/L}$	5.3-1400 $\mu\text{g/L}$	57
THBA yöntemi	1-(2,3,4-trihidroksibenzilidenamin o)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit	Ca(II), Mg(II), Fe(III)	EDTA	1.5 $\mu\text{g/L}$	5.1-800 $\mu\text{g/L}$	21
Ardışık enjeksiyon sistemi ile spektrofotometrik titrasyon yöntemi	Metil oranj	F, Mo(IV)	-	0.06 mg/L	0.06-12 mg/L	58

Çizelge 1.3'ün devamı

Sürekli akışa enjeksiyon ile spektrofotometrik titrasyon yöntemi	Bromkresol	-	-	0.02 mg/L	1-30 mg/L	59
Florimetrik yöntem	Alizarin Red S	Cu(II), Fe(II), Fe(III), Ba(II)	-	0.34 mg/L	0.34-40 mg/L	73, 75
Florimetrik yöntem	Kromotropik asit	Fe(III), Cu(II), Zn(II), Al(III)	0.01 mol/L EDTA	3 µg/L	8-350 µg/L	25
AAS-AES	-	-	Metil borat oluşturma	2.96 mg/L	10-2000 mg/L	61
ETAAS	-	Fe(III) ve Oksit ve karbür oluşumu	Kimyasal modifiyer kullanma, ZrO ₂ ile grafit tüpü kaplama	60 µg/L	-	22
ICP-AES	-	Fe(III), Ni(II), Al(III), Hafıza etkisi	Fe(III) girişimi için metil borat oluşturma, Cu iç standardı kullanılarak ve matematiksel olarak çok parametrelili doğrusal regresyon modeli kullanma, Hafıza etkisi için mannitol, amonyak gazı, amonyak-mannitol, triton X-100, farklı nebulizör kullanma	10 µg/L	-	17, 20, 34, 62
ETV-ICP-MS	-	V, Cr, As, Ba, Ta, B, U, Si, La, Mo, Nb	Pd modifiyeri kullanarak ve ZrO ₂ , TaO ₂ ve W ile kaplanması	0.68 µg/L	-	69
ICP-MS	-	C, asit etkisi, matriks etkisi	In, Be, ³⁵ Cl gibi iç standart kullanımı	0.015 µg/L	-	17, 20, 34, 31, 33, 67
ICP-ID-MS	-	-	-	0.27 µg/kg	-	30, 66, 67
Kromatografik yöntem	HF	-	-	2 mg B/L	-	78
Kondüktometrik yöntem	Mannitol	Asetik asit ve formik asit	-	0.1 mg/L	1-20 mg/L	36
Berillon(III) yöntemi	Berillon(III)	Berillon(III) ile kompleks oluşturabilecek metal iyonları	EDTA	-	0-20 µg/L	24
Katodik sıyırma voltmetrisi ile dolaylı bor tayini	Mannitol, bakır ve selenyum	-	-	2.7 mg/L	9-100 mg/L	Bu çalışma
Diferansiyel puls adsorptif anodik sıyırma voltmetrisi ile bor tayini	Alizarin Red S	Fe(III), Al(III), Pb(II), Zn(II), Sb(III)	0.01 mol/L EDTA Sb(III) giderilemiyor	15 µg/L	55-500 µg/L	Bu çalışma

2 MATERYAL ve METOD

2.1 Katodik Sıyırma Voltammetrisi ile Dolaylı Bor Tayini

2.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

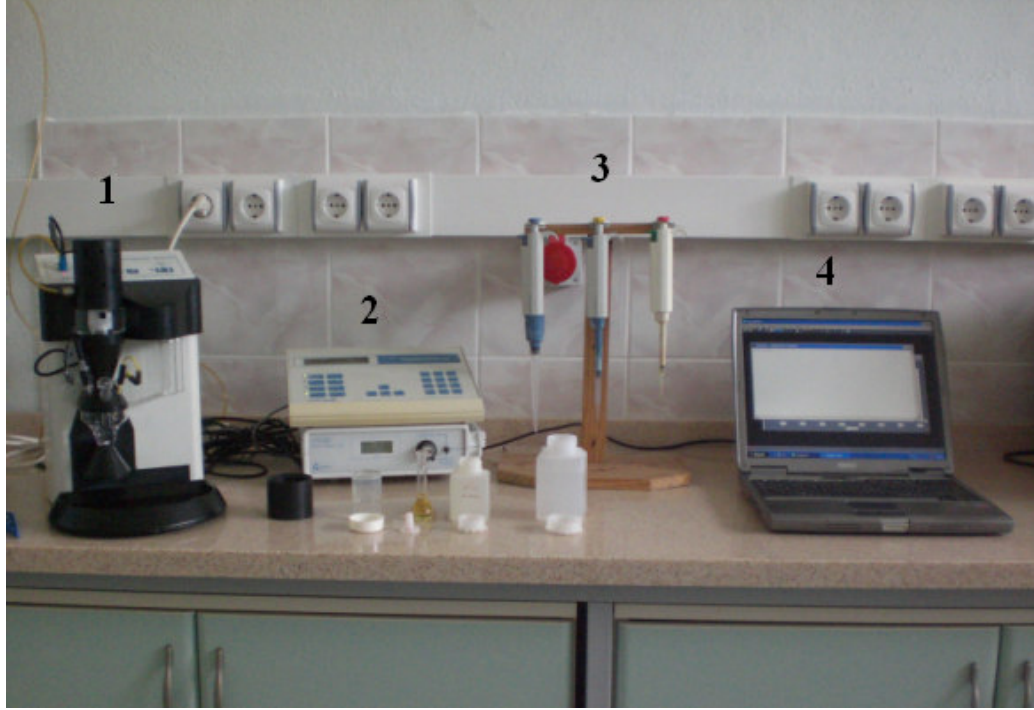
As(V), B, Se(IV) ve Cu(II) standart çözeltileri 1000 mg/L (Merck) titrisol ampul stoklarından uygun hacimlerde seyreltilerek hazırlandı. Mannitol, NaOH, H₂SO₄ ve diğer kimyasallar analitik saflıkta kullanıldı. Tüm reaktif ve çözeltiler 18.2 MΩ dirence sahip deiyonize su ile hazırlandı.

Voltammetrik ölçümler Trace Master 5 software'i ile kontrol edilen Radiometer Pol 150 polarografik analizör ve MDE 150 polarografik stand kullanılarak yapıldı (Şekil 2.1). Ölçümlerde çalışma elektrodu olarak altı kez distillenmiş civadan (Radiometer-Copenhagen) oluşan asılı civa damla elektrodu, referans elektrot olarak doygun KCl ceketli Ag/AgCl elektrodu ve yardımcı elektrot olarak platin tel elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanıldı (Şekil 2.2).

pH ölçümleri, Orion 920 A model pH metre ve Orion-Ross kombine cam elektrodu ile yapıldı. Ölçüm öncesi cihaz, Orion standart pH tamponları kullanılarak iki noktadan kalibre edildi. Tartım işlemlerinde Sartorius marka analitik terazi kullanıldı ve tartım öncesi standart kütlelerle kalibrasyonu yapıldı.

Voltammetrik hücrenin sıcaklığı, çalışma boyunca Nüve marka termostat ile ± 0.1 °C duyarlılıkla kontrol edildi.

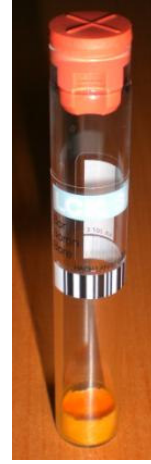
Azomethine-H yöntemi ile bor tayini için 0.05-2.5 mg/L derişim aralığına sahip Lange LCK 307 marka hazır kitler kullanıldı (Şekil 2.3). Spektrofotometrik ölçümler Dr Lange CADAS 50S marka spektrofotometre ile yapıldı (Şekil 2.3).



Şekil 2.1 Bu çalışmanın yapıldığı cihaz ve sistemden bir görünüm [1) MDE 150 polarografik standı Radiometer, 2) Pol 150 polarografik analizör Radiometer, 3) otomatik pipetler, 4) bilgisayar]



Şekil 2.2 Üçlü elektrot sistemi ve voltammetrik hücre



Şekil 2.3 Dr Lange CADAS 50S marka spektrofotometre ve Lange LCK 307 bor kiti

Kullanılan tüm cam malzemeler 1:1 HNO₃ çözeltisinde 1 gece bekletildikten sonra bol su ile yıkandı ve deiyonize su ile durulanarak kurutuldu.

Çözeltilerin aktarılması ve örneklerin alınması Biohit proline marka otomatik mikro pipet ve tek kullanımlık uyumlu uçları ile yapıldı.

Yüksek bor içerikli su örnekleri Balıkesir'in zengin bor yataklarının bulunduğu Bigadiç ilçe'sinin beş ayrı meydan çeşmesinden toplandı ve + 4 °C'de polietilen kaplarda saklandı.

İşlem

Son derişimleri sırasıyla 0.8 mg/L, 0.1 mol/L, 22.5 mg/L, 40 µg/L, 0.1 mol/L olacak şekilde As(V), mannitol, Cu(II), Se(IV) ve H₂SO₄ ceketli voltammetrik hücreye konuldu ve deiyonize su ile son hacmi 10 mL'ye tamamlandı. Hücre sıcaklığı 37 °C'ye ayarlandı ve 90 s biriktirme ve 10 s bekleme adımından sonra kare dalga modunda sıyırma yapılarak pik akımı ölçüldü (I_{pA}). Kalibrasyon grafiği için

gereken miktarlarda bor standart çözeltileri ve diğer reaktiflerin [As(V), mannitol, Cu(II), Se(IV), H₂SO₄] ilavesinden sonra son hacim 10 mL'ye tamamlanarak voltammogramlar alındı (I_{pB}). I_{pA}-I_{pB} farkları sinyal olarak alınıp bor derişimine karşı grafiğe geçirildi. Aynı işlemler örnek analizi için de uygulandı.

Karşılaştırma yöntemi olarak kullanılan azomethine-H yöntemi ile bor tayini şöyle yapıldı: 2.5 mL su örneği kit içerisine aktarıldı ve iyice karıştırıldı. 40 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra çözeltinin absorbanı 413 nm'de ölçülerek örnekteki bor derişimi belirlendi.

2.1.2.1 Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri

Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için 0, 20, 40 ve 60 mg/L B varlığında döngüsel voltammogramlar alındı. Ayrıca farklı tarama hızlarında voltammogramlar alındı ve pik akımları (I_{pik}) tarama hızının kareköküne (\sqrt{v}) karşı grafiğe geçirildi.

2.1.2.2 Mannitol Derişiminin Etkisi

Mannitol derişiminin pik akımına olan etkisini incelemek için 0.01, 0.03, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 ve 0.3 mol/L mannitol derişimlerinde As(V) e ait pik akımları izlendi. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 0.1 mol/L H₂SO₄, 250 µg/L As(V), 40 µg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II) olacak şekilde ayarlandı.

Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli (E_b) -550 mV, biriktirme süresi (t_b) 90s ve tarama hızı (v_t) 25 mV/s kullanıldı. İşlem boyunca karıştırma yapılmadı.

2.1.2.3 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin pik akımına olan etkisini incelemek için 0.15 mol/L mannitol varlığında, 250 µg/L As(V), 0.1 mol/L H₂SO₄, 40 µg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), t_b: 90 s ve v_t: 25 mV/s koşullarında sırasıyla -450, -475, -500, -525, -550, -575, -600 ve -625 mV biriktirme potansiyellerinde voltammogramlar alınarak As(V) e ait pikler incelendi.

2.1.2.4 Cu(II) Derişimi ve Biriktirme Süresinin Etkisi

Birbirlerini etkilemesi nedeniyle bakır derişimi ve biriktirme süresi birlikte incelendi. Bunun için 250 µg/L As(V), 0.15 mol/L mannitol, 0.4 mol/L H₂SO₄, 100 µg/L Se(IV), E_b: -550 mV ve v_t: 25 mV/s koşullarında, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ve 50 mg/L Cu(II) derişimlerinin her birinde 0, 30, 60, 90 ve 120 s biriktirme sürelerinde ayrı ayrı voltammogramlar alındı ve As(V) e ait pik akımları ölçüldü.

2.1.2.5 Se(IV) Derişiminin Etkisi

Se(IV) derişiminin pik akımına olan etkisini incelemek için 250 µg/L As(V), 0.15 mol/L mannitol, 0.4 mol/L H₂SO₄, 22.5 mg/L Cu(II), E_b: -550 mV, t_b: 90 s ve v_t: 25 mV/s koşullarında, 0, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 ve 250 µg/L Se(IV) derişimlerinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak As(V) e ait pik akımları ölçüldü.

2.1.2.6 H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

H₂SO₄ derişiminin etkisini incelemek için 250 µg/L As(V), 0.15 mol/L mannitol, 22.5 mg/L Cu(II), 40 µg/L Se(IV) E_b: -550 mV, t_b: 90 s ve v_t: 25 mV/s koşullarında, 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 mol/L H₂SO₄ derişimlerinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak As(V) e ait pik akımları ölçüldü.

2.1.2.7 Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının etkisini incelemek için 250 µg/L As(V), 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.15 mol/L mannitol, 22.5 mg/L Cu(II), 40 µg/L Se(IV) E_b: -550 mV, t_b: 90 s ve v_t: 25 mV/s koşullarında, 0, 150, 300, 525 ve 800 devir/dakika karıştırma hızlarında ayrı ayrı voltammogramlar alınarak As(V) e ait pikler incelendi.

2.1.2.8 Ortam Sıcaklığının Etkisi

Ortam sıcaklığının etkisini incelemek için 250 µg/L As(V), 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.15 mol/L mannitol, 22.5 mg/L Cu(II), 40 µg/L Se(IV) E_b: -550 mV, t_b: 90 s, v_t: 25 mV/s ve karıştırma hızı (v_k): 0 devir/dakika koşullarında, 20, 30, 40 ve 50 °C'de ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik akımı ve pik şekli incelendi.

2.1.2.9 Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi

Biriktirme sonrası durulma süresinin etkisini incelemek için 250 µg/L As(V), 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.15 mol/L mannitol, 22.5 mg/L Cu(II), 40 µg/L Se(IV) E_b: -550 mV, t_b: 90 s, v_t: 25 mV/s, v_k: 0 devir/dakika ve sıcaklık: 37 °C koşullarında, 5, 10, 15 ve 20 s durulma sürelerinde 0 ve 20 mg/L bor varlığında ayrı ayrı voltammogramlar alınarak As(V) e ait pik akımları ölçüldü.

2.1.2.10 Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Uygulamaları

Yöntem, Balıkesir'in zengin bor yataklarının bulunduğu Bigadiç İlçesinin beş ayrı meydan çeşmesinden alınan içme suyu örneklerine uygulandı. Bunun için kalibrasyon grafiği oluşturularak örneklerin bor içerikleri belirlendi. Yöntem geçerliliğinin kontrolü için bu içme suyu örneklerine değişik derişimlerde bor ilave edilerek geri kazanımlar hesaplandı. Ayrıca elde edilen sonuçlar, standart bir yöntem olan spektrofotometrik Azomethine-H metodu sonuçlarıyla karşılaştırıldı.

2.2 Diferansiyel Puls Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini

2.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

B standart çözeltisi 1000 mg/L (Merck) titrisol ampul stoğundan uygun hacimlerde seyreltilerek hazırlandı. Alizarin Red S, amonyum asetat, fosforik asit, sodyum dihidrojen fosfat, etilen diamin tetra asetik asit (EDTA) ve diğer kimyasallar analitik saflıkta kullanıldı. Tüm reaktif ve çözeltiler 18.2 MΩ dirence sahip deiyonize su ile hazırlandı.

Voltammetrik ölçümler Trace Master 5 software'i ile kontrol edilen Radiometer Pol 150 polarografik analizör ve MDE 150 polarografik stand kullanılarak yapıldı. Ölçümlerde, çalışma elektrodu olarak altı kez distillenmiş civadan (Radiometer-Copenhagen) oluşan asılı civa damla elektrodu, referans elektrot olarak doygun KCl ceketli Ag/AgCl elektrodu ve yardımcı elektrot olarak platin tel elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanıldı.

pH ölçümleri, Orion 920 A model pH metre ve Orion-Ross kombine cam elektrodu ile yapıldı. Ölçüm öncesi cihaz, Orion standart pH tamponları kullanılarak iki noktadan kalibre edildi.

Tartım işlemlerinde Sartorius marka analitik terazi kullanıldı ve tartım öncesi standart kütlelerle kalibrasyonu yapıldı.

Azomethine-H yöntemi ile bor tayini için 0.05-2.5 mg/L derişim aralığına sahip Lange LCK 307 marka hazır kitler kullanıldı. Spektrofotometrik ölçümler Dr Lange CADAS 50S marka spektrofotometre ile yapıldı.

Ispanak, kereviz ve dolgulu çubuk gofret örneklerinin bozundurulması HP 500 teflon kaplar kullanılarak CEM Mars 5 mikrodalga örnek bozundurma sistemi ile yapıldı.

Kullanılan tüm cam malzemeler 1:1 HNO₃ çözeltisinde 1 gece bekletildikten sonra bol su ile yıkandı, deiyonize su ile durulandı ve kurutulduktan sonra kullanıldı.

Çözeltilerin aktarılması ve örneklerin alınması Biohit proline marka otomatik mikro pipet ve tek kullanımlık uyumlu uçları ile yapıldı.

Yüksek bor içerikli su örnekleri Balıkesir'in zengin bor yataklarının bulunduğu Bigadiç ilçe'sinin beş ayrı meydan çeşmesinden ve Bandırma Körfezi'nden toplandı ve + 4 °C'de polietilen kaplarda saklandı.

İşlem

Deneylerde genellikle 100 µL 1.10⁻⁴ mol/L ARS, 1 mL 1 mol/L amonyum asetat-fosfat destek elektroliti (pH 7) ve gerekli miktarda bor (veya su örneği) 10 mL'lik balon jöjeye ilave edildi ve deiyonize su ile 10 mL'ye tamamlandı. Çözelti kuvars voltammetrik hücreye transfer edildi ve 5 dakika azot geçirildi. Yeni bir civa damlası oluşturuldu ve karıştırmaksızın ve beklemeksizin DP modu ile -700 mV'tan anodik yöne doğru potansiyel taranmaya başlandı. Cihaz şartları: 5 mV/s tarama hızı, 0.02 s puls süresi, 50 mV puls genliği olarak seçildi. Tüm ölçümler oda sıcaklığında yapıldı. Örnek analizleri metal iyonlarının girişimini engellemek için 1.10⁻² mol/L EDTA varlığında gerçekleştirildi.

Karşılaştırma yöntemi olarak kullanılan azomethine-H yöntemi ile bor tayini şöyle yapıldı: 2.5 mL su örneği kit içerisine aktarıldı ve iyice karıştırıldı. 40 dakika oda sıcaklığında beklendikten sonra çözeltinin absorbanansı 413 nm'de ölçülerek su örneğindeki bor derişimi belirlendi.

2.2.2.1 B-ARS Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri

B-ARS kompleksinin voltammetrik karakteristiklerini belirlemek için destek elektrolit (0.1 mol/L NH₄CH₃COO), ARS (0.1 mol/L NH₄CH₃COO, 1.10⁻⁶ mol/L ARS) ve bor-ARS (B-ARS) kompleksinin (0.1 mol/L NH₄CH₃COO, 1.10⁻⁶ mol/L

ARS ve 10 mg/L B) farklı tarama hızlarında ardışık döngüsel voltammogramları alındı.

2.2.2.2 Ligand Derişimi ve Tarama Modunun Etkisi

Ligand derişiminin etkisini incelemek için C_B : 100 $\mu\text{g/L}$, E_b : -1200 mV, t_b : 0 s, v_t : 10 mV/s, t_d : 0 s koşullarında, $5 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $1.5 \cdot 10^{-6}$ ve $2 \cdot 10^{-6}$ mol/L ARS varlığında ayrı ayrı voltammogramlar pik Şekilleri incelendi.

Tarama modunun etkisini incelemek için doğrusal tarama, diferansiyel puls ve kare dalga modlarında voltammogramlar alındı.

2.2.2.3 pH ve Destek Elektrolit Türünün Etkisi

B-ARS kompleksine pH'nin etkisini incelemek için C_{ARS} : $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, C_B : 250 $\mu\text{g/L}$, E_p : 50 mV ve v_t : 5 mV/s koşullarında, pH 6, 6.5, 7 ve 7.5 fosfat tamponları ve pH 8, 8.5 amonyum/amonyak tamponları kullanılarak ayrı ayrı voltammogramlar alındı ve pik akımları ölçülerek değerlendirildi.

Destek elektrolit türünün etkisini incelemek için $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, HEPES, PİPES, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaCl}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaNO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{KClO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaBrO}_3$ ve $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaClO}_4$ destek elektrolitlerinin her birinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik akımları ölçüldü ve pik Şekilleri incelendi.

2.2.2.4 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin etkisini incelemek için C_{ARS} : $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, C_B : 1 mg/L, t_b : 3 s, E_p : 50 mV ve v_t : 10 mV/s koşullarında, -500, -600, -700, -800, -900 ve

-1000 mV biriktirme potansiyellerinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik akımları ölçüldü.

2.2.2.5 Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin etkisi, C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, E_b : -700 mV, E_p : 50 mV ve v_t : 10 mV/s koşullarında, 0, 3, 5, 10, 20, 30 ve 40 s biriktirme sürelerinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik akımları ölçülerek incelendi.

2.2.2.6 Tarama Hızı Etkisi

Tarama hızının etkisini incelemek için C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, E_b : -700 mV, t_b : 5 s ve E_p : 50 mV ve adım genliği (E_a) 2 mV koşullarında, 5, 10 ve 20 mV/s tarama hızlarında ayrı ayrı voltammogramlar alındı ve pik akımları ölçüldü.

2.2.2.7 B-ARS Kompleksinin Oluşumuna Sıcaklık ve Ön Beklemenin Etkisi

B-ARS kompleksinin oluşumuna sıcaklık etkisi, B-ARS kompleksinin oda sıcaklığında (18 °C) ve 80 °C'de bekletilmesinden sonra voltammogram alınarak incelendi. Kompleks oluşumuna ön beklemenin etkisinin olup olmadığını anlamak için B ve ARS çözeltilerinin karıştırılmasından sonra hemen ve 4 saat bekledikten sonra voltammogramları alınarak pik şekilleri incelendi.

2.2.2.8 Azot Gazı Geçirmenin Etkisi

Azot gazı geçiriminin etkisini incelemek için C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, E_b : -700 mV, t_b : 5 s, puls genliği (E_p): 50 mV ve v_t : 10 mV/s koşullarında, iki ayrı çözeltide azot gazı geçirerek ve geçirmeden voltammogramları alındı ve voltammogramların şekilleri incelendi.

2.2.2.9 Puls Genliğinin Etkisi

Puls genliği etkisini incelemek için C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, E_b : -700 mV ve t_b : 5 s koşullarında, 10, 25 ve 50 mV puls genliklerinde ayrı ayrı voltammogramlar alındı ve pik şekilleri incelendi.

2.2.2.10 Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi

Biriktirme sonrası durulma süresinin etkisi, C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, E_b : -700 mV ve t_b : 5 s koşullarında, 10, 20, 30 ve 40 s durulma sürelerinde ayrı ayrı voltammogramlar alındı ve pik akımları ölçülerek incelendi.

2.2.2.11 Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Tekrarlanabilirlik

Optimum deneysel ve cihaz parametrelerinde artan derişimde bor ilave edilerek her bir derişim için ayrı voltammogram alınarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Kalibrasyon grafiğinden, belirtme alt sınırı (3s), tayin sınırı (10s) ve doğrusal aralık hesaplandı.

2.2.2.12 Girişim Etkisi

Optimum koşullarda farklı iyonların girişim etkisi, 200 µg/L bor içeren çözeltiye farklı derişimlerde girişimci iyonlar eklenerek yapıldı. Aynı inceleme 0.01 mol/L EDTA varlığında da gerçekleştirildi.

2.2.2.13 Yöntemin Bor İçerikli Su Örneklerine Uygulanması ve Geçerliliği

Yöntem, içme suyu örneklerinde ve deniz suyunda bor tayini için uygulandı. Bunun için kalibrasyon grafiği oluşturularak örneklerin bor içerikleri belirlendi.

Yöntem geçerliliğinin kontrolü için bu içme suyu ve deniz suyu örneklerine değişik derişimlerde bor ilave edilerek hazırlanan spike örnekleri için geri kazanımlar hesaplandı. Ayrıca elde edilen sonuçlar, standart bir yöntem olan Azomethine-H metodu sonuçlarıyla karşılaştırıldı.

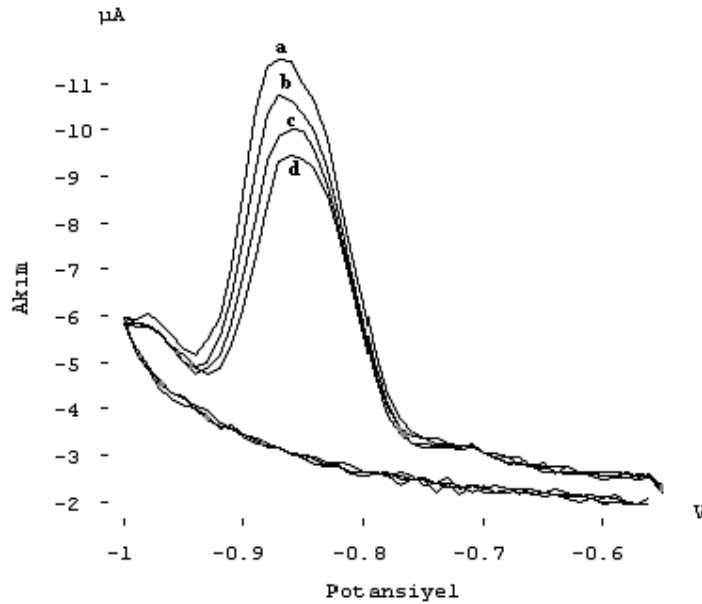
Yöntemin su örnekleri dışındaki ıspanak, kereviz ve çikolata dolgulu çubuk şeklindeki bir tür gofret gibi örneklere uygulanabilirliği de araştırıldı. Bunun için bunlardan ıspanak ve kereviz örnekleri mevsiminde halk pazarından alındı, yıkanıp kurutuldu ve toz hâline getirildi. Çikolata dolgulu çubuklar ise kaplama kısımları çikolatalı kısmından ayrılarak kaplama kısmı toz hâline getirildi. Bu örneklerden yaklaşık 0.5 g olacak şekilde tartımlar alınarak üzerine 10 mL HNO₃ ilave edildi ve bir gece bekletildi. Örnekler mikrodalga bozundurma sisteminde 190 °C’de 5 dakika maruz bırakılarak parçalandı ve NaOH ile nötrleştirildikten sonra analizlendi. Parçalama öncesi her bir örnek 4 ayrı gruba bölündü, birisi doğrudan, diğerlerine ise belirli derişimlerde bor ilave edilerek bor içerikleri tayin edilmeye çalışıldı. Ayrıca bu örneklerde yöntemin uygulanabilirliğinin araştırılmasında, örnek matriksinin analize olan etkisini ortadan kaldırmak için örnek matriksindeki bor dışındaki diğer iyonların seçimli olarak sürükleyici çökelek yardımıyla ayrılması yolu denendi. Bunun için sadece bor içeren sentetik örnek içerisine ayrı ayrı 0.5 mL 0.01 mol/L AlCl₃, FeCl₃, BiCl₃, MnCl₂ ve CuCl₂ çözeltileri ilave edilerek Al(OH)₃, Fe(OH)₃, Bi(OH)₃, MnO₂ ve CuS çökelekleri oluşturuldu. Al(OH)₃, Fe(OH)₃, Bi(OH)₃, MnO₂ çökeleklerinin oluşması için çözelti uygun pH’ye getirildi. CuS çökeleğinin oluşması için çözeltiye S²⁻ ilave edildi. Oluşan çökelek santrifüjlendikten sonra çözeltiden 5 mL alınıp voltammetrik hücreye aktarıldı. Gerekli reaktifler eklendikten sonra voltammogram alındı.

3 BULGULAR

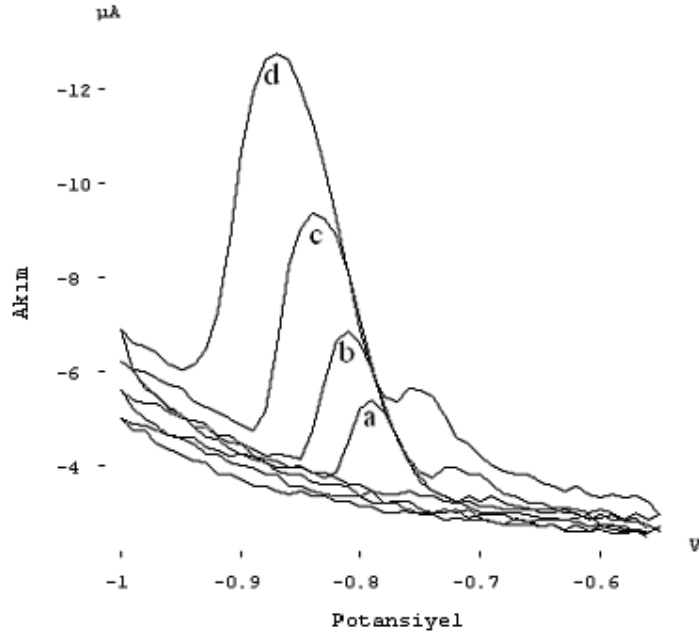
3.1 Katodik Sıyırma Voltammetrisi ile Dolaylı Bor Tayini

3.1.1 Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri

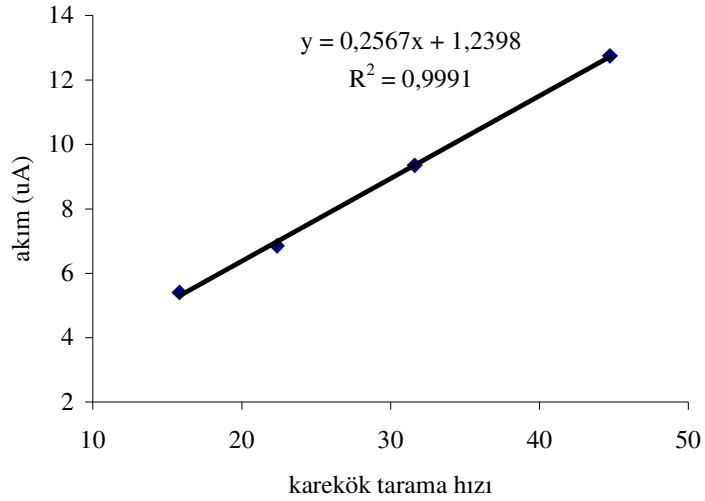
Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için 0, 20, 40 ve 60 mg/L B varlığında döngüsel voltammogramlar alındı. Ayrıca farklı tarama hızlarında voltammogramlar alındı ve pik akımları (I_{pik}) tarama hızının kareköküne (\sqrt{v}) karşı grafiğe geçirildi. Döngüsel voltammogramlar, Şekil 3.1.1'de farklı tarama hızlarındaki voltammogramlar Şekil 3.1.2'de ve $I_{pik} - \sqrt{v}$ arasındaki değişim Şekil 3.1.3'te görülmektedir.



Şekil 3.1.1 Farklı bor derişimlerinde As(V) e ait piklerin döngüsel voltammogramları (a: 0, b: 20, c: 40 ve d: 60 mg/L B), (0.1 mol/L mannitol, 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.8 mg/L As(V), 40 µg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), E_b: -550 mV, t_b: 90 s, t_d: 10 s, v_k: 150 devir/dakika ve sıcaklık: 37 °C)



Şekil 3.1.2 Farklı tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar (a: 250, b: 500, c: 1000 ve d: 2000 mV/s) (0.1 mol/L mannitol, 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.8 mg/L As(V), 40μg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), E_b: -550 mV, t_b: 90 s, t_d: 10 s, V_k: 150 devir/dakika ve sıcaklık: 37 °C)



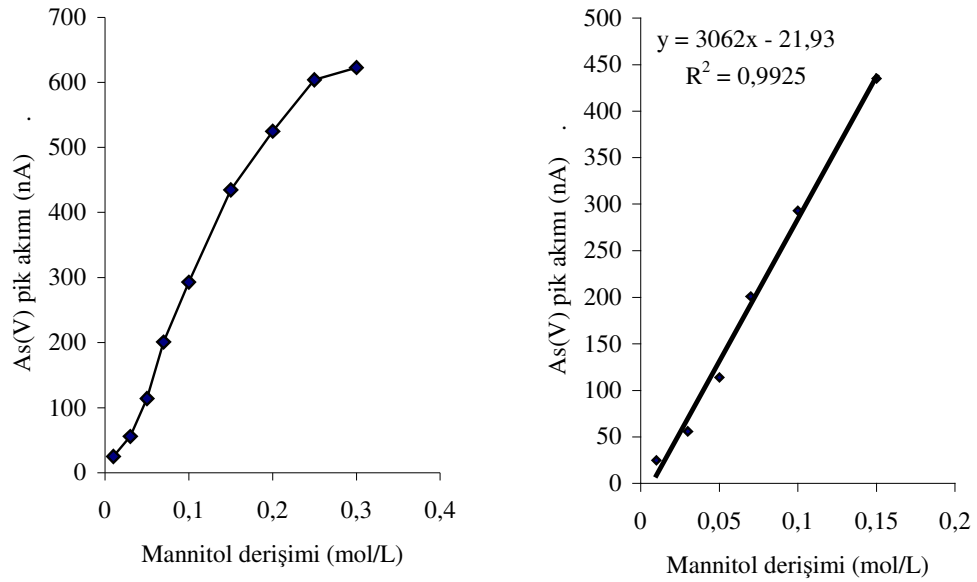
Şekil 3.1.3 As(V) pik akımının tarama hızı ile değişimi (0.1 mol/L mannitol, 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.8 mg/L As(V), 40μg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), E_b: -550 mV, t_b: 90 s, t_d: 10 s, v_k: 150 devir/dakika ve sıcaklık: 37 °C)

3.1.2 Mannitol Derişiminin Etkisi

Mannitol derişiminin pik akımına olan etkisi, 250 µg/L As(V), 0.1 mol/L H₂SO₄, 40 µg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), E_b: -550 mV, t_b: 90 s, v_i: 25 mV/s ve karıştırma yapmadan 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 ve 0.3 mol/L mannitol derişimlerinde voltammogramlar alınarak incelendi. As(V) pik akımının mannitol derişimiyle değişimi Çizelge 3.1.1 ve Şekil 3.1.4'te görölmektedir.

Çizelge 3.1.1 Mannitol derişiminin As(V) pik akımına etkisi

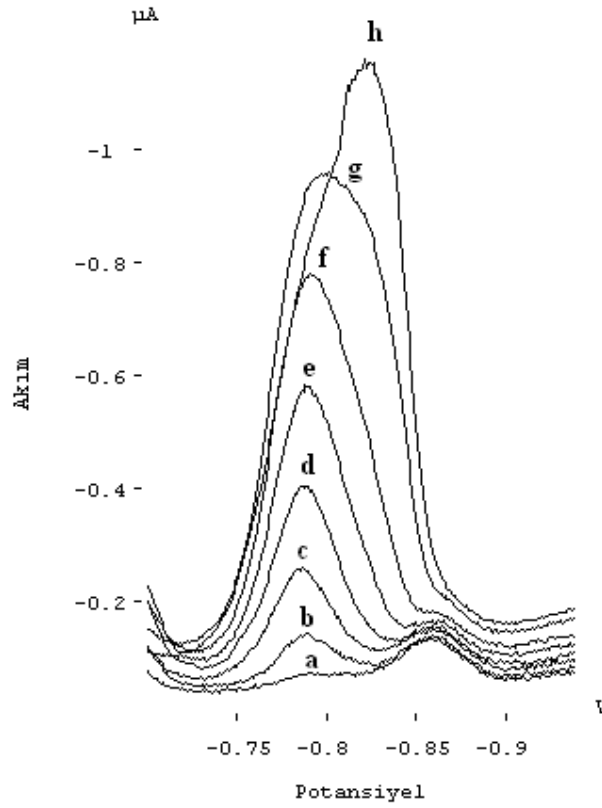
Mannitol derişimi (mol/L)	0.01	0.03	0.05	0.07	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3
Pik akımı (nA)	25	55.85	114	201	293	435	525	604	623



Şekil 3.1.4 Mannitol derişimi (0.01, 0.03, 0.07, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25 ve 0.3 mol/L) ile As(V) pik akımının değişimi (0.1 mol/L H₂SO₄, 250 µg/L As(V), 40µg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), E_b: -550 mV, t_b: 90 s, v_i: 25 mV/s ve v_k: 0 devir/dakika)

3.1.3 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin pik akımına olan etkisini incelemek için 0.15 mol/L mannitol varlığında, 250 µg/L As(V), 0.1 mol/L H₂SO₄, 40 µg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), t_b: 90 s ve v_i: 25 mV/s koşullarında sırasıyla -450, -475, -500, -525, -550, -575, -600 ve -625 mV biriktirme potansiyellerinde voltammogramlar alındı. Pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi Şekil 3.1.5'teki voltammogramlarda görülmektedir.



Şekil 3.1.5 Pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi (a: -450, b: -475, c: -500, d: -525, e: -550, f: -575, g: -600 ve h: -625 mV) (0.15 mol/L mannitol, 0.1 mol/L H₂SO₄, 250 µg/L As(V), 40µg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), t_b: 90 s, v_i: 25 mV/s ve v_k: 0 devir/dakika)

Çizelge 3.1.2 As(V) pik akımının biriktirme potansiyeli ile değişimi

Biriktirme potansiyeli (mV)	-450	-475	-500	-525	-550	-575	-600	-625
Pik akımı (nA)	-73	-145	-258	-403	-581	-776	-956	-1145

3.1.4 Cu(II) Derişimi ve Biriktirme Süresinin Etkisi

Cu(II) derişimi ve biriktirme süresinin etkisini incelemek için 250µg/L As(V), 0.15 mol/L mannitol, 0.4 mol/L H₂SO₄, 100 µg/L Se(IV), E_b: -550 mV ve v_t: 25 mV/s koşullarında, 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ve 50 mg/L Cu(II) derişimlerinin her birinde 0, 30, 60, 90 ve 120 s biriktirme sürelerinde ayrı ayrı voltammogramlar alındı ve As(V) e ait pik akımları ölçüldü. Pik akımının, Cu(II) derişimi ve biriktirme süresiyle değişimi Çizelge 3.1.3 ve Şekil 3.1.6’da verilmiştir.

Çizelge 3.1.3 Farklı biriktirme sürelerinde ve farklı Cu(II) derişimlerinde As(V) pik akımındaki değişim

		Biriktirme süresine bağımlı pik akımları (nA)				
		0 s	30 s	60 s	90 s	120 s
Cu (II) derişimi (mg/L)	0	102	72	38	28	114
	5	108	179	244	241	270
	10	106	251	297	449	614
	15	101	312	523	883	1018
	20	101	313	686	1195	1125
	25	104	375	818	1185	715
	30	108	475	948	670	684
	35	112	541	935	547	746
	40	108	578	725	524	868
	50	102	619	431	661	1140

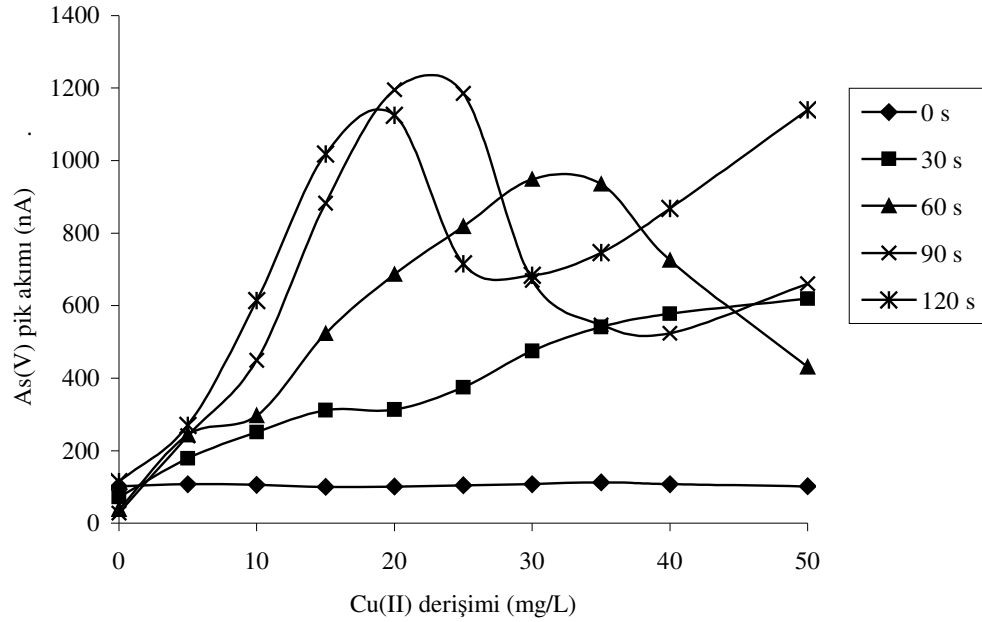
3.1.5 Se(IV) Derişiminin Etkisi

Se(IV) derişiminin pik akımına olan etkisini incelemek için 250 µg/L As(V), 0.15 mol/L mannitol, 0.4 mol/L H₂SO₄, 22.5 mg/L Cu(II), E_b: -550 mV, t_b: 90 s ve v_t: 25 mV/s koşullarında, 0, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 ve 250 µg/L Se(IV) derişimlerinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak As(V) e ait pik akımları ölçüldü ve değişim Çizelge 3.1.4 ve Şekil 3.1.7’de verilmektedir.

3.1.6 H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

H₂SO₄ derişiminin etkisini incelemek için 250 µg/L As(V), 0.15 mol/L mannitol, 22.5 mg/L Cu(II), 40 µg/L Se(IV) E_b: -550 mV, t_b: 90 s ve v_t: 25 mV/s

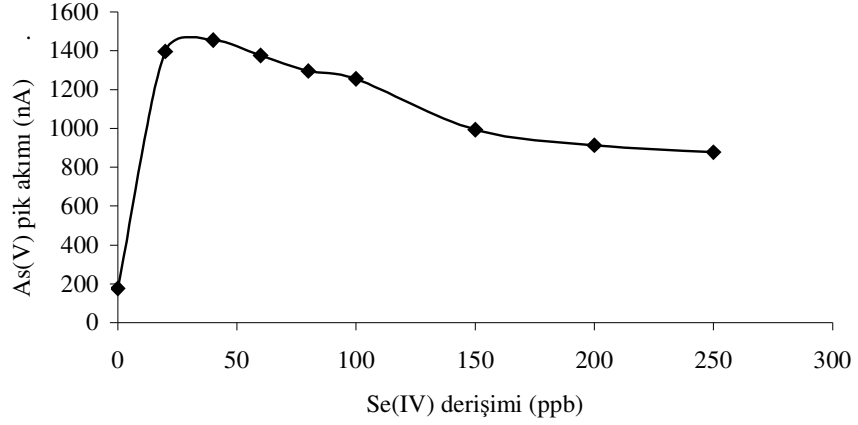
koşullarında, 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 mol/L H₂SO₄ derişimlerinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak As(V) e ait pik akımları ölçüldü. Pik akımının sülfirik asit derişimiyle değişimi Çizelge 3.1.5 ve Şekil 3.1.8’de görölmektedir.



Şekil 3.1.6 Farklı biriktirme sürelerinde (0, 30, 60, 90 ve 120 s) ve farklı Cu(II) derişimlerinde [0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ve 50 mg/L Cu(II)] As(V) pik akımındaki değişim (0.15 mol/L mannitol, 0.4 mol/L H₂SO₄, 250 µg/L As(V), 100 µg/L Se(IV), E_b: -550 mV, v_i: 25 mV/s ve v_k: 0 devir/dakika)

Çizelge 3.1.4 Se(IV) derişiminin As(V) pik akımına etkisi

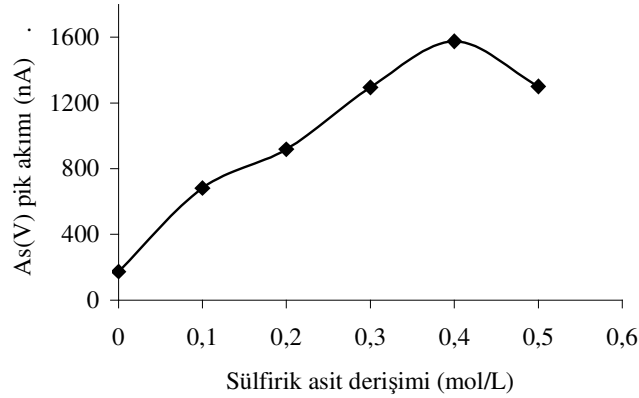
Se(IV) derişimi (mg/L)	0	20	40	60	80	100	150	200	250
Pik akımı (nA)	176	1395	1455	1375	1295	1255	994	913	877



Şekil 3.1.7 Farklı Se(IV) derişimlerinde (0, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200 ve 250 $\mu\text{g/L}$) As(V) pik akımındaki değişim (0.15 mol/L mannitol, 0.4 mol/L H_2SO_4 , $250 \mu\text{g/L}$ As(V), 22.5 mg/L Cu(II), E_b : -550 mV , t_b : 90 s , v_t : 25 mV/s ve v_k : 0 devir/dakika)

Çizelge 3.1.5 H_2SO_4 derişiminin As(V) pik akımına etkisi

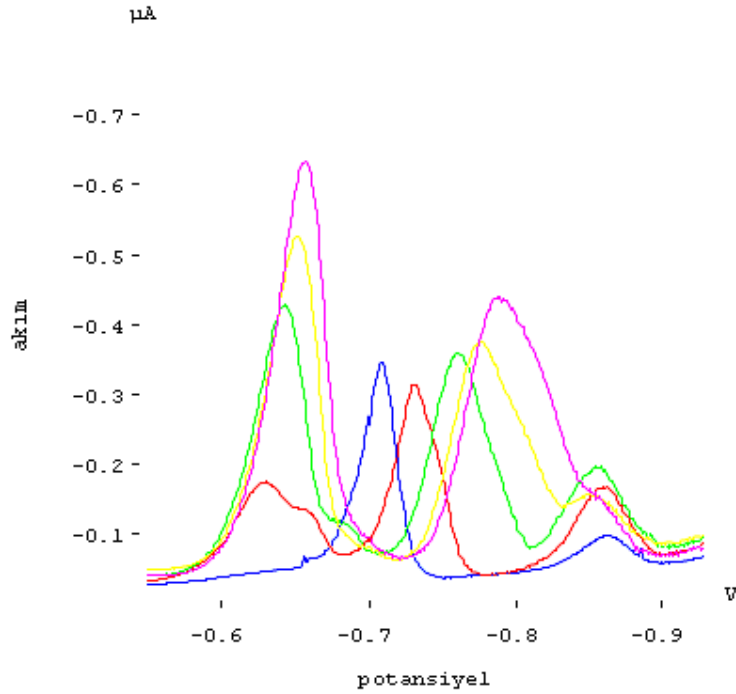
H_2SO_4 derişimi (mol/L)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Pik akımı (nA)	174	683	918	1295	1575	1300



Şekil 3.1.8 Farklı H_2SO_4 derişimlerinde (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 mol/L) As(V) pik akımındaki değişim (0.15 mol/L mannitol, $250 \mu\text{g/L}$ As(V), $40 \mu\text{g/L}$ Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), E_b : -550 mV , t_b : 90 s , v_t : 25 mV/s ve v_k : 0 devir/dakika)

3.1.7 Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının etkisini incelemek için 250 µg/L As(V), 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.15 mol/L mannitol, 22.5 mg/L Cu(II), 40 µg/L Se(IV) E_b: -550 mV, t_b: 90 s ve v_t: 25 mV/s koşullarında, 0, 150, 300, 525 ve 800 devir/dakika karıştırma hızlarında ayrı ayrı voltammogramlar alınarak As(V) e ait pikler incelendi. Farklı karıştırma hızlarında alınan voltammogramlar Şekil 3.1.9'da verilmiştir.



Şekil 3.1.9 0, 150, 300, 525 ve 800 devir/dakika karıştırma hızlarına ait voltammogramlar (sırasıyla mavi, kırmızı, yeşil, sarı ve pembe) (0.15 mol/L mannitol, 0.1 mol/L H₂SO₄, 250 µg/L As(V), 40 µg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), E_b: -550 mV, t_b: 90 s, v_t: 25 mV/s ve v_k: 0 devir/dakika)

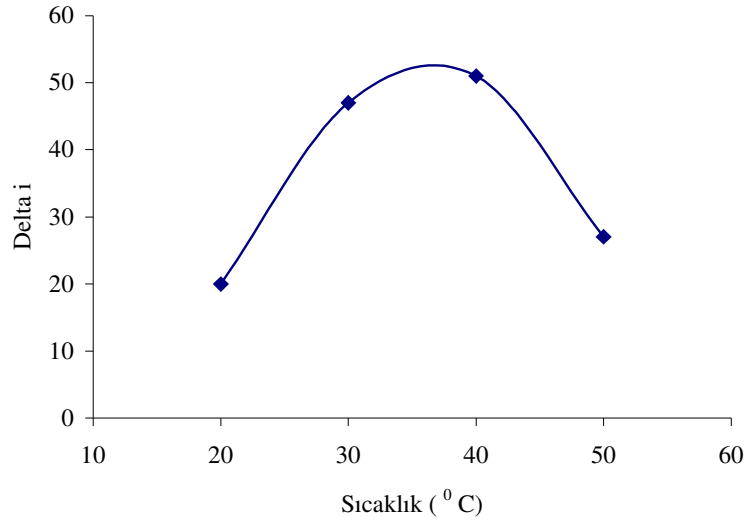
3.1.8 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklık etkisini incelemek için 250 µg/L As(V), 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.15 mol/L mannitol, 22.5 mg/L Cu(II), 40 µg/L Se(IV) E_b: -550 mV, t_b: 90 s, v_t: 25 mV/s ve karıştırma hızı (v_k): 0 devir/dakika koşullarında, 20, 30, 40 ve 50 °C'de ayrı ayrı

voltammogramlar alınarak pik akımı ve pik şekli incelendi. Sıcaklık ile pik akımı arasındaki değişim Çizelge 3.1.6 ve Şekil 3.1.10’da verilmektedir.

Çizelge 3.1.6 Sıcaklığın As(V) pik akımına etkisi

Sıcaklık (°C)	20	30	40	50
Pik akımı farkı (nA)	20	47	51	27



Şekil 3.1.10 20, 30, 40 ve 50 °C’deki 20 ppm B ilavesi ile As(V) pik akımındaki değişim (0.1 mol/L mannitol, 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.8 mg/L As(V), 40µg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), E_b: -550 mV, t_b: 90 s, v_t: 25 mV/s ve v_k: 0 devir/dakika)

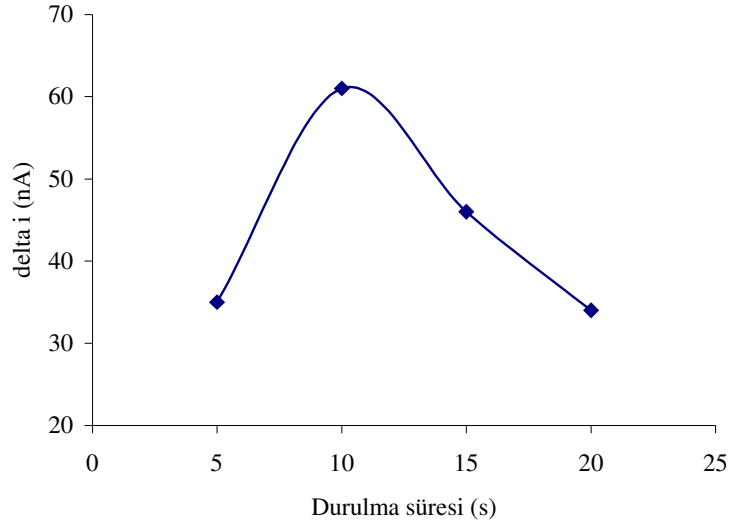
3.1.9 Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi

Biriktirme sonrası durulma süresinin etkisini incelemek için 250 µg/L As(V), 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.15 mol/L mannitol, 22.5 mg/L Cu(II), 40 µg/L Se(IV) E_b: -550 mV, t_b: 90 s, v_t: 25 mV/s, v_k: 0 devir/dakika ve sıcaklık: 37 °C koşullarında, 5, 10, 15 ve 20 s durulma sürelerinde 0 ve 20 mg/L bor varlığında ayrı ayrı voltammogramlar alınarak As(V) e ait pik akımları ölçüldü. Durulma sürelerine karşı Δi [As(V)] tablo ve grafiğe geçirildi (Çizelge 3.1.7 ve Şekil 3.1.11).

Katodik sıyırma voltammetrisiyle dolaylı bor tayini için optimize edilen kimyasal ve cihaz parametreleri Çizelge 3.1.8’de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1.7 Farklı durulma sürelerine karşı Δi [As(V)]’deki değişim

Durulma süresi (s)	5	10	15	20
Pik akımı farkı (nA)	35	61	46	34



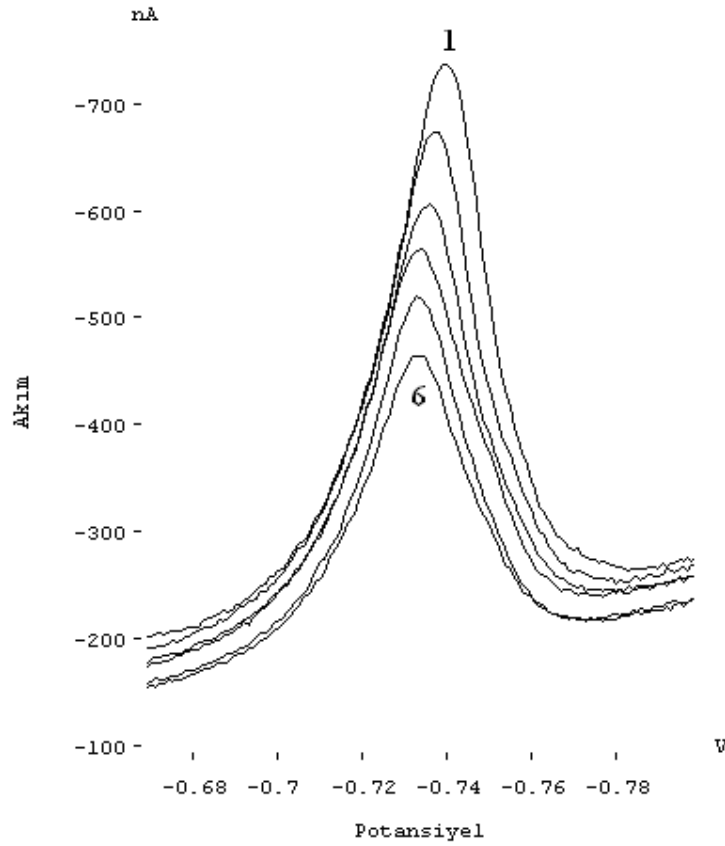
Şekil 3.1.11 Farklı durulma sürelerine karşı Δi [As(V)]’deki değişim (0.1 mol/L mannitol, 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.8 mg/L As(V), 40 µg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), E_b: -550 mV, t_b: 90 s, v_k: 150 devir/dakika ve sıcaklık: 37 °C)

Çizelge 3.1.8 Katodik sıyırma voltammetrisi ile dolaylı bor tayini yönteminin optimum koşulları

Mannitol derişimi: 0.1 mol/L	Biriktirme potansiyeli: -550 mV
H₂SO₄ derişimi: 0.1 mol/L	Biriktirme süresi: 90 s
As(V) derişimi: 0.8 mg/L	Durulma süresi: 10 s
Se(IV) derişimi: 40 µg/L	Karıştırma hızı: 150 devir/dakika
Cu(II) derişimi: 22.5 mg/L	Sıcaklık: 37 °C

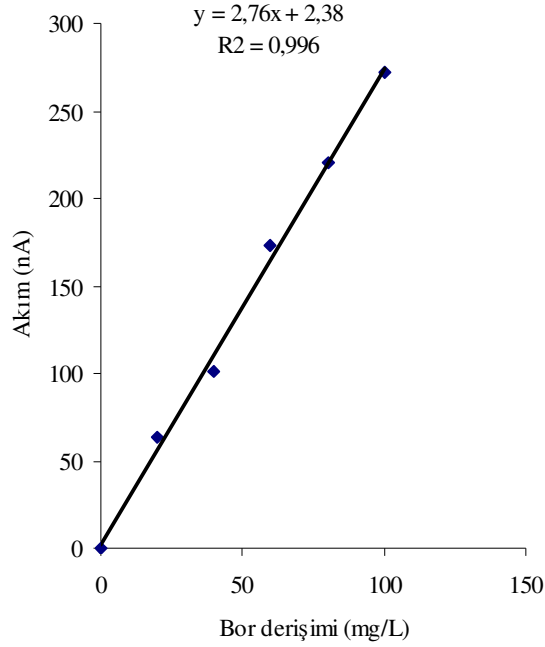
3.1.10 Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Uygulamaları

İçme suyu örneklerinde bor miktarının belirlenmesi için kalibrasyon grafiği oluşturuldu ve voltammogramlar Şekil 3.1.12’de, kalibrasyon grafiği Şekil 3.1.13’te verilmiştir. Kalibrasyon grafiği 9-100 mg B /L aralığında doğrusaldır. Elde edilen doğru denklemi $\Delta I_p = 2.76(\pm 0.14) C_B + 2.38(\pm 2.82)$ ’dir. Burada ΔI_p : iki pik arasındaki fark, C_B : mg/L cinsinden bor derişimidir. Korelasyon katsayısı 0.998’dir. Kalibrasyon grafiğinden hesaplanan belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 2.7 mg/L ve 9 mg/L’dir.



Şekil 3.1.12 Kalibrasyon voltammogramları
(1: 0, 2: 20, 3: 40, 4: 60, 5: 80 ve 6: 100 mg/L B) (0.1 mol/L mannitol, 0.1 mol/L H_2SO_4 , 0.8 mg/L As(V), 40 μ g/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), E_b : -550 mV, t_b : 90 s, t_d : 10 s, v_k : 150 devir/dakika ve sıcaklık: 37 $^{\circ}C$)

Geliştirilen yöntem yüksek bor içerikli su örneklerine uygulandı. Gerikazanım % 97-105 aralığında hesaplandı. Aynı su örnekleri standart bir yöntem olan Azomethine-H yöntemiyle de analizlenerek sonuçlar karşılaştırıldı. Yöntem geçerliliğinin kontrolü için bu içme suyu örneklerine değişik derişimlerde bor ilave edilerek geri kazanımlar hesaplandı. Bu sonuçlar Çizelge 3.1.9’da verilmiştir.



Şekil 3.1.13 Kalibrasyon grafiği

(1: 0, 2: 20, 3: 40, 4: 60, 5: 80 ve 6: 100 mg/L B) (0.1 mol/L mannitol, 0.1 mol/L H₂SO₄, 0.8 mg/L As(V), 40µg/L Se(IV), 22.5 mg/L Cu(II), E_b: -550 mV, t_b: 90 s, t_d: 10 s, v_k: 150 devir/dakika ve sıcaklık: 37 °C)

Çizelge 3.1.9 Katodik sıyırma voltammetrisi ile dolaylı bor tayini yöntemi ve Azomethine-H yöntemiyle analizlenen su örneklerindeki bor miktarı ve gerikazanım sonuçları

Örnek	Eklenen Bor mg B/L	Bulunan Bor mg B/L	Gerikazanım % R	Azomethine-H Yöntemi mg B/L
A	-	4.3 (± 0.5)*	-	4.1 (± 0.2)
	5	9.55	105	
B	-	7.5 (± 0.6)	-	7.2 (± 0.4)
	10	17.8	103	
C	-	8.7 (± 0.7)	-	8.1 (± 0.4)
	15	23.3	97	
D	-	9.1 (± 0.8)	-	9.6 (± 0.5)
	20	19.6	98	
E		29.4 (± 2.2)		30.2 (± 1.4)

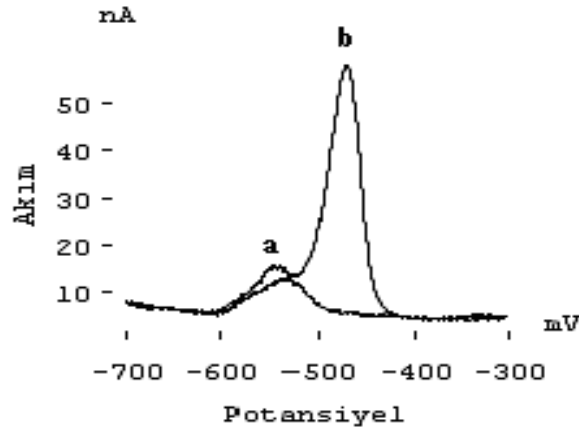
*($\bar{x} \pm s$) mg B/L (N=3)

3.2 Diferansiyel Puls Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini

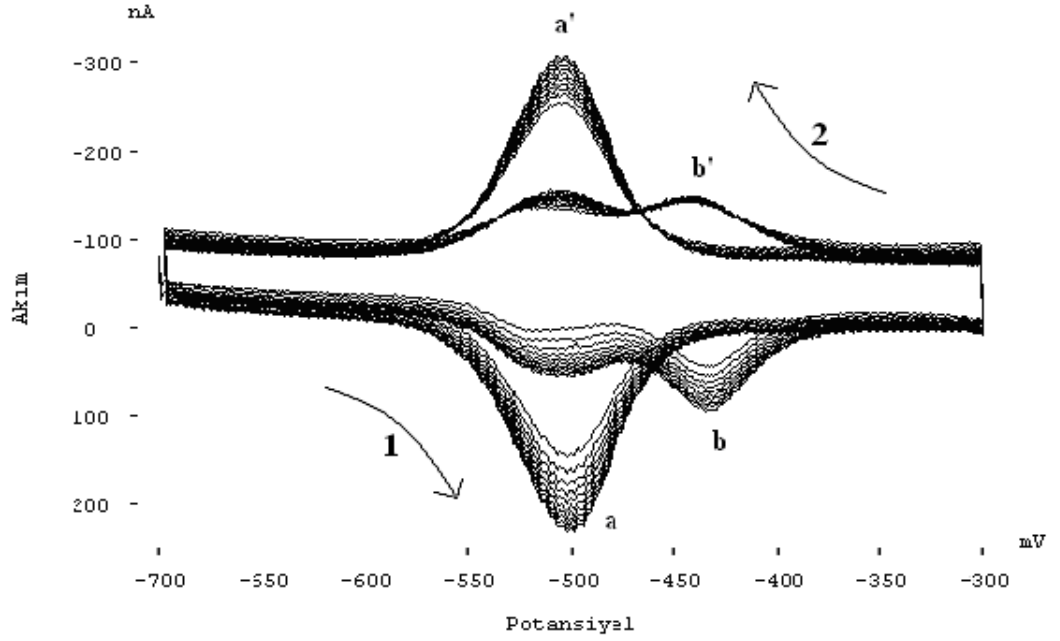
3.2.1 B-ARS Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri

B-ARS kompleksinin voltammetrik karakteristiklerini belirlemek için destek elektrolit (0.1 mol/L $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$), ARS (0.1 mol/L $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, 1.10^{-6} mol/L ARS) ve bor-ARS kompleksinin (0.1 mol/L $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, 1.10^{-6} mol/L ARS ve 10 mg/L B) farklı tarama hızlarında ardışık döngüsel voltammogramları alındı. ARS ve B-ARS kompleksinin diferansiyel puls voltammogramları Şekil 3.2.1’de görülmektedir.

Şekil 3.2.2’de, 1.10^{-6} mol/L ARS ve 10 $\mu\text{g/mL}$ B varlığında B-ARS kompleksinin tekrarlı döngüsel voltammogramları verilmiştir.



Şekil 3.2.1 (a) 1.10^{-6} mol/L ARS ve (b) 1.10^{-6} mol/L ARS + 1 $\mu\text{g/mL}$ B'a ait voltammogramlar (0.1 mol/L amonyum asetat, E_p : 50 mV, v_i : 10 mV/s)

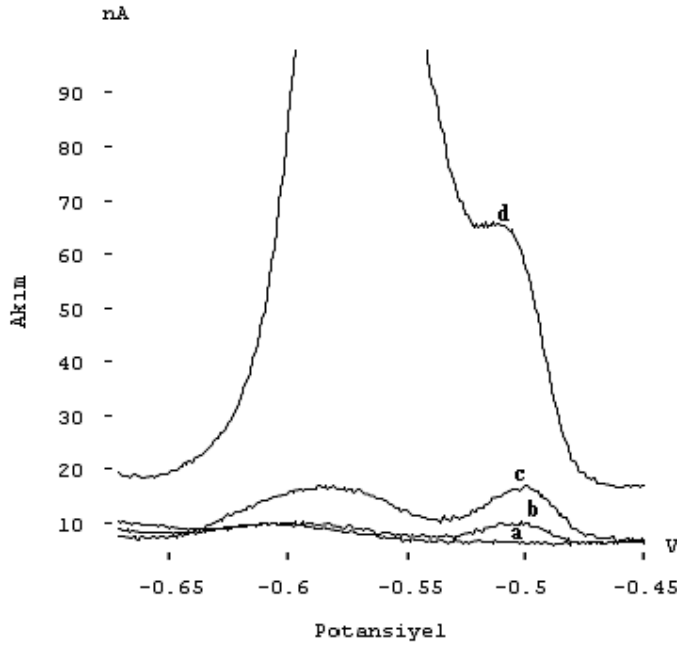


Şekil 3.2.2 (a) ARS (1.10^{-6} mol/L) ve (b) B-ARS kompleksi ($10 \mu\text{g/mL B-}1.10^{-6}$ mol/L ARS) döngüsel voltammogramları ($0.1 \text{ mol/L amonyum asetat çözeltisi (pH 7)}$, $v_i: 200 \text{ mV/s}$ ve $v_k: 0 \text{ devir/dakika}$)

3.2.2 Ligand Değişimi ve Tarama Modunun Etkisi

Ligand değişiminin etkisi, $C_B: 100 \mu\text{g/L}$, $E_b: -1200 \text{ mV}$, $t_b: 0 \text{ s}$, $v_i: 10 \text{ mV/s}$, $t_d: 0 \text{ s}$ koşullarında, 5.10^{-7} , 1.10^{-6} , $1.5.10^{-6}$ ve 2.10^{-6} mol/L ARS varlığında ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik şekilleri incelendi. Şekil 3.2.3'te farklı ligand değişimlerinde alınan voltammogramlar verilmektedir.

Ayrıca sıyırma modunu belirlemek için doğrusal tarama, diferansiyel puls ve kare dalga sıyırma modları incelendi. En düşük zemin akımı, en yüksek pik akımı ve en iyi pik ayırımı DP modda elde edildi.



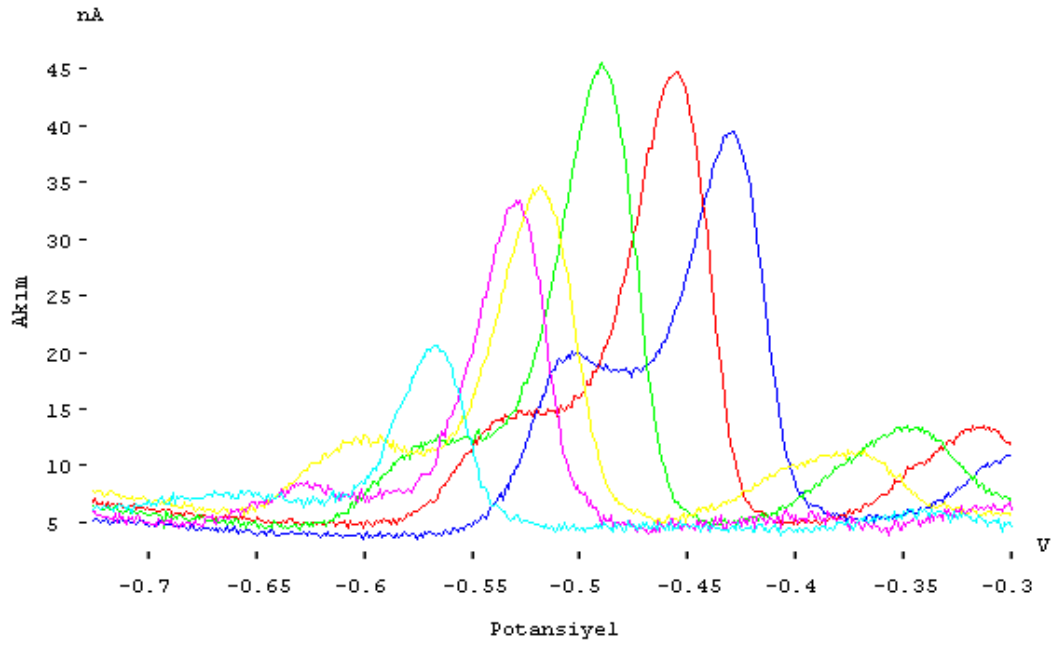
Şekil 3.2.3 a: 1.10^{-7} , b: 5.10^{-7} , c: 1.10^{-6} ve d: 5.10^{-6} mol/L ARS ligand derişimlerinde voltammogramlar (C_B : $100 \mu\text{g/L}$, E_b : -1200 mV , t_b : 0 s , v_i : 10 mV/s , t_d : 0 s)

3.2.3 pH ve Destek Elektrolit Etkisi

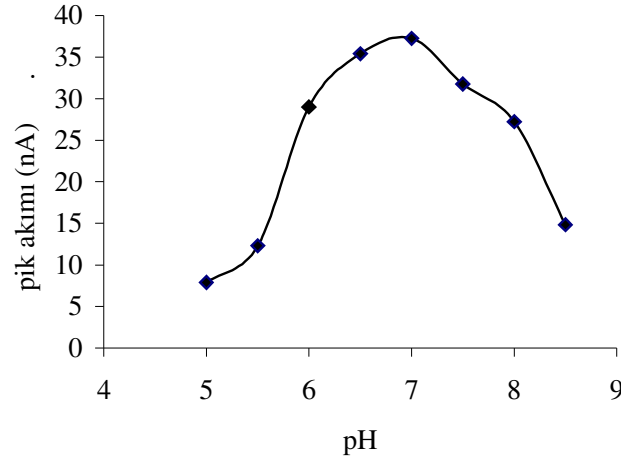
B-ARS kompleksine ait pik akımına pH'nin etkisini incelemek için C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : $250 \mu\text{g/L}$, E_p : 50 mV ve v_i : 5 mV/s koşullarında, pH 6, 6.5, 7 ve 7.5 fosfat tamponları ve pH 8, 8.5 amonyum/amonyak tamponları kullanılarak ayrı ayrı voltammogramlar alındı ve pik akımları ölçülerek değerlendirildi. Farklı pH'lerde alınan voltammogramlar Şekil 3.2.4'te, pH-Pik akımı değerleri Çizelge 3.2.1 ve pH-Pik akımı değişimi grafiği Şekil 3.2.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.2.1 Ortam pH'sinin As(V) pik akımına etkisi

pH	5	5.5	6	6.5	7	7.5	8	8.5
Pik akımı (nA)	7.9	12.3	29	35	37	32	27	15



Şekil 3.2.4 Farklı pH'lerdeki voltammogramlar (mavi: pH 6, kırmızı: 6.5, yeşil: pH 7, sarı: pH 7.5, pembe: pH 8 ve açık mavi: pH 8.5) (C_B : 1 mg/L, C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, E_b : -1200 mV)



Şekil 3.2.5 pH-pik akımı değişimi (C_B : 1 mg/L, C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, E_b : -1200 mV)

Destek elektrolit türünün etkisini incelemek için $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, HEPES,

PİPES, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaCl}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaNO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{KClO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaBrO}_3$ ve $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaClO}_4$ destek elektrolitlerinin her birinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik akımları ölçüldü ve pik şekilleri incelendi. HEPES, PİPES, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaCl}$ ve $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaClO}_4$ destek elektrolitlerinde zemin akımı yükselmekte ve liganda ait pik ile B-ARS kompleksinin pikinin sağlıklı ayrımı yapılamamaktadır. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3$ destek elektrolitinin zemin akım değeri $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaNO}_3$, $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{KClO}_3$ ve $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{NH}_3 + \text{NaBrO}_3$ destek elektrolitlerinin de zemin akım değerlerinden daha düşüktür. $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}/\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ destek elektrolitinin pik akım değeri, diğer destek elektrolit pik akımı değerlerinden yüksektir.

3.2.4 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

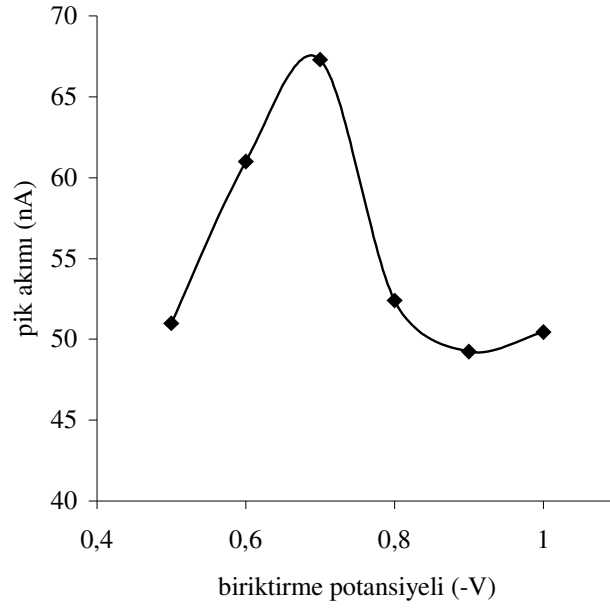
Biriktirme potansiyelinin etkisini incelemek için $C_{\text{ARS}}: 1.10^{-6}$ mol/L, $C_{\text{B}}: 1$ mg/L, $t_{\text{b}}: 3$ s, $E_{\text{p}}: 50$ mV ve $v_{\text{t}}: 10$ mV/s koşullarında, -500, -600, -700, -800, -900 ve -1000 mV biriktirme potansiyellerinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik akımları ölçüldü. Biriktirme potansiyeli ile pik akımının değişimi Çizelge 3.2.2 ve Şekil 3.2.6'da görüldüğü gibi elde edildi.

Çizelge 3.2.2 Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisi

Biriktirme potansiyeli (mV)	1000	900	800	700	600	500
Pik akımı (nA)	50	49	52	67	61	51

3.2.5 Biriktirme Süresinin Etkisi

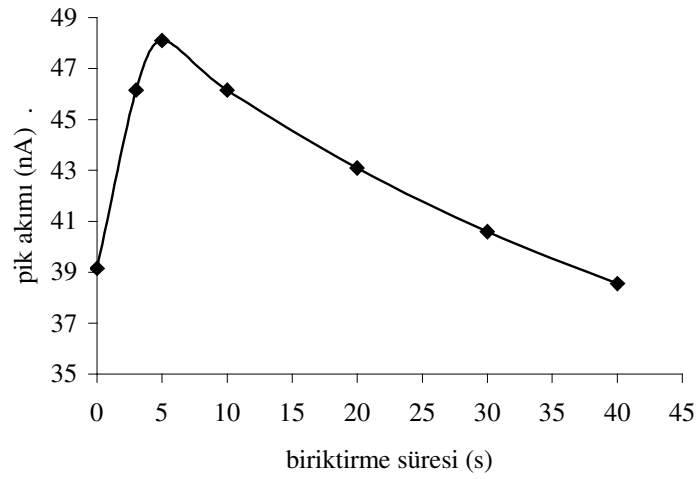
Biriktirme süresinin etkisini incelemek için $C_{\text{ARS}}: 1.10^{-6}$ mol/L, $C_{\text{B}}: 0.5$ mg/L, $E_{\text{b}}: -700$ mV, $E_{\text{p}}: 50$ mV ve $v_{\text{t}}: 10$ mV/s koşullarında, 0, 3, 5, 10, 20, 30 ve 40 s biriktirme sürelerinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik akımları ölçüldü. B-ARS kompleksinin pik akımının biriktirme süresi ile değişimi Çizelge 3.2.3 ve Şekil 3.2.7'de görülmektedir.



Şekil 3.2.6 Biriktirme potansiyeli-pik akımı değişimi
(C_B : 1 mg/L, C_{ARS} : $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, t_b : 3 s ve v_i : 10 mV/s)

Çizelge 3.2.3 Biriktirme süresinin pik akımına etkisi

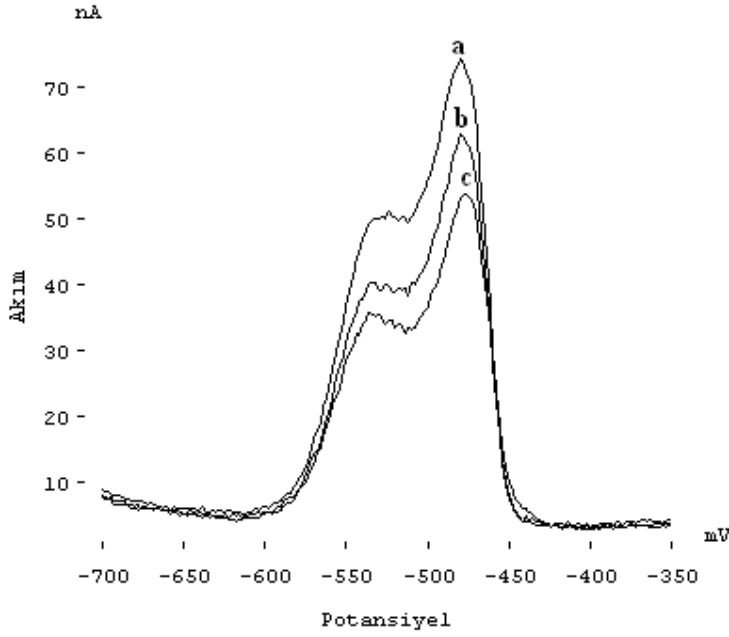
Biriktirme süresi (s)	0	3	5	10	20	30	40
Pik akımı (nA)	39	46	48	46	43	41	39



Şekil 3.2.7 Biriktirme süresi-pik akımı değişimi
(C_B : 0,5 mg/L, C_{ARS} : $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, E_b : -700 mV, v_i : 10 mV/s)

3.2.6 Tarama Hızı Etkisi

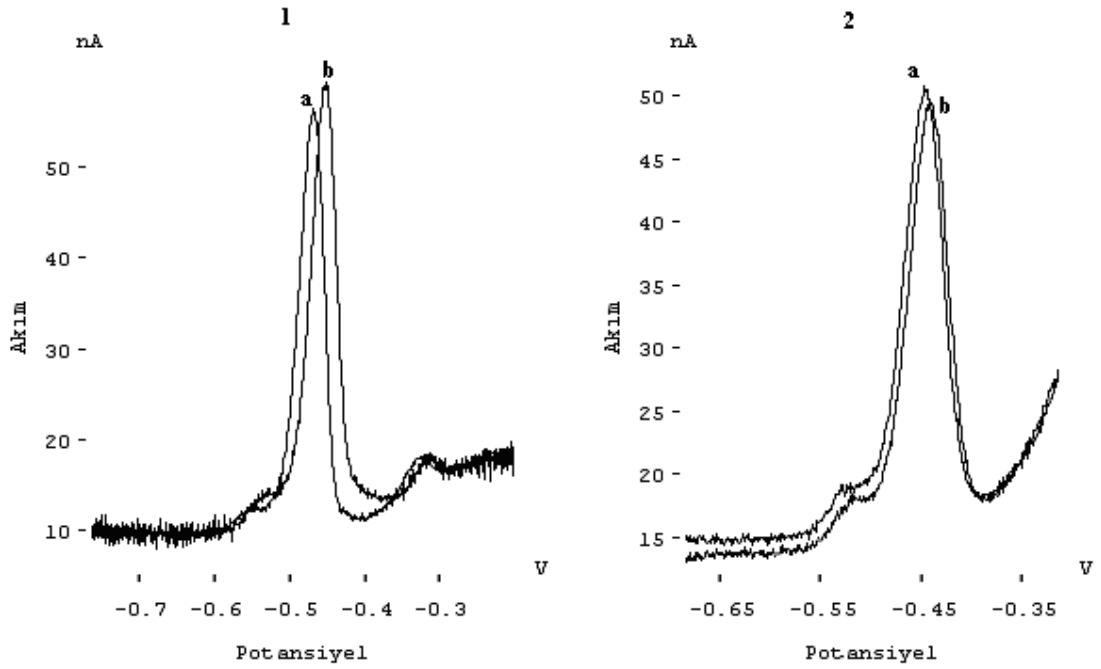
Tarama hızının etkisini incelemek için C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, E_b : -700 mV, t_b : 5 s, E_p : 50 mV ve adım genişliği (E_a): 2 mV koşullarında, 5, 10 ve 20 mV/s tarama hızlarında ayrı ayrı voltammogramlar alındı ve pik akımları ölçüldü. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.2.8’de verilmiştir.



Şekil 3.2.8 Tarama hızı voltammogramları (a: 5 mV/s, b: 10 mV/s ve c: 20 mV/s) (C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, 0.1 mol/L NH_4CH_3COO (pH 7), E_b : -700 mV, t_a : 300s, t_b : 5s ve v_k : 800 devir/dakika)

3.2.7 B-ARS Kompleksinin Oluşumuna Sıcaklık ve Ön Beklemenin Etkisi

B-ARS kompleksinin oluşumuna sıcaklık etkisini incelemek için B-ARS kompleksinin oda sıcaklığında ($18^{\circ}C$) ve $80^{\circ}C$ ’de bekletilmesinden sonra voltammogram alındı. Kompleks oluşumuna ön bekleminin bir etkisinin olup olmadığını anlamak için B ve ARS çözeltilerinin karıştırılmasından sonra hemen ve 4 saat bekledikten sonra voltammogramları alınarak pik şekilleri incelendi. Voltammogramlar Şekil 3.2.9’da görülmektedir.



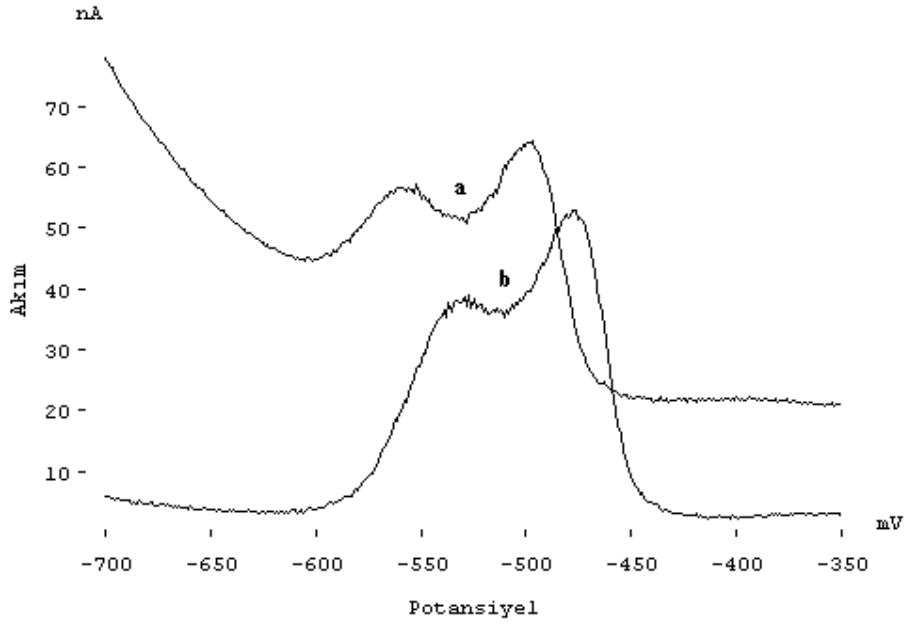
Şekil 3.2.9 1) Sıcaklık etkisi voltammogramları (a: 20 °C, b: 80 °C), 2) B-ARS kompleksinin hemen ve 4 saat sonraki voltammogramları

3.2.8 Azot Gazı Geçirmenin Etkisi

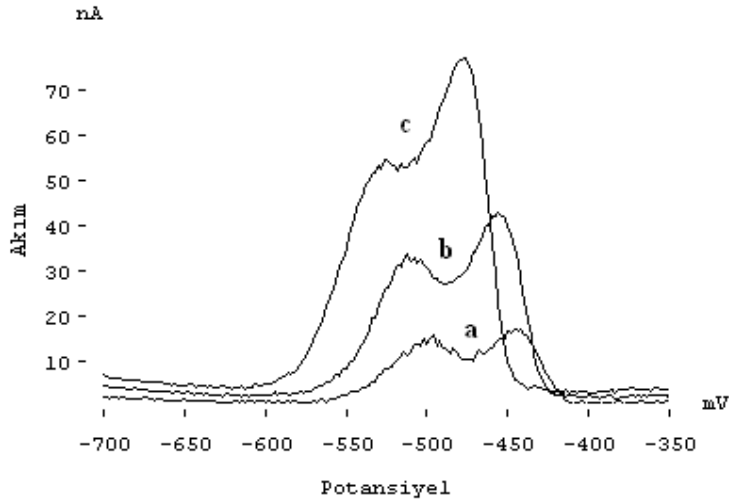
Azot gazı geçiriminin etkisini incelemek için C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, E_b : -700 mV, t_b : 5 s, E_p : 50 mV ve v_t : 10 mV/s koşullarında, iki ayrı çözeltide azot gazı geçirerek ve geçirmeden voltammogramları alındı ve voltammogramların şekilleri incelendi. Şekil 3.2.10'da azot gazı geçiriminin bor pikine etkisi görülmektedir.

3.2.9 Puls Genliğinin Etkisi

Puls genliği etkisini incelemek için C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, E_b : -700 mV ve t_b : 5 s koşullarında, 10, 25 ve 50 mV puls genliklerinde ayrı ayrı voltammogramlar alındı ve pik şekilleri incelendi. Puls genliği 10, 25 ve 50 mV olduğu durumlardaki voltammogramlar Şekil 3.2.11'de görülmektedir.



Şekil 3.2.10 Azot gazı geçirilmesinin etkisini gösteren voltammogramlar (a: 0 s, b: 300 s azot gazı geçirilerek), (C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, 0.1 mol/L NH_4CH_3COO (pH 7), E_b : -700 mV, t_b : 5 s, v_k : 800 devir/dakika ve v_i : 10 mV/s)



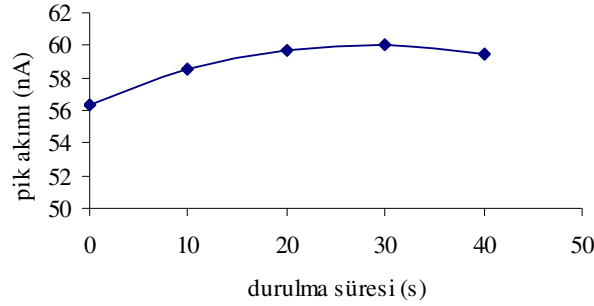
Şekil 3.2.11 Puls genliği voltammogramları (a: 10, b: 25 ve c: 50 mV), (C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, 0.1 mol/L NH_4CH_3COO (pH 7), E_b : -700 mV, t_a : 300s, t_b : 5s ve v_k : 800 devir/dakika)

3.2.10 Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi

Biriktirme sonrası durulma süresinin etkisi, C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, E_b : -700 mV ve t_b : 5 s koşullarında, 10, 20, 30 ve 40 s durulma sürelerinde ayrı ayrı voltammogramlar alındı ve pik akımları ölçülerek incelendi ve sonuçlar Çizelge 3.2.4 ve Şekil 3.2.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.2.4 Durulma süresi-pik akımı değişimi

Durulma süresi (s)	0	10	20	30	40
Pik akımı (nA)	56.3	58.6	59.8	60	59.5



Şekil 3.2.12 Durulma süresi-pik akımı değişimi

(C_{ARS} : 1.10^{-6} mol/L, C_B : 0.5 mg/L, 0.1 mol/L NH_4CH_3COO (pH 7), E_b : -700 mV, t_a : 300s, t_b : 5s ve v_k : 800 devir/dakika)

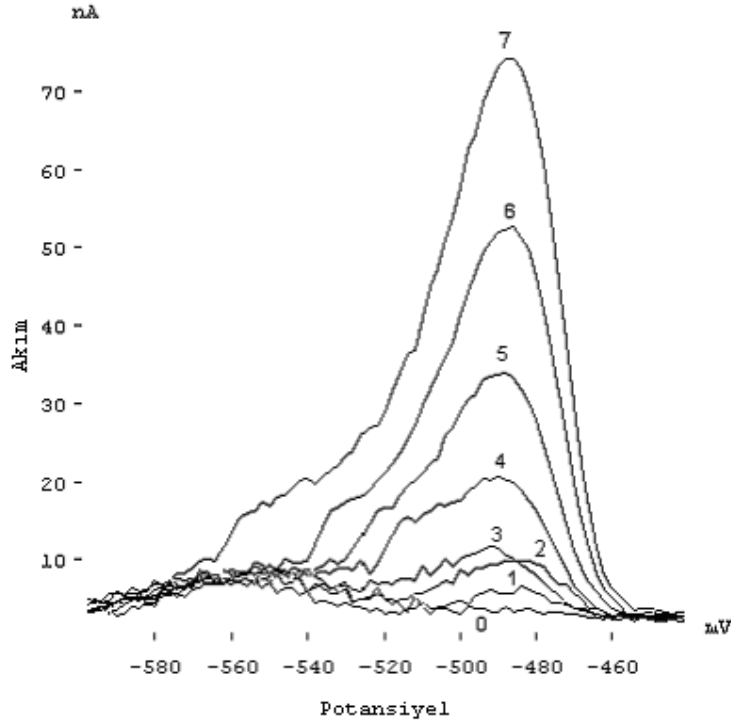
Tüm incelemelerden elde edilen sonuçlar bağlamında DPAdSV yöntemiyle bor tayini için tavsiye edilen cihaz ve deneysel parametreler Çizelge 3.2.5’te özetlenmiştir.

Çizelge 3.2.5 Diferansiyel puls adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi ile bor tayini yönteminin optimum koşulları

Biriktirme potansiyeli: -700mV	Sıyırma modu: Diferansiyel Puls
Biriktirme süresi: 0 s	Tarama hızı: 5 mV/s
Destek elektrolit ve pH: Amonyum asetat/fosfat tamponu, pH 7	Puls genişliği: 50 mV
ARS derişimi: 1.10^{-6} mol/L	Puls süresi: 20 ms
Azot gazı geçiş süresi: 300 s	Durulma süresi: 0 s

3.2.11 Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Tekrarlanabilirlik

Çizelge 3.2.5'te tavsiye edilen şartlarda artan derişimde bor ilave edildi ve her bir derişim için ayrı voltammogram alınarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Şekil 3.2.13'te kalibrasyon grafiği için elde edilen voltammogramlar ve Şekil 3.2.14'te de kalibrasyon grafiği verilmektedir. Kalibrasyon grafiği 55-500 $\mu\text{g/L}$ B derişim aralığında doğrusal ve elde edilen doğrunun denklemi $I_p = 0.16(\pm 0.01) C_B + 0.26(\pm 2.43)$ 'dir. Burada I_p ; pik yüksekliği ve C_B ; bor derişimidir. Korelasyon katsayısı 0.997'dir (n = 9). Eğim ve kesim noktasının yanında parantez içinde verilen sayılar excel programında yapılan regresyon analizi sonucunda % 95 olasılıklı ve n = 9 için elde edilen sapma değerleridir. Yöntemin belirtme sınırı ve tayin sınırı, sırasıyla sinyal/gürültü oranı 3 ve 10 esas alınarak 15 ve 55 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin standart sapması 100 $\mu\text{g B / L}$ için % 5.1 (n =10) olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2.13 Kalibrasyon grafiği için elde edilen voltammogramlar
 [0: destek çözelti (1.10^{-6} mol/L ARS + 0.1 mol/L amonyum asetat-fosfat tamponu), 1: 0+10 μ g/L bor, 2: 0+30 μ g/L bor, 3: 0+50 μ g/L bor, 4: 0+100 μ g/L bor, 5: 0+200 μ g/L bor, 6: 0+300 μ g/L bor, 7: 1+400 μ g/L bor]

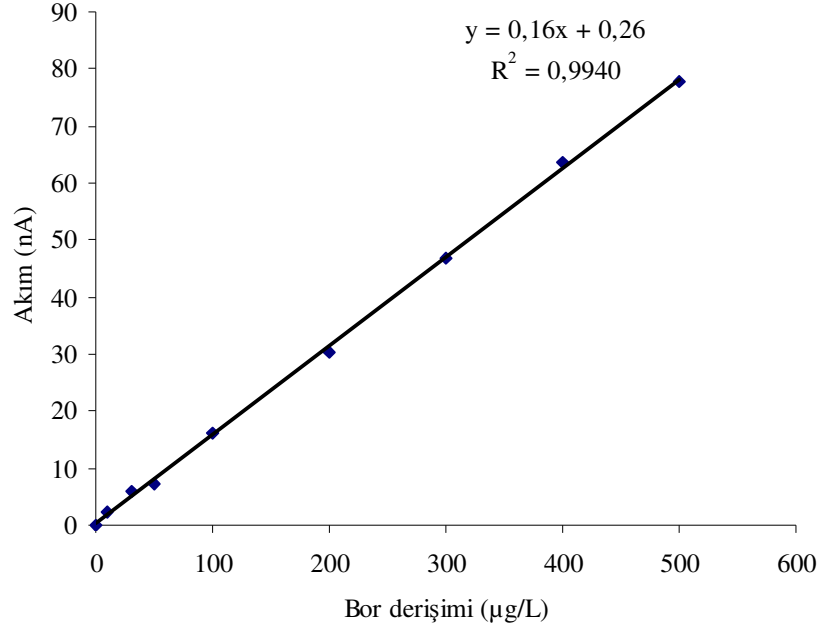
3.2.12 Girişim Etkisi

Optimum koşullarda farklı iyonların girişim etkisi, 200 μ g/L bor içeren çözeltiliye farklı derişimlerde girişimci iyonlar eklenerek yapıldı. Aynı inceleme 0.01 mol/L EDTA varlığında da gerçekleştirildi. Tolere edilme oranı pik yüksekliğinin \pm % 5'i kriterine göredir ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2.6'te özetlenmiştir.

3.2.13 Yöntemin Bor İçerikli Örneklerle Uygulanması ve Geçerliliği

Örneklerdeki bor derişimi ve spike örneklerden elde edilen gerikazanımlar Çizelge 3.2.7'de gösterilmektedir. Gerekli seyreltme tüm örnekler için yapılmıştır. Gerikazanımlar % 96-108 aralığındadır. Azomethine-H yöntemi, önerilen yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için kullanıldı. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak Çizelge

3.2.8’de verilmiştir. Kereviz ve ıspanak örneklerine ait voltamogramlar Şekil 3.2.15’te verilmiştir.



Şekil 3.2.14 Kalibrasyon grafiği

[0: destek çözelti ($1 \cdot 10^{-6}$ mol/L ARS + 0.1 mol/L¹ amonyum asetat-fosfat tamponu), 1: 0+10µg/L bor, 2: 0+30 µg/L bor, 3: 0+50µg/L bor, 4: 0+100 µg/L bor, 5: 0+200 µg/L bor, 6: 0+300 µg/L bor, 7: 1+400 µg/L bor]

Çizelge 3.2.6 Girişim incelemesi

Girişimci tür	Tolere edilme sınırı	Tolere edilme sınırı (0.01 mol/L EDTA varlığında)
Ca(II), Cd(II)	5	150
Mg(II)	10	25
Se(IV)	150	-
As(III)	20	-
Cr(III)	25	50
Cu(II)	2	10
Pb(II)	-	10
Zn(II)	-	10
Fe(III), Al(III)	-	15
Sb(III)	-	-

Çizelge 3.2.7 Bor katılmış su örneklerinde gerikazanım (% R)

Su örnekleri	eklenen ($\mu\text{g/L}$)	bulunan ($\mu\text{g/L}$) ^a	R %
İçme suyu 1 ^b	-	169	-
	25	196	108
	50	222	106
İçme suyu 2 ^c	-	373	-
	50	421	96
	100	470	97
İçme suyu 3 ^d	-	257	-
	100	361	104
	200	463	103
Deniz suyu ^e	-	320	-
	100	427	107

^a 5 ayrı tayinin ortalaması.

^b Örnek 1:2 oranında saf su ile seyreltildi.

^c Örnek 1:25 oranında saf su ile seyreltildi.

^d Örnek 1:10 oranında saf su ile seyreltildi.

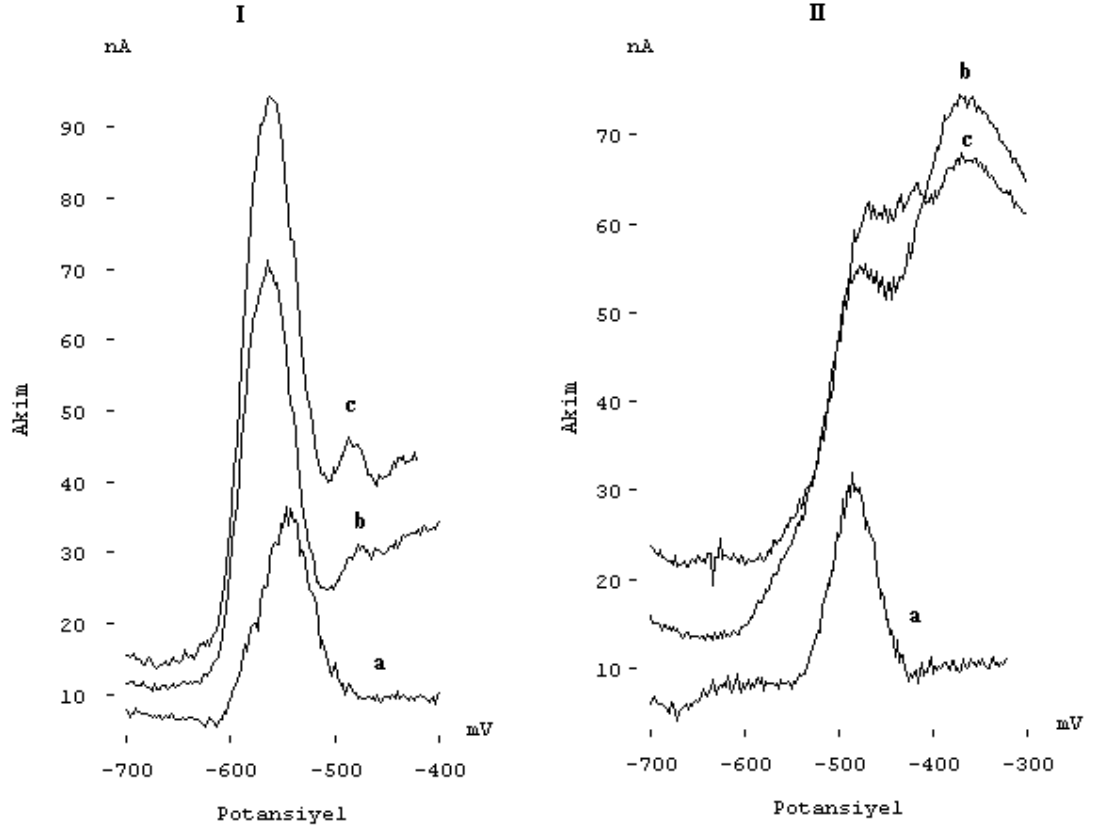
^e Örnek 1:10 oranında saf su ile seyreltildi.

Çizelge 3.2.8 Su örneklerinde bor tayini için önerilen yöntemin sonuçları ile Azomethine-H yönteminin sonuçlarının karşılaştırılması

Su örnekleri	Önerilen yöntem (\bar{x} mg l ⁻¹)	Bağıl hata (RSD)	Azomethine-H yöntemi (\bar{x} mg l ⁻¹) ^a	Hesaplanan t- değeri ^b
İçme suyu 1	0.34	3.03	0.33	1.79
İçme suyu 2	9.33	-2.30	9.55	1.97
İçme suyu 3	2.57	-3.38	2.66	2.18
Deniz suyu	3.20	-4.48	3.35	2.26

^a 5 ayrı analiz ortalaması

^b % 95 güven seviyesinde, 8 serbestlik derecesi için t değeri 2.31'dir.



Şekil 3.2.15 I) Kereviz ve II) ıspanak örneklerine ait voltammogramlar (a: kör, b: örnek ve c: örnek + 200 µg B /L)
(C_{ARS} : $1 \cdot 10^{-6}$ mol/L, 0.1 mol/L NH_4CH_3COO /fosfat tamponu (pH 7), E_b : -700 mV, t_a : 300s, t_b : 0s, t_d : 0 s ve v_k : 800 devir/dakika)

4 TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, biri dolaylı olmak üzere iki yeni voltammetrik bor tayin yöntemi geliştirilmiştir. Bunlardan ilki, diferansiyel puls katodik sıyırma voltammetrisiyle sülfirik asitli ortamda, mannitol, bakır ve selenyum varlığında elde edilen As(V) pik akımının bor varlığında azalmasına, diğeri ise, amonyum asetat/fosfat tamponunda (pH 7) borun Alizarin Red S (ARS) ile oluşturduğu kompleksin asılı civa damla elektrodu yüzeyine adsorpsiyonu ve potansiyelin anodik yönde taranması sonucunda -0.47 V'ta komplekse ait yeni bir pik oluşumuna dayanmaktadır. Her iki yöntemde de pik akımına etki eden kimyasal parametreler ve cihaz parametreleri incelenmiş ve bunlara ait sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

4.1 Katodik Sıyırma Voltammetrisi ile Dolaylı Bor Tayini

4.1.1 Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri

Katodik sıyırma voltammetrisiyle Cu(II) veya Se(IV) varlığında HCl'li ortamda As(III) tayini, As(III) ün asılı civa damla elektrodunda Cu(II) veya Se(IV) ile intermetalik bileşik oluşumuyla biriktirilip arsine indirgenmesi temeline dayanmaktadır [82, 83]. Bu tepkimeye göre As(III) arsine indirgenmekte, ancak arsin çözüldüğü için döngüsel voltammogramda yükseltgenme piki gözlenmemektedir. Diğer taraftan Greulach ve Henze mannitol ve Cu(II) varlığında sülfirik asitli ortamda As(V) in As(III) e indirgendiğini ve benzer mekanizmayla asılı civa damla elektrodunda intermetalik bileşik oluşturarak sıyırma aşamasında arsine indirgendiğini belirtmişlerdir [84]. Burada elde edilen pik akımı belirli bir aralıkta mannitol derişimiyle doğru orantılı olarak artmaktadır. Diğer taraftan borun mannitol ile tepkimesi ise ortamdaki mannitol derişimini azaltacağından bu pikte bir azalma meydana getirmektedir. Burada geliştirilen katodik sıyırma voltammetrisiyle dolaylı bor tayini bu temel ilkeye dayanmaktadır. Yani, Cu(II), Se(IV), sülfirik asit

ve mannitol varlığında As(V) için elde edilen pik akımı ortama bor ilave edildiğinde bor-mannitol kompleksinin oluşması nedeniyle azalmakta ve bu azalma bor tayini için sinyal olarak kullanılmaktadır. Şekil 3.1.1'de değişik bor derişimlerinde beklenildiği gibi bu azalma gözlenmektedir. Ayrıca Şekil 3.1.1 ve Şekil 3.1.2'deki voltammogramlarda sadece anodik pikin gözlenmesi katodik yönde herhangi bir pikin olmaması, elde edilen sinyalin mannitol etkisiyle As(V)'in As(III) e indirgenmesi üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Yine Şekil 3.1.2'de görülen farklı tarama hızlarındaki voltammogramlar ve Şekil 3.1.3'teki pik akımının tarama hızının kareköküyle doğrusal değişimi elektrot tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.1.2 Mannitol Derişiminin Etkisi

Mannitol derişiminin pik akımına etkisini incelemek için yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 3.1.4'te görülmektedir. Buna göre As(V) pik akımı mannitol derişimi ile artmaktadır ve bu artış 0.01-0.15 mol/L derişim aralığında doğrusaldır. Böyle bir değişim mannitol derişimini azaltacak bir etki yani bor ilavesi ile pik akımının düşeceğini ve bunun doğrusal olacağını göstermektedir. Bu amaçla doğrusal aralığa giren azalmanın en anlamlı olduğu mannitol derişimi 0.15 mol/L'dür. Ancak doğrusal aralığın üst sınırı olması nedeniyle bu derişim 0.1 mol/L olarak tercih edilmiştir.

4.1.3 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Pik akımının, biriktirme potansiyeliyle değişimi Şekil 3.1.5'teki voltammogramlarda görülmektedir. Bu sonuçlara göre biriktirme potansiyeli negatife doğru gittikçe pik akımı artmakta, ancak -575 mV'dan daha negatife gittikçe pikin şekli bozulmaktadır. Bu nedenle biriktirme potansiyeli olarak literatürle de uyumlu olan -550 mV seçilmiştir.

4.1.4 Cu(II) Derişimi ve Biriktirme Süresinin Etkisi

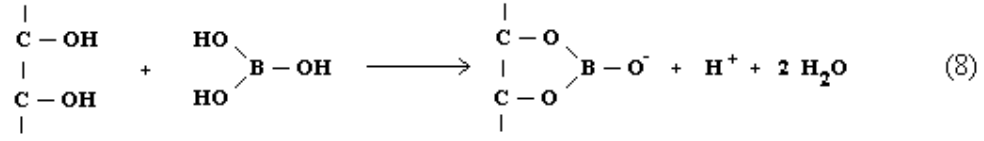
Birbirlerini etkilemesi nedeniyle Cu(II) derişimi ve biriktirme süresi etkileri bir arada araştırılmıştır. Bunun için 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ve 50 mg/L Cu(II) derişimlerinin her birinde 0, 30, 60, 90 ve 120 s biriktirme sürelerinde ayrı ayrı voltammogramlar alınmış ve sonuçlar Şekil 3.1.6'da gösterilmiştir. Buna göre farklı Cu(II) derişimlerinde ve farklı biriktirme sürelerinde pik akımı da farklı değişimler göstermektedir. Ancak Şekil 3.1.6'da da görüldüğü gibi, pik akımının en yüksek olduğu Cu(II) derişimi ve buna karşılık gelen biriktirme süresi sırasıyla 22.5 mg/L ve 90 s olarak belirlenmiştir. Cu(II) ile biriktirme süresinin pik akımına etkisi arasındaki bu benzer sonuç daha önceki çalışmamız olan katodik sıyırma voltmetrisi ile As(III) tayininde de elde edilmiştir [82]. Bu nedenle genelde yüksek Cu(II) derişimlerinde düşük biriktirme süresi tercih edilmelidir.

4.1.5 Se(IV) Derişiminin Etkisi

Se(IV)'un biriktirme adımı intermetalik bileşik oluşturarak As(V) pik akımını artırıcı yönde etki yaptığı belirtilmiştir [85]. Bu nedenle Se(IV) derişiminin pik akımına olan etkisi değişik derişimlerde incelenmiş elde edilen sonuçlar izelge 3.1.4 ve Şekil 3.1.7'de verilmektedir. Görüldüğü gibi literatüre de uygun olarak As(V) pik akımı Se(IV) derişimiyle 40 µg/L'ye kadar artmakta daha sonra da kısmen azalarak hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu sonuçlara göre Se(IV) derişimi 40 µg/L olarak belirlenmiştir.

4.1.6 H₂SO₄ Derişiminin Etkisi

Pik akımının sülfirik asit derişimiyle değişimi Çizelge 3.1.5 ve Şekil 3.1.8'de görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi sülfirik asit derişimi arttıkça pik akımı 0.4 mol/L'ye kadar artmakta ve daha sonra azalmaktadır. Buna göre optimum sülfirik asit derişimi 0.4 mol/L olmakla birlikte bor mannitol tepkimesinin görece nicelliği için sülfirik asit derişimi 0.1 mol/L olarak seçilmiştir.



4.1.7 Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının etkisini incelemek için 0, 150, 300, 525 ve 800 devir/dakika karıştırma hızlarında ayrı ayrı voltammogramlar alınarak Şekil 3.1.9'da verilmiştir. Karıştırma hızı arttıkça As(V) e ait pik daha negatif potansiyele kaymakta, pik genişlemesi olmakta ve pikin şekli bozulmaktadır. Karıştırma yapılmadığı durumda Se(IV)'a ait pik kaybolmaktadır. Pikin şekli, pik akımı, tekrarlanabilirliği ve Se(IV) pikinin etkisinin kaybolması göz önüne alındığında karıştırma yapılmaması daha uygundur.

4.1.8 Sıcaklık Etkisi

Pik akımındaki azalmaya (bor için elde edilen sinyale) voltammetrik hücre sıcaklığının etkisini incelemek için 20, 30, 40 ve 50 °C'de voltammogramlar alınarak pik akımı ve pik şekli incelenerek sonuçlar Çizelge 3.1.6 ve Şekil 3.1.10'da verilmiştir. Sıcaklık arttıkça Δi artmakta ve 40 °C'den sonra azalmaktadır. Δi değerinin en yüksek olduğu sıcaklık 37 °C olarak belirlenmiştir.

4.1.9 Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi

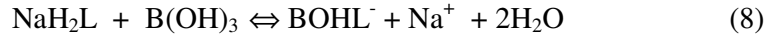
Biriktirme sonrası durulma süresinin etkisini incelemek için 5, 10, 15 ve 20 s durulma sürelerinde 0 ve 20 mg/L bor varlığında ayrı ayrı voltammogramlar alınarak As(V) e ait pik akımları ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 3.1.7 ve Şekil 3.1.11'de gösterilmiştir. Buna göre Δi [As(V)] değeri 10 s bekleme süresine kadar artış göstermiş ve daha sonra azalmıştır.

4.1.10 Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Uygulamaları

Saptanan optimum koşullarda oluşturulan kalibrasyon grafiğinden belirtme sınırı 2.7 mg/L, tayin sınırı 9 mg/L ve yöntemin doğrusal çalışma aralığı 9-100 mg/L olarak bulunmuştur. Korelasyon katsayısı 0.998, 10 mg/L bor için yüzde bağlı standart sapma 2.6 olarak hesaplanmıştır. Geliştirilen bu yöntemin duyarlılığının çok iyi olmadığı ancak mg/L düzeyinde bor içeren örnekler için doğru ve tekrarlanabilir olarak kullanılabilceği söylenebilir. Yöntem yüksek bor içelikli su örneklerine uygulanmış ve gerikazanımlar % 97-105 aralığında bulunmuştur. Ayrıca bu sonuçlar karşılaştırma yöntemi olarak kullanılan Azomethine-H spektrofotometrik yönteminden elde edilen sonuçlarla uyumludur. Yapılan t-testi sonucunda her iki yöntemle elde edilen sonuçlar arasında istatistik olarak anlamlı bir fark olmadığı görölmüştür. Bu sonuçlar yöntemin mg/L düzeyinde bor içelikli sularda seçiciliğinin ve doğruluğunun iyi olduğunu göstermektedir. İlave olarak metodun belirtme sınırından daha düşük derişimlerde bor içeren su örneklerinde veya olası girişimciler durumunda, metil borat esteri oluşturularak ön deriştirme ve ayırma yapılabilir.

4.2 Diferansiyel Puls Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini

Bir antrakinin türevi ve birbirine komşu iki hidroksit grubu içeren Alizarin Red S'in (ARS), bor ile ester oluşturduğu bilinmektedir ve borun spektrofotometrik tayininde reaktif olarak kullanılmıştır [60, 62]. Tepkime stokiyometrisinin 1:1 veya 2:1 olacağı belirtilmektedir [85]. Buna göre 1:1 stokiyometri için mümkün tepkime aşağıdaki gibidir:



Burada geliştirilen adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi ile bor tayini, oluşan bu B-ARS kompleksinin asılı civa damla elektrodu yüzeyine adsorpsiyonu ve kompleksin anodik yükseltgenmesine dayanmaktadır.

4.2.1 B-ARS Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri

Şekil 3.2.1'de ARS ve B-ARS kompleksinin pH 7.0'de ve 1.10^{-6} mol/L ARS çözeltisinde alınan diferansiyel puls voltammogramları verilmiştir. Buna göre -543 mV'ta ARS'ye ait bir anodik pik gözlenmektedir. Bu çözeltiye bor ilave edildiğinde -472 mV'ta yeni bir pik oluşmakta ve bu yeni pik bor derişimi ile artarken -543 mV'taki pik ise azalmaktadır. Bor derişimi 5 µg/mL'den daha yüksek olduğunda -543 mV'daki bu pik neredeyse kaybolmaktadır. Tüm bunlar ARS ile borun kompleks oluşturduğunu ve serbest ARS ile kompleksin farklı potansiyellerde yükseltgendiklerini göstermektedir.

Şekil 3.2.2'de 1.10^{-6} mol/L ARS ve 10 µg/mL B varlığında serbest ARS ve B-ARS kompleksinin ardışık döngüsel voltammogramları verilmiştir. Bu voltammogramlardan da görüldüğü gibi B-ARS kompleksinin -430 mV civarındaki anodik pik akımı tekrarlı taramayla hafifçe artarken -500 mV civarındaki serbest ARS anodik pik akımı azalmaktadır. Serbest ARS'nin anodik ve katodik pikleri birbirine göre simetrik ve pik akımları hemen hemen aynıdır. Bu serbest ligandın elektrot tepkimesinin tersinir olduğunu ve elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu

göstermektedir. Ancak B-ARS kompleksi için aynı şeyler söylenemez. Çünkü pik anodik ve katodik pik potansiyelleri farklıdır ve ardışık taramalarda anodik pik bir miktar artış gösterirken katodik pik aynı kalmaktadır. Buradan B-ARS elektrot tepkimesinin yarı tersinir olduğu söylenebilir. Ayrıca B-ARS kompleksinin anodik pik yükseklikleri tarama hızına karşı grafiğe geçirdiğimizde doğrusal ilişki saptanmış ve bu da elektrot tepkimesinin adsorpsiyon kontrollü olduğunu ortaya koymuştur. Tüm bu sonuçlar serbest ARS'nin ve B-ARS kompleksinin elektrot yüzeyine birlikte adsorplandığını ve farklı potansiyellerde yükseltgendiklerini ve buradan giderek bor tayini yapılabileceğini göstermektedir.

Burada elde edilen anodik pik, aslında B-ARS kompleksindeki ARS'nin serbest ARS'ye göre daha geç indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Bu yönüyle klasik adsorptif sıyırma analizi ile voltammetrik metal iyonu tayin yöntemlerinden farklıdır. Çünkü genellikle bu yöntemlerde adsorplanan kompleksteki metal iyonun katodik indirgenmesi ya da hem metal hem ligandın birlikte indirgenmesi sonucu elde edilen pik değerlendirilmektedir. Ayrıca bu yöntem yine klasik adsorptif sıyırma voltammetrisinden metal/ligand derişim oranı yönüyle de farklıdır. Çünkü klasik adsorptif sıyırma yöntemlerinde genellikle aşırı ligand varlığında çalışılır ve metal/ligand derişim oranı 1'den küçüktür. Oysa bu yöntemde B/ARS derişim oranı 1'den büyüktür. Bu durumu açıklamak için çözelti içi metal/ligand derişim oranı değil, elektrot yüzeyindeki metal/ligand derişim oranının esas olduğu varsayımı yapılabilir. Yani serbest ARS kuvvetle elektrot yüzeyine adsorplandığından klasik ligand fazlalığı çözelti içinde değil elektrot yüzeyinde gerçekleşmektedir. Kompleksin pik akımının biriktirme süresine olan bağımlılığı, yani uzun biriktirme sürelerinde düşük sinyal elde edilmesi bu yaklaşımı doğrulamaktadır. Bir başka deyimle uzun biriktirme sürelerinde serbest ligand kuvvetle elektrot yüzeyine adsorbe olmakta ve kompleksin pik akımının düşmesine neden olmaktadır.

4.2.2 Ligand Derişimi ve Tarama Modunun Etkisi

Farklı ARS derişimlerinde alınan voltammogramlar Şekil 3.2.3'te verilmiştir. Buna göre ARS derişimi arttıkça hem serbest ARS hem de B-ARS kompleksinin pik akımları artmaktadır. Ancak ARS derişimi 1.10^{-6} mol/L'den yüksek olduğunda ve düşük bor derişimlerinde pikler örtüşmektedir. Diğer taraftan ARS derişimi 5.10^{-7} mol/L'den daha düşük olduğunda ise anlamlı bir sinyal gözlenmemektedir. Bu nedenle ARS derişimi 1.10^{-6} mol/L olarak seçilmiştir.

Tarama modunun etkisini incelemek için doğrusal tarama, diferansiyel puls ve kare dalga modları denenmiştir. Doğrusal tarama modunda B-ARS kompleksine ait herhangi bir sinyal gözlenmezken, en düşük zemin akımı, en yüksek pik akımı ve en iyi ayırma diferansiyel puls modunda gözlenmiştir.

4.2.3 pH Etkisi ve Destek Elektrolit Etkisi

Şekil 3.2.4 ve Şekil 3.2.5'te pik akımına pH etkisi gösterilmektedir. Pik akımı pH 5'ten 7'ye kadar artmakta pH 7'de maksimuma ulaşır, daha sonra pH artışıyla azalmaktadır. pH'nin artmasıyla pik potansiyelinin negatife kaydığı gözlenmiştir. pH 5'in altında B-ARS kompleksi ile ilgili bir sinyal elde edilememiştir. Bu nedenlerle optimum pH, 7 olarak seçilmiştir.

İlave olarak pH 7'de farklı destek elektrolitlerin (amonyum asetat, fosfat, amonyum asetat/fosfat karışımı, sodyum asetat, amonyum nitrat, sodyum nitrat, amonyum klorür, potasyum perklorat, sodyum bromat) etkisi incelenmiş ve pik akımının ve piklerin ayrılmasının en iyi olduğu 0.1 mol/L amonyum asetat/0.1 mol/L fosfat karışımı (pH 7) destek elektrolit olarak belirlenmiştir.

4.2.4 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisi Şekil 3.2.6'da verilmiştir. Biriktirme potansiyeli -500 mV'dan -700 mV'a kadar negatife kaydıka pik akımı

artmakta ve -700 mV'ta en yüksek değere ulaştıktan sonra azalmaktadır. Bu nedenle biriktirme potansiyeli olarak -700 mV seçilmiştir.

4.2.5 Biriktirme Süresinin Etkisi

B-ARS kompleksinin pik akımının biriktirme süresi ile değişimi Şekil 3.2.7'de verilmiştir. Buna göre pik akımı 5 s gibi kısa bir biriktirme süresinde maksimuma ulaştıktan sonra giderek azalmaktadır. Bu davranış alışlagelmiş (yaygın?) adsorptif sıyırma olayına ters görülmektedir. Bu olay serbest ARS ve B-ARS kompleksinin elektrot yüzeyine yarışmalı adsorpsiyonu ile açıklanabilir. 5 s'den daha uzun biriktirme sürelerinde serbest ARS elektrot yüzeyine daha kuvvetle adsorbe olmakta ve bu nedenle B-ARS kompleksi pik akımının azalmasına neden olmaktadır. Nitekim, biriktirme süresinin artmasıyla serbest ARS pik akımının artması da bunu desteklemektedir. Ancak 5 s biriktirme süresinde B-ARS pik akımı yüksek olmakla birlikte tekrarlanabilirliğinin iyi olmadığı gözlenmiştir. Bu bir bakıma kritik bir biriktirme süresinde yarışmalı adsorpsiyonun da düzenli olmadığını göstermektedir. Bu nedenle ölçümler, adsorpsiyonun tekrarlanabilir olması nedeniyle biriktirme süresi uygulanmadan yapılmıştır. Diğer taraftan tarama hızının 5 mV/s olduğu sıyırma başlangıç potansiyeli -700 mV'ta başlatıldığı ve gözlenen anodik pikin -470 mV civarında çıktığı göz önüne alındığında, kuvvetli adsorbe olan türler durumunda 46 saniye gibi bir biriktirme süresi uygulanmış gibi düşünülebilir. Yani aslında biriktirme süresi uygulamada sıfırmış gibi görülse de yaklaşık 45 s uygulanmış gibi kabul edilebilir.

4.2.6 Tarama Hızı Etkisi

Farklı tarama hızlarında elde edilen voltammogramlar Şekil 3.2.8'de verilmiştir. DP tarama hızı 5 mV/s olduğu durumda B-ARS kompleksinin pik akımı en yüksek değerde olmaktadır. Daha yüksek tarama hızlarında serbest ARS pik akımı artmakta ve özellikle düşük bor derişimlerinde B-ARS piki yanında bir omuz olarak belirlemektedir. Bu ise piklerin ayrılmasını ve dolayısıyla yöntem seçiciliğini kötüleştirilmektedir.

4.2.7 B-ARS Kompleksinin Oluşumuna Sıcaklık ve Ön Beklemenin Etkisi

Bilindiği gibi bazı komplekslerin çözelti ortamında nicel oluşumu için belirli bir süre ısıtma ve/veya bekleme süresi gerekmektedir. Nitekim, Berillon (III) yönteminde de 15 dakika ısıtma ve 15 saat bekleme süresi önerilmiştir. Bu çalışma için de benzer bir etkinin var olup olmadığını anlamak amacıyla farklı sıcaklıklarda (20, 40, 60 ve 80⁰ C'de) ve bekleme sürelerinde (15 dakika, 4 saat ve 10 saat) optimum koşullarda voltammogramlar alınmış ve Şekil 3.2.9'da verilmiştir. Voltammogramlar arasında pik şekli ve pik akımı açısından herhangi bir anlamlı fark gözlenmemiştir. Ön ısıtma ve ön bekleme süresi gerektirmemesi nedeniyle yöntem, Berillon (III) yöntemine göre bir üstünlük sağlamaktadır.

4.2.8 Azot Gazı Geçirmenin Etkisi

Şekil 3.2.10'da azot gazı geçirmenin B-ARS pikine etkisi verilmiştir. Buna göre azot geçirilmediği durumda zemin akımı yüksek olmakta ve pik alanı bir miktar azalmaktadır. Bu nedenle en az 5 dakika çözüldüden azot gazı geçirilmesi gerektiği söylenebilir.

4.2.9 Puls Genliğinin Etkisi

DP puls genliği 10, 25 ve 50 mV olduğu durumlardaki voltammogramlar Şekil 3.2.11'de görülmektedir. Puls genliğinin 50 mV olduğu durumda pik akımı beklenildiği gibi en yüksek değeri almaktadır. Ancak çok seyreltik olmayan örneklerde piklerin ayrılmasının daha iyi olduğu 25 mV puls genliği de seçilebilir.

4.2.10 Biriktirme Sonrası Durulma Süresinin Etkisi

Şekil 3.2.12'deki grafiğe göre pik akımında durulma süresinin artması ile pik akımında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Biriktirme adımı, biriktirme süresi ve karıştırma uygulanmadığından bu sonuç oldukça normaldir.

4.2.11 Kalibrasyon Grafiği, Belirtme Sınırı, Tayin Sınırı ve Tekrarlanabilirlik

Şekil 3.2.13'teki optimum koşullarda artan bor derişimlerinde voltammogramlar alınarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve Şekil 3.2.14'te verilmiştir. Kalibrasyon grafiğinin 55-500 µg/L B derişim aralığında doğrusal olduğu gözlenmektedir. Elde edilen doğrunun denklemi $I_p = 0.16(\pm 0.01) C_B + 0.26(\pm 2.43)$ dir. I_p , pik yüksekliği ve C_B , bor derişimidir. Korelasyon katsayısı 0.997'dir (n = 9). Eğim ve kesim noktasının yanında parantez içinde verilen sayılar excel programında yapılan regresyon analizi sonucunda % 95 olasılıklı ve n = 9 için elde edilen sapma değerleridir. Yöntemin belirtme sınırı ve tayin sınırı, sırasıyla sinyal/gürültü oranı 3 ve 10 esas alınarak 15 ve 55 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntemin standart sapması 100 µg B / L için % 5.1 (n =10) olarak bulunmuştur.

Dünya genelinde yer altı sularında bor içeriği 0.3 – 100 mg/L arasında, Avrupa'da 0.3-1.5 mg/L arasında, okyanuslarda ortalama 4.5 mg/L olduğu belirtilmektedir [16]. Ayrıca Avrupa'da, taze yüzey sularında 0.001 ile 2 mg/L arasında (genellikle ortalama 0.6 mg/L'nin altında), Pakistan, Rusya ve Türkiye'de 0.01-7 mg/L (Çoğu 0.5 mg/L'nin altında) arasında, Japonya ve Kuzey Afrika'da ise sırasıyla 0.01 ve 0.3 mg/L bor bulunmaktadır. Şili, Almanya, İngiltere ve Amerika birleşik devletlerindeki içme sularında ise 0.01-15 mg/L (çoğu değerler 0.4 mg/L'nin altında) arasında bor bulunduğu belirtilmektedir [16]. Tüm bunlar dikkate alındığında geliştirilen bu yöntem dünya genelinde su örneklerinde bor tayini için kullanılabilir duyarlık, tekrarlanabilirlik, seçicilik, doğruluk, kolaylık ve ucuzluk gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca yöntem rutin analiz açısından şu ana kadar literatürde var olan ve bu çalışmada geliştirilen dolaylı voltammetrik bor tayini yöntemleri içerisinde en hızlı olanıdır.

4.2.12 Girişim Etkisi

Optimum koşullarda farklı iyonların (Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Pb, Sb, Se, Zn) girişim etkisi incelenmiş ve bunun için 200 µg/L bor içeren çözeltiye farklı derişimlerde girişimci iyonlar eklenerek voltammogramlar alınmıştır. Aynı inceleme

0.01 mol/L EDTA varlığında da gerçekleştirilmiş ve tolerans oranı pik yüksekliğinin \pm % 5'i değişimi esas alınarak elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2.6'da özetlenmiştir. Buna göre As(III), Cr(III), Mg(II) ve Se(IV)'da önemli bir girişim gözlenmemiş, Al(III), Fe(III), Zn(II), Pb(II) ve Sb(III)'nun ciddi girişim yaptığı, Al(III), Fe(III) ve Zn(II)'nin pik akımında azalmaya, Pb(II) ve Sb(III)'nin B-ARS kompleksinin pikiyle çakıştığı ve bu nedenle pik akımında artışa neden olduğu gözlenmiştir. Sb(III) dışında, Al(III), Fe(III), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının girişimi çözeltiye EDTA ilave edilerek giderilebilmiştir. Bununla birlikte aşırı miktarda Al(III), Fe(III), Zn(II) ve Pb(II) içeren örneklerde eser miktarda borun belirlenmesinde problem olabileceği düşünülmektedir. Sb(III)'ün girişimi EDTA kullanılarak giderilememiş ve bu girişim Sb(III) içeren örneklerde ayırma ya da benzeri önlem gerektiren ciddi bir problem olarak kalmıştır. Ayrıca 0.01 mol/L EDTA varlığında bor sinyalinde yaklaşık % 2 civarında bir azalma saptanmıştır.

4.2.13 Yöntemin Bor İçerikli Örneklerle Uygulanması ve Geçerliliği

Geliştirilen B-ARS kompleksine dayalı bu yöntem öncelikli olarak yüksek bor içerikli içme sularına ve deniz suyu örneğine uygulanmıştır. Ayrıca yöntemin doğruluğunu test etmek için bu örneklerle belirli derişimlerde bor ilave edilerek gerikazanımlar hesaplanmış, karşılaştırma yöntemi olarak Azomethine-H yöntemi kullanılmış ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 3.2.7 ve Çizelge 3.2.8'de verilmiştir. Çizelge 3.2.7'ye göre içme sularında gerikazanımlar % 96-108 aralığında, deniz suyunda ise % 107 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler gerikazanım için makuldür. Çizelge 3.2.8'de özetlenen sonuçların Azomethine-H yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmasında t-testi (% 95 güven seviyesiyle) kullanılmış ve sonuçlar arasında istatistik olarak anlamlı bir fark olmadığı görülmüştür. Tüm örneklerde elde edilen sonuçların yüzde bağıl hatası % 5'in altındadır. Buradan da görüldüğü gibi geliştirilen yöntem bor içerikli su örneklerinde başarıyla uygulanabilmektedir.

Yöntemin su örnekleri dışında ıspanak, kereviz ve çikolata dolgulu çubuk şeklindeki bir tür gofret gibi örneklerle uygulanabilirliği de araştırılmıştır. Bunun için

parçalama öncesi her bir örnek 4 ayrı gruba bölünmüş, birisi doğrudan, diğerlerine ise belirli derişimlerde bor ilave edilmiş ve mikrodalga örnek bozundurma sisteminde bozundurulduktan sonra analizlenmeye çalışılmıştır. Zeminin çok yüksek olması nedeniyle gerek doğrudan ve gerekse bor ilave edilmiş örneklerde anlamlı bir bor sinyali gözlenememiştir. Benzer işlemler değişik parçalama programlarında tekrarlanmış ve tüm örneklerde yine yüksek zemin nedeniyle aynı sonuçlar alınmıştır. Elde edilen bu sonuçlardan geliştirilen yöntemin su örnekleri dışındaki örneklerde bor tayininde kullanılabilmesi için bir ayırma yöntemi veya daha farklı bozundurma tekniklerinin denenmesi gerektiği görülmüştür.

Sonuç

Çalışmalar sonucunda biri dolaylı diğeri ise doğrudan olmak üzere iki yeni voltammetrik bor tayin yöntemi geliştirilmiş ve bor içerikli su örneklerine başarıyla uygulanabileceği ortaya konmuştur. Bunlardan ilki, Cu(II), Se(IV), sülfirik asit ve mannitol varlığında As(V) için elde edilen pik akımının ortama bor ilave edildiğinde bor-mannitol kompleksinin oluşması nedeniyle azalmasından gidilerek katodik sıyırma voltammetrisi ile dolaylı bor tayini yöntemidir. Bu yöntemin duyarlığı geliştirilen diğeri yönteme göre iyi olmayıp, mg/L düzeyindeki bor içerikli su örneklerine başarıyla uygulanabilmektedir. Uygun ön deriştirme yöntemleri kullanılarak tayin sınırından daha seyreltik bor içerikli örnekler için de kullanılması mümkün olabilir. Ayrıca bu çalışma, literatürde var olan toplam iki voltammetrik bor tayin yöntemine ilave olarak yapılmış orijinal ve yeni bir voltammetrik bor tayin yöntemidir.

Geliştirilen bu ikinci yöntem, literatüre ticari bir ligand ile voltammetrik bor tayin yöntemi olarak eklenen tek yöntem olma özelliğine sahiptir. Bor tayini için doğru ve duyar bir yöntemdir. Atomik spektroskopik yöntemlerle basitlik ve ucuzluk yönüyle kıyaslanabilecek üstünlüğü vardır. Berillon(III)'un ligand olarak kullanıldığı ve literatürdeki tek adsorptif sıyırma voltammetrik bor tayin yöntemi ile kıyaslandığında rutin analiz için çok daha basit ve hızlı olduğu görülmektedir. Ayrıca Berillon(III) ticari olarak bulunabilen bir ligand değildir. Bu yönüyle bakıldığında herkes tarafından yaygın olarak kullanılabilme olasılığı olan doğru ve duyar yegane adsorptif sıyırma voltammetrik bor tayin yöntemidir.

Bunların yanında yöntem bor içerikli su ve deniz suyu örneklerine başarıyla uygulanabilmektedir. Al(III), Fe(III), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının olası girişimleri EDTA ilavesi ile giderilirken, Sb(III) ciddi girişim yapmaktadır. Ancak Sb(III) çoğu su örneklerinde çok eser düzeydedir ve bu derişimdeki Sb(III)'nun sorun yaratabileceği düşünülmemektedir. Diğeri taraftan yöntemin su dışındaki örneklere

uygulanabilirliği araştırılmış, ancak gerek örnek bozundurma yöntemi ve gerekse matriks etkisinin giderilmesi, ilave ve detaylı çalışma gerektirmektedir. Bu detayların araştırılması daha sonraki çalışmalara bırakılmıştır.

5 KAYNAKLAR

[1] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry Çeviri Ed. Kılıç, E., Köseoğlu, F., Bilim Yayıncılık (1996) p. 460-496.

[2] Radiometer Trace Lab 50 Introduction Manual.

[3] Aycan, Ş., Polarografik ve Voltammetrik Teknikler, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayını No: 293, İstanbul (1994) p.1.

[4] Gündüz, T., İnrümentel Analiz, Ankara (1990) p. 419.

[5] Yenigül, B., Ertaş, F.N., Voltammetrik Analiz Yöntemleri I, Eser Analiz Yaz Okulu Kitabı Ed., Henden, E., Gökçel, İ., Ertaş, F.N., Ege Üniversitesi, (2001), p.154.

[6] Ewing, G.W., Instrumental Methods of Chemical Analysis, McGraw – Hill International Editions, 16, (1985) p. 288-301.

[7] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., Enstrümentel Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 17, (1997) p. 331-372.

[8] Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, Editörler Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Enstrümentel analiz ilkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, p. 640.

[9] Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N., Enstrümentel Analiz I Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No:186, Bornava-İzmir (2003), p.131.

- [10] Wang, J., Analytical electrochemistry, VCH Publishers, (1994), p. 44.
- [11] A.M.Bond and D.R.Canterford, *Anal. Chem.*, **44**, (1972) 721.
- [12] Wang, J., “Adsorptive stripping voltammetry”, *Int. Lab.*, October, (1985) 68.
- [13] Zuhri, A.Z.A., Voleter, W., “Applications of adsorptive stripping voltammetry for the trace analysis of metals, pharmaceuticals and biomolecules”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360**, (1998) 1.
- [14] Kalvoda, R., Kopanica, M., “Adsorptive stripping voltammetry in trace analysis”, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, **61** no:1, (1989) 97.
- [15] Baykal, E.D., “Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum İçeren Boratlı Fosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, M.Sc. Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2003).
- [16] Boron in Drinking-water, Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Addendum to Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 1998.
- [17] Sun, D.H., Waters, J.K., Mawhinney, T.P., “Microwave digestion and ultrasonic nebulization for determination of boron in animal tissues by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with internal standardization and addition of mannitol”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12**, (1997) 675.
- [18] Carrero, P., Malavé, A., Rojas, E., Rondón, C., Peña, P., Burguera, J.L., Burguera, M., “On-line generation and hydrolysis of methyl borate for the spectrophotometric determination of boron in soil and plants with azomethine-H”, *Talanta*, **68**, (2005) 374.

- [19] Sah, R.N., Brown P.H., “Boron determination-A review of analytical methods”, *Microchemical Journal*, **56**, (1997) 285.
- [20] Sun, D.H., Ma, R.L., Mcleod, C.W., Wang, X.R., Cox A.G., “Determination of boron in serum, plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Use of mannitol-ammonia as diluent and for eliminating memory effect”, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, (2000) 257.
- [21] Zaijun, L., Qijun, S., Zhengwei, C., Qin W., Juan, Z., “1-(2,3,4-Trihydroxybenzylideneamino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid as reagent for spectrophotometric determination of boron in plants”, *Talanta*, **65**, (2005) 1307.
- [22] Burguera, M., Burguera, J.L., Rondón, C., Carrero, P., “Determination of boron in blood, urine and bone by electrothermal atomic absorption spectrometry using zirconium and citric acid as modifiers”, *Spectrochimica Acta Part B*, **56**, (2001) 1845.
- [23] Şimşek, A., Korkmaz, D., Velioğlu, Y.S., Ataman, O.Y., “Determination of boron in hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and spectrophotometry”, *Food Chemistry*, **83**, (2003) 293.
- [24] Thunus, L., “Voltammetric determination of boron in plasma using Beryllon(III) as a ligand”, *Analytica Chimica Acta*, **318**, (1996) 303.
- [25] Economou, A., Themelis, D.G., Bikou, H., Tzanavaras, P.D., Rigas, P.G., “Determination of boron in water and pharmaceuticals by sequential-injection analysis and fluorimetric detection”, *Analytica Chimica Acta*, **510**, (2004) 219.
- [26] Agency for toxicological substances and diseases registry, July 1992, Toxicological profile for boron, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp26.html>, 2005/09/02.

[27] Zaijun, L., Yuling, Y., Jiaomai, P., Jan, T., “1-(2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid as a reagent for the spectrophotometric determination of boron in ceramic materials”, *Analyst*, **126**, (2001) 1160.

[28] Ramos, S.S., Reig, F.B., Gimeno-Adelantado, J.V., Yusá-Marco, D.J., Doménech-Carbó, A., Berja-Pérez, J.A., “Validation of a method for the determination of boron in ceramic materials by X-ray fluorescence”, *Spectrochimica Acta Part B*, **55**, (2000) 1669.

[29] Kozono, S., Takahashi, S., Haraguchi, H., “Determination of boron in high-purity tantalum materials by on-line matrix separation/inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Analyst*, **127**, (2002) 930.

[30] Park, C.J., Song, S., “Determination of boron in high-purity sulfuric acid by ester generation and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**, (2003) 248.

[31] Wilke, T., Wildner H., Wunsch, G., “Ester generation for the determination of ultratrace amounts of boron in volatile high-purity process chemicals by inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12**, (1997) 1083.

[32] Park, C.J., Kim, K.J., Cha, M.J., Lee, D.S., “Determination of boron in uniformly-doped silicon thin films by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Analyst*, **125**, (2000) 493.

[33] Vasilyeva, I.E., Shabanova, E.V., Sokolnikova, Y.V., Proydakova, O.A., Lozhkin, V.I., “Selection of internal Standard for determination of boron and phosphorus by ICP-MS in silicon photovoltaic materials”, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, (1999) 1519.

- [34] Probst, T.U., Berryman, N.G., Lemmen P., Weissfloch, L., Auberger, T., Gabel, D., Carlsson, J., Larsson, B., “Comparison of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry with quantitative neutron capture radiography for the determination of boron in biological samples from cancer therapy”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12**, (1997) 1115.
- [35] Svantesson E., Capala, J., Markides, K.E., Petterson, J., “Determination of boron-containing compounds in urine and blood plasma from boron neutron capture therapy patients. The importance of using coupled techniques” *Anal. Chem.*, **74**, (2002) 5358.
- [36] Kumar, S.D., Maiti, B., Mathur, P.K., “Determination of boron by flow injection analysis using a conductivity detector” *Anal. Chem.*, **71**, (1999) 2551.
- [37] Kramer, H., “Determination of boron in silicates after ion exchange separation” *Anal. Chem.*, **27**-1, (1955) 144.
- [38] Brewster, D.A., “Colorimetric determination of boron in aluminum with 1,1-dianthrimide” *Anal. Chem.*, **23**-12, (1951) 1809.
- [39] Ellis, G.H., Zook, E.G., Baudisch, O., “Colorimetric determination of boron using 1,1-dianthrimide” *Anal. Chem.*, **21**-11, (1949) 1345.
- [40] Srivastava, R.D., Buren, P.R.V., Gesser, H., “Spectrophotometric determination of boron using barium chloranilate” *Anal. Chem.*, **34**-2, (1962) 209.
- [41] Hatcher, J.T., Wilcox, L.V., “Colorimetric determination of boron using carmine” *Anal. Chem.*, **22**-4, (1950) 567.
- [42] Callicoat, D.L., Wolszon, J.D., “Carminic acid procedure for determination of boron” *Analytical Chemistry*, **31**-84, (1959) 1434.

[43] Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Standard Methods for The Examination of Water and Waste Water, 19th Edition, (1995).

[44] Fleet, M.E., "Spectrophotometric method for determining trace amounts of boron in rocks and minerals" *Anal. Chem.*, **39**-2, (1967) 253.

[45] Puphal, K.W., Merrill, J.A., Booman, G.L., Rein, J.E., "Determination of boron in aluminum-uranium fuel elements" *Anal. Chem.*, **30**-10, (1958) 1613.

[46] Baker, A.S., "Modifications in the curcumin procedure for the determination of boron in soil extracts" *Agricultural and Food Chemistry*, **12**-4, (1964) 367.

[47] Williams, D.E., Vlamis, J., "Stability of the curcumin complex in boron determination" *Anal. Chem.*, **33**-8, (1961) 1098.

[48] Thangavel, S., Dhavile, S.M., Dash, K., Chaurasia, S.C., "Spectrophotometric determination of boron in complex matrices by isothermal distillation of borate ester into curcumin", *Analytica Chimica Acta*, **502**, (2004) 265.

[49] Kuemmel, D.F., Mellon, M.G., "Ultraviolet absorptiometric determination of boron in aqueous medium using chromotropic acid" *Anal. Chem.*, **29**-3, (1957) 378.

[50] Reynolds, C.A., "Colorimetric determination of boron with Victoria Violet" *Anal. Chem.*, **31**-6, (1959) 1102.

[51] Oxspring, D.A., McClean, S., O'Kane, E., Smyth, W.F., "Study of the chelation of boron with Azomethine H by differential pulse polarography, liquid chromatography and capillary electrophoresis and its analytical applications", *Analytica Chimica Acta*, **317**, (1995) 295.

[52] Spencer, R.R., Erdman, D.E., "Azomethine H colorimetric method for determining dissolved boron in water" *Environmental Science and Technology*, **13**-8, (1979) 954.

- [53] Tumang, C.D.A., Luca, G.C.D., Fernandes, R.N., Reis, B.F., Krug, F.J., “Multicommutation in flow analysis exploiting a multizone trapping approach: spectrophotometric determination of boron in plants”, *Analytica Chimica Acta*, **374**, (1998) 53.
- [54] Gomes D.M.C., Segundo, M.A., Lima, J.L.F.C., Rangel, A.O.S.S., “Spectrophotometric determination of iron and boron in soil extracts using a multi-syringe flow injection system”, *Talanta*, **66**, (2005) 703.
- [55] Demir B.S., Serindağ, O., “Determination of boron in grape (*Vitis vinifera*) by Azomethine-H spectrophotometric method” *Eurasian J. Of Anal. Chem.*, **1**, (2006) 11.
- [56] Zaijun, L., Zhengwei, C., Jian, T., “The determination of boron in food and seed by spectrophotometry using a new reagent 3,4-dihydroxyazomethine-H”, *Food Chemistry*, **94**, (2006) 310.
- [57] Zaijun, L., Zhu, Z., Jan, T., Hsu, C.G., Jiaomai, P., “4-Methoxy-azomethine-H as a reagent for the spectrophotometric determination of boron in plants and soils”, *Analytica Chimica Acta*, **402**, (1999) 253.
- [58] Van Staden, J.(Koos) F., Tsanwani, M.(Mutshutshu), “Determination of boron as boric acid in eye lotions using a sequential injection system” *Talanta*, **58**, (2002) 1103.
- [59] Sanchez-Ramos S., Medina-Hernández, M.J., Sagrado, S., “Flow injection spectrophotometric determination of boron in ceramic materials” *Talanta*, **45**, (1998) 835.
- [60] Chimpalee, N., Chimpalee, D., Boonyanitchayakul, B., “Flow-injection spectrofluorimetric determination of boron using Alizarin Red S in aqueous solution”, *Analytica Chimica Acta*, **282**, (1993) 643.

- [61] Yamane, T., Kouzaka, Y., Hirakawa, M., “Continuous flow system for the determination of trace boron in iron and steel utilizing in-line preconcentration/separation by Sephadex column coupled with fluorimetric detection” *Talanta*, **55**, (2001) 387.
- [62] Blanco, C.C., Campaña, A.G., Barrero, F.A., Ceba, M.R., “Simultaneous spectrofluorimetric determination of traces of molybdenum and boron in plant leaves”, *Analytica Chimica Acta*, **283**, (1993) 213.
- [63] Sarica, D.Y., Ertaş, N., “Flow injection analysis for boron determination by using methyl borate generation and flame atomic emission spectrometry”, *Turkish Journal of Chemistry*, **25**, (2001) 305.
- [64] Weger, S.J., Hossner, L.R., Ferrara, L.W., “Determination of boron in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry” *J. Agr. Food Chem.*, **17-6**, (1969) 1276.
- [65] Al-Ammar, A.S., Gupta, R.K., Barnes, R.M., “Elimination of boron memory effect in inductively coupled plasma-mass spectrometry by ammonia gas injection into the spray chamber during analysis”, *Spectrochimica Acta Part B*, **55**, (2000) 629.
- [66] Bellato, A.C.S., Giné, M.F., Menegário, A.A., “Determination of B in fluids by isotope dilution inductively coupled mass spectrometry with direct injection nebulization” *Microchemical Journal*, **77**, (2004) 119.
- [67] Coedo, A.G., Dorado, T., Fernandez, B.J., Alguacil, F.J., “Isotope dilution analysis for flow injection ICP-MS determination of microgram per gram levels of boron in iron and steel after matrix removal” *Anal. Chem.*, **68**, (1996) 991.
- [68] Demuth, N., Heumann, K.G., “Determination of trace amounts of boron in rainwater by ICP-IDMS and NTI-IDMS and the dependence on meteorological and anthropogenic influences”, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, (1999) 1449.

- [69] Pozebon, D., Dressler, V.L., Curtius, A.J., “Determination of Mo, U and B in waters by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry” *Talanta*, **47**, (1989) 849.
- [70] Krejčová, A., Černohorský, T., “The determination of boron in tea and coffee by ICP-AES method”, *Food Chemistry*, **82**, (2003) 303.
- [71] Çöl, M., Çöl, C., “Environmental boron contamination in waters of Hisarcık area in the Kutahya Province of Turkey”, *Food and Chemical Toxicology*, **41**, (2003) 1417.
- [72] Babaoğlu, M., Gezgin, S., Topal, A., Sade, B., Dural H., “*Gypsophila sphaerocephala fenzl ex tchihat.*: A boron hyperaccumulator plant species that may phytoremediate soils with toxic B levels” *Turkish Journal Botanic*, **28**, (2004) 273.
- [73] Makishima A., Nakamura, E., Nakano, T., “Determination of boron in silicate samples by direct aspiration of sample HF solutions into ICPMS” *Anal. Chem.*, **69**, (1997) 3754.
- [74] Coedo, A.G., Dorado, M.T., Padilla, I., “Evaluation of different sample introduction approaches for the determination of boron in unalloyed steels by inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B*, **60**, (2005) 73.
- [75] Yang, C.H., Jiang, S.J., “Determination of B, Si, P and S in steels by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry with dynamic reaction cell” *Spectrochimica Acta Part B*, **59**, (2004) 1389.
- [76] Alfassi, Z.B., Probst, T.U., “On the calibration curve for determination of boron in tissue by quantitative neutron capture radiography”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **428**, (1999) 502.

[77] Qureshi, A.A., Arkam, M., Khan, M.A., Khattak, N.U., Qureshi, I.E., Khan, H.A., "Boron determination in tourmaline by neutron induced radiography", *Radiation Measurements*, **34**, (2001) 345.

[78] Katagiri, J., Yoshioka, T., Mizoguchi, T., "Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF_4^-) followed by ion chromatography" *Analytica Chimica Acta*, **570**, (2006) 65.

[79] Carlson, R.M., Paul, J.L., "Potentiometric determination of boron as tetrafluoroborate" *Anal. Chem.*, **40-8**, (1968) 1292.

[80] Boyd, C., "Indirect polarographic determination of boron" *Anal. Chem.*, **37-12**, (1965) 1587.

[81] Doménech-Carbó, A., Sánchez-Ramos, S., Yusá-Marco, D.J., Moya-Moreno, M., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Reig, F., "Electrochemical determination of boron in minerals and ceramic materials", *Analytica Chimica Acta*, **501**, (2004) 103.

[82] Şahin, İ., Nakiboğlu, N., Tünay, Z., "Determination of arsenic by cathodic stripping voltammetry: sensitivity improvement using high concentration of hydrochloric acid and high temperature" *Fresenius Environmental Bulletin*, **15-6**, (2006) 542.

[83] Li, H., Smart, R.B., "Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry" *Anal. Chim. Acta.*, **325**, (1996) 25.

[84] Greulach, U., Henze, G. "Analysis of arsenic(V) by cathodic stripping voltammetry" *Anal. Chim. Acta.*, **306**, (1995) 217.

[85] Henze, G., Wagner, W. and Sander, S., "Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples" *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **358**, (1997) 741.