

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ADSORPTİF  
KATODİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ  
İLE ANTIMON TAYİNİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**S. BARIŞ YILMAZ**

**Balıkesir, 2006**

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

ADSORPTİF  
KATODİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ  
İLE ANTİMON TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

S. BARIŞ YILMAZ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

Sınav Tarihi: 27.02.2006

Jüri Üyeleri:

Doç. Dr. Cengiz ÖZMETİN (BAÜ Müh. Mim. Fak.)

Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (BAÜ Fen Ed. Fak.)

Yrd. Doç. Dr. Sema BAĞDAT YAŞAR (BAÜ Fen Ed. Fak.)



Balıkesir, 2006

## ÖZET

# ADSORPTİF KATODİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ İLE ANTIMON TAYİNİ

S. Barış YILMAZ

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

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

Balıkesir, 2006

Bu çalışmada, morin ve kloranilik asit reaktifleri kullanılarak adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile antimon (III) tayin koşulları optimize edilmiştir. Morin ve kloranilik asit yöntemleri için elde edilen belirtme alt sınırı, tayin sınırı ve doğrusal derişim aralığı sıra ile 0,836 µg/L, 2,79 µg/L, 2,79 – 9 µg/L ve 0,732 µg/L, 2,44 µg/L, 2,44 – 25 µg/L'dir. Kloranilik asit yöntemi değişik su örneklerine ve katı atık örneğine uygulanmıştır. Bu örneklere değişik miktarlarda antimon (III) katılmış ve geri kazanımlar %47 ile % 120 aralığında bulunmuştur.

**ANAHTAR KELİMELER:** Adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi, antimon (III), morin, kloranilik asit, su örnekleri, katı atık örneği

## ABSTRACT

# ANTIMONY DETERMINATION BY ADSORPTIVE CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

S. Barış YILMAZ

Balıkesir University , Institute of Science, Department of Chemistry

(MSc. Thesis / Supervisor: Assoc.Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Balıkesir, Turkey, 2006

In this study, antimony (III) determination conditions was optimized by adsorptive cathodic stripping voltammetry using morin and chloranilic acid reagents. The detection limits, quantification limit and linear range for both of the methods were calculated from the calibration curve obtained as 0,836  $\mu\text{g/L}$ , 2,79  $\mu\text{g/L}$ , 2,79 – 9  $\mu\text{g/L}$  ve 0,732  $\mu\text{g/L}$ , 2,44  $\mu\text{g/L}$ , 2,44 – 25  $\mu\text{g/L}$ , respectively. The chloranilic acid metod was applied to various water samples and a solid waste sample. The recoveries for all of the samples were found to be between %47 and %120.

**KEY WORDS:** Adsorptive cathodic stripping voltammetry, antimony (III), morin, chloranilic acid, water samples, solid waste sample

---

<b>ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>	iii
<b>ABSTRACT, KEY WORDS</b>	iv
<b>İÇİNDEKİLER</b>	v
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	viii
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>	xi
<b>ÖNSÖZ</b>	xiii
<b>1. GİRİŞ</b>	1
1.1 Antimon	1
1.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	1
1.1.2 Çevremize Yayılması	3
1.1.2.1 Atmosfere Yayılması	3
1.1.2.2 Toprağa Karışması	4
1.1.2.3 Sulara Karışması	4
1.1.3 Antimona Maruz Kalınabilecek Kaynaklar	5
1.1.4 Vücudumuza Girmesi ve Ayrılması	6
1.1.5 İnsan Sağlığına Etkileri	7
1.1.6 Toksik Özelliği	8
1.1.7 Dünya Rezervleri ve Kullanım Alanları	8
1.2 Antimon Analiz Yöntemleri	9
1.2.1 Spektroskopik Yöntemler ile Antimon Analizi	10
1.2.1.1 HO-AAS ile Antimon Analizi	11
1.2.1.2 HO-AFS ile Antimon Analizi	11
1.2.1.3 HO-GFAAS ile Antimon Analizi	12
1.2.1.3 HO-ICPAES ile Antimon Analizi	13
1.2.1.4 HO-ICPMS ile Antimon Analizi	13
1.2.2 NAA ile Antimon Analizi	14
1.2.3 Voltammetrik Yöntemler ile Antimon Analizi	14
1.2.3.1 Polarografi ile Antimon Analizi	15
1.2.3.2 ASV ile Antimon Analizi	15
1.2.3.3 AdSV ile Antimon Analizi	16
1.3 Voltammetri	17

1.3.1	Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi	17
1.3.1.1	Temel Çalışma Parametreleri	20
1.3.1.2	AdSV’de Sıyırma Adımı	22
1.3.1.3	AdSV’de Kullanılan Elektrotlar	23
1.3.1.4	AdSV’de Girişimler	24
<b>2.</b>	<b>MATERYAL ve YÖNTEMLER</b>	<b>26</b>
2.1	Materyaller	26
2.1	Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler	26
2.2	Kullanılan Kimyasal Maddeler	27
2.3	Örnekler	28
2.2.	Yöntemler	29
2.2.1	Morin ile Sb <sup>3+</sup> Analizi	29
2.2.1.1	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	30
2.2.1.2	Biriktirme Süresinin Etkisi	30
2.2.1.3	Morin Konsantrasyonunun Etkisi	30
2.2.1.4	pH Etkisi	31
2.2.1.5	Tarama Hızının Etkisi	31
2.2.1.6	Sıcaklık Etkisi	31
2.2.1.7	Döngüsel Voltammogram	31
2.2.1.8	Adsorpsiyonun Tekrarlanabilirliği	32
2.2.1.9	Kalibrasyon Eğrisi	32
2.2.2	Kloranilik Asit ile Sb <sup>3+</sup> Analizi	32
2.2.2.1	pH Etkisi	33
2.2.2.2	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	33
2.2.2.3	Biriktirme Süresinin Etkisi	34
2.2.2.4	Kloranilik Asit Konsantrasyonunun Etkisi	34
2.2.2.5	Tarama Hızının Etkisi	34
2.2.2.6	Döngüsel Voltammogram	34
2.2.2.7	Adsorpsiyonun Tekrarlanabilirliği	35
2.2.2.8	Kalibrasyon Eğrisi	35
2.3	Örnek Uygulamaları	35
2.3.1	Katı Atık Örneğinin Bozundurulması	35
2.3.2	Kloranilik Asit ile Sb <sup>3+</sup> Analiz Yöntemi İçin Örnek Uygulamaları	36

<b>3.</b>	<b>BULGULAR ve TARTIŞMA</b>	37
3.1	Morin ile Sb <sup>3+</sup> Analizi	37
3.1.1	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	37
3.1.2	Biriktirme Süresinin Etkisi	39
3.1.3	Morin Konsantrasyonunun Etkisi	41
3.1.4	pH Etkisi	43
3.1.5	Tarama Hızının Etkisi	45
3.1.6	Sıcaklık Etkisi	47
3.1.7	Döngüsel Voltammogram	49
3.1.8	Adsorpsiyonun Tekrarlanabilirliği	50
3.1.9	Kalibrasyon Eğrisi	51
3.2	Kloranilik Asit ile Sb <sup>3+</sup> Analizi	55
3.2.1	pH Etkisi	55
3.2.2	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	57
3.2.3	Biriktirme Süresinin Etkisi	59
3.2.4	Kloranilik Asit Konsantrasyonunun Etkisi	61
3.2.5	Tarama Hızının Etkisi	63
3.2.6	Döngüsel Voltammogram	64
3.2.7	Adsorpsiyonun Tekrarlanabilirliği	65
3.2.8	Kalibrasyon Eğrisi	67
3.3	Örnek Uygulamaları	70
3.3.1	Kloranilik Asit ile Sb <sup>3+</sup> Analiz Yöntemi İçin Örnek Uygulamaları	70
<b>4.</b>	<b>SONUÇ</b>	72
<b>5.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	74

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Yüzey aktif bir metal kompleksinin AdKSV ile ölçümündeki adımlar	19
Şekil 2.1	POL 150 polarografik analizörün civa standı ve voltammetrik hücresi	26
Şekil 2.2	Üçlü elektrod sistemi ve azot gazı girişi	26
Şekil 2.3	Morin yönteminde sıra ile eklenen reaktifler	29
Şekil 2.4	Kloranilik asit yönteminde sıra ile eklenen reaktifler	32
Şekil 3.1	Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları	37
Şekil 3.2	Pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeline bağlı olarak değişimi	38
Şekil 3.3	Biriktirme süresinin pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları	39
Şekil 3.4	Pik yüksekliğinin biriktirme süresine bağlı olarak değişimi	40
Şekil 3.5	Morin konsantrasyonunun pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları	41
Şekil 3.6	Pik yüksekliğinin morin konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	42
Şekil 3.7	pH'ın pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları	43
Şekil 3.8	Pik yüksekliğinin pH'a bağlı olarak değişimi	44
Şekil 3.9	Tarama hızının pik akımına etkisini gösteren KDAKSV voltammogramları	45
Şekil 3.10	Pik yüksekliğinin tarama hızına bağlı olarak değişimi	46
Şekil.3.11	Sıcaklığın pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları	47
Şekil 3.12	Pik yüksekliğinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	48



Şekil 3.13	Kör, 10 µg/L ve 20 µg/L Sb <sup>3+</sup> varlığında alınan döngüsel voltammogramlar	49
Şekil 3.14	Yöntemin tekrarlanabilirliğini gösteren AdKSV voltammogramları	50
Şekil 3.15	Kör, 0,5 µg/L ve 1 µg/L'den 35 µg/L'ye 2 µg/L'lik Sb <sup>3+</sup> artışları sağlanarak elde edilen AdKSV voltammogramları	51
Şekil 3.16a	Kalibrasyon eğrisi (0 – 35 µg/L Sb <sup>3+</sup> )	52
Şekil 3.16b	Kalibrasyon eğrisinin doğrusal olduğu aralık (0–25 µg/L Sb <sup>3+</sup> )	52
Şekil 3.17	pH'in pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları	55
Şekil 3.18	Pik yüksekliğinin pH'a bağlı olarak değişimi	56
Şekil 3.19	Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları	57
Şekil 3.20	Pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeline bağlı olarak değişimi	58
Şekil 3.21	Biriktirme süresinin pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları	59
Şekil 3.22	Pik yüksekliğinin biriktirme süresine bağlı olarak değişimi	60
Şekil 3.23	Kloranilik asit konsantrasyonunun pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları	61
Şekil 3.24	Pik yüksekliğinin kloranilik asit konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi	62
Şekil 3.25	Tarama hızının pik akımına etkisini gösteren DPAKSV voltammogramları	63
Şekil 3.26	Pik yüksekliğinin tarama hızına bağlı olarak değişimi	64
Şekil 3.27	Kör (KAA; 3.10 <sup>-5</sup> M, KCl; 3.10 <sup>-3</sup> M, pH; 3,3,) (1)ve kör+20 µg/L Sb <sup>3+</sup> (2) varlığında alınan döngüsel voltammogramlar	65
Şekil 3.28	Adsorpsiyonun tekrarlanabilirliğini gösteren AdKSV voltammogramları	66

Şekil 3.29	Kör, 0,5 µg/L ve 1 µg/L'den 25 µg/L 'ye 2 µg/L 'lik Sb <sup>3+</sup> artışları sağlanarak elde edilen AdKSV voltammogramları	67
Şekil 3.30a	Kalibrasyon eğrisi (0 – 25 µg/L Sb <sup>3+</sup> )	68
Şekil 3.30b	Kalibrasyon eğrisinin doğrusal olduğu aralık (0 – 9 µg/L Sb <sup>3+</sup> )	68

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası	Adı	Sayfa
Çizelge 1.1	Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri	2
Çizelge 1.2	Çevresel ve biyolojik örneklerdeki antimon konsantrasyonları	10
Çizelge 1.3	AdSV ile belirlenebilen çeşitli organik maddeler ve metal iyonları	18
Çizelge 3.1	Çeşitli biriktirme potansiyellerinde elde edilen pik yükseklikleri	38
Çizelge 3.2	Çeşitli biriktirme sürelerinde elde edilen pik yükseklikleri	40
Çizelge 3.3	Çeşitli morin konsantrasyonlarında elde edilen pik yükseklikleri	42
Çizelge 3.4	Çeşitli pH'larda elde edilen pik yükseklikleri	44
Çizelge 3.5	Çeşitli tarama hızlarında elde edilen pik yükseklikleri	46
Çizelge 3.6	Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen pik yükseklikleri	48
Çizelge 3.7	Ard arda beş ölçüm sonucunda elde edilen pik yükseklikleri	50
Çizelge 3.8	Çeşitli antimon(III) konsantrasyonlarında elde edilen pik yükseklikleri	52
Çizelge 3.9	Morin ile antimon analiz yönteminin analitik özellikleri	54
Çizelge 3.10	Çeşitli pH'larda elde edilen pik yükseklikleri	56
Çizelge 3.11	Çeşitli biriktirme potansiyellerinde elde edilen pik yükseklikleri	58
Çizelge 3.12	Çeşitli biriktirme sürelerinde elde edilen pik yükseklikleri	60
Çizelge 3.13	Çeşitli kloranilik ait konsantrasyonlarında elde edilen pik yükseklikleri	62

Çizelge 3.14	Çeşitli kloranilik tarama hızlarında elde edilen pik yükseklikleri	64
Çizelge 3.15	Ard arda beş ölçüm sonucunda elde edilen pik yükseklikleri	66
Çizelge 3.16	Çeşitli antimon(III) konsantrasyonlarında elde edilen pik yükseklikleri	68
Çizelge 3.17	KAA ile antimon analiz yönteminin analitik özellikleri	70
Çizelge 3.18	Kloranilik asit yöntemi ile yapılan örnek uygulamaları sonucunda elde edilen veriler	71
Çizelge 4.1	Kullanılan her iki yöntem için optimum parametreler	72
Çizelge 4.2	Her iki yöntemin analitik verileri	73

## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın planlanmasında, yürütülmesinde ve sonlandırılmasında büyük katkıları olan sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na,

Deneysel çalışmaların yürütülmesinde, yardımlarını esirgemeyen sayın Arş. Gör. İbrahim ŞAHİN'e ve sayın Uzm. Zeki TÜNAY'a,

Sağladığı alt yapıdan dolayı Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürlüğü ve Balıkesir Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürlüğü'ne,

Gösterdiği maddi ve manevi tüm desteklerinden dolayı sayın Uzm. Ayla GÜNGÖR'e,

Karşılaştığım tüm zorluklarda, bana her zaman destek olan aileme ve tüm dostlarıma,

teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Balıkesir, Şubat 2005

S. Barış YILMAZ

# 1 GİRİŞ

## 1.1 Antimon

Antimon çok eski çağlardan beri bilinen, doğal bir elementtir. Antimon ismi, tek başına bulunmayan anlamına gelen yunanca “anti-monos” kelimesinden gelmektedir[1].

Antimon, periyodik tablonun 5A grubunda 4. sıradadır, arsenik ile bizmut arasında yer almaktadır. -III, 0, +III ve +V olmak üzere dört yükseltgenme basamağına sahiptir. Genellikle çevresel, biyolojik ve jeokimyasal örneklerde +III ve +V değerlikli olarak bulunmaktadır.  $Sb^{3+}$  en yaygın olanı ve en kararlı olanıdır. Doğada en çok bulunan antimon bileşikleri, antimon III sülfür ( $Sb_2S_3$ ) ve antimon III oksit ( $Sb_2O_3$ )’dir. Antimonun bu bileşikleri bakır, gümüş ve kurşun cevherleri içerisinde yaygın olarak bulunmaktadır[2].

### 1.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Antimonun çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri çizelge 1.1’de verilmiştir. Antimon, hem metalik hem de metalik olmayan özellik gösterdiğinden metaloit olarak ifade edilmektedir.

**Çizelge 1.1:** Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri[3]

<b>Atom Numarası</b>	51
<b>Atomik kütlesi</b>	121,75 g/mol
<b>Yoğunluğu</b>	6,684 g/cm <sup>3</sup>
<b>Erime noktası</b>	631 °C
<b>Kaynama noktası</b>	1380 °C
<b>İzotopları</b>	12
<b>Elektron dağılımı</b>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>
<b>Birinci iyonlaşma enerjisi</b>	834 kJ/mol
<b>İkinci iyonlaşma enerjisi</b>	1595 kJ/mol
<b>Üçüncü iyonlaşma enerjisi</b>	2443 kJ/mol
<b>Standart potansiyeli</b>	0,21 V (Sb <sup>3+</sup> /Sb)

Antimon çok kırılğan metaldir. Olağan koşullar altında kararlıdır. Havadan ve sudan etkilenmez, elektriği ve ısıyı az iletir. Elektrokimyasal serilerde hidrojenen sonra yer aldığından, seyreltik asit çözeltilerinde, hidrojen iyonları ile yer değiştirmez. Soğuk ve seyreltik asitlerden etkilenmez. Basit antimon katyonları(Sb<sup>+3</sup> ve Sb<sup>+5</sup>) çözelti içerisinde hidrolizlenmiş şekilde bulunurlar. Olağan pH aralığında en baskın trivalent antimon türü Sb(OH)<sub>3</sub> ve en baskın pentavalent antimon türü Sb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup> dir.

Antimonun kararlı olan tek allotropik formu vardır. Fakat doğada sarı ve siyah amorf formlarında kararsız allotroplarına da rastlanmıştır. Kütle numaraları 121 ve123 olan iki kararlı izotopu vardır, doğada bulunma oranları sırayla %57,25 ve %42,75'dir. Antimonun radyoaktif izotopu olan Sb 125, nükleer patlamalar veya nükleer yakıt işleyen santrallerde ortaya çıkan bir parçalanma ürünüdür ve yarılanma süresi 2,7 yıldır.

Antimonun doğada en çok bulunan bileşiklerinden biri olan antimon trioksit, kübik ve ortorombik formda var olabilen bir dimorfiktir. Kübik formu 570 °C nin altındaki sıcaklıklarda kararlıdır. Antimon trioksit, amfoter özelliktedir, baz

içerisinde, bazı organik asitler ve hidroklorik asit içerisinde çözünebilir. Nitrik asit ve diğer yükseltgen reaktifler antimon trioksiti antimon pentaoksite çevirirler[4].

Stibin ( $SbH_3$ ) antimonun  $-3$  değerlikte bulunduğu gaz halindeki bir bileşiktir. Katotta antimonun bulunduğu asit ve baz çözeltilerinin elektrolizinde, antimon bileşiklerinin indirgenmesi sırasında ve antimon alaşımları veya metal antimonidler üzerine asit ilavesiyle oluşur. Stibin toksik özelliğe sahiptir. Serbest kalan stibin yavaş yavaş metalik antimon ve hidrojene parçalanır. Daha sonra hava tarafından yükseltgenir ve antimon trioksite dönüşür.[2]

### **1.1.2 Çevremize Yayılması**

Antimon ve bileşikleri yer kabuğunda doğal olarak var olan maddelerdir. Rüzgarın taşınması, volkanik patlamalar, orman yangınları gibi doğal olaylarla ve antropojenik aktiviteler sonucunda çevremize yayılmaktadırlar[4].

#### **1.1.2.1 Atmosfere Yayılması**

Antimonun çoğu, atmosfere antropojenik kaynaklardan yayılır. Bu antropojenik kaynaklar; metal eritme ve rafine işlemleri yapan tesisler, kömür yakılan güç santralleri ve çöp küllendirme merkezleridir.

Antimon oldukça uçucu bir element olduğundan, bu işlemler sırasında uçar ve  $1 \mu m$ 'den daha küçük partiküller üzerinde yoğunlaşır. Atmosferde bu küçük partiküller yavaş bir şekilde çökme eğilimindedirler. Atmosferden çökelmeyle veya yağmur vasıtasıyla uzaklaştırılırlar. Uçuculuk ve partikül ebatları göz önüne alındığında, antimon ve antimon trioksit için ortalama atmosferde kalma süreleri sıra ile 1,9 ve 3,2 gün olarak tahmin edilmektedir. Daha küçük partiküller ise atmosferde 30 gün kadar kalabilmektedir. Kirletici kaynaklardan uzak bölgelerdeki çeşitli örneklerden elde edilmiş antimon değerleri, antimonun kaynağında uzaklara rüzgar vasıtasıyla taşınabileceğini göstermektedir[4].



### **1.1.2.2 Toprağa Karışması**

Antimon ve bileşikleri toprağın ana bileşenleridir. Doğal ve antropojenik aktiviteler sonucunda çevremize yayılan antimonun çoğu, sonunda toprakta veya sedimentlerde kaldığından, topraktaki antimon konsantrasyonu kirlenme ile artmaktadır. Antimon ve antimon trioksit üreten endüstriler çok büyük miktarlarda antimonu toprağa vermektedirler. Eritme işleminin sonucunda geri kalan cüruflar direkt olarak toprağa verilmektedir. Antimonun toprağa karışmasında etkili olan diğer kaynaklar ise; kent çöplükleri ve arıtma tesisi çamurlarıdır.

Birleşmiş Milletler Jeolojik İncelemeler Kurumu toprakta ve kayalarda yaptığı incelemeler sonucunda, belirlenen 50 element içerisinde, antimonun en düşük üçüncü konsantrasyona sahip olduğu belirlemiştir. Çeşitli topraklardaki antimon bileşikleri ve bu bileşikler arasındaki dönüşümler tam anlamıyla anlaşılamamıştır. Mevcut bilgiler antimonun kararlılığının bulunduğu çevreye göre çok değişeceğini göstermektedir. Antimonun toprak ve sedimentlerdeki adsorpsiyonu demir, mangan ve alüminyum içeriğiyle ilişkilidir. Adsorpsiyonun zayıf asidik koşullar altında en fazla olduğu belirtilmiştir.[4]

### **1.1.2.3 Sulara Karışması**

Antimon ve bileşikleri, toprağın rüzgar vasıtasıyla taşınması, toprak kayması ve atık suların su kanallarına veya akarsulara verilmesi gibi doğal ve antropojenik aktiviteler sonucunda sulara karışmaktadır.

Birleşmiş Milletler Jeolojik İncelemeler Kurumu tarafından yapılan, su kaynaklarındaki çözünmüş antimon miktarlarının belirlenmesi çalışmalarında, 1077 bölgeden alınan su örneklerindeki ölçümlerin sadece %6 sı belirleme alt limiti olan 5 µg/L 'nin üzerinde çıkmıştır. Yeraltı sularındaki antimon konsantrasyonu yüzey sularına benzer özelliklerdedir. Su içerisindeki antimon bileşiklerinin gerçekleştirdiği kimyasal ve biyokimyasal mekanizmalar tam anlamıyla anlaşılamamıştır. Fakat oksijensiz sedimentler içerisindeki mikroorganizmaların

antimonu metilleyebildiği ve indirgeyebildiği bilinmektedir. Metilstibonik asit ve dimetilstibonik asitin doğal sularda bulunması bu işlemi doğrulamaktadır[4].

### 1.1.3 Antimona Maruz Kalınabilecek Kaynaklar

Antimon çevremizde çok eser miktarlarda bulunmaktadır. Antimona su içerek, çeşitli besin maddelerini tüketerek ve havayı soluyarak maruz kalabileceğimiz gibi toprağa, suya ve antimon içerikli maddelere dokunarak da antimona maruz kalabiliriz. Çevremizdeki antimon varlığını belirlemek için kullanılan analitik metotlar antimonun belirli bileşiklerini belirleyemezler. Bu nedenle genellikle kişilerin antimonun hangi bileşiğine maruz kaldığı veya kalabileceği bilinmemektedir. Sedimentlerde, topraklarda ve kayalarda bulunan antimonun çoğu, toz ve partiküllere çok kuvvetli şekilde bağlanmış veya sağlığını kolaylıkla etkileyemeyecek şekilde minerallerin içerisine gömülmüştür.

Havadaki antimon konsantrasyonu yaklaşık olarak  $170 \text{ ng/m}^3$ 'tür. Fakat antimon cevherini metale çeviren yada antimon oksit üreten fabrika yakınlarında antimon konsantrasyonu  $1000 \text{ ng/m}^3$  gibi yüksek değerlere ulaşabildiği görülmüştür. Eğer antimon madenleri ve işleme tesisleri yakınlarında çalışıyorsak veya yaşıyorsak yüksek seviyelerde antimona maruz kalabiliriz.

Nehirlerde ve göllerde çözünmüş antimon konsantrasyonu  $5 \text{ } \mu\text{g/L}$  den daha küçüktür. Antimon balıklarda ve diğer su canlılarında birikim yapmamaktadır. Antimon madenlerinin ve işleme tesislerinin atıklarının verildiği kirletilmiş nehirlerde çözünmüş antimon konsantrasyonunun  $8 \text{ } \mu\text{g/L}$  gibi yüksek değerlere ulaşabildiği görülmüştür.

Topraklarda ve sedimentlerde antimon konsantrasyonu birkaç  $\mu\text{g/g}$  seviyesindedir[2]. Birleşmiş Milletler ulusal öncelik listesinde (US-NPL) bulunan, tehlikeli atık bölgelerinden ve antimon işleme tesislerinin var olduğu bölgelerden alınan toprak örneklerinde antimon konsantrasyonlarının  $109$  ile  $2550 \text{ } \mu\text{g/g}$  aralığında olduğu belirlenmiştir. Havadan partiküllerin toprağa inmesi ve antimon işleyen tesisler ile antimon kullanan tesislerin atıklarını toprağa vermeleri nedeniyle

toprakta antimon konsantrasyonu artmaktadır. Dokunma yoluyla bu antimonlara maruz kalabiliriz

Yiyecekler genellikle küçük miktarlarda antimon içermektedirler. Her gün ortalama 5 µg antimon yiyerek veya içerek vücudumuza alırız. Etilerde, sebzelerde ve deniz ürünlerinde ortalama antimon konsantrasyonu 0,2-1,1 µg/kg aralığındadır.

Bir çok malzemeye yanmayı geciktirici olarak eklenen antimon trioksit bu malzemelere çok düzgün şekilde bağlandığından, bu malzemelere dokunduğumuzda antimona maruz kalmayız[4].

#### **1.1.4 Vücudumuza Girmesi ve Ayrılması**

Antimon vücudumuza su içtiğimizde, çeşitli yiyecekler, toprak ve antimon içerikli ilaçlar kullandığımızda girer. Aynı zamanda antimon vücudumuza havayı veya antimon içerikli tozları soluduğumuzda da girebilir. Derimizin üzerine yerleştiğinde vücudumuza girip giremeyeceği bilinmemektedir.

Yediğimiz veya içtiğimiz çok küçük miktarda antimon bir kaç saat sonra kanımıza karışır. Yiyecek ve içeceklerdeki antimon bileşikleri ve miktarı kanımıza girecek olan antimonun miktarını belirlemektedir. Çok büyük dozlarda antimon yedikten veya içtikten sonra kusabiliriz. Bu antimonun çoğunun direkt olarak mideden ve bağırsaktan kana geçmesini engellemektedir. Akciğerlerimizdeki antimon bir kaç gün veya haftadan sonra kanımıza geçmektedir.

Antimon kanımıza girdikten sonra, vücudumuzun bir çok bölümüne gider. Antimonun çoğu özellikle karaciğer, akciğer, bağırsak ve dalağa gitmektedir. Vücudumuzdan bir kaç hafta kalan antimon, sonunda üre ve dışkı yoluyla atılır[4].

### 1.1.5 İnsan Sağlığına Etkileri

Antimonu insan sağlığı üzerine etkileri kapsamlı bir şekilde araştırılmamıştır. Yapılan araştırmalar, antimon cevherlerini işleyen veya antimon bileşikleri üreten işletmelerde çalışan işçilerin antimona maruz kalma vakaları ve antimon içerikli ilaçların aşırı dozda kullanılması üzerine yoğunlaşmıştır. Fakat antimonun sağlık etkilerini görmek için, kobaylar üzerinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır.

2 mg/m<sup>3</sup> antimon, uzun süre solunursa akciğerle ilgili problemlere, kalp problemlerine, karın ağrılarına, ishale, kusmaya ve karın ülserine yol açabilmektedir. Bir seferde 19 µg/mL den fazla antimon içen kişi kusar. Antimonu yutan kişide farklı olarak ne gibi etkilerin meydana gelebileceği bilinmemektedir. Antimonun kansere, doğum kusurlarına neden olup olmayacağı ve üremeyi etkileyip etkilemeyeceği bilinmemektedir. Tıbbi nedenlerle kullanıldığı zaman antimonun yararlı etkileri de vardır. Antimon, parazit hastalıkları ve tropik hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Bu ilaçlardan aşırı dozda kullanan kişilerde ve bu ilaçlar kanlarına veya kaslarına enjekte edildiğinde bu ilaçlara karşı hassaslık gösteren kişilerde, ishal, eklem ve kas ağrıları, kusma, kan ile ilgili problemler ve kalp ile ilgili problemler gözlenmiştir.

Kısa zamanda çok dūřuk seviyelerde antimon soluyan farelerde göz tahrişi, sa kaybı ve akciğer hasarlarını görölmüştür. Bir kaç gün içerisinde yüksek seviyelerde antimon soluyan farelerde akciğer, kalp, karaciğer ve böbrek hasarları görölmüştür. İki aylık bir sürede çok yüksek seviyelerde antimon soluyan farelerde üreme problemleri ve akciğer kanseri gözlenmiştir. Birleřmiř Milletler Sağlık ve İnsan Servisleri Bölümü, Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu ve Çevre Koruma Kurumu tarafından yapılan kanser etmenleri sınıflandırılmasında antimona yer verilmemiştir.

Yařamlarının büyük bir bölümünde çok dūřuk seviyelerde antimon içirilen fareler, iirilmeyen farelere göre daha kısa zamanda ölmüřtür. Bir kaç hafta içerisinde çok yüksek seviyelerde antimon içirilen köpeklerde kilo kaybı ve ishal

gözlenmiştir. Uzun bir sürede yüksek seviyelerde antimon yiyen farelerde karaciğer problemleri ve kırmızı kan hücrelerinde azalma gözlenmiştir.

Bir günden daha az bir süre için derileri üzerine çok küçük miktarlarda antimon yerleştirilen tavşanlarda deri tahrişleri oluşmuştur. Tavşanın derisi üzerine büyük miktarlarda antimon yerleştirildiğinde, ölüme neden olmuştur[4].

### **1.1.6 Toksik Etkisi**

Antimon, arseniğe benzer özelliklerdedir ve toksiktir. Üç değerli türleri, beş değerli türlerinden daha toksik olduğu bilinmektedir.

Antimon genellikle insan dokularında 1,0 µg/g'dan daha az seviyelerdedir. Akciğer, karaciğer, bağırsak, dalak, lenf düğümleri ve saç antimonun yüksek miktarlarını içermektedir. Fakat antimonun biyolojik fonksiyonu bilinmemektedir.

Antimon ve bileşikleri, Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Kurumu (US-EPA) ve Avrupa Birliği tarafından öncelikli kirleticiler olarak göz önüne alınmaktadır. Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Kurumu ve Avrupa Birliği içme suyunda antimonun kabul edilebilir maksimum konsantrasyonu sıra ile 6 µg/L ve 5 µg/L olarak belirlemiştir. Sınırlardan tehlikeli atıkların geçirilmesindeki sınırlamalarla ilgili yapılan Basel Toplantısında, belirtilen tehlikeli maddeler listesinde antimona da yer verilmiştir[2].

### **1.1.7 Dünya Rezervleri ve Kullanım Alanları**

Dünyada antimon rezervleri, 2 milyon tondan daha fazladır. Bu rezervlerin büyük bölümü Bolivya, Çin, Rusya, Güney Afrika ve Meksika'da bulunmaktadır. Dünyada yıllık antimon üretimi yaklaşık 140.000 tondur.

Altında dahil olmak üzere birçok metali çözebildiğinden, bu özelliğinden yararlanılarak 18. yy 'a kadar gümüş ve bakırdan altın saflaştırılması için kullanılmıştır[4].

Antimon infrared dedektörleri ve diyotların yapımında yarı iletken olarak kullanılmaktadır. Antimon, kurşunun sertliğini ve mekanik kuvvetini büyük oranda arttırmaktadır. Bataryalar, sürtünmesiz alaşımlar, baskı harfi metali, küçük silahlar, havada giderken iz bırakan kurşunlar ve kablo kılıflarının yapımında ana ürün olarak kullanılmaktadır. Antimon trioksit ( $Sb_2O_3$ ) tekstil ürünlerinde, kağıtlarda, plastiklerde ve yapıştırıcılarda yanmayı geciktirici olarak kullanılmaktadır. Aynı zaman da boya pigmenti, seramik donuklaştırıcısı, katalizör ve camlarda renk açıcı madde olarak da kullanılmaktadır. Antimon tetraoksit ( $Sb_4O_8$ ) özellikle olefinlerin dehidrojenasyonu işlemi için yükseltgenme katalizörü olarak kullanılmaktadır[2].

Yıllar boyunca, antimonun ana endüstriyel kullanımı alaşımların üretimiydi. Günümüzde antimon çoğunlukla alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Antimon, bir çok tropik hastalığın tedavisinde kullanılan ilaçlar içerisinde bulunmaktadır. Fakat son yıllarda yerini farklı maddeler almaya başlamıştır[4].

## **1.2 Antimon Analiz Yöntemleri**

Çeşitli çevresel ve biyolojik örneklerdeki antimon konsantrasyonları çizelge 1.2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi çevresel ve biyolojik örneklerdeki antimon konsantrasyonu çok eser düzeydedir. Bu örneklerdeki antimon miktarlarını tayin edebilmek için doğru, duyarlı ve ekonomik yöntemlere ihtiyacımız vardır.

**Çizelge 1.2:** Çevresel ve biyolojik örneklerdeki antimon konsantrasyonları [2,4]

<b>Örnek</b>	<b>Konsantrasyon</b>
Havada	170 ng/m <sup>3</sup>
Nehirlerde ve göllerde	< 5 µg/L
Okyanuslarda	200 ng/L
Toprakta ve sedimentlerde	bir kaç µg/g
Etlerde, sebzelerde ve deniz ürünlerinde	0,2 – 1,1 µg/kg
İnsan dokularında	< 1,0 µg/g

Antimon analizleri, genellikle hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi (HO-AAS) [5-10], hidrür oluşturmali atomik floresans spektrometrisi (HO-AFS) [11-17], hidrür oluşturmali grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi (HO-GFAAS) [18-22], hidrür oluşturmali indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi (HO-ICP-AES) [23], hidrür oluşturmali indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (HO-ICP-MS) [24-25], nötron aktivasyon analizi (NAA) [26] ve voltammetri [27-32] yöntemleriyle yapılmaktadır. Bu yöntemler dışında hidrür oluşturmali fourier dönüşümlü IR spektrometrisi (HO-FTIR) [33]ve  $\beta$  düzeltme spektrometrisi ( $\beta$ CS) [34]yöntemleri de kullanılmaktadır.

### **1.2.1 Spektroskopik Yöntemler ile Antimon Analizi**

Spektroskopik yöntemler ile antimon analizinde hidrür oluşturmali teknikler kullanılır ve antimon türleri stibine ( $\text{SbH}_3$ ) çevrilir. Hidrür oluşturma işlemi genellikle  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak yapılmaktadır. Fakat elektrokimyasal hidrür oluşturmali sistemlerin de kullanıldığı çalışmalar vardır.[16] Hidrür oluşturmali tekniklerin avantajı; işlem sırasında analit örnek matriksinden ayrıldığından, örnek matriksinden gelen girişim etkileri ortadan kaldırılmış olur ve aynı zamanda analit önderiştirilmiş olur. Dezavantajları ise,  $\text{NaBH}_4$  pahalı ve karasızdır, her gün taze olarak hazırlanması gerekmektedir ve işlem sonucunda stibin gibi zehirli bir ürün meydana gelmektedir. Spektroskopik yöntemlerde antimon türlendirilmesi yapılması için kromatografik yöntemler[5,6], ekstraksiyon yöntemleri[6,8,12,17,25] gibi ayırma yöntemlerine veya analiz öncesi  $\text{Sb(V)}$ 'i  $\text{Sb(III)}$ 'e indirgeyen L-

sistein[5,7,15], tiyöüre[11], KI[14,18] ve KI + askorbik asit[19] gibi indirgeyici kimyasallara gerek vardır.

#### **1.2.1.1 HO-AAS ile Antimon Analizi**

HO-AAS diğer spektroskopik yöntemlerle kıyaslandığında en ucuz yöntemdir. Fakat bu yöntemle tek element analizi yapabilmektedir ve diğer spektroskopik yöntemlerle kıyaslandığında yüksek belirtme alt sınırına sahiptir. İnert bir gaz atmosferinde çalışılmadığından gaz fazında çeşitli girişimler meydana gelir[11].

Bu yöntemin bir uygulamasında, bölünmüş akışa enjeksiyonlu (flow injection) hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi ile çeşitli su örnekleri içerisindeki Sb(III)'ü belirlemek için, -SH fonksiyonel grubuna sahip şelatlaştırıcı reçine mikro kolonu kullanılmıştır. Reçine hemen hemen tüm pH'larda Sb(III) için seçici iken, Sb(V) için seçici değildir. Ön indirgeme işlemi L-sistein ile yapıldıktan sonra Sb(V) belirlenebilmiştir. Çeşitli su örnekleri içerisindeki farklı konsantrasyonda geri kazanım çalışmaları yapılmış ve %85 ile %118 arasında geri kazanımlar elde edilmiştir. Bu metodun doğruluğunu kontrol etmek için bir standart referans madde analizi yapılmış ve sertifikalı değer  $13,79 \pm 0,42 \mu\text{g/L}$  iken  $13,3 \pm 1,1 \mu\text{g/L}$  değeri bulunmuştur. Metot birkaç şişelenmiş içme suyuna uygulanmış ve tüm değerler  $5 \mu\text{g/L}$ 'nin altında bulunmuştur. Yöntemin belirtme alt sınırı ard arda beş önderiştirme sonucunda  $0,06 \mu\text{g/L}$  bulunmuştur[5].

#### **1.2.1.2 HO-AFS ile Antimon Analizi**

HO-AFS'nin en büyük avantajı çoklu element analizi yapabilme yeteneğidir. Bu yöntemle yapılan bir çok çalışma tek element analiz üzerine yoğunlaşmıştır. Fakat 1983 yılında çift kanallı ve dağıtmasız AFS yapılması ve daha sonraki yıllarda dört kanallı dağıtmasız AFS geliştirilmesi, bu yöntemle çoklu element analizinin önünü açmıştır[11].



Hidrür oluşturmali dört kanalli dağıtmasız AFS kullanılarak biyolojik örneklerde eser seviyede bizmut, selenyum, antimon ve arsenik belirlenmeye çalışılmıştır. Bu elementlerin hidrür oluşumları ve cihaz parametreleri optimize edilmiştir. Se(VI)'ı Se(IV)'e indirgemek için örnek 6 mol/L HCl ile ısıtılmıştır. As(V) ve Sb(V)'i As(III) ve Sb(III)'e indirgemek için 0,05 mol/L tiyoüre kullanılmıştır. Aynı zaman da tiyoüre Fe, Cu ve Ni gibi elementlerin girişim etkilerini ortadan kaldırmak için maskeleyici reaktif olarak da işlev görmektedir. Optimum koşullar altında As, Sb, Bi ve Se'un belirtme alt sınırları sıra ile 0,03; 0,04; 0,04 ve 0.03 ng/mL'dir. 5 ng/mL As, Sb, Bi ve Se için yapılan yedi art arda ölçüm sonucunda elementlere ait yüzde bağıl standart sapmalar sıra ile %0,9; %1,2; %1,3 ve %1,5 olarak elde edilmiştir. Bu yöntem başarıyla Çin markalı biyolojik standart referans maddelere uygulanmıştır[11].

### 1.2.1.3 HO-GFAAS ile Antimon Analizi

HO-GFAAS diğer spektroskopik yöntemlerle kıyaslandığında antimon analizinde iyi bir belirtme alt sınırına sahiptir. HO-AAS'de gözlenen gaz fazındaki girişimler, HO-GFAAS'de argon atmosferinde çalışıldığından gözlenmemektedir. Tek element analizi yapabilme özelliğinden dolayı, bir veya birkaç örnek içerisinde eser miktarda antimon belirlenmesi gerektiğinde ideal bir yöntemdir. Fakat antimon yanında başka elementlerin aynı anda belirlenmesi gerektiğinde ise zaman alıcı bir işlem olduğundan ideal bir yöntem değildir.

Bu yöntemle yapılan bir çalışmada deniz suyu içerisindeki antimon türlerini belirlemeye çalışılmıştır. Akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma yöntemi kullanılarak oluşturulan antimon hidrürler iridyum kaplı grafit tüp içerisine toplanmış ve GFAAS ile analizlenmiştir. Sürekli UV fotooksidasyon ve hidrür oluşturmali sistemler kullanılarak deniz suyu içerisindeki Sb(III) ve toplam Sb belirlenmiştir. 2,5 mL deniz suyu örneklerinde Sb(III)ve Sb(V) için sıra ile 5 ng/L ve 10 ng/L belirtme alt sınırları elde edilmiştir[18].

### 1.2.1.3 HO-ICPAES ile Antimon Analizi

HO-ICPAES'nin en büyük üstünlüğü çoklu element analiz yapabilme yeteneğidir. Bu yöntem ile antimon gibi kaynama noktası düşük elementlerin analizleri bir adımda yapılabilmektedir. Fakat bu yöntemin sağladığı belirtme alt sınırı HO-GFAAS ile kıyaslandığında daha iyi değildir. Bir çok örnekte antimon ve birkaç uçucu elementin orta derece bir belirtme alt sınırı ile belirlenmesi gerektiğinde uygun bir yöntemdir.

Bu yöntem ile yapılan bir çalışmada nehir sularındaki antimon miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Derişik sülfürik asit içerisinde potasyum bromür ile antimon hidrürlerine çevrilmiş. Daha sonra antimon hidrürler ICPAES'ye transfer edilmiştir. Derişik sülfürik asit hacmi ve konsantrasyonu, potasyum bromür çözeltisinin hacmi ve taşıyıcı gaz akışı incelenmiş ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. %7,6 bağıl standart sapma ile optimum koşullar altında belirtme alt sınırı 48 ng/mL olarak bulunmuştur. 130 µL örnek enjeksiyonu için kalibrasyon eğrisinin lineer aralığı 0,10 – 10,0 µg/mL olarak belirlenmiştir. Bu yöntem nehir suyu örneklerine uygulanmış ve sonuçlar diğer spektroskopik yöntemlerle kontrol edilmiştir[23].

### 1.2.1.4 HO-ICPMS ile Antimon Analizi

HO-ICPMS'in en büyük özelliği antimon analizinde çok iyi belirtme alt sınırına sahip olmasıdır. Fakat bu yöntem, antimon analizi yapılabilen diğer yöntemlerle kıyaslandığında en fazla yatırım maliyetine sahip yöntemlerden biridir. Antimon gibi uçucu elementlerin analizi, aynı anda çok iyi belirtme alt sınırı ile yapılabilmektedir.

Bu yöntem ile yapılan bir çalışmada su örnekleri içerisinde As, Sb, Bi ve Hg belirlenmeye çalışılmıştır. Birleştirilmiş pnomatik sisleştirci kullanılarak As, Sb, Bi ve Hg belirlenmesindeki duyarlılık problemi azaltılmıştır. Örnekleme ağzında katı birikmesini azaltmak için akış enjeksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu elementleri indirgemek için hidrür oluşumu öncesinde L-sistein kullanılmıştır. As, Sb, Bi ve Hg

için elde edilen belirtme alt sınırı değerleri sıra ile 0,003; 0,003; 0,017 ve 0,17 ng/mL'dir. Bu yöntem Ulusal San Yat-Sen Üniversitesi musluk sularına , referans deniz suyu ve nehir suyu örneklerine uygulanmıştır. Elementlerin konsantrasyonları standart ekleme yöntemiyle belirlenmiştir. Kesinlik, yapılan bir çok analizde % 20 'den daha iyi olduğu belirtilmiştir[24].

### **1.2.2 NAA ile Antimon Analizi**

Bu yöntemin en büyük avantajları, antimon analizinde çok iyi belirtme alt sınırına sahip olması ve çoklu element analizi yapabilmesidir. Fakat diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında yatırım maliyeti çok yüksektir.

NAA ile yapılan bir çalışmada doğal su örnekleri içerisindeki arsenik(III,V), selenyum(IV,VI) ve antimon(III,V) belirlenmeye çalışılmıştır. Arsenik , selenyum ve antimonun aynı anda belirlenebilmesi için iki yöntem geliştirilmiştir. İlk yöntemde pH 2'den 4'e değiştirilerek Pb(PDC)<sub>2</sub> (PDC; prolidinditiyokarbomat) ilave edilerek sıvı örnek içerisinde arsenik(III), selenyum(IV) ve antimon(III) aynı anda çöktürülmüştür. Böylece arsenik(V), selenyum(VI) ve antimon(V) sıvı örnek içerisinde kalmıştır. İkinci yöntemde, pH 2'de arsenik (III), pH 9'da arsenik (V) Pb(PDC)<sub>2</sub> yardımıyla çöktürülmüştür. Elementlerin yüksek ve düşük oksidasyon basamağına sahip türlerine ait tüm çökelekler membran filtrelerde toplanmış ve NAA ile analizlenmiştir. Arsenik, selenyum ve antimon için sıra ile 1 ng/L, 1 ng/L ve 0,1 ng/L belirtme alt sınırları elde edilmiştir. Bu yöntem çeşitli su örneklerine uygulanmış ve arsenik(III,V), selenyum(IV,VI) ve antimon(III,V) miktarları belirlenmiştir[26].

### **1.2.3 Voltammetrik Yöntemler ile Antimon Analizi**

Antimon elektroanalitik olarak, polarografi[27], anodik sıyırma voltammetrisi(ASV)[28-31] ve adsorptif sıyırma voltammetrisi(AdSV)[32,33] ile tayin edilebilmektedir. Voltammetrik analiz yöntemlerinin en büyük üstünlükleri, antimon gibi uçucu bir elementi herhangi bir ayırma ve önderiştirme tekniğine gerek olmadan tayin edebilmesidir. Aynı zamanda antimon türlendirmesi yapılabilmesi

için herhangi bir ön işleme gerek duyulmamasıdır. Ayrıca diğer yöntemlerle kıyaslandığında elektroanalitik yöntemler yatırım maliyeti düşük ve sürdürülebilir kullanım sarfları en az olan yöntemlerdir.

### **1.2.3.1 Polarografi ile Antimon Analizi**

Polarografi, voltammetrik analizlerin temelidir. Bu yöntem ile antimon(III)'ün indirgenme dalgasından yararlanılarak antimon(III) tayini yapılmıştır. Fakat elde edilen belirtme alt sınırı değerleri, günümüzde antimon analizinde kullanılan diğer voltammetrik yöntemlerle kıyaslandığında iyi değildir.

Bu yöntem ile yapılan bir çalışmada, sülfürik asit ve tiyosiyanat çözeltisi antimon(III)'ün indirgenmesi, polarografi ve döngüsel voltammetri ile incelenmiştir. 1 M sülfürik asit ve 0,01 M tiyosiyanat çözeltisi içerisinde, antimon(III) tersinir doğru akım ve alternatif akım polarografik dalgalar oluşturmuştur. Doğru akım ve alternatif akım için sırasıyla  $2 \cdot 10^{-5} \text{M} - 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$  ve  $5 \cdot 10^{-6} \text{M} - 1 \cdot 10^{-4} \text{M}$  doğrusal aralıklar elde edilmiştir. 1000 kat arsenik, 10 kat demir, kurşun, bizmut varlığında girişim etkisi gözlenmemiştir. Sadece bakırın önemli bir girişim yaptığı tespit edilmiştir[27].

### **1.2.3.2 ASV ile Antimon Analizi**

ASV ile antimon türleştirmesi sadece pH ayarlaması yapılarak çok kolay bir şekilde yapılabilir. Elektrolit olarak, seyreltik asit çözeltileri kullanıldığında Sb(III), derişik asit çözeltileri kullanıldığında toplam Sb tayin edilebilmektedir. Böylece Sb(V) miktarı, toplam Sb miktarından Sb(III) miktarı çıkarılarak hesap yoluyla belirlenebilir[28].

ASV ile yapılan çalışmada deniz suyu örneklerinde antimon türleri belirlenmeye çalışılmıştır. Sb(III) için 0,5 mol/L HCl ve toplam antimon için 5 mol/L HCl destek elektrolit olarak kullanılarak optimum koşullar altında ölçümler yapılmıştır. 10 dakika biriktirme süresi için belirtme alt sınırı 11 ng/L olarak belirlenmiştir. Organik maddelerin elimine edilmesi için hiçbir ön işlem

yapılmamıştır. Doğal bakır seviyelerinde antimon analizleri yapılmıştır. Bu yöntem deniz suyu örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmış ve antimon türleri belirlenmiştir[28].

### 1.2.3.3 AdSV ile Antimon Analizi

AdSV ile antimon analizinde, ASV'den farklı olarak, analiz öncesi antimon bir ligand ile kararlı bir kompleks haline getirilir. Daha sonra uygulanan biriktirme potansiyeli ve adsorpsiyon kuvvetlerinin etkisi ile çalışma elektrodu üzerinde biriktirilir, son olarak potansiyel taraması yapılarak analizlenir. Antimon –ligand kompleksinin elektrot üzerinde adsorplanabilmesi ve uygulanan potansiyel ile indirgenebilmesi gerekmektedir. Antimon(III) analizi için kullanılan ligantlar morin(2',3,4',5,7 pentahidroksiflavon), kloranilik asit(2,5 dikloro 4,6 dihidroksi 1,3 benzokinon), 8-hidroksikinolin, p-dimetilaminofenil-floron, gallik asit ve katekoldur.[32] AdSV'nin en büyük özelliği, antimon türlendirilmesinin sadece ligand konsantrasyonu, pH, biriktirme potansiyeli gibi yöntem parametreleri değiştirilerek yapılabilmesidir[33].

AdSV ile yapılan bir çalışmada çelik ve pirinç örneklerinde Sb(III) belirlenmeye çalışılmıştır. Sb(III) ve morin(2',3,4',5,7 pentahidroksiflavon) kompleks haline getirilip askıda civa damla elektrot üzerinde biriktirilmiş ve katodik bölgeye doğru tarama yapılarak Sb(III) miktarı belirlenmiştir. Sb(III) ve morin kompleksine ait pik doygun kalomel elektroda karşı – 0,51 V'ta gözlenmiştir. Pik akımını etkileyen parametreler incelenmiş ve 0,04 mol/L kloroasetik asit (pH; 2,3),  $5 \times 10^{-6}$  mol/L morin, -0,25 V biriktirme potansiyeli ve 100 mV/s tarama hızı optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar altında, 2 dakika biriktirme süresi uygulanarak alınan ölçümler sonucunda yöntemin belirtme alt sınırı  $7 \times 10^{-10}$  mol/L (85 ng/L) ve doğrusal aralığı  $1,0 \times 10^{-9}$  (122 ng/L) –  $3,0 \times 10^{-7}$  mol/L (36,25 µg/L)'dir. Bu yöntem çelik ve pirinç örneklerine uygulanarak Sb(III) miktarları belirlenmiştir[32].

AdSV ile yapılan diğer bir çalışmada, kloranilik asit (2,5-dikloro-4,6-dihidroksi- 1,3-benzokinon) ile molibdenyum(VI), antimon(III), vanadyum(V) ve

uranyum(VI) aynı anda belirlenmeye çalışılmıştır. İşlem parametreleri, en iyi pik ayrımı ve en iyi duyarlık elde edilmek için incelenmiştir. Bu amaçla tatlı su ve deniz suyu örnekleri için pH 2,3 – 3,0 kloranilik asit konsantrasyonu  $1.10^{-4}M$ , biriktirme potansiyeli + 50 mV olarak seçilmiştir. Ayrıca diferansiyel puls tarama modu kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ve belirtme alt sınırları hesaplanmıştır. Belirtme alt sınırları, uranyum(VI) için 0,18 µg/L, vanadyum(V) için 0,18 µg/L, antimon(III) için 0,27 µg/L, molibdenyum(VI) için 0,07 µg/L olarak hesaplanmıştır. Bu yöntem, standart NASS 4 deniz suyu örneğine, Kuze Fuji Havzası deniz suyu örneğine, bölgesel çeşme suyu örneğine ve kanalizasyon örneğine uygulanmıştır[33].

### **1.3 Voltammetri**

Bu çalışmada voltammetrinin temel ilkelerine değinilmeyecektir. Bu konuyla ilgili temel bilgilere çeşitli kaynaklardan ulaşmak mümkündür[36,37]. Ancak çalışmanın temel konusu olan adsorptif sıyırma voltammetrisinin genel özellikleri aşağıda verilmiştir.

#### **1.3.1 Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi**

Sıyırma analizlerinin çoğu uygulamaları civa ile amalgam oluşturan ve elektrolitik olarak civa üzerinde biriktirilebilen ağır metal iyonları üzerinedir. Ancak son yıllarda elektrolizle biriktirilemeyen organik ve inorganik maddelerin de sıyırma ölçümleri yapılabilen ve bununla ilgili çalışmalar giderek artmaktadır. Adsorptif biriktirmeye dayanan alternatif bir önderiştirme bu amaçla kullanılmaktadır. Adsorptif sıyırma voltammetrisi denilen bu elektroanalitik teknikte analit önce çalışma elektrodu üzerinde adsorpsiyonla deriştirildikten sonra, yüzeyde toplanan bu tür yada türlerin voltammetrik ölçümleri yapılabilenmektedir. Bunun sonucunda yüzey aktif özellik gösteren çoğu önemli organik maddeler ve bunlarla kompleks oluşturabilen metal iyonları nanomolar düzeyinde tayin edilebilmektedir. AdSV ile belirlenebilen çeşitli organik maddeler ve bazı metal iyonları çizelge 1.3'de verilmiştir.

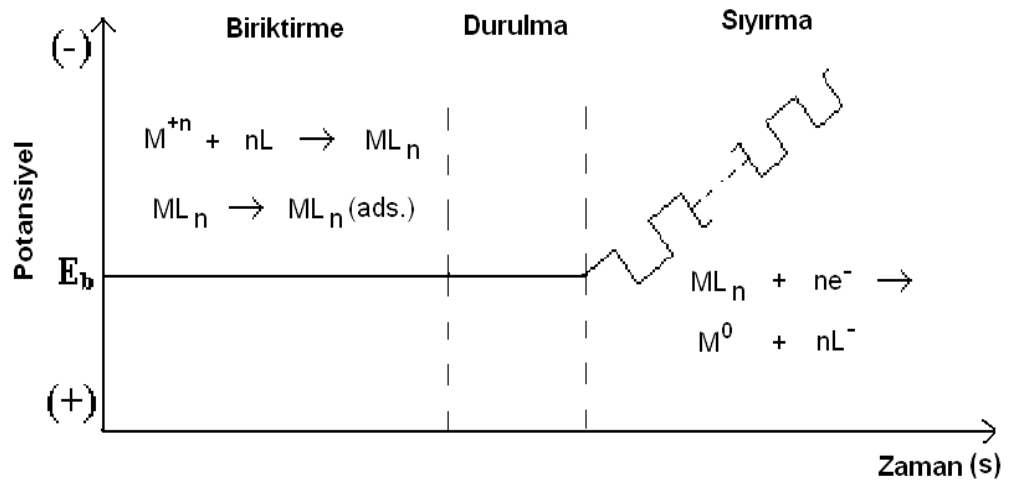
**Çizelge 1.3:** AdSV ile belirlenebilen çeşitli organik maddeler ve metal iyonları

<b>Analit</b>	<b>Çalışma Elektrodu</b>	<b>Elektrolit</b>	<b>Belirtme Alt Sınırı</b>
Riboflavin	Durgun civa damla	0.001 M NaOH	$2.5 \times 10^{-11}$ M
Billirubin	Durgun civa damla	NaCH <sub>3</sub> COO	$5 \times 10^{-11}$ M
Kodein, Kokain ve Papaverin	Durgun civa damla	NaOH	$1 \times 10^{-9}$ M
Dopamin	Platin	Etanol	$5 \times 10^{-9}$ M
Progesteron ve Testosteron	Durgun civa damla	0.005 M NaOH	$2 \times 10^{-10}$ M
Nitro grubu içeren pestisitler	Durgun civa damla	Britton-Robinson Tamponu	$5 \times 10^{-10}$ M
Tiyoüre	Durgun civa damla	0.1 M NaClO <sub>4</sub>	$2 \times 10^{-11}$ M
DNA	Durgun civa damla	0.5 M Mollavin tamponu	$1 \times 10^{-9}$ M
Uranyum	Durgun civa damla	Pirokatekol	$2 \times 10^{-9}$ M
Nikel ve kobalt	Durgun civa damla	DMG	$4 \times 10^{-10}$ M
La, Ce ve Pr	Durgun civa damla	Cresolphthalexon	$2 \times 10^{-10}$ M
Vanadyum	Durgun civa damla	Katekol.	$1 \times 10^{-10}$ M
Bakır	Durgun civa damla	Katekol	$1 \times 10^{-11}$ M
Demir	Durgun civa damla	Katekol, 1-amin-2-naftol-4-sülfonik asit	$6 \times 10^{-10}$ M
Alüminyum	Durgun civa damla	Solochrome violet RS veya Kalkon	$5 \times 10^{-9}$ M

Voltammetride adsorpsiyon genel olarak iyon yada moleküllerin elektrod yüzeyine tutunmasını ifade eder. Bu olay voltammetrik ölçüm sonuçlarını etkiler ve genelde ASV’de bu olaya bir problem gözüyle bakılır ve olmaması istenir. Bununla birlikte son çalışmalar türlerin elektrod yüzeyine kontrollü adsorpsiyonunun bir avantaj olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Örneğin adsorpsiyon, kimyasal modifiye elektrod oluşturmada bir yüzey modifikasyon aracı olarak kullanılmaktadır. Adsorptif sıyırma voltammetrisinde kendiliğinden oluşan bir adsorpsiyon işlemi,

elektrolizle biriktirilemeyen önemli türlerin eser ölçümlerinde bir önderiştirme adımı olarak kullanılır. Adsorbe olan türlerin voltammetrik yanıtının sonuçları, çözeltide yalnız bulunan türlerin sonuçlarından daha büyüktür ve böylelikle duyarlılık daha da iyileştirilmiştir.

Yüzey aktif bir metal kompleksinin AdKSV ile ölçümündeki adımları şekil 1.1 'de verilmiştir.



**Şekil 1.1:** Yüzey aktif bir metal kompleksinin AdKSV ile ölçümündeki adımlar

AdKSV ile metal tayini üç aşamadan oluşur. Bu aşamalar sıra ile biriktirme, durulma ve sıyırma aşamalarıdır. Biriktirme adımında ilk önce metal iyonu bir ligand ile kompleks haline getirilir ve biriktirme potansiyeli ve adsorpsiyon kuvvetlerinin etkisi ile elektrod yüzeyinde biriktirilir. Durulma adımında belirli bir süre beklenir ve son aşama olan sıyırma adımında yüzeyde biriktirilen metal iyonuna ait kompleks, potansiyel katodik bölgeye doğru taranarak sıyırılır. Kompleksin derişimine bağlı indirgenme akımı ölçülür. Elde edilen akım üç olaydan kaynaklanabilir.

1. Adsorplanan kompleksdeki metalin indirgenmesi
2. Adsorplanan kompleksdeki ligandın indirgenmesi
3. Katalitik hidrojen çıkışı



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

Adsorplanan kompleksteki ligandın indirgenmesi durumunda ise bu kez kompleksleşme nedeniyle, serbest ligandın pik potansiyeli negatife kayar. Ancak bu tür indirgenmelerde serbest ligand ile kompleksin yarışmalı adsorpsiyonu nedeniyle ASV'ye göre duyarlılık azalabilir.

Üçüncü durumda ise yüzeyde adsorplanan kompleksin hidrojen iyonlarının indirgenmesi daha pozitif potansiyellere kaydırarak hidrojen çıkışını katalizlemesinden yararlanır.

#### **1.3.1.1 Temel Çalışma Parametreleri**

Voltammetrik yanıtın maksimum duyarlılıkta olabilmesi için biriktirme adımında adsorpsiyonun maksimum olduğu optimum şartlar kullanılmalıdır. Elektrod yüzeyinde toplanan analit miktarı, çözgen, elektrod materyali, biriktirme potansiyeli, pH, iyon şiddeti, kütle aktarımı ve sıcaklık gibi bir çok değişkenden etkilenir. Farklı analitler, analitik olarak kullanılan bu parametrelerde farklı yanıtlar verebilir. Genel olarak yalnızca adsorpsiyon sabiti nispeten büyük olan kuvvetli adsorbe olan türler, adsorptif sıyırma ölçümleri için uygundur. Ayrıca adsorpsiyon tekrarlanabilir olmalıdır.

Maksimum biriktirme için optimum şartlar,  $1.10^{-7}$  M çözelti kullanarak belirli bir biriktirme zamanında pik akımının artışının gözlenmesi ile elde edilir. Bu optimum şartların pik akımının artışına etkisinin yanında, yukarıda verilen bazı parametreler voltammetrik ölçüm aşamasının kesinlik ve pik biçimi gibi diğer parametrelerini de etkileyebilir. Bazı durumlarda duyarlılık ve tekrarlanabilirlik arasında istenilen dengeyi bulabilmek için bir uzlaşma yapılması gerekir.

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

- **Destek elektrolit seçimi;** seçilecek olan destek elektrolit analit veya ligand ile reaksiyona girmemeli ve mümkün olduğu kadar saf olmalıdır. Ligandın yada 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.
- **Çözgen seçimi;** Hidrofobik kuvvetler nedeniyle çoğu nötral organik analit sulu çözeltilerden elektrod üzerine adsorplanır. Bu nedenle çoğu durumlarda sulu çözelti kullanılır. Kompleksleşme yoluyla metallerin analizinde ise ligandın suda çözünürlüğünün az olduğu durumlarda, karışımlar örneğin alkol-su karışımı kullanılır.
- **pH etkisi;** Asidik ve bazik özellik gösteren analitler ve sıyırma pikleri negatif potansiyellerde elde edilen maddelerin analizinde pH ayarlaması gereklidir. Seçilen uygun tampon varlığında pH'ye bağlı pik akımları izlenerek  $I_p=f(pH)$  grafiğinden uygun çalışma pH si saptanır.
- **Ligand seçimi ve derişimi;** girişimleri azaltmak için analit ile seçici bir reaksiyona girecek ligandlar seçilmelidir. Metal iyonlarının yüzey aktif komplekslerinin adsorpsiyonuna dayalı ölçümlerde, kompleksleştirici ligand derişiminin optimize edilmesi gerekir. Ligand derişimi değiştirilerek ilgili metal iyonlarının pik akımları incelenir ve  $I_p=f(C_L)$  grafiğinden ligand derişimi optimize edilir. Bunun için başlangıçta  $10^{-7}$  M ligand derişiminden başlayarak derişimi giderek azaltmak uygun olabilir.
- **Biriktirme potansiyeli;** Önderişirme maksimum adsorpsiyonun olduğu potansiyelde yapılmalıdır. Nötral bileşikler için elektrokapiler sıfırı değerine yakın bir potansiyel seçimi daha uygundur. Biriktirme potansiyeli seçiciliği arttırmak ve girişimleri azaltmak için kullanılabilir. Örneğin potansiyelin

uygun seçimiyle tiyoüre ölçümünde idrar bileşenlerinin girişimleri elimine edilir. Aynı yolla halojenür iyonlarının spesifik adsorpsiyonu veya metal iyonlarının elektrolitik toplanması gibi diğer girişimler de azaltılabilir. İlgili metal iyonuna veya elektroaktif türe bağlı olarak biriktirme potansiyeli değiştirilir ve  $\dot{I}_p=f(E)$  grafiğinden uygun biriktirme potansiyeli seçilir. Bu sırada duruma göre karıştırma yapılabilir veya yapılmaz yada yavaş karıştırma yapılır. Biriktirme adımından sonra en az 15-20 saniye beklenmelidir. Bazı durumlarda bu süre daha da uzatılabilir. Denemekte fayda vardır.

- **Biriktirme süresinin seçimi özel dikkat gerektirir.** Biriktirme süresinin uzun olması ASV'de pik akımının doğrusal artmasına neden olurken tersine AdSV'de sinyal azalır. Çünkü elektrod yüzeyi zamanla doygunluğa ulaşır. Biriktirme süresinin uzunluğu analitin örnekteki derişimine ve adsorpsiyon hızına bağlıdır. Tipik olarak  $1.10^{-7}$  M analit derişimi için 1-5 dakika,  $1.10^{-9}$  M için ise 10-20 dakikadır. Çoğu analit için elektrot yüzeyine adsorpsiyon hızlıdır ve tüm birikim kütle taşınımı ile olur bu nedenle ASV'de olduğu gibi karıştırma , döndürme ve akış gibi konveksiyonla taşınımı artırıcı değişik işlemler önderiştirme adımında kullanılır. Saptanan biriktirme potansiyelinde biriktirme süresi değiştirilerek  $\dot{I}_p=f(t)$  grafiğinden uygun biriktirme süresi saptanır.

Sonuç olarak, 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 girişimleri incelenir. Örnekte bulunması muhtemel organik madde girişimi incelenir. Bunun için genellikle Triton X-100 kullanılır. Geliştirilen yöntem doğal örneklere uygulanır.

### 1.3.1.2 AdSV'de Sıyırma Adımı

Biriktirilen türlerin redoks özelliklerine bağlı olarak potansiyel anodik yada katodik yöne doğru taranır. Bu amaçla doğrusal tarama(LS) diferansiyel puls (DP),

kare dalaga (SW), tast (SP) gibi değişik voltammetrik dalga formları (potansiyel tarama modları) kullanılabilir. Bunlar içerisinde yüklenme akımı düzeltmesi ve ticari olarak bulunabilmesi nedeniyle DP voltammetrisi en yaygın kullanılanıdır. Analitin redoks tepkimesi tersinmez (irreversible) olduğunda yanıt hızı nedeniyle biraz daha iyi olan doğrusal tarama modu tercih edilir. Adsorpsiyonun tamamlanmasından sonraki sıyırma adımı örnek ortamından daha uygun olan bir çözeltide yapılabilir. Örneğin önderiştirme ve ölçüm adımı arasında elektrodun kompleks yapıdaki örnek çözeltisinden çıkarılıp kör çözeltiliye alınması ile örneğin bulunduğu fazdan gelebilecek girişimcilerin eliminasyonu sağlanır ve böylelikle seçicilik artırılmış olur. Bunun yanında akışa enjeksiyonu (flow injection) kullanılarak hız, tekrarlanabilirlik, küçük örnek hacimleri ile çalışabilme ve otomasyon gibi avantajlar sağlanabilir.

Uygulanan sıyırma modundan bağımsız olarak, elektrod yüzeyinin doygunlaşması kalibrasyon grafiğinde doğrusallıktan sapmalara neden olur. Yöntem düşük analit derişimlerinde ( $1 \times 10^{-7} \text{ M}$  -  $1 \times 10^{-10} \text{ M}$ ) uygulanır ve bu durumda lineer adsorpsiyon izotermine uyulur ve yanıt doğrusaldır. Uygulama koşullarına bağlı olarak yüksek derişimlerde doğrusallıktan sapma gözlenir. Doğrusallık aralığı maddenin hidrofobikliğine, boyutuna ve yönlenmesine bağlı olarak maddeden maddeye değişir. Doğrusallık aralığını genişletmek için seyreltik çözeltilerde, kısa biriktirme sürelerinde ve düşük hızda konveksiyon artırıcı işlemlerle (örneğin karıştırma hızını azaltmak gibi) çalışılmalıdır. Nicel analiz için doğrusal aralıkta standart katma yöntemi ve yanıtın doğrusallığını görmek için üç standart ilave yapılması önerilmektedir.

### **1.3.1.3 AdSV’de Kullanılan Elektrotlar**

Çoğu adsorptif sıyırma işlemlerinde indirgenebilen türlerin ölçümü için askıda civa damla elektrodu kullanılırken, yükseltgenebilen türlerin ölçümü için karbon pasta, vaks emdirilmiş grafit ve platin elektrotlar kullanılır. Özellikle durgun civa damlası şeklinde dizayn edilmiş olan askıda civa elektrodu tekrarlanabilir yüzey alanı, yenilenebilir yüzeyi ve otomatik kontrol edilebilir özellikleri nedeniyle avantajlıdır. Katı elektrotlarda voltammetrik tarama sırasında analit yada

kompleksleştirici ligandın desorpsiyonunun olmadığı durumlarda bir temizleme adımı gereklidir. Karbon pasta elektrodu kullanıldığında değişik bileşiklerin adsorptif birikimi elektrodun içine ekstraksiyon ile olur. Düşük zemin akımı nedeniyle civa elektrodların belirtme alt sınırı ( $1 \times 10^{-10} \text{M}$  -  $1 \times 10^{-11} \text{M}$ ) katı elektrodlarla karşılaştırıldığında ( $1 \times 10^{-8} \text{M}$  -  $1 \times 10^{-9} \text{M}$ ) daha iyidir. Tekrarlı ölçümlerin bağıl standart sapması civa elektrodlar için %2-6 iken katı elektrodlarda %5-12 arasındadır.

#### **1.3.1.4 AdSV'de Girişimler**

AdSV de en önemli girişim örnekteki diğer yüzey aktif maddelerdir. Bu türler elektrot yüzeyinde yarışmalı birikme nedeniyle istenilen maddenin birikmesini etkileyebilir. Bunun sonucunda ilgilenilen sıyırma piki küçülür, hatta kaybolabilir. Örneğin 1 mg/L jelatin, bilirubinin sıyırma pikinde %25, riboflavinde ise %45 azalmaya neden olur. Bu değişimlerin artması veya azalması analit ve girişimcinin elektrod yüzeyine bağıl ilgilerine ve bunların derişim oranlarına bağlıdır. Benzer etki yüzey aktif maddenin elektrot yüzeyini bloke etmesi ve metalin birikmesine engel olması nedeniyle klasik sıyırma yönteminde de gözlenebilmektedir. Spesifik adsorbsiyon yapabilen halojenürlerin varlığında da benzer etkiler olabilir. Bu değişimler özellikle biyolojik örneklerle çalışırken ciddi problemler yaratabilir. Bu değişimlerin farkında olunması bu etkileri minimuma indirebilir. Analitik bakış açısıyla bu girişimler minimuma indirilebilir veya değişik yaklaşımlarla giderilebilir. Yüzey aktif maddelerin varlığı doğrusal çalışma aralığını değiştirir. Yüzey aktif maddenin girişimi daha kısa biriktirme süresi ve/veya uygun biriktirme potansiyeli seçilmesiyle azaltılabilir. Bu yaklaşımlar sonucunda %10-50 pik azalmaları makul görülebilir. Daha ciddi pik azalmaları gözleniyorsa örneğin bir önışlemden geçirilmesi gerekir. Bu amaçla girişim yapan yüzey aktif maddenin moleküler boyut eleme kromatografisi (exclusion kromatografisi) veya HPLC ile ayrılması önerilen önışlemler arasındadır. Ayrıca değişik durumlarda kimyasal bozundurma da yararlı olabilmektedir. Metal iyonlarının tayininde, bunların adsorplanabilen komplekslerinin kullanılması durumunda yüzey aktif madde girişimlerinin giderilmesi için kompleksleştirici ligand eklenmeden önce örneğin UV ile

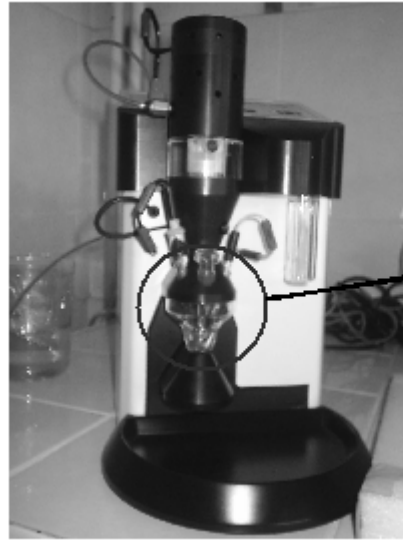
bozundurulması oldukça etkili bir yöntemdir. Örnekteki metallerin kullanılan kuartz kabın çeperlerine adsorpsiyonu önlemek için bozundurma öncesi asitlendirilmelidir.

Yüzey aktif maddeler yüzeyde yarışmalı toplanabilmesinin yanında bir sıyırma piki verebilirler. Bu nedenle pik potansiyeline ve bağıl derişimlerine bağılı olarak iki adsorbe olabilen tür aynı anda ölçülebilir. Eğer karışımın bileşenleri aynı özelliklere sahip ise toplam derişim ile doğru orantılı tek bir pik gözlenir. Çözelti fazındaki elektroaktif türler, pik potansiyellerine ve derişimlerine bağılı olarak girişim yapabilirler. Bazı girişimler ortam değıştirilerek elimine edilebilirler. Organik maddelerin analizinde bu girişimciler indirgenebilen metal iyonları olduğıunda EDTA ilavesi ile maskeleyebilir. Kompleks oluşumu ve adsorpsiyona dayalı metal iyonlarının analizinde, kompleks yapıcı iyon ile kompleks yapabilen diğere maddelerin varlığı analizi etkileyebilir. Çoğı durumlarda uygun ligand veya çözelti koşullarının seçimi bu tür girişimleri aza indirebilir. Klasik sıyırma ve diğere eser analiz yöntemlerinde olduğı gibi adsorptif sıyırma verilerinin güvenilirliğı ve geçerliliğı kirlenmenin ve girişimin minimum olmasına şiddetle bağılıdır. Bu nedenle kirlenme riskinin azaltılması için yeterince dikkat edilmelidir[36].

## 2. MATERYAL ve YÖNTEMLER

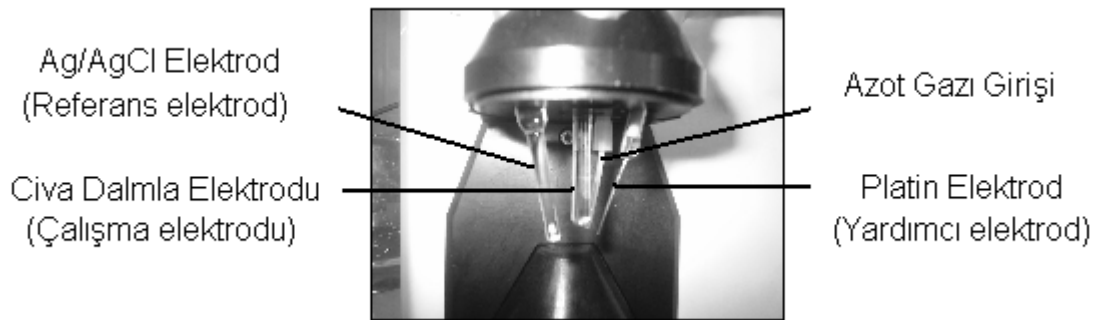
### 2.1 Materyaller

#### 2.1.1 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler



**Şekil 2.1:** POL 150 polarografik analizörün civa standı ve voltammetrik hücresi

Tüm voltammetrik ölçümler, Trace Master 5 software ile kontrol edilen MDE 150 polarografik stand ve POL 150 polarografik analizörden oluşan Radiometer Trace Lab 50 sistemi kullanılarak yapılmıştır.



**Şekil 2.2:** Üçlü elektrod sistemi ve azot gazı girişi

Çalışma elektrodu olarak askıda civa damla elektrodu, yardımcı elektrod olarak platin tel ve referans elektrod olarak Ag/AgCl elektrodunu içeren üçlü elektrod sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodunda 6 kez distillenmiş civa (Radiometer – Copenhagen) kullanılmıştır.

Örnek bozundurma işlemi için CEM Mars 5 marka mikrodalga fırın kullanılmıştır. Isı ile örnek içerisindeki çözücü reaktifleri uzaklaştırmak için NUVE EN 500 marka etüv kullanılmıştır.

pH ölçümleri WTW İnoLab marka pH metre ile yapılmıştır ve ölçüm öncesi standart tamponlarla kalibrasyonu yapılmıştır.

Tartım işlemlerinde Sartorius analitik terazi kullanılmıştır ve tartım öncesi standart kütlelerle kalibrasyonu yapılmıştır.

Çözeltilerin aktarılmasında Biohit marka otomatik mikropipetten ve değişik hacimlerde tek kullanımlık pipet uçlarından yararlanılmıştır.

Ölçüm öncesi çözünmüş oksijenin ortamdan uzaklaştırılabilmesi için yüksek saflıkta azot gazı (Karbo Gaz) kullanılmıştır.

Çalışma süresince direnci 18,2 Mohm olan deiyonize su (Sartorius Arium 611) kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan tüm cam malzemeler bir gün 1:10 HNO<sub>3</sub> (Merck) içerisinde bekletildikten sonra bol saf su ile yıkanmış ve deiyonize su ile durulanmıştır.

### **2.1.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Çalışmada analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. Bunlar, morin (2',3,4',5,7-pentahidroksiflavon) (Merck), kloranilik asit (2,5-dikloro-4,6-dihidroksi-



1,3-benzokininon) (Merck), kloroasetik asit (merck), hidroklorik asit (Merck), sodyum hidroksit (Merck), potasyum klorür (Riedel) dır.

$Sb^{3+}$  ana stok çözeltisi Merck titrisol ampulden hazırlanmıştır (1000 mg/L). Ana stoktan 1 mL alınıp deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlanarak 20 mg/L'lik ara stok hazırlanmıştır ve +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Günlük olarak ara stok çözeltisinden 1,25 mL alınıp deiyonize saf su ile 25 mL'ye tamamlanarak 1 mg/L  $Sb^{3+}$  standardı hazırlanmıştır.

$10^{-3}M$  morin çözeltisi, 0,0169 g morinin etanol içerisinde çözülmesi ve 50 mL'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır. +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Günlük olarak  $10^{-3}M$  morin çözeltisinden 2,5 mL alınıp etanol ile 25 mL'ye tamamlanarak  $10^{-4}M$  morin çözeltileri hazırlanmıştır.

$10^{-2}M$  kloranilik asit çözeltisi, 0,1045 g kloranilik asitin deiyonize su ile çözülerek 50 mL'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır. +4 °C'de buzdolabında saklanmıştır. Günlük olarak  $10^{-2}M$  kloranilik asit çözeltisinden 2,5 mL alınıp deiyonize su ile 25 mL'ye tamamlanarak  $10^{-3}M$  kloranilik asit çözeltisi hazırlanmıştır.

0,4 M kloroasetik asit- kloroasetat tampon çözeltisini hazırlamak için 1,89 g kloroasetik asit deiyonize suda çözülmüş, NaOH veya HCl ilave edilerek pH metre yardımıyla pH'ı istenilen değere ayarlanmıştır. Daha sonra deiyonize su ile 50mL'ye tamamlanmıştır. Oda sıcaklığında saklanmıştır.

0,1 M KCl çözeltisi, 0,3728 g KCl'ün deiyonize su ile çözülüp 50 mL'ye tamamlanması ile hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında saklanmıştır.

### 2.1.3 Örnekler

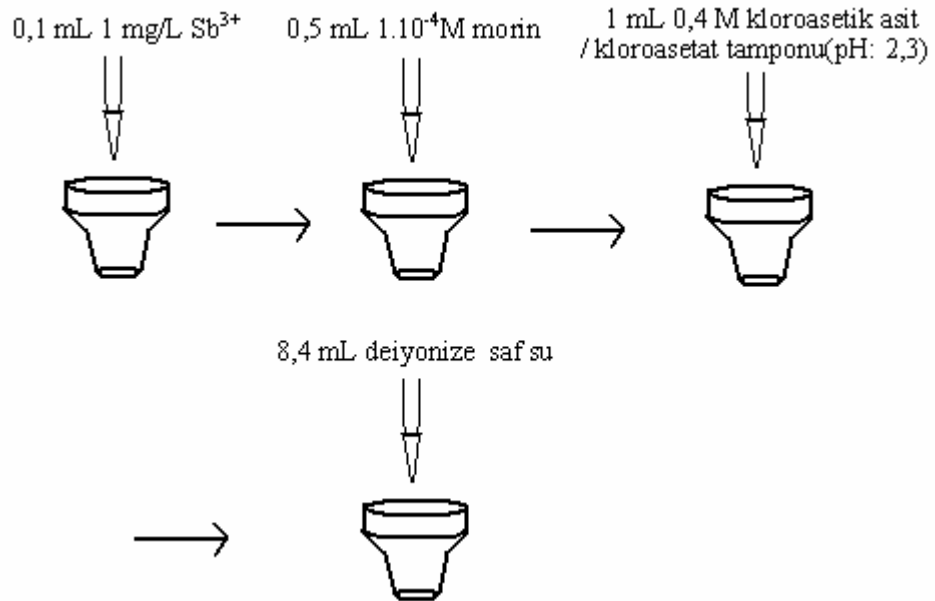
Balıkesir Belediyesi İçme Suyu Arıtma Tesisinden alınan arıtılmış içme suyu örneği, Susurluk çayı su örneği, Bandırma deniz suyu örneği, cevherden bakır, kurşun ve çinko ayırıştırıcı bir maden şirketine ait atık su örneği ve aynı şirketin

katı atık sahasından alınan katı atık örneği olmak üzere beş örnek kullanılmıştır. Katı atık örneği, katı atık sahasının 32 farklı bölgesinden kompozit olarak alınmıştır ve oda sıcaklığında saklanmıştır. Diğer su örnekleri ise anlık olarak alınmış ve +4 °C’de buzdolabında saklanmıştır.

## 2.2 Yöntemler

Bu çalışmada  $Sb^{3+}$  ile kompleks yapabilen morin[32] ve kloranilik asit[33] ligandları kullanılarak, adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile  $Sb^{3+}$  tayin koşulları incelenmiştir. Yöntemler analitik özelliklerine göre birbiriyle karşılaştırılmıştır. Kloranilik asit kullanılan yöntem, değişik su örneklerine ve katı atık örneğine uygulanmıştır.

### 2.2.1 Morin ile $Sb^{3+}$ Analizi



Şekil 2.3: Morin yönteminde sıra ile eklenen reaktifler

Voltammetrik hücreye 0,1 mL 1 mg/L  $Sb^{3+}$ , 0,5 mL  $1.10^{-4}$ M morin, 1 mL 0,4 M kloroasetik asit / kloroasetat tamponu(pH: 2,3) ilave edilmiş ve 8,4 mL deiyonize saf su ile son hacim 10 mL’ye tamamlanmıştır. Voltammetrik hücre cihaza yerleştirilerek ölçüm aşamasına geçilmiştir. Çözelti içerisindeki çözülmüş oksijeni

uzaklaştırmak için 300 s saf azot gazı geçirilmiştir. 800 rpm karıştırma hızında, -250 mV biriktirme potansiyelinde 120 s askıda civa damla elektrot üzerinde biriktirilmiştir. Biriktirme işleminden sonra karıştırma yapılmadan 20 s beklenmiştir. Askıda civa damla üzerinde biriken  $Sb^{3+}$ - morin kompleksi, kare dalga potansiyel tarama modu kullanılarak (adım genliği; 1 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,04 s) indirgenmiştir. Komplekse ait indirgenme piki -435 mV'ta elde edilmiştir.

### **2.2.1.1 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi**

Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisini inceleyebilmek için, -125 mV'dan -350mV'a kadar -25 mV'luk artışlar sağlanarak çeşitli potansiyelerde ölçümler alınmış ve elde edilen piklerin pik yükseklikleri ve pik potansiyelleri incelenmiştir. ( $Sb^{+3}$ ; 10  $\mu$ g/L , morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH=2,3),  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 25 mV/s, adım genliği; 1 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,04 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

### **2.2.1.2 Biriktirme Süresinin Etkisi**

Biriktirme süresinin pik akımına etkisini inceleyebilmek için, 20 s 'den 380 s'ye kadar 20 s'lik artışlar sağlanarak, çeşitli sürelerde biriktirmeler yapılmış ve ölçümler alınmıştır. Elde edilen piklerin pik yükseklikleri incelenmiştir. ( $Sb^{+3}$ ; 10  $\mu$ g/L , morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH=2,3),  $E_a$ ; -250 mV, tarama hızı; 25 mV/s, adım genliği; 1 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,04 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

### **2.2.1.3 Morin Konsantrasyonunun Etkisi**

Morin konsantrasyonunun pik akımına etkisini inceleyebilmek için,  $1 \cdot 10^{-6}$ M,  $2 \cdot 10^{-6}$ M,  $3 \cdot 10^{-6}$ M,  $4 \cdot 10^{-6}$ M,  $5 \cdot 10^{-6}$ M,  $6 \cdot 10^{-6}$ M,  $7 \cdot 10^{-6}$ M ve  $1 \cdot 10^{-5}$ M morin konsantrasyonlarında ölçümler alınmış ve elde edilen piklerin pik yükseklikleri ve pik potansiyelleri incelenmiştir. ( $Sb^{+3}$ ; 10  $\mu$ g/L , kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH=2,3),  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 25 mV/s, adım genliği; 1 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,04 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

#### 2.2.1.4 pH Etkisi

pH'in pik akımına etkisini inceleyebilmek için, kloroasetik asit/kloroasetat tamponunun pH'ı NaOH veya HCl ile 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,6 ve 2,8'e ayarlanmış ve her pH'ta ölçüm alınmıştır. Elde edilen piklerin pik yükseklikleri ve pik potansiyelleri incelenmiştir. ( $Sb^{+3}$ ; 10  $\mu\text{g/L}$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M,  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 25 mV/s, adım genliği; 1 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,04 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

#### 2.2.1.5 Tarama Hızının Etkisi

Tarama hızının pik akımına etkisini inceleyebilmek için, 10 mV/s, 20 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 250 mV/s tarama hızlarında ölçümler alınmış ve elde edilen piklerin pik şekilleri, pik yükseklikleri, pik potansiyelleri incelenmiştir. ( $Sb^{+3}$ ; 10  $\mu\text{g/L}$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH=2,3),  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, puls genliği; -50 mV, karıştırma hızı; 800 rpm)

#### 2.2.1.6 Sıcaklık Etkisi

Sıcaklığın pik akımına etkisini inceleyebilmek için, 15<sup>0</sup>C, 20<sup>0</sup>C, 25<sup>0</sup>C, 30<sup>0</sup>C, 35<sup>0</sup>C ve 40<sup>0</sup>C'de ölçümler alınmış ve elde edilen piklerin pik yükseklikleri ve pik potansiyelleri incelenmiştir. ( $Sb^{+3}$ ; 10  $\mu\text{g/L}$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH;2,3),  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 250 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

#### 2.2.1.7 Döngüsel Voltammogram

Askıda civa damla elektrot üzerinde biriktirilen  $Sb^{3+}$ - morin kompleksinin elektrod tepkimesinin tersinir olup olmadığını incelemek için, kör, 10  $\mu\text{g/L}$  ve 20  $\mu\text{g/L}$   $Sb^{3+}$  için döngüsel voltammogramlar alınmış ve incelenmiştir. (morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH;2,3),  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 250 mV/s, adım genliği; 5 mV, adım süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm, sıcaklık; 25 <sup>0</sup>C)

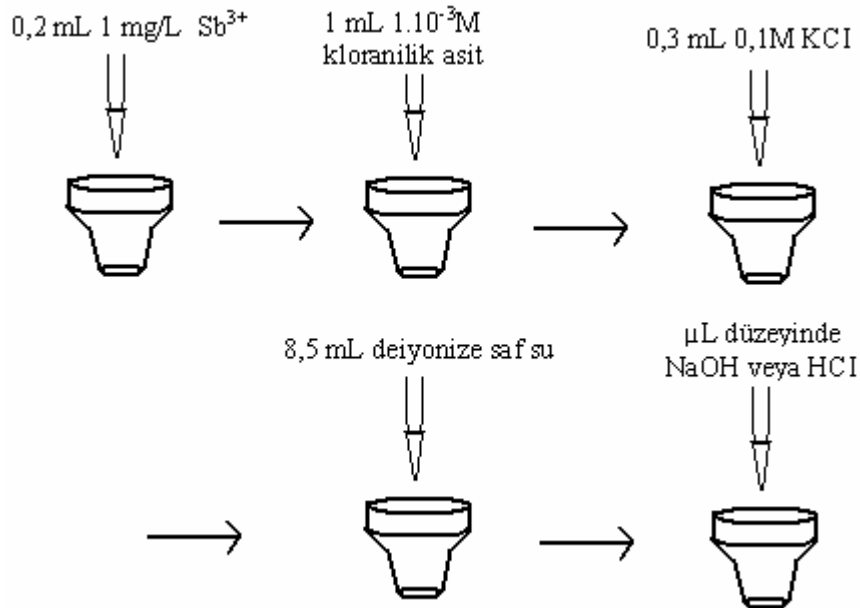
### 2.2.1.8 Adsorpsiyonun Tekrarlanabilirliği

$Sb^{3+}$  - morin kompleksinin askıda civa damla elektrot üzerine adsorpsiyonun tekrarlanabilirliğini inceleyebilmek için, hazırlanan çözelti içerisinde art arda beş ölçüm alınmış ve elde edilen piklerin pik yükseklikleri incelenmiştir. Adsorpsiyonun tekrarlanabilirliği standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma ile ifade edilmiştir. ( $Sb^{3+}$ ; 10  $\mu g/L$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH;2,3),  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 250 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm, sıcaklık; 25  $^{\circ}C$ )

### 2.2.1.9 Kalibrasyon Eğrisi

Optimum koşullar altında kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Yöntemin belirtme alt sınırı, tayin sınırı hesaplanmış ve doğrusal aralığı belirlenmiştir. (morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH;2,3),  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 250 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm, sıcaklık; 25  $^{\circ}C$ )

### 2.2.2 Kloranilik Asit ile $Sb^{3+}$ Analizi



Şekil 2.4: Kloranilik asit yönteminde sıra ile eklenen reaktifler

Voltammetrik hücreye 0,2 mL 1 mg/L  $Sb^{3+}$ , 1 mL  $1.10^{-3}M$  kloranilik asit(KAA), 0,3 mL 0,1M KCl ilave edilmiş ve 8,5 mL deiyonize saf su ilave edilerek son hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra  $\mu L$  düzeyinde NaOH veya HCl ilave edilerek istenilen pH'a ayarlanmıştır. Voltammetrik hücre cihaza yerleştirilmiş ve ölçüm aşamasına geçilmiştir. Çözelti içerisindeki çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 300 s saf azot gazı geçirilmiştir. 800 rpm karıştırma hızında, -200 mV potansiyel uygulanarak 15 s askıda civa damla elektrot üzerinde biriktirilmiştir. Biriktirme adımından sonra karıştırma yapılmadan 20 s beklenmiştir. Biriktirilen kompleks diferansiyel puls tarama tekniği kullanılarak (adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s) indirgenmiştir. Komplekse ait indirgenme piki -290mV'ta elde edilmiştir.

### 2.2.2.1 pH Etkisi

pH'ın pik akımına etkisini inceleyebilmek için, NaOH veya HCl ilavesi ile çözeltinin pH'ı 2,0, 2,5, 3,0, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5 ve 4,0'e ayarlanmış ve her pH değerinde ölçüm alınmıştır. Elde edilen piklerin pik yükseklikleri ve pik potansiyelleri incelenmiştir. ( $Sb^{+3}$ ; 20  $\mu g/L$ , KAA;  $1.10^{-4}M$ , KCl;  $3.10^{-3}M$ ,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 15 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

### 2.2.2.2 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisini inceleyebilmek için, +200mV, +150mV, +100mV, +50mV, 0mV, -50mV, -100mV, -150mV, -200mV, -250mV ve -300mV biriktirme potansiyellerinde ölçümler alınmış ve elde edilen piklerin pik yükseklikleri, pik potansiyelleri incelenmiştir. ( $Sb^{+3}$ ; 20  $\mu g/L$ , KAA;  $1.10^{-4}M$ , KCl;  $3.10^{-3}M$ , pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 15 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

### 2.2.2.3 Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin pik akımına etkisini inceleyebilmek için, -200 mV'ta 5 s, 10s, 15s, 20 s, 25 s, 30 s, 35 s ve 40 s biriktirmeler yapılarak ölçümler alınmıştır. Elde edilen piklerin pik yükseklikleri, pik potansiyelleri incelenmiştir. ( $Sb^{+3}$ ; 20  $\mu g/L$ , KAA;  $1.10^{-4}$  M, KCl;  $3.10^{-3}$ M, pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

### 2.2.2.4 Kloranilik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Kloranilik asit konsantrasyonunun pik akımına etkisini inceleyebilmek için,  $2.10^{-6}$ M,  $4.10^{-6}$ M,  $6.10^{-6}$ M,  $8.10^{-6}$ M,  $1.10^{-5}$ M,  $3.10^{-5}$ M,  $5.10^{-5}$ M ve  $7.10^{-5}$ M kloranilik asit konsantrasyonlarında ölçümler alınmış ve elde edilen piklerin pik yükseklikleri ve pik potansiyelleri incelenmiştir. ( $Sb^{+3}$ ; 20  $\mu g/L$ , KCl;  $3.10^{-3}$ M, pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 20 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

### 2.2.2.5 Tarama Hızının Etkisi

Tarama hızının pik akımına etkisini inceleyebilmek için, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s, ve 100 mV/s tarama hızlarında ölçümler alınmış ve elde edilen piklerin pik şekilleri, pik yükseklikleri, pik potansiyelleri incelenmiştir. ( $Sb^{+3}$ ; 20  $\mu g/L$ , KAA;  $3.10^{-5}$  M, KCl;  $3.10^{-3}$ M, pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 20 s, puls genliği; -50 mV, adım, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

### 2.2.2.6 Döngüsel Voltammogram

Askıda civa damla elektrot üzerinde biriktirilen  $Sb^{3+}$ - kloranilik asit kompleksinin elektrod tepkimesinin tersinir olup olmadığını incelemek için, kör ve 20  $\mu g/L$   $Sb^{3+}$  için döngüsel voltammogramlar alınmış ve elde edilen pikler incelenmiştir. (KAA;  $3.10^{-5}$  M, KCl;  $3.10^{-3}$ M, pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 20 s, tarama

hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm, sıcaklık; 25 °C)

#### **2.2.2.7 Adsorpsiyonun Tekrarlanabilirliği**

Sb<sup>3+</sup>- kloranilik asit kompleksinin askıda civa damla elektrot üzerine adsorpsiyonun tekrarlanabilirliğini inceleyebilmek için, hazırlanan çözelti içerisinde art arda beş ölçüm alınmış ve elde edilen piklerin pik yükseklikleri incelenmiştir. Adsorpsiyonun tekrarlanabilirliği standart sapma ve yüzde bağıl standart sapma ile ifade edilmiştir. (Sb; 20 µg/L, KAA; 3.10<sup>-5</sup> M, KCl; 3.10<sup>-3</sup>M, pH; 3,3, E<sub>a</sub>; -200 mV, t<sub>a</sub>; 20 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm, sıcaklık; 25 °C)

#### **2.2.2.8 Kalibrasyon Eğrisi**

Optimum koşullar altında kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Yöntemin belirtme alt sınırı, tayin sınırı hesaplanmış ve doğrusal aralığı belirlenmiştir. (KAA; 3.10<sup>-5</sup> M, KCl; 3.10<sup>-3</sup>M, pH; 3,3, E<sub>a</sub>; -200 mV, t<sub>a</sub>; 20 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm, sıcaklık; 25 °C)

### **2.3 Örnek Uygulamaları**

Kloranilik asit yöntemi belirtilen beş örneğe uygulanmıştır. Bu örneklerden sadece katı atık örneğine mikrodalga bozundurma işlemi uygulanmıştır. Uygulanan bozundurma işlemi aşağıda ifade edilmiştir.

#### **2.3.1 Katı Atık Örneğinin Bozundurulması**

Katı atık örneğinden 0,1000 g tartılarak, üzerine 3 mL HNO<sub>3</sub> ve 5 mL deiyonize saf su ilave edilmiştir. Mikrodalga fırında 140 °C'de 5 dakika ve 170 °C'de 5 dakika bozundurulmuştur ve son hacim 50 mL'ye tamamlanmıştır.



Örnek içerisindeki çözücü reaktifleri uzaklaştırmak için, etüv içerisinde 50 °C'de 1 saat bekletilmiş ve son hacim deiyonize saf su ile tekrar 50 mL'ye tamamlanmıştır.

### 2.3.2 Kloranilik Asit ile Sb<sup>3+</sup> Analiz Yöntemi İçin Örnek Uygulamaları

Voltammetrik hücre içerisine tüm örneklerden 5 mL alınarak üzerine 0,3 mL 1.10<sup>-3</sup>M kloranilik asit, 0,3 mL 0,1 M KCl ilave edilmiş ve 4,4 mL deiyonize saf su ilave edilerek son hacim 10 mL'ye tamamlanmıştır. µL düzeyinde NaOH veya HCl ilave edilerek pH 3,3'e ayarlanmıştır. Daha sonra voltammetrik hücre cihaza yerleştirilerek analiz aşamasına geçilmiştir. Çözelti içerisindeki çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için 300 s saf azot gazı geçirilmiştir. 800 rpm karıştırma hızında, -200 mV potansiyel uygulanarak 20 s askıda civa damla elektrot üzerinde biriktirilmiştir. Biriktirme adımından sonra karıştırma yapılmadan 20 s beklenmiştir. Biriktirilen kompleks diferansiyel puls tarama tekniği kullanılarak (adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s) indirgenmiştir. Örnek analizleri yapılmıştır.

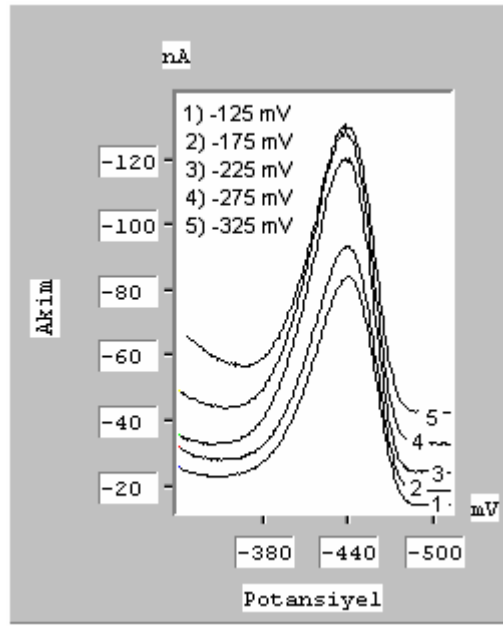
Sadece bandırma deniz suyu örneğinde ve susurluk çayı su örneğinde Sb<sup>3+</sup>e ait pikler gözlenmiştir. Bu iki örnek, standart ekleme yöntemiyle analizlenmiştir.

Her örneğe 10 mL'lik son hacimde 1 µg/L , 3µg/L ve 6 µg/L olacak şekilde Sb<sup>3+</sup> standardı eklenmiş ve analizlenerek % geri kazanımları hesaplanmıştır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1 Morin ile $Sb^{3+}$ Analizi

##### 3.1.1 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

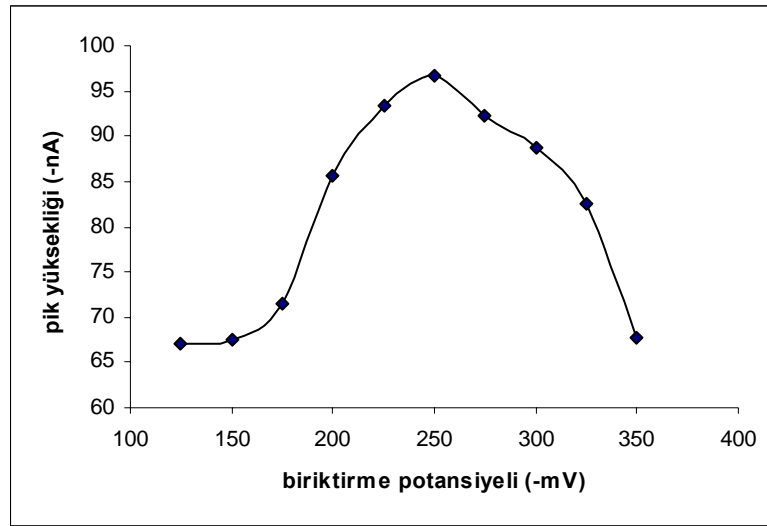


**Şekil 3.1:** Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları ( $Sb^{+3}$ ;  $10 \mu\text{g/L}$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , kloroasetik asit/asetat tamponu;  $0,04 \text{ M}$  (pH=2,3),  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı;  $25 \text{ mV/s}$ , adım genliği;  $1 \text{ mV}$ , puls genliği;  $-50 \text{ mV}$ , adım süresi;  $0,04 \text{ s}$ , karıştırma hızı;  $800 \text{ rpm}$ )

Biriktirme potansiyeli değişiminin etkisini incelemek için,  $-125 \text{ mV}$ ,  $-150 \text{ mV}$ ,  $-175 \text{ mV}$ ,  $-200 \text{ mV}$ ,  $-225 \text{ mV}$ ,  $-250 \text{ mV}$ ,  $-275 \text{ mV}$ ,  $-300 \text{ mV}$ ,  $-325 \text{ mV}$  ve  $-350 \text{ mV}$ 'ta biriktirme yapılmış ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.1'de verilmiştir. Bu veriler grafiğe geçirilerek şekil 3.2'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1:** Çeşitli biriktirme potansiyellerinde elde edilen pik yükseklikleri

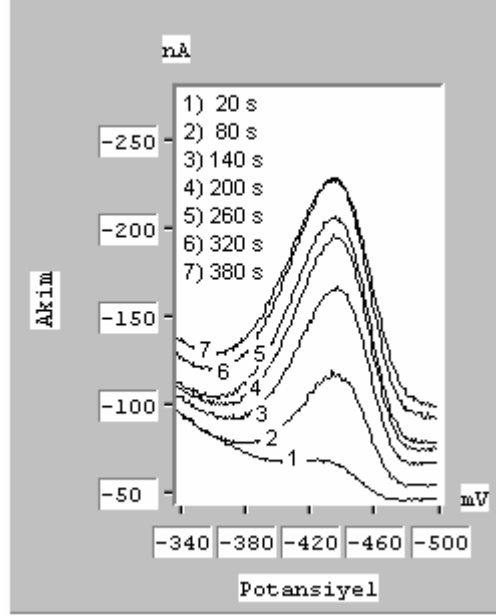
Biriktirme potansiyeli (mV)	Pik yüksekliği (nA)
-125	-67,124
-150	-67,480
-175	-71,571
-200	-85,692
-225	-93,381
-250	-96,704
-275	-92,357
-300	-88,619
-325	-82,492
-350	-67,737



**Şekil 3.2:** Pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeline bağlı olarak değişimi ( $Sb^{+3}$ ; 10  $\mu g/L$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH=2,3),  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 25 mV/s, adım genliği; 1 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,04 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Şekil 3.2’de görüldüğü gibi negatif yönde artan biriktirme potansiyelleriyle pik yüksekliklerinde -250 mV’a kadar artış ve bu biriktirme potansiyelli sonrasında azalma gözlenmiştir. Pik potansiyellerinde biriktirme potansiyeline bağlı bir kayma gözlenmemiştir. Pik yüksekliğinin en büyük olduğu -250 mV optimum biriktirme potansiyeli olarak seçilmiştir.

### 3.1.2 Biriktirme Süresinin Etkisi

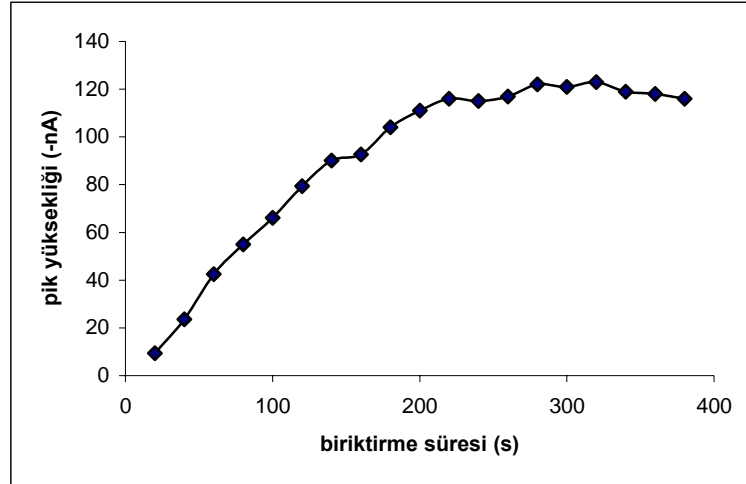


**Şekil 3.3:** Biriktirme süresinin pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları ( $Sb^{+3}$ ;  $10 \mu g/L$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6} M$ , kloroasetik asit/asetat tamponu;  $0,04 M$  (pH=2,3),  $E_a$ ;  $-250 mV$ , tarama hızı;  $25 mV/s$ , adım genliği;  $1 mV$ , puls genliği;  $-50 mV$ , adım süresi;  $0,04 s$ , karıştırma hızı;  $800 rpm$ )

Biriktirme süresinin pik akımına etkisini inceleyebilmek için,  $20s$  'den  $380s$ 'ye  $20s$ 'lik artışlar yapılarak çeşitli biriktirme sürelerinde ölçümler alınmış ve elde edilen voltammogramlar şekil 3.3'de verilmiştir. Artan biriktirme süresiyle pik akımında ve zemin akımında sürekli artışlar gözlenmiştir. Biriktirme süresinin etkisini daha iyi görebilmek için her biriktirme süresinde elde edilmiş olan piklerin pik yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.2'de verilmiştir. Elde edilen bu veriler grafiğe geçirilerek şekil 3.4'te verilmiştir.

**Çizelge 3.2:** Çeşitli biriktirme sürelerinde elde edilen pik yükseklikleri

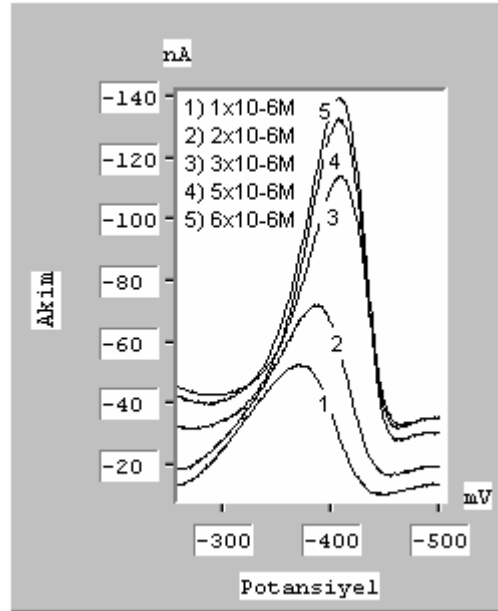
Biriktirme süresi (s)	Pik yüksekliği (nA)
20	-9,385
40	-23,632
60	-42,474
80	-54,985
100	-66,166
120	-79,444
140	-90,087
160	-92,628
180	-104
200	-111
220	-116
240	-115
260	-117
280	-122
300	-121
320	-123
340	-119
360	-118
380	-116



**Şekil 3.4:** Pik yüksekliğinin biriktirme süresine bağlı olarak değişimi ( $Sb^{+3}$ ; 10  $\mu g/L$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH=2,3),  $E_a$ ; -250 mV, tarama hızı; 25 mV/s, adım genliği; 1 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,04 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Biriktirme süresi ile pik yüksekliği 140 s'e kadar doğrusal bir şekilde artmıştır. Fakat 140 s'den daha büyük biriktirme sürelerinde doğrusallıktan sapma gözlenmiştir.. Bu  $Sb^{3+}$ - morin kompleksinin civa damla yüzeyini yavaş yavaş doygunluğa ulaştırdığını göstermektedir. Bu nedenle 140s'den daha küçük biriktirme sürelerinde çalışılması gerektiğinden, biriktirme süresi 120 s olarak seçilmiştir.

### 3.1.3 Morin Konsantrasyonunun Etkisi



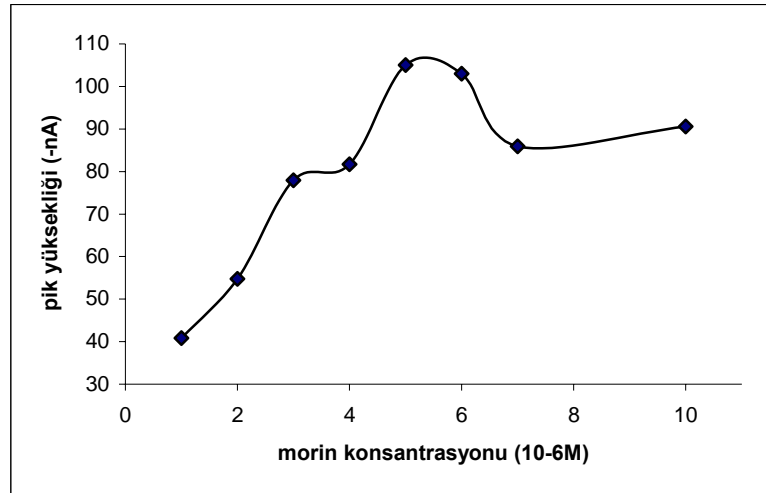
**Şekil 3.5:** Morin konsantrasyonunun pik akımına etkisini gösteren AdKSv voltammogramları ( $Sb^{3+}$ ; 10  $\mu g/L$ , kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH=2,3),  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 25 mV/s, adım genliği; 1 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,04 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Morin konsantrasyonunun pik akımına etkisini inceleyebilmek için,  $1.10^{-6}M$ ,  $2.10^{-6}M$ ,  $3.10^{-6}M$ ,  $4.10^{-6}M$ ,  $5.10^{-6}M$ ,  $6.10^{-6}M$ ,  $7.10^{-6}M$  ve  $1.10^{-5}M$  morin konsantrasyonlarında ölçümler alınmış ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.5'de verilmiştir.

Morin konsantrasyonu artıkça pik akımlarında artış gözlenmiştir. Aynı zamanda pik potansiyelleri de negatif bölgeye doğru kaymıştır. Pik akımlarındaki kayma morin konsantrasyonunun  $Sb^{3+}$ - morin kompleksinin oluşumunu etkilediğini göstermektedir. Her morin konsantrasyonu için elde edilen piklerin yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.3’de verilmiştir. Çizelge 3.3’deki veriler grafiğe geçirilmiş ve şekil 3.6’da verilmiştir.

**Çizelge 3.3:** Çeşitli morin konsantrasyonlarında elde edilen pik yükseklikleri

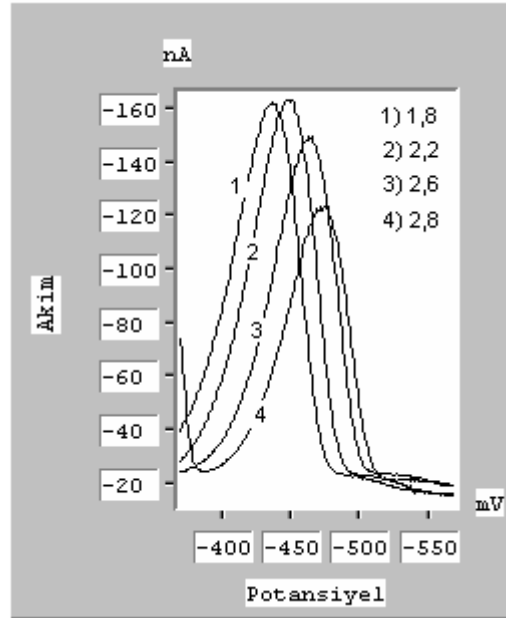
Morin konsantrasyonu ( $10^{-6}M$ )	Pik yüksekliği (nA)
1	-40,832
2	-54,791
3	-77,904
4	-81,739
5	-105
6	-103
7	-85,905
10	-90,598



**Şekil 3.6:** Pik yüksekliğinin morin konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ( $Sb^{+3}$ ; 10  $\mu g/L$  , kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH=2,3),  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 25 mV/s, adım genişliği; 1 mV, puls genişliği; -50 mV, adım süresi; 0,04 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Pik yükseklikleri,  $5.10^{-6}M$  morin konsantrasyonuna kadar artmış,  $5.10^{-6}M$ ,  $6.10^{-6}M$  morin konsantrasyonlarında sabit kalmış ve  $6.10^{-6}M$  morin konsantrasyonundan sonra azalmış ve tekrar sabit kalmıştır. En büyük pik yükseklikleri  $5.10^{-6}M$ ,  $6.10^{-6}M$  morin konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Her iki morin konsantrasyonunda çalışmak uygun olacaktır. Fakat Chang-li Zhou ve arkadaşlarının bu konudaki yaptıkları çalışma göz önüne alınarak optimum morin konsantrasyonu  $5.10^{-6}M$  olarak seçilmiştir[32].

### 3.1.4 pH Etkisi



**Şekil 3.7:** pH'in pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları ( $Sb^{+3}$ ;  $10 \mu g/L$ , morin;  $5.10^{-6} M$ , kloroasetik asit/asetat tamponu;  $0,04 M$ ,  $E_a$ ;  $-250 mV$ ,  $t_a$ ;  $120 s$ , tarama hızı;  $25 mV/s$ , adım genliği;  $1 mV$ , puls genliği;  $-50 mV$ , adım süresi;  $0,04 s$ , karıştırma hızı;  $800 rpm$ )

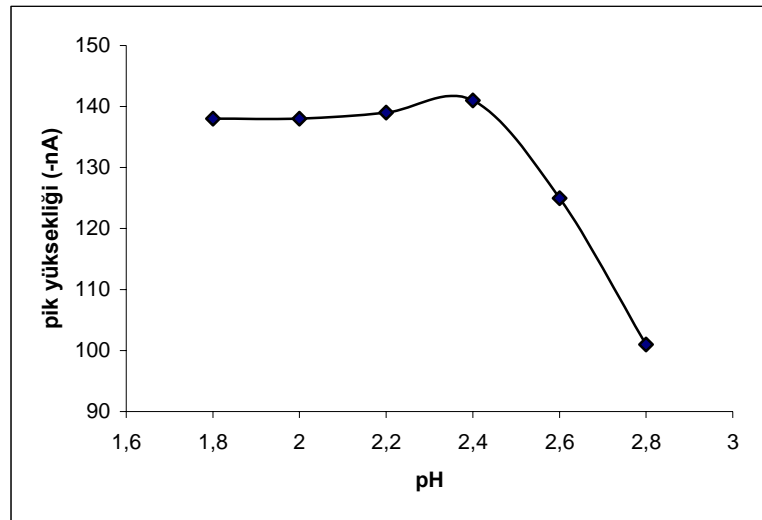
pH'in pik akımına etkisini inceleyebilmek için, kloroasetik asit çözeltisinin pH'ı HCl veya NaOH çözeltileri yardımıyla 1,8, 2,0, 2,2, 2,4, 2,6 ve 2,8'e ayarlanmıştır. Bu pH değerlerinde ölçümler alınmış ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.7'de verilmiştir.



Artan pH'a paralel olarak pik potansiyellerinde negatif bölgeye doğru kaymalar gözlenmiştir. Pik potansiyellerindeki bu kaymalar  $Sb^{3+}$ - morin kompleksinin oluşumunda pH'ın önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Her pH'ta elde edilen piklerin, pik yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.4'de verilmiştir. Çizelge 3.4'teki veriler grafiğe geçirilerek Şekil 3.8'de verilmiştir.

**Çizelge 3.4:** Çeşitli pH'larda elde edilen pik yükseklikleri

pH	Pik yüksekliği (nA)
1,8	-138
2	-138
2,2	-139
2,4	-141
2,6	-125
2,8	-101

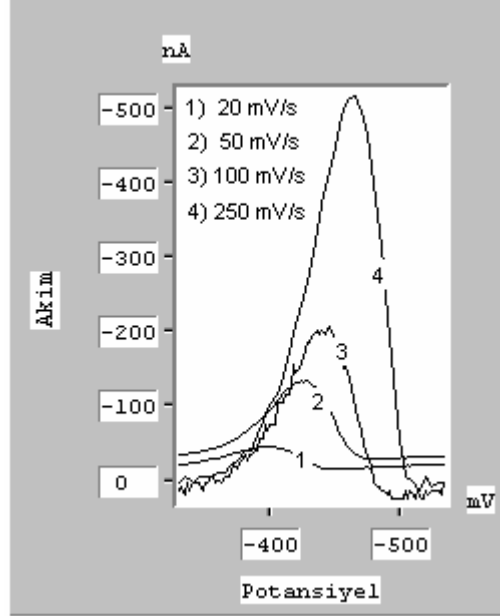


**Şekil 3.8:** Pik yüksekliğinin pH'a bağlı olarak değişimi ( $Sb^{3+}$ ; 10  $\mu\text{g/L}$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M,  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 25 mV/s, adım genliği; 1 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,04 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Pik yükseklikleri pH 1,8 ile 2,4 arasında sabit kalmış ve 2,4'ten sonra azalmıştır. Bu nedenle 2,4 den daha düşük pH değerinde çalışmak uygun olacaktır.

Optimum pH için Chang-li Zhou ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada da aynı sonuçlar elde edilmiştir[32]. Sonraki çalışmalar için pH 2,3 olarak seçilmiştir.

### 3.1.5 Tarama Hızının Etkisi



**Şekil 3.9:** Tarama hızının pik akımına etkisini gösteren KDAKSV voltammogramları ( $Sb^{+3}$ ;  $10 \mu\text{g/L}$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , kloroasetik asit/asetat tamponu;  $0,04 \text{ M}$  (pH=2,3),  $E_a$ ;  $-250 \text{ mV}$ ,  $t_a$ ;  $120 \text{ s}$ , puls genliği;  $-50 \text{ mV}$ , karıştırma hızı;  $800 \text{ rpm}$ )

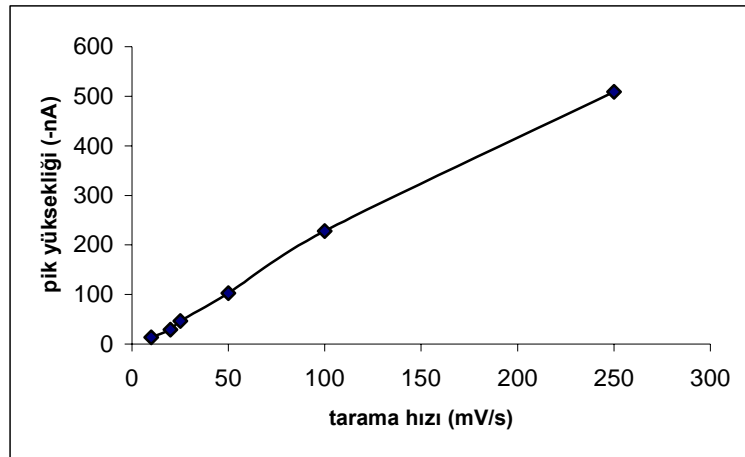
Tarama hızının pik akımına etkisini inceleyebilmek için,  $10 \text{ mV/s}$ ,  $20 \text{ mV/s}$ ,  $25 \text{ mV/s}$ ,  $50 \text{ mV/s}$ ,  $100 \text{ mV/s}$  ve  $250 \text{ mV/s}$  tarama hızlarında ölçümler alınarak elde edilen voltammogramlar Şekil 3.9'da verilmiştir.

$10$ ,  $20$ ,  $25$  ve  $50 \text{ mV/s}$ 'de alınan ölçümlerde pik akımı artan tarama hızıyla artmış ve pik potansiyelleri negatif bölgeye doğru kaymıştır.  $100 \text{ mV/s}$ 'de alınan ölçümde zemin akımında düşme gözlenmiştir. Fakat pikin şeklinde bozulma olmuştur.  $250 \text{ mV/s}$ 'de alınan ölçümde ise pik akımında iyi bir artış gözlenmiştir ve elde edilen pikin şekli de düzgündür.  $400$ ,  $500$ ,  $1000 \text{ mV/s}$  tarama hızlarında da ölçümler alınmıştır. Fakat elde edilen piklerin zemin akımları çok yüksek ve pik

şekilleri bozuk olduğundan değerlendirilmeye alınmamıştır. Elde edilen piklerin pik yükseklikleri ölçülerek Çizelge 3.5’de verilmiştir. Çizelge 3.5’deki veriler grafiğe geçirilerek Şekil 3.10’da verilmiştir.

**Çizelge 3.5:** Çeşitli tarama hızlarında elde edilen pik yükseklikleri

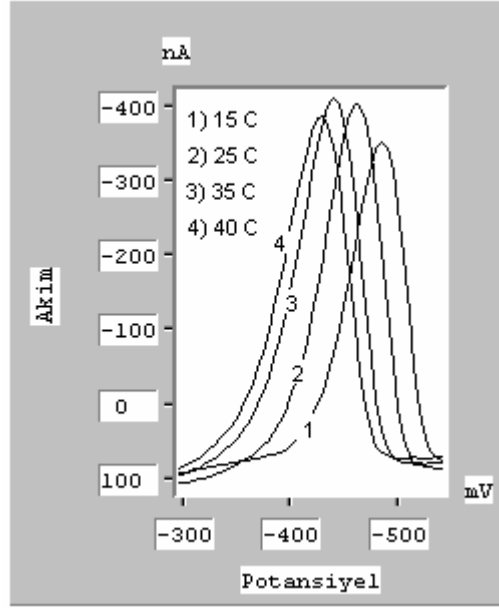
Tarama hızı (mV/s)	Pik yüksekliği (nA)
10	-13,523
20	-29,285
25	-46,733
50	-103
100	-228
250	-509



**Şekil 3.10:** Pik yüksekliğinin tarama hızına bağlı olarak değişimi ( $Sb^{+3}$ ; 10  $\mu g/L$ , morin;  $5.10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH=2,3),  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, puls genliği; -50 mV, karıştırma hızı; 800 rpm)

Artan tarama hızına paralel olarak pik yüksekliği de doğrusal olarak artış göstermiştir. En iyi pik yüksekliği 250 mV/s’de elde edildiğinden optimum tarama hızı olarak seçilmiştir.

### 3.1.6 Sıcaklık Etkisi

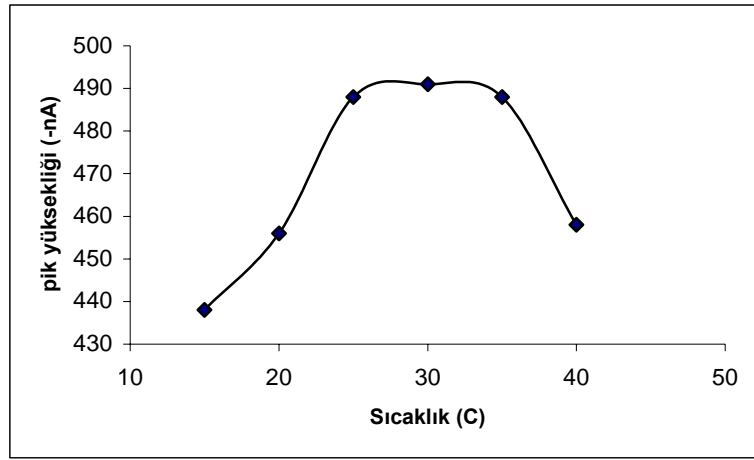


**Şekil 3.11:** Sıcaklığın pik akımına etkisini gösteren AdKS voltammogramları ( $Sb^{+3}$ ;  $10 \mu g/L$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6} M$ , kloroasetik asit/asetat tamponu;  $0,04 M$  (pH;2,3),  $E_a$ ;  $-250 mV$ ,  $t_a$ ;  $120 s$ , tarama hızı;  $250 mV/s$ , adım genliği;  $5 mV$ , puls genliği;  $-50 mV$ , adım süresi;  $0,02 s$ , karıştırma hızı;  $800 rpm$ )

Sıcaklık değişiminin pik akımına etkisini inceleyebilmek için  $15, 20, 25, 30, 35$  ve  $40^{\circ}C$ 'de ölçümler alınmış ve elde edilen voltammogramlar şekil 3.11'de verilmiştir. Sıcaklık arttıkça pik potansiyelleri pozitif bölgeye doğru kaymıştır. Pik potansiyellerindeki bu kayma, oluşan  $Sb^{3+}$ - morin kompleksinin oluşumunda sıcaklığın etkili bir parametre olduğunu göstermektedir. Elde edilen piklerin ayrı ayrı pik yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.6'da verilmiştir. Çizelge 3.6'daki veriler grafiğe geçirilerek şekil 3.12'de verilmiştir.

**Çizelge 3.6:** Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen pik yükseklikleri

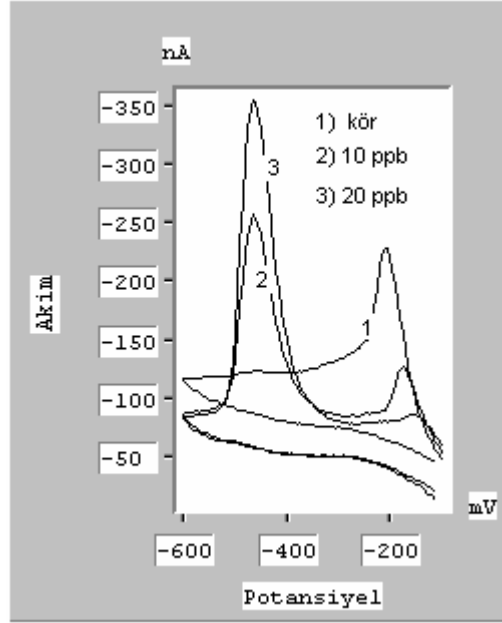
Sıcaklık (°C)	Pik yüksekliği (nA)
15	-438
20	-456
25	-488
30	-491
35	-488
40	-458



**Şekil 3.12:** Pik yüksekliğinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi ( $Sb^{+3}$ ; 10  $\mu g/L$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH;2,3),  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 250 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Pik yüksekliği, 25 °C'ye kadar artan sıcaklık ile artmış, 25°C ile 35°C arasında sabit kalmış ve 35°C'den sonra azalmıştır. Pik yüksekliği 25°C ile 35°C arasında yüksek olduğundan bu aralıkta çalışılması gerekmektedir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar termostatik olarak kontrollü ve 25°C'de yapılmıştır.

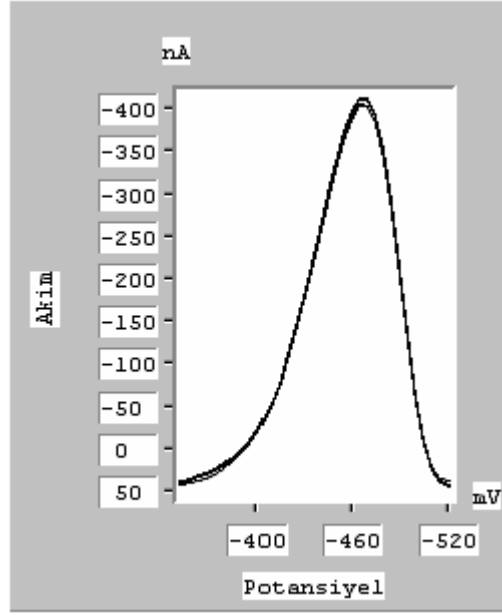
### 3.1.7 Döngüsel Voltammogram



**Şekil 3.13:** Kör, 10  $\mu\text{g/L}$  ve 20  $\mu\text{g/L}$   $\text{Sb}^{3+}$  varlığında alınan döngüsel voltammogramlar (morin;  $5 \cdot 10^{-6}$  M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH;2,3),  $E_a$ ; -250 mV,  $t_a$ ; 120 s, tarama hızı; 250 mV/s, adım genliği; 5 mV, adım süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm, sıcaklık; 25  $^{\circ}\text{C}$ )

Civa damla elektrot üzerine adsorplanan  $\text{Sb}^{3+}$ – morin kompleksinin elektrod tepkimesinin tersinir olup olmadığını incelenmek için, kör, 10  $\mu\text{g/L}$  ve 20  $\mu\text{g/L}$  antimon varlığında döngüsel voltammogramlar alınmış ve şekil 3.13’de verilmiştir. Sadece morin içeren çözeltisinin voltammogramında, negatif bölgeye doğru potansiyel taraması yapıldığında morine ait pik gözlenmiştir ve ardından pozitif bölgeye doğru potansiyel taramasında ise herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu civa damla elektrot üzerine adsorplanan morinin elektrod tepkimesinin tersinir olmadığını göstermektedir. 10  $\mu\text{g/L}$  ve 20  $\mu\text{g/L}$   $\text{Sb}^{3+}$  varlığında yapılan ölçümlerde negatif bölgeye doğru potansiyel taraması yapıldığında morine ait pik azalırken daha negatif potansiyelde yeni bir pik gözlenmiştir. Bu pikin oluşması eklenecek  $\text{Sb}^{3+}$  ile morinin bir kompleks yaptığını göstermektedir. Pozitif bölgeye doğru tarama yapıldığında herhangi bir pik gözlenmiştir. Bu da civa damla elektrot üzerine adsorplanan  $\text{Sb}^{3+}$ – morin kompleksinin elektrod tepkimesinin tersinir olmadığını göstermektedir.

### 3.1.8 Adsorpsiyonun Tekrarlanabilirliği



**Şekil 3.14:** Yöntemin tekrarlanabilirliğini gösteren AdKSV voltammogramları ( $Sb^{+3}$ ;  $10 \mu\text{g/L}$ , morin;  $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ , kloroasetik asit/asetat tamponu;  $0,04 \text{ M}$  (pH;2,3),  $E_a$ ;  $-250 \text{ mV}$ ,  $t_a$ ;  $120 \text{ s}$ , tarama hızı;  $250 \text{ mV/s}$ , adım genliği;  $5 \text{ mV}$ , puls genliği;  $-50 \text{ mV}$ , adım süresi;  $0,02 \text{ s}$ , karıştırma hızı;  $800 \text{ rpm}$ , sıcaklık;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

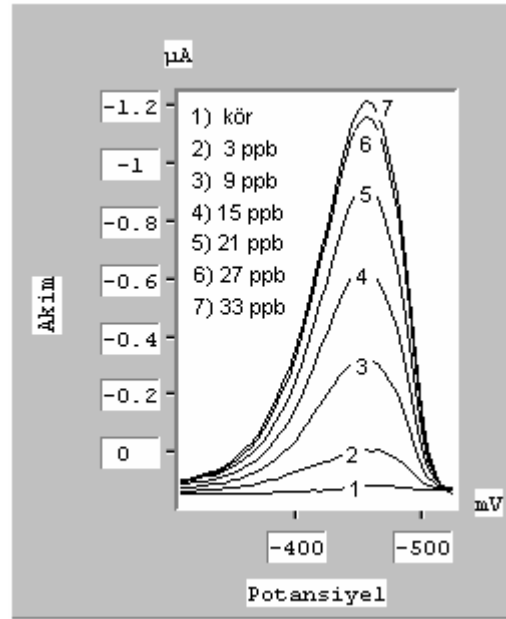
Adsorpsiyonun tekrarlanabilirliğini incelemek için, optimum koşullar altında aynı çözelti içerisinde art arda 5 ölçüm alınmış ve elde edilen voltammogramlar şekil 3.14'de verilmiştir. Elde edilen piklerin pik yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.7'de verilmiştir.

**Çizelge 3.7:** Ard arda beş ölçüm sonucunda elde edilen pik yükseklikleri

Ölçüm adımları	Pik yüksekliği (nA)
1	-458
2	-453
3	-446
4	-443
5	-455
Ortalama	-451

Adsorpsiyonun tekrarlanabilirliğini ifade edebilmek için, elde edilen pik yüksekliklerinin standart sapması hesaplanmış ve 6,28 bulunmuştur. Buradan yüzde bağıl standart sapma 1,4 olarak hesaplanmıştır. Bu değer adsorpsiyonun tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

### 3.1.9 Kalibrasyon Eğrisi



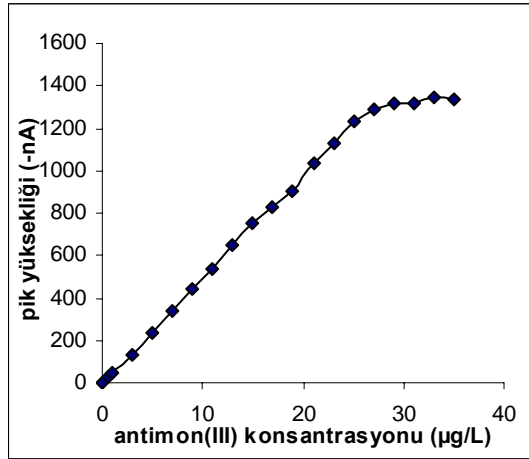
**Şekil 3.15:** Kör, 0,5 µg/L ve 1 µg/L'den 35 µg/L'ye 2 µg/L'lik Sb<sup>3+</sup> artışları sağlanarak elde edilen AdKSV voltammogramları (morin; 5.10<sup>-6</sup> M, kloroasetik asit/asetat tamponu; 0,04 M (pH;2,3), E<sub>a</sub>; -250 mV, t<sub>a</sub>; 120 s, tarama hızı; 250 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm, sıcaklık; 25 °C)

Optimum koşullar altında 0,5 µg/L 'den başlanarak 1 µg/L 'den 35 µg/L 'ye kadar 2 µg/L Sb<sup>3+</sup> artışları sağlanarak ölçümler alınmış ve elde edilen voltammogramlar şekil 3.15'de verilmiştir. Elde edilen tüm piklerin pik yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.8'de verilmiştir. Çizelge 3.8'deki veriler grafiğe geçirilerek şekil 3.16'a da verilmiştir.

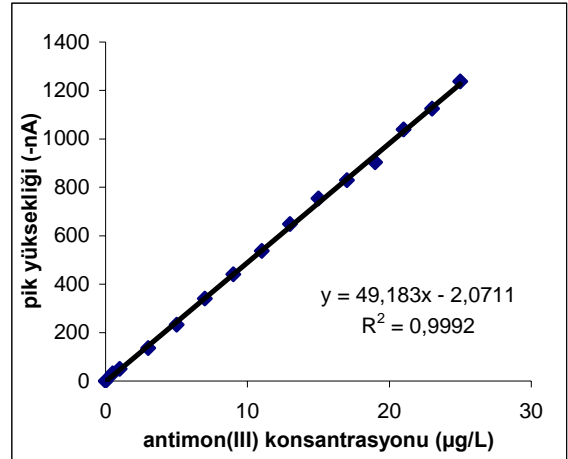


**Çizelge 3.8:** Çeşitli antimon(III) konsantrasyonlarında elde edilen pik yükseklikleri

Antimon(III) konsantrasyonu ( $\mu\text{g/L}$ )	Pik yüksekliği (nA)
0	0
0,5	-32,061
1	-50,385
3	-136
5	-232
7	-341
9	-441
11	-537
13	-648
15	-754
17	-829
19	-903
21	-1040
23	-1125
25	-1237
27	-1291
29	-1319
31	-1314
33	-1344
35	-1336



**Şekil 3.16a:** Kalibrasyon eğrisi  
(0 – 35  $\mu\text{g/L}$   $\text{Sb}^{3+}$ )



**Şekil 3.16b:** Kalibrasyon eğrisinin  
doğrusal olduğu aralık (0–25  $\mu\text{g/L}$   $\text{Sb}^{3+}$ )

Şekil 3.16b’de görüldüğü gibi kalibrasyon eğrisi 0 – 25 µg/L arasında doğrusaldır. Elde edilen doğru üzerindeki her bir noktanın sapması ölçümdeki hatadan kaynaklandığı kabul edilmiştir. Doğru denklemindeki her bir nokta için x değeri yazılarak y değeri hesaplanmış ve ölçülen y değerlerinden çıkarılmış, her noktanın çizilen doğrudan düşey olarak sapmasını ifade eden artık değerler hesaplanmıştır.

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

burada  $x_i$  ve  $y_i$ , x ve y için her bir çiftini, N grafikteki nokta sayısını  $\bar{x}$  ve  $\bar{y}$  aritmetik ortalamaları göstermektedir. Bu ifadelerden gidilerek bir kalibrasyon eğrisi için önemli büyüklükler aşağıda eşitliklerle hesaplanmıştır.

$$1- \text{ Regresyon katsayısı, } r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} S_{yy}}} = 0,9996$$

$$2- \text{ Doğrunun eğimi, } m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = 49,1829$$

$$3- \text{ Kesim noktası, } b = \bar{y} - m\bar{x} = -2,0711$$

$$4- \text{ Regresyon ile ilgili standart sapma, } S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (b + mx_i)]^2}{N - 2}} = 12,0073$$

$$5- \text{ Eğimin standart sapması, } S_m = \sqrt{\frac{S_{y/x}^2}{S_{xx}}} = 0,3778$$

$$6- \text{ Kesim noktasının standart sapması, } S_b = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = 5,2764$$

eğim ve kesimin standart sapmaları, % 95 güven aralığında serbestlik derecesi 13 için tablodan bulunan t değeri 2,16 ile çarpılarak doğru denkleminin güven sınırları belirlenmiştir.

$$y = 49,183(\pm 0,816)x - 2,0711(\pm 11,3971)$$

Yöntemin belirtme alt sınırı, tayin sınırı aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$7- \text{Belirtme alt sınırı} = \frac{3S_{y/x}}{m} = 0,732 \mu\text{g} / L$$

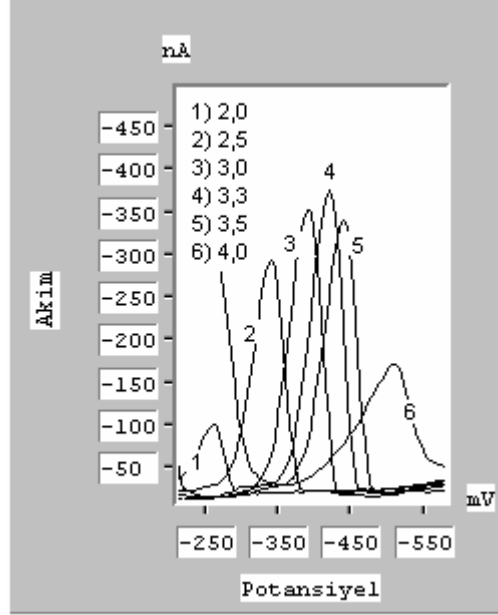
$$8- \text{Tayin sınırı} = \frac{10S_{y/x}}{m} = 2,44 \mu\text{g} / L$$

**Çizelge 3.9:** Morin ile antimon analiz yönteminin analitik özellikleri

<b>Morin ile Sb<sup>3+</sup> Analizi Yöntemi için</b>	
<b>Belirtme alt sınırı</b>	0,732 µg/L
<b>Tayin sınırı</b>	2,44 µg/L
<b>Doğrusal derişim aralığı</b>	2,44 – 25 µg/L

## 3.2 Kloranilik Asit ile $Sb^{3+}$ Analizi

### 3.2.1 pH Etkisi



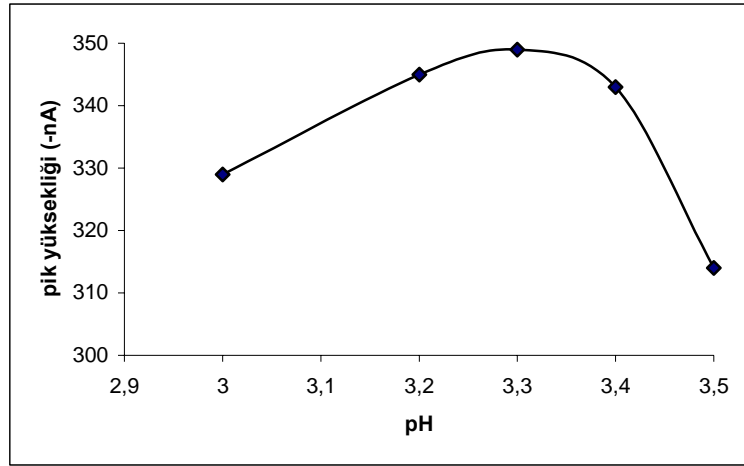
**Şekil 3.17:** pH'ın pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları ( $Sb^{+3}$ ;  $20 \mu g/L$ , KAA;  $1.10^{-4} M$ , KCl;  $3.10^{-3} M$ ,  $E_a$ ;  $-200 mV$ ,  $t_a$ ;  $15 s$ , tarama hızı;  $50 mV/s$ , adım genliği;  $5 mV$ , puls genliği;  $-50 mV$ , adım süresi;  $0,1 s$ , puls süresi;  $0,02 s$ , karıştırma hızı;  $800 rpm$ )

pH değişiminin pik akımına etkisini inceleyebilmek için, pH 2,0, 2,5, 3,0, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5 ve 4,0'a NaOH veya HCl yardımıyla ayarlanmıştır. Bu pH'larda ölçümler alınarak elde edilen voltammogramlar şekil 3.17'de verilmiştir.

pH 2'nin altındaki pH'larda da ölçümler alınmıştır, fakat  $Sb^{3+}$ - KAA kompleksine ait pik gözlenememiştir. Artan pH'a paralel olarak pik potansiyellerinde negatife kayma gözlenmiştir. Pik potansiyelindeki bu kayma, oluşan  $Sb^{3+}$ - KAA kompleksinin oluşumunda, pH'ın etkili olduğunu göstermektedir. Elde edilen tüm piklerin pik yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.10'da verilmiştir. Çizelge 3.10'daki veriler grafiğe geçirilerek şekil 3.18'de verilmiştir.

**Çizelge 3.10:** Çeşitli pH'larda elde edilen pik yükseklikleri

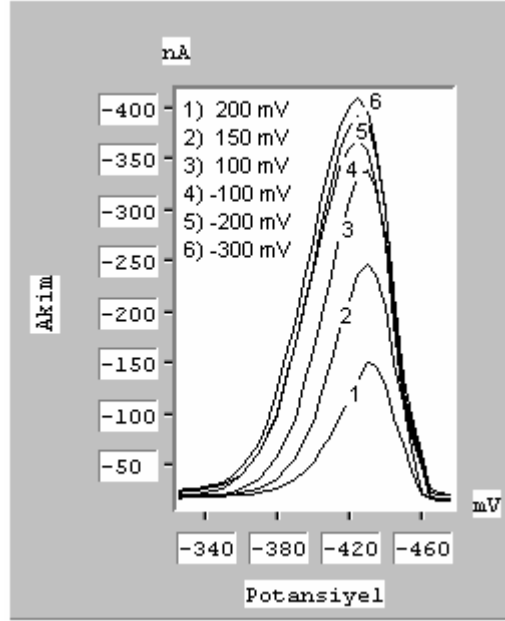
pH	Pik yüksekliği (nA)
2	-74,831
2,5	-268
3	-329
3,2	-345
3,3	-349
3,4	-343
3,5	-314
4	-130



**Şekil 3.18:** Pik yüksekliğinin pH'a bağlı olarak değişimi ( $Sb^{+3}$ ; 20  $\mu g/L$ , KAA;  $1.10^{-4}$  M, KCl;  $3.10^{-3}$  M,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 15 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Şekil 3.18'deki grafikte görüldüğü gibi pik yüksekliği pH 3 ten pH 3,3'e kadar artmış ve daha yüksek pH'larda giderek azalmıştır. Bu nedenle pik yüksekliğinin ve dolayısıyla duyarlılığın daha iyi olduğu pH=3,3 değeri optimum pH olarak seçilmiştir.

### 3.2.2 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi



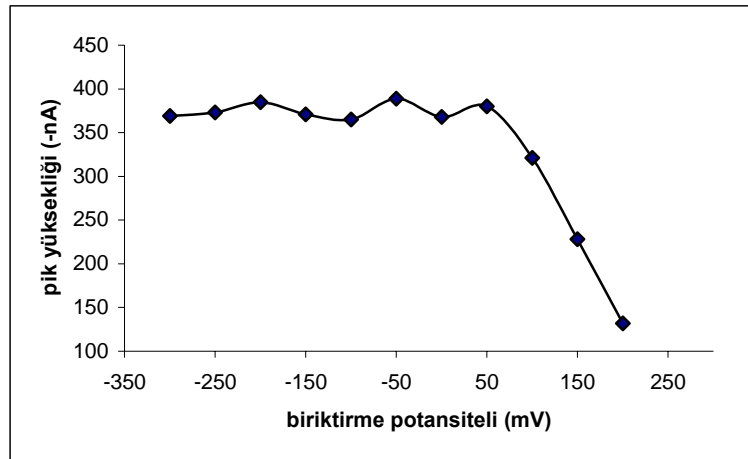
**Şekil 3.19:** Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları ( $Sb^{+3}$ ;  $20 \mu g/L$ , KAA;  $1.10^{-4} M$ , KCl;  $3.10^{-3} M$ , pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 15 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisini inceleyebilmek için, +200, +150, +100, +50, 0, -50, -100, -150, -200, -250 ve -300mV biriktirme potansiyellerinde biriktirme yapılarak elde edilen voltammogramlar Şekil 3.19'da verilmiştir. Bu voltammogramlardan pik yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.11'de verilmiş ve bu veriler de grafiğe geçirilerek Şekil 3.20'de verilmiştir.

Pik yüksekliğinin +200 mV'dan +50mV'a kadar artması ve daha negatif potansiyelerde sabit kalması oluşan kompleksin kısmi pozitif yüke sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca pik potansiyellerinde pratikçe bir kaymanın olmaması stokiometrinin değişmediğini göstermektedir. -300 ile +50 mV biriktirme potansiyellerinde elde edilen pik yükseklikleri yaklaşık aynı değerlere sahip olduğundan bu aralıkta yer alan -200 mV optimum biriktirme potansiyeli olarak seçilmiştir.

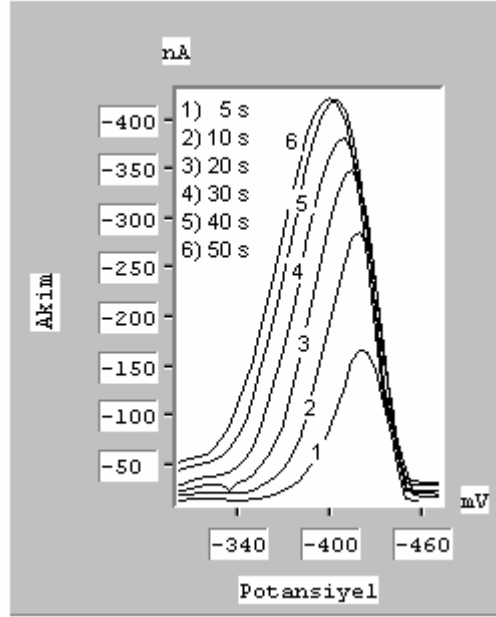
**Çizelge 3.11:** Çeşitli biriktirme potansiyellerinde elde edilen pik yükseklikleri

Biriktirme potansiyeli (mV)	Pik yüksekliği (nA)
200	-132
150	-228
100	-321
50	-380
0	-368
-50	-389
-100	-365
-150	-371
-200	-385
-250	-373
-300	-369



**Şekil 3.20:** Pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeline bağlı olarak değişimi ( $Sb^{+3}$ ;  $20 \mu g/L$ , KAA;  $1.10^{-4} M$ , KCl;  $3.10^{-3} M$ , pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 15 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

### 3.2.3 Biriktirme Süresinin Etkisi



**Şekil 3.21:** Biriktirme süresinin pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları ( $Sb^{+3}$ ;  $20 \mu g/L$ , KAA;  $1.10^{-4} M$ , KCl;  $3.10^{-3} M$ , pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

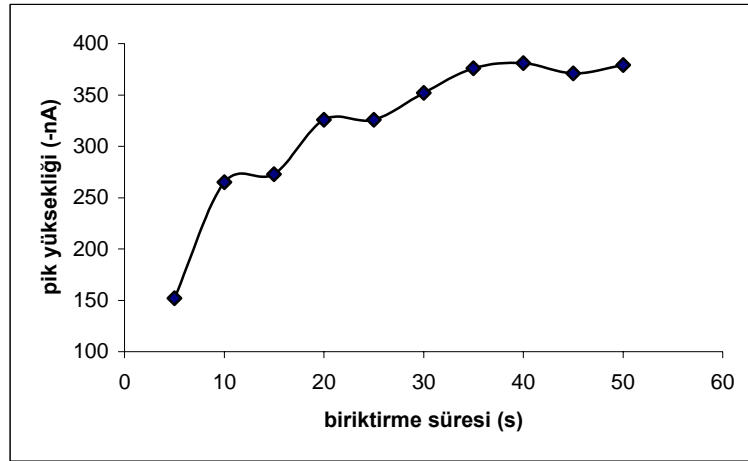
Biriktirme süresinin pik akımına etkisini inceleyebilmek için, 5s, 10s, 15s, 20s, 25s, 30s, 35s, 40s, 45s ve 50s biriktirme yapılarak ölçümler alınmış ve elde edilen voltammogramlar şekil 3.21’de verilmiştir.

Bu voltammogramlardan elde edilen piklerin pik yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.12’de verilmiştir. Çizelge 3.12’deki veriler grafiğe geçirilerek şekil 3.22’de gösterilmiştir.



**Çizelge 3.12:** Çeşitli biriktirme sürelerinde elde edilen pik yükseklikleri

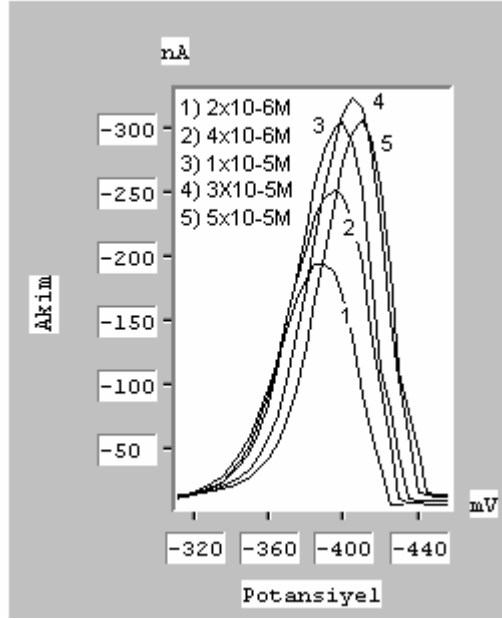
Biriktirme süresi (s)	Pik yüksekliği (nA)
5	-152
10	-265
15	-273
20	-326
25	-326
30	-352
35	-376
40	-381
45	-371
50	-379



**Şekil 3.22:** Pik yüksekliğinin biriktirme süresine bağlı olarak değişimi ( $Sb^{+3}$ ; 20  $\mu g/L$ , KAA;  $1.10^{-4} M$ , KCl;  $3.10^{-3} M$ , pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Artan biriktirme süreleri ile pik yükseklikleri ilk 20s biriktirme süresine kadar artış göstermiştir. Bu biriktirme süresi sonrasında yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Bu sabit kalış,  $Sb^{3+}$ - KAA kompleksinin civa damla elektrot yüzeyini doygunluğa ulaştırdığını göstermektedir. Bu nedenle optimum biriktirme süresini 20 s olarak seçilmiştir.

### 3.2.4 Kloranilik Asit Konsantrasyonunun Etkisi



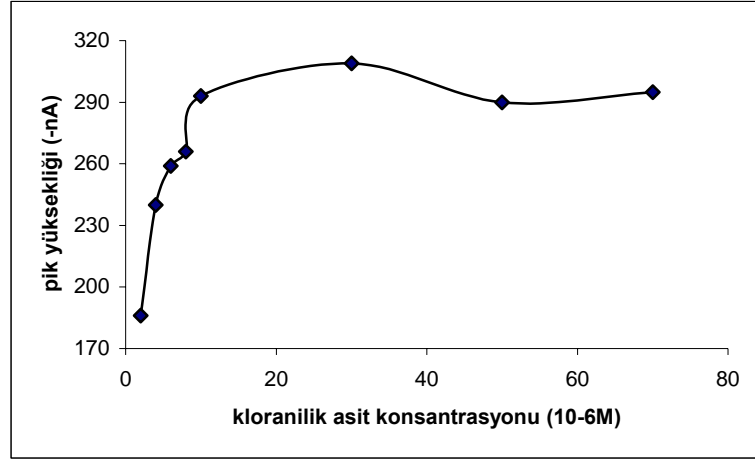
**Şekil 3.23:** Kloranilik asit konsantrasyonunun pik akımına etkisini gösteren AdKSV voltammogramları ( $Sb^{+3}$ ;  $20 \mu\text{g/L}$ , KCl;  $3.10^{-3}\text{M}$ , pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 20 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Kloranilik asit konsantrasyonunun pik akımına etkisini inceleyebilmek için,  $2.10^{-6}\text{M}$ ,  $4.10^{-6}\text{M}$ ,  $6.10^{-6}\text{M}$ ,  $8.10^{-6}\text{M}$ ,  $1.10^{-5}\text{M}$ ,  $3.10^{-5}\text{M}$ ,  $5.10^{-5}\text{M}$  ve  $7.10^{-5}\text{M}$  kloranilik asit konsantrasyonlarında ölçümler alınmış ve elde edilen voltammogramlar şekil 2.23'de verilmiştir.

Elde edilen piklerin pik yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.13'de ve bu verilerde grafiğe geçirilerek şekil 3.24'de verilmiştir.

**Çizelge 3.13:** Çeşitli kloranilik asit konsantrasyonlarında elde edilen pik yükseklikleri

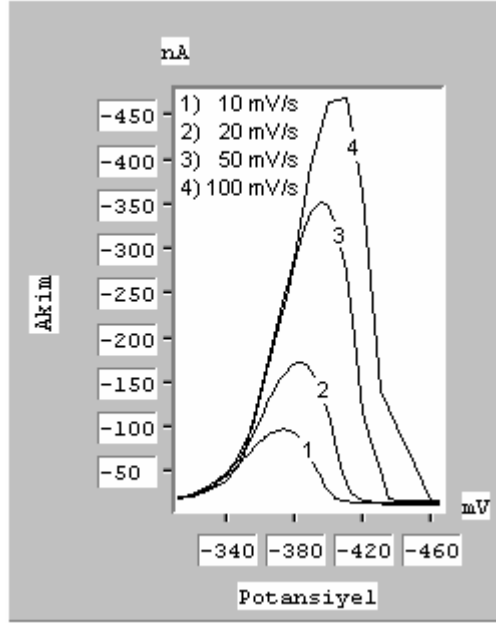
Kloranilik asit konsantrasyonu ( $10^{-6}M$ )	Pik yüksekliği (nA)
2	-186
4	-240
6	-259
8	-266
10	-293
30	-309
50	-290
70	-295



**Şekil 3.24:** Pik yüksekliğinin kloranilik asit konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi ( $Sb^{+3}$ ;  $20 \mu g/L$ , KCl;  $3.10^{-3}M$ , pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 20 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Pik yüksekliği  $1.10^{-5}M$  kloranilik asit konsantrasyonu değerine kadar artmış ve daha sonraki konsantrasyonlar da sabit kalmıştır. Bu nedenle kloranilik asit konsantrasyonu, bundan sonraki çalışmalar için bu kritik değerden biraz daha fazla olan  $3.10^{-5}M$  olarak seçilmiştir.

### 3.2.5 Tarama Hızının Etkisi

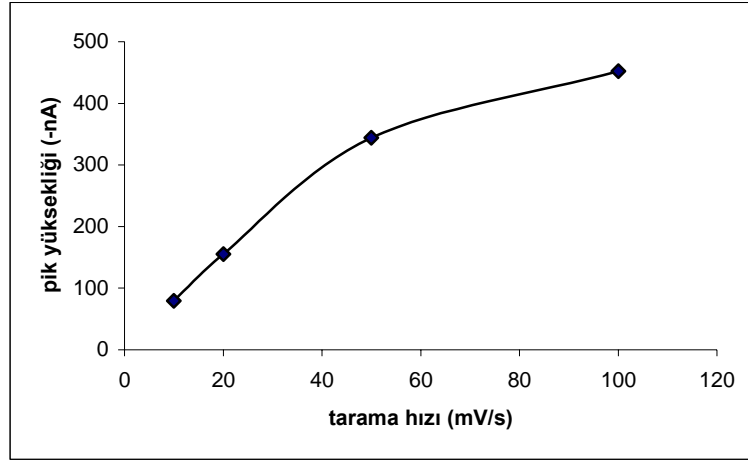


**Şekil 3.25:** Tarama hızının pik akımına etkisini gösteren DPAdKSV voltammogramları ( $Sb^{+3}$ ;  $20 \mu g/L$ , KAA;  $3.10^{-5} M$ , KCl;  $3.10^{-3} M$ , pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 20 s, puls genliği; -50 mV, adım, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

Tarama hızının pik akımına etkisini inceleyebilmek için, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında ölçümler alınmış ve elde edilen voltammogramlar şekil 3.25’de verilmiştir. Kullandığımız voltammetrik analizörün programında DP modu için daha yüksek tarama hızları olmadığından 100 mV/s tarama hızından daha yüksek tarama hızlarında çalışılamamıştır. Elde edilen piklerin yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.14’de ve bu veriler grafiğe geçirilerek şekil 3.26’da verilmiştir. Artan tarama hızına paralel olarak pik yüksekliği de artmaktadır. Fakat 100 mV/s’de elde edilen pikin şekli bozuk olduğundan 50 mV/s tarama hızı optimum tarama hızı olarak seçilmiştir.

**Çizelge 3.14:** Çeşitli kloranilik tarama hızlarında elde edilen pik yükseklikleri

Tarama hızı (mV/s)	Pik yükseklği (nA)
10	-79,6
20	-155
50	-344
100	-452



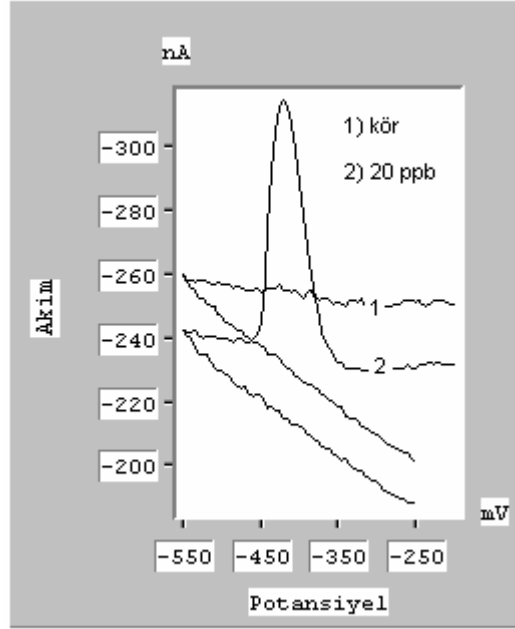
**Şekil 3.26:** Pik yüksekliğinin tarama hızına bağlı olarak değişimi ( $Sb^{+3}$ ; 20  $\mu g/L$ , KAA;  $3 \cdot 10^{-5} M$ , KCl;  $3 \cdot 10^{-3} M$ , pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 20 s, puls genliği; -50 mV, adım, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm)

### 3.2.6 Döngüsel Voltammogram

Civa damla elektrot yüzeyine adsorplanan  $Sb^{3+}$ -kloranilik asit kompleksinin elektrod tepkimesinin tersinir olup olmadığının incelenebilmesi için, kör ve 20  $\mu g/L$   $Sb^{3+}$  varlığında döngüsel voltammogramlar alınmış ve Şekil 3.27’de verilmiştir.

Kör ile yapılan ölçümde, negatif ve pozitif yöne doğru yapılan potansiyel taramalarında herhangi bir pik gözlenmemiştir. Fakat ortama 20  $\mu g/L$   $Sb^{3+}$  eklendiğinde negatif bölgeye doğru yapılan potansiyel taramasında bir pik gözlenmiştir. Bu pik eklenen  $Sb^{3+}$  ile KAA ligandının bir kompleks yaptığının göstermektedir. Ardından pozitif bölgeye doğru yapılan potansiyel taramasında ise

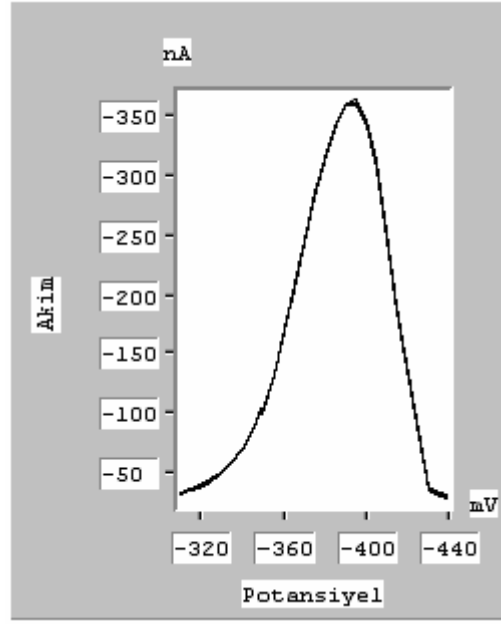
herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu da civa damla elektrot yüzeyine adsorplanan  $Sb^{3+}$ – KAA kompleksinin elektrod tepkimesinin tersinir olmadığını göstermektedir.



**Şekil 3.27:** Kör (KAA;  $3 \cdot 10^{-5}$  M, KCl;  $3 \cdot 10^{-3}$  M, pH; 3,3,) (1) ve kör+20  $\mu\text{g/L}$   $Sb^{3+}$  (2) varlığında alınan döngüsel voltammogramlar ( $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 20 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm, sıcaklık; 25  $^{\circ}\text{C}$ )

### 3.2.7 Adsorpsiyonun Tekrarlanabilirliği

Adsorpsiyonun tekrarlanabilirliğini incelemek için, optimum koşullar altında aynı çözelti içerisinde art arda 5 ölçüm alınmış ve elde edilen voltammogramlar şekil 3.28'de verilmiştir. Elde edilen piklerin pik yükseklikleri ölçülerek Çizelge 3.15'de verilmiştir.



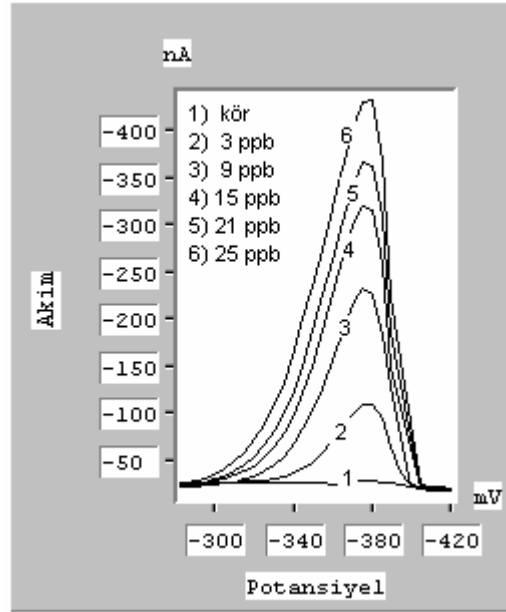
**Şekil 3.28:** Adsorpsiyonun tekrarlanabilirliğini gösteren AdKSV voltammogramları (Sb; 20 µg/L , KAA;  $3 \cdot 10^{-5}$  M, KCl;  $3 \cdot 10^{-3}$  M, pH; 3,3,  $E_a$ ; -200 mV,  $t_a$ ; 20 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm, sıcaklık; 25 °C)

**Çizelge 3.15:** Ard arda beş ölçüm sonucunda elde edilen pik yükseklikleri

Ölçüm adımları	Pik yüksekliği (nA)
1	-330
2	-335
3	-331
4	-330
5	-331
Ortalama	-331,4

Adsorpsiyonun tekrarlanabilirliğini ifade edebilmek için, elde edilen pik yüksekliklerinin standart sapması 2,07 olarak hesaplanmış ve buradan yüzde bağıl standart sapma 0,6 olarak bulunmuştur. Bu değer adsorpsiyonun oldukça tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.

### 3.2.8 Kalibrasyon Eğrisi



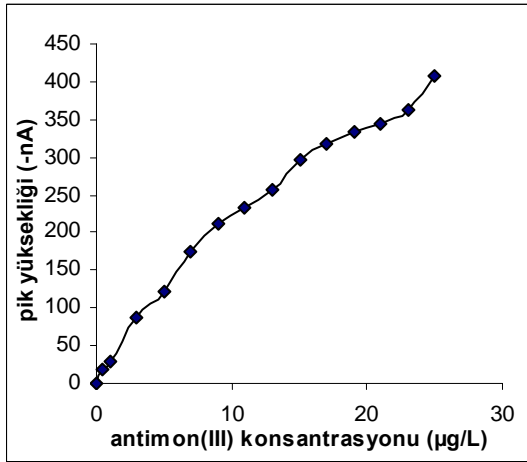
**Şekil 3.29:** Kör, 0,5 µg/L ve 1 µg/L'den 25 µg/L 'ye 2 µg/L 'lik Sb<sup>3+</sup> artışları sağlanarak elde edilen AdKSV voltammogramları (KAA; 3.10<sup>-5</sup> M, KCl; 3.10<sup>-3</sup>M, pH; 3,3, E<sub>a</sub>; -200 mV, t<sub>a</sub>; 20 s, tarama hızı; 50 mV/s, adım genliği; 5 mV, puls genliği; -50 mV, adım süresi; 0,1 s, puls süresi; 0,02 s, karıştırma hızı; 800 rpm, sıcaklık; 25 °C)

Optimum koşullar altında 0,5 µg/L'den başlanarak 1 µg/L 'den 25 µg/L 'ye kadar 2 µg/L Sb<sup>3+</sup> artışları sağlanarak ölçümler alınmış ve elde edilen voltammogramlar şekil 3.29'da verilmiştir. Elde edilen piklerin yükseklikleri ölçülerek çizelge 3.16'da ve bu veriler grafiğe geçirilerek şekil 3.30'da verilmiştir.

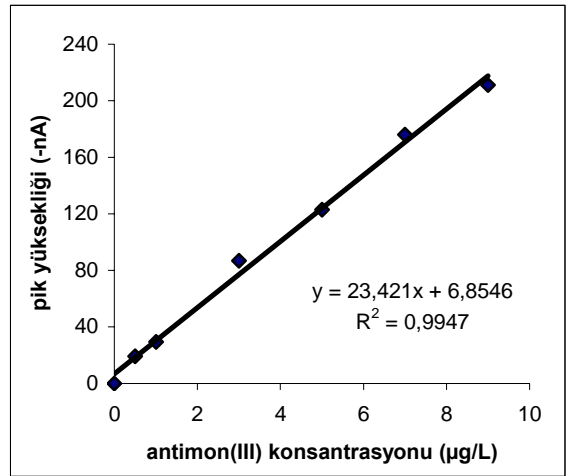


**Çizelge 3.16:** Çeşitli antimon(III) konsantrasyonlarında elde edilen pik yükseklikleri

Antimon(III) konsantrasyonu ( $\mu\text{g/L}$ )	Pik yüksekliği (nA)
0	0
0,5	-19,140
1	-29,334
3	-86,75
5	-123
7	-176
9	-211
11	-233
13	-256
15	-297
17	-317
19	-333
21	-343
23	-363
25	-408



**Şekil 3.30a:** Kalibrasyon eğrisi  
(0 – 25  $\mu\text{g/L}$   $\text{Sb}^{3+}$ )



**Şekil 3.30b:** Kalibrasyon eğrisinin  
doğrusal olduğu aralık (0 – 9  $\mu\text{g/L}$   $\text{Sb}^{3+}$ )

Şekil 3.30b'de görüldüğü gibi kalibrasyon eğrisi 0 – 9  $\mu\text{g/L}$  arasında doğrusaldır. Elde edilen doğru üzerindeki her bir noktanın sapması ölçümdeki hatadan kaynaklandığı kabul edilmiştir. Doğru denklemindeki her bir nokta için x değeri yazılarak y değeri hesaplanmış ve ölçülen y değerlerinden çıkarılmış, her

noktanın çizilen doğrudan düşey olarak sapmasını ifade eden artık değerler hesaplanmıştır.

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N}$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N}$$

burada  $x_i$  ve  $y_i$ , x ve y için her bir çiftini, N grafikteki nokta sayısını  $\bar{x}$  ve  $\bar{y}$  aritmetik ortalamaları göstermektedir. Bu ifadelerden gidilerek bir kalibrasyon eğrisi için önemli büyüklükler aşağıda eşitliklerle hesaplanmıştır.

$$1- \text{ Regresyon katsayısı, } r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} S_{yy}}} = 0,9973$$

$$2- \text{ Doğrunun eğimi, } m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} = 23,4213$$

$$3- \text{ Kesim noktası, } b = \bar{y} - m\bar{x} = 6,8546$$

$$4- \text{ Regresyon ile ilgili standart sapma, } S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (b + mx_i)]^2}{N - 2}} = 6,5279$$

$$5- \text{ Eğimin standart sapması, } S_m = \sqrt{\frac{S_{y/x}^2}{S_{xx}}} = 0,7674$$

$$6- \text{ Kesim noktasının standart sapması, } S_b = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = 3,7287$$

eğim ve kesimin standart sapmaları, % 95 güven aralığında serbestlik derecesi 5 için tablodan bulunan t değeri 2,57 ile çarpılarak doğru denkleminin güven sınırları belirlenmiştir.

$$y = 23,421(\pm 1,972)x + 6,8546(\pm 9,5825)$$

Yöntemin belirtme alt sınırı, tayin sınırı aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$7\text{- Belirtme alt sınırı} = \frac{3S_{y/x}}{m} = 0,836 \mu\text{g} / L$$

$$8\text{- Tayin sınırı} = \frac{10S_{y/x}}{m} = 2,79 \mu\text{g} / L$$

**Çizelge 3.17:** KAA ile antimon analiz yönteminin analitik özellikleri

<b>KAA ile Sb<sup>3+</sup> Analizi Yöntemi için</b>	
<b>Belirtme alt sınırı</b>	0,836 $\mu\text{g/L}$
<b>Tayin sınırı</b>	2,79 $\mu\text{g/L}$
<b>Doğrusal derişim aralığı</b>	2,79 – 9 $\mu\text{g/L}$

### 3.3 Örnek Uygulamaları

#### 3.3.1 Kloranilik Asit ile Sb<sup>3+</sup> Analiz Yöntemi İçin Örnek Uygulamaları

Kloranilik asit yöntemi belirtilen 5 örneğe uygulanmıştır. Sadece bandırma deniz suyu örneğinde ve susurluk çayı su örneğinde, Sb<sup>3+</sup>- kloranilik asit kompleksine ait pik gözlenmiştir. Bu iki örnekten 5 mL alınarak üzerine 2  $\mu\text{g/L}$ , 4  $\mu\text{g/L}$  ve 6  $\mu\text{g/L}$  olacak şekilde Sb<sup>3+</sup> standardı ilave edilerek, standart ekleme yöntemiyle analizlenmiştir. Bandırma deniz suyu örneği, Susurluk çayı su örneği ve Balıkesir Belediyesi arıtılmış içme suyu örneğinin her birinden 5 mL kullanılarak, son hacimleri 10 mL olacak şekilde 1  $\mu\text{g/L}$ , 3  $\mu\text{g/L}$  ve 6  $\mu\text{g/L}$  Sb<sup>3+</sup> standardı eklenmiş ve analizlenerek % geri kazanımları hesaplanmıştır. Yapılan örnek uygulamaları sonucunda elde edilen veriler çizelge 3.18’de verilmiştir. Bakır, kurşun ve çinko işleyen bir maden şirketinden alınan atık su ve katı atık örneğine Sb<sup>3+</sup> standartları ilave edilmesine rağmen herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu sonuç bu örneklerde özellikle bakırın çok yüksek derişimde olması nedeniyle bir girişimin söz konusu olmasına bağlanmıştır.

**Çizelge 3.18:** Kloranilik asit yöntemi ile yapılan örnek uygulamaları sonucunda elde edilen veriler

Örnekler	Analiz sonucu	Sb <sup>3+</sup> standardı		% geri kazanım
		İlave edilen	Bulunan	
Bandırma deniz suyu örneği	1,28 µg/L	1 µg/L	1,20 µg/L	%120
		3 µg/L	3,51 µg/L	%117
		6 µg/L	6,72 µg/L	%112
Susurluk çayı su Örneği	1,57 µg/L	1 µg/L	0,672 µg/L	% 67
		3 µg/L	1,59 µg/L	% 53
		6 µg/L	2,80 µg/L	% 47
Balıkesir beld. arıtılmış içme suyu örneği	< 0,732 µg/L	1 µg/L	1,21 µg/L	%120
		3 µg/L	2,46 µg/L	% 82
		6 µg/L	5,53 µg/L	% 92
Bir maden şirketinin atık su örneği	< 0,732 µg/L	1 µg/L	-	-
		3 µg/L	-	-
		6 µg/L	-	-
Bir maden şirketinin katı atık örneği	<36,6 µg/kg	1 µg/L	-	-
		3 µg/L	-	-
		6 µg/L	-	-

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada morin ve kloranilik asit kullanılarak, adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile  $Sb^{3+}$  analizi koşulları incelenmiştir. Her iki yöntem içinde deneysel ve cihaz parametreleri (biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi, ligand konsantrasyonu, pH, tarama hızı ve sıcaklık) incelenmiş ve optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Her iki yöntemde de seçilen optimum parametreler çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1:** Kullanılan her iki yöntem için optimum parametreler

	<b>1. Yöntem(morin)</b>	<b>2. Yöntem(kloranilik asit)</b>
<b>Destek elektrolit</b>	Kloroasetik asit/asetat Tamponu; 0,04 M	KCl; $3.10^{-3}M$
<b>Biriktirme potansiyeli</b>	-250 mV	-200 mV
<b>Biriktirme süresi</b>	120 s	20 s
<b>pH</b>	2,3	3,3
<b>Ligand konsantrasyonu</b>	$5.10^{-6}$	$3.10^{-5}$
<b>Tarama hızı</b>	250 mV/s	50 mV/s
<b>Sıcaklık</b>	25 $^{\circ}C$	-

Her iki yöntem içinde optimum koşullar altında kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak, bu iki yöntemin belirtme alt sınırı, tayin sınırı ve doğrusal derişim aralığı belirlenmiştir. Elde edilen değerler çizelge 4.2’de verilmiştir.

Bu verilere göre morin yönteminin duyarlılığı daha iyi, doğrusal derişim aralığı daha geniştir. Ancak biriktirme süresinin uzun olması rutin analizler için zaman alıcıdır.

**Çizelge 4.2:** Her iki yöntemin analitik verileri

	<b>1. Yöntem(morin)</b>	<b>2. Yöntem(kloranilik asit)</b>
<b>Denklemi</b>	$y = 49,183(\pm 0,816)x - 2,0711(\pm 11,3971)$	$y = 23,421(\pm 1,972)x + 6,8546(\pm 9,5825)$
<b>R<sup>2</sup> değeri</b>	0,9992	0,9947
<b>Belirtme alt sınırı</b>	0,732 µg/L	0,836 µg/L
<b>Tayin sınırı</b>	2,44 µg/L	2,79 µg/L
<b>Doğrusal derişim aralığı</b>	2,44 – 25 µg/L	2,79 – 9 µg/L

Kloranilik asit yöntemi gerçek örneklere uygulanırken morin yönteminin uygulaması gerçekleştirilememiştir. Çünkü bu yöntem biriktirme süresinin de uzun olması nedeniyle örnek ortamındaki organik türlerden etkilenmektedir. Örneklerin mutlaka UV bozundurmaya tutulması gerekmektedir. Şu anda bu imkan olmadığından bu uygulama yapılamamıştır.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] John, E., "Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements", Oxford University Press (2003), 30
- [2] Montserrat, F, Nelson, B., Yu-Wei, C. "Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence", *Earth-Science Reviews*, 57 2002, 125–176
- [3] <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Sb-en.htm> (08.04.2005)
- [4] <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.html> (11.10.2004)
- [5] Erdem, A., Eroğlu, A E., "Speciation and preconcentration of inorganic antimony in waters by Duolite GT-73 microcolumn and determination by segmented flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry (SFI-HGAAS)", *Talanta*, 68 (2005), 86–92
- [6] Maria Beatriz de la Calle, G., Freddy, C. A., "Selective determination of Sb(III) by gas chromatography-quartz furnace atomic absorption spectrometry after derivatization with triphenylmagnesium bromide", *Journal of Chromatography A*, 764 (1997), 169-175
- [7] Reinaldo Calixto de, C., Patricia, G., Iracema, T., , Aderval S. L., "Minimization of Cu and Ni interferences in the determination of Sb by hydride generation atomic absorption spectrometry: the use of picolinic acid as masking agent and the influence of L-cysteine", *Spectrochimica Acta Part B*, 57 (2002), 463–472
- [8] Petit de Pena, Y., Vielma, O., Burguera, J.L , Burguera, M., Rondon, C., Carrero, P., "On-line determination of antimony(III) and antimony(V) in liver tissue and whole blood by flow injection – hydride generation – atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 55 (2001), 743–754
- [9] Michael, K., William, S., Hendrik, E., "Digestion procedures for the determination of antimony and arsenic in small amounts of peat samples by hydride generation–atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 432 (2001), 303–310
- [10] Yersel, M., Erdem, A., Eroğlu, A. E., Talal, S., "Separation of trace antimony and arsenic prior to hydride generation atomic absorption spectrometric determination", *Analytica Chimica Acta*, 534 (2005), 293–300
- [11] Zhong-xi, L., Yue-an, G., "Simultaneous determination of trace arsenic, antimony, bismuth and selenium in biological samples by hydride generation-four-channel atomic fluorescence spectrometry", *Talanta*, 65 (2005), 1318–1325

- [12] Edwar, F., Hugo, P., Ida De, G., Martine Potin,-G., “Redox speciation analysis of antimony in soil extracts by hydride generation atomic fluorescence spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B*, 58 (2003), 1279–1289
- [13] Patricia, C.M., M.Luisa, C., Agustin, P., Miguel de la, G., “Determination of arsenic and antimony in milk by hydride generation atomic fluorescence spectrometry”, *Talanta*, 60 (2003), 787 - 799
- [14] Faouzia, El-H., Angel, M.R., Miguel de la, G., “Atomic fluorescence spectrometric determination of trace amounts of arsenic and antimony in drinking water by continuous hydride generation”, *Talanta*, 52 (2000), 653–662
- [15] Tian-Long, D., Yu-Wei, C., Nelson, B., “Antimony speciation at ultra trace levels using hydride generation atomic fluorescence spectrometry and 8-hydroxyquinoline as an efficient masking agent”, *Analytica Chimica Acta*, 432 (2001), 293–302
- [16] Wang-bing, Z., Wu-er, G., Xiang-qin, L., “Electrochemical hydride generation atomic fluorescence spectrometry for the simultaneous determination of arsenic and antimony in Chinese medicine samples”, *Analytica Chimica Acta*, 539 (2005), 335–340
- [17] Han-wen, S., Feng-xia, Q., Ran, S., Li-xin, L., Shu-xuan, L., “Simultaneous determination of trace arsenic(III), antimony(III), total arsenic and antimony in Chinese medicinal herbs by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 505 (2004), 255–261
- [18] Jean Yves, C., Christian Louis, M., “Determination of major antimony species in seawater by continuous flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 504 (2004), 209–215
- [19] Jorge, M.-P., Carmen M.-P., Purificacion, L.-M., Soledad, M.-L., Esther, F.-F., Dario, P.-R., “Multivariate optimisation of hydride generation procedures for single element determinations of As, Cd, Sb and Se in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 53 (2001), 871–883
- [20] Toshio, K., Akira, K., Toshihiko, S., Naoki, O., Tadao, O., “Determination of antimony content in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after collection as antimony(III)–pyrogallol complex on activated carbon”, *Talanta*, 53 (2001), 1117–1126
- [21] Iris, K., Christopher, F. H., Kenneth, J. R., William, R. C., “Simplex optimisation of conditions for the determination of antimony in environmental samples by using electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 44 (1997), 1241–1251
- [22] Anatoly, B. V., Akman, S., Dogan, C. E., Koklu, U., “Application of colloidal palladium modifier for the determination of As, Sb and Pb in a spiked sea water



sample by electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B*, 56 (2001), 2361-2369

[23] Lopez-Molinero, A., Echegoyen, Y., Sipiera, D., Castillo, J.R., “Antimony (V) volatilization with bromide and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry”, *Talanta*, 66 (2005), 863-86

[24] Chih-Shyue, C., Shih-Jen, J., “Determination of As, Sb, Bi and Hg in water samples by flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry with an in-situ nebulizer/hydride generator”, *Spectrochimica Acta Part B*, 51 (1996), 1813-1821

[25] Sawomir, G., Ewa, B., Adam, H., Zbigniew, F., and Krystyna, S., “Determination of total antimony and antimony (V) by inductively coupled plasma mass spectrometry after selective separation of antimony (III) by solvent extraction with *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamin”, *Spectrochimica Acta Part B*, 55 (2000), 793-800

[26] Sun, Y.C., Yang, J.Y., “Simultaneous determination of arsenic(III,V), selenium(IV,VI), and antimony(III,V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis”, *Analytica Chimica Acta*, 395 (1999), 293-300

[27] Einar, J., Trond, R., “The polarographic determination of antimony”, *Analytica Chimica Acta*, 54 (1971), 261 – 269

[28] François, Q., Montserrat, F., “Determination of inorganic antimony species in seawater by differential pulse anodic stripping voltammetry: stability of the trivalent state”, *Analytica Chimica Acta*, 452 (2002), 237–244

[29] Curt, A. W., Dustin, E. S., Howard, D. D., “Differential pulse anodic stripping voltammetry of lead and antimony in gunshot residues”, *Forensic Science International*, 102 (1999), 45-50

[30] Alan, M. B., Steven, K., Micheal, O., Newman, G., “Combined use of differential pulse adsorptive and anodic stripping technique for the determination of antimony(III) and antimony(V) in zinc electrolyte”, *Analytica Chimica Acta*, 372 (1998), 307-314

[31] Clinio, L., Giancarlo, T., “Analytical procedures for the simultaneous voltammetric determination of heavy metals in meals”, *Microchemical Journal*, 75 (2003), 233–240

[32] Chang-li, Z., Yan, L., Xiu-ling, L., Chuan-Nan, L., Zhen-wei, Z., Jin-Mao, Y., “Adsorptive stripping voltammetric determination of antimony”, *Talanta*, 46 (1998), 1531–1536

[33] Sylvia, S., “Simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum(VI), uranium(VI), vanadium(V), and antimony(III)”, *Analytica Chimica Acta*, 394 (1999), 81-89

[34] Abbaspour, A., Baramakeh, L., “Simultaneous determination of antimony and bismuth by beta-correction spectrophotometry and an artificial neural network algorithm”, *Talanta*, 65 (2005), 692–699

[35] Gallignani, M., Ayala, C., Brunetto, M.R., Burguera, M., Burguera, J.L., “Flow analysis hydride generation Fourier transform infrared spectrometric determination of antimony in pharmaceuticals”, *Talanta*, 59 (2003), 923-934

[36] Henden, E., Gökçel, İ., Ertaş, N., “Eser Analiz Yaz Okulu” 21-25 Ekim 2002

[37] Tural, H., Gökçel, İ., Ertaş, N., “Enstrümental Analiz 1 Elektroanalitik” Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No: 186, 2003