

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

**ŞEKER PANCARI YIKAMA SUYUNDA VOLTAMETRİK
OLARAK KURŞUN TAYİNİ**

Burcu BÜTÜN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE**

**HAZİRAN 2019
ÇORUM**

**ŞEKER PANCARI YIKAMA SUYUNDA VOLTAMETRİK
OLARAK KURŞUN TAYİNİ**

Burcu BÜTÜN

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Yüksek Lisans

**TEZ DANIŐMANI
Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE**

**Haziran 2019
Çorum**

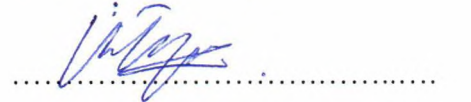
Burcu BÜTÜN tarafından hazırlanan “ŞEKER PANCARI YIKAMA SUYUNDA VOLTAMETRİK OLARAK KURŞUN TAYİNİ” adlı tez çalışması 14/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/ oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE


Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE

Doç. Dr. Ümit ERGUN


.....

.....

.....

Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 18/07/2019... tarihli ve 2019/154... sayılı kararı ile Burcu Bütün'nun Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.


Doç. Dr. Cengiz BAYKASOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

İmza
Burcu BÜTÜN

ŞEKER PANCARI YIKAMA SUYUNDA VOLTAMETRİK OLARAK KURŞUN TAYİNİ

Burcu BÜTÜN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2019

ÖZET

Bu çalışmada şeker fabrikalarında kullanılan prosesin adımlarından biri olan, şeker pancarı yıkama basamağında elde edilen yıkama suyunda bulunan ağır metallere kurşun (Pb) miktarının belirlenmesi amacıyla yeni bir voltametrik analiz yöntemi geliştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Camsı karbon elektrotun bizmut ile kaplanması sonucu çalışma elektrotu olarak bizmut elektrot üretilmiştir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Kurşun tayini için 0,1 M KNO₃ ortamında ve asetat tamponunda kare dalga anodik sıyırma voltametri (SWASV) ile bir analitik yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bizmut elektrot SWASV için 10 nM gözlenebilir sınırla çalıştırılmıştır. Çalışma aralığı 100 nM – 1000 nM olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimya, kurşun, kare dalga voltametri, ağır metal

VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF LEAD IN WASHING WATER OF SUGAR BEET

Burcu BÜTÜN

HİTİT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2019

ABSTRACT

In this project, a new voltammetric method for the lead (Pb) heavy metal in the washing water obtained from the sugar beet washing step that is one of the stages of the process using in sugar plants have been developed. The three electrode cell was used in the electrochemical experiments. The working electrode was produced by coating a commercial glassy carbon electrode with bismuth. An Ag/AgCl and a platinum wire were used as reference and auxiliary electrodes, respectively. A new analytical method has been enhanced for quantitative analysis of lead in 0,1 M KNO₃ in acetate buffer by using square wave anodic stripping voltammetry (SWASV). It was found that the new bismuth electrode could work with 10 nM as the limit of quantitation and in 100 nM – 1000 nM concentration range as linear working range.

Keywords : Electrochemistry, lead, square wave voltammetry, heavy metal

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Ebru GÖKMEŞE'ye, yine elektrokimya alanındaki bilgi birikimi ve kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Prof. Dr. Faruk GÖKMEŞE hocama teşekkür ederim.

Maddi ve manevi destekleriyle bana güç veren ve her zaman yanımda olduklarını hissettiğim değerli arkadaşlarım Duygu DUMANLI, Bilge DEVECİ'ye ve aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına, FEF03.13.003 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Elektroanalitik Yöntemler.....	4
2.2. Voltametri.....	5
2.3. Voltametrinin Çalışma Prenbi.....	6
2.4. Voltametrinin Hücre Bileşenleri.....	7
2.4.1. Voltametrik kap.....	7
2.4.2. Destek elektrolit.....	8
2.4.3. Çalışma elektrodu.....	8
2.4.3.1. Cıva kökenli elektrot.....	9
2.4.3.2. Katı elektrot.....	10
2.4.3.3. Dönen elektrot.....	15
2.4.3.4. Modifiye elektrot.....	16
2.4.4. Referans elektrot.....	19
2.4.5. Yardımcı (karşıit) elektrot.....	20

Sayfa

2.5. Voltametrik Yöntem.....	21
2.5.1. Polarografi.....	24
2.5.2. Puls voltametri (PV).....	24
2.5.2.1. Normal puls voltametri (NPV).....	24
2.5.2.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV).....	25
2.5.2.3. Kare dalga voltametri (SWV).....	25
2.5.3. Dönüşümlü voltametri (CV).....	26
2.5.4. Sıyırma voltametri (CV).....	28
2.5.4.1. Anodik sıyırma voltametri (ASV).....	29
2.5.4.2. Katodik sıyırma voltametri (KSV).....	31
2.5.4.3. Adsorptif sıyırma voltametri (AdSV).....	31
2.5.4.4. Potansiyometrik sıyırma voltametri (PSV).....	31
2.6. Voltametrik Validasyonda Kullanılan İstatistiksel Terimler	31
2.7. Voltametrik Teknikler ile İlgili Çalışmalar	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1. Materyal	38
3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler.....	38
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	38
3.2. Yöntem	39
3.2.1. Deneyde kullanılan çözeltilerin hazırlanması.....	39
3.2.2. Camı karbon elektrodun modifiye edilmesi.....	40
3.2.2.1. Bizmut kaplı camı karbon elektrodun 10^{-3} M dopamin çözeltisindeki elektrokimyasal karakterizasyonu.....	41

Sayfa

3.2.2.2. Bizmut kaplı camsı karbon elektrodun 10^{-3} M ferrosen çözeltisindeki elektrokimyasal karakterizasyonu.....	43
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	47
4.1. Araştırma Sonuçları	47
4.1.1. Yalın GC elektrotta kurşun (II) incelenmesi.....	47
4.1.2. Kurşunun bizmut kaplı elektrotta incelenmesi.....	49
4.1.3. Bi(III) ile kaplı elektrotta SWASV optimizasyonu.....	50
4.1.4. Kare dalga anodik sıyırma voltametri (SWASV) sonuçları.....	50
4.1.4.1. Biktirme süresinin optimizasyonu.....	51
4.1.4.2. Biktirme frekansının optimizasyonu.....	53
4.1.4.3. Biktirme potansiyelinin optimizasyonu.....	54
4.2. Analitik Çalışma Aralığının Belirlenmesi	55
4.2.1. LOD (tespit sınırı) ve LOQ (alt tayin sınırı) değerlerinin hesaplanması.....	57
4.2.2. Şeker pancar yıkama suyunda bizmut modifiye elektrot ile kurşun'nun voltametik olarak miktarının belirlenmesi ve geri kazanımı.....	57
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR	60
ÖZGEÇMİŞ	66

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. SWSV’de 10^{-5} M Pb(II) ‘den elde edilen farklı biriktirme sürelerindeki akım değerleri.....	51
Çizelge 4.2. SWSV’de 10^{-5} M Pb(II) ‘den elde edilen farklı biriktirme potansiyellerindeki akım değerleri.....	54
Çizelge 4.3. Optimum şartlarda, farklı derişimler de elde edilen akım değerleri..	55
Çizelge 4.4. 0,1-1 μ M aralığında ve (pH = 4,50) 0,2 M asetat tamponunda elde edilen çalışma grafiğine göre analitik tayin parametreleri.....	56
Çizelge 4.5. Atık su numunesinde belirlenen kurşun(II) miktarı ve kurşunun geri kazanımı.....	57

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması	5
Şekil 2.2. Genel voltametrik deney hücresi	6
Şekil 2.3. Potansiyostatlı, üçlü elektrot sistemi... ..	7
Şekil 2.4. Farklı malzemelerden oluşan elektrotların kullanım yüzdesi	10
Şekil 2.5. Çalışma elektrodu olarak camısı karbon yüzey alanı.....	12
Şekil 2.6. Elektrot modifikasyon teknikleri	17
Şekil 2.7. Ag/AgCl referans elektrot.....	19
Şekil 2.8. Yardımcı elektrot olarak platin tel.....	20
Şekil 2.9. Voltametrik tekniklerin sınıflandırılması.....	23
Şekil 2.10. Voltametride kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri	24
Şekil 2.11. NPV için uyarı sinyali.....	25
Şekil 2.12. SWV için uyarı sinyali	26
Şekil 2.13. Üç döngülü dönüşümlü voltametride potansiyelin zamanla değişimi	26
Şekil 2.14. Sıyırma tekniklerinde biriktirme potansiyelindeki değişim.....	28
Şekil 3.1. GC yüzeyinin Bi(III)'de a) 300 s ve b) 600 s kaplanmasına ait amperometrik akım zaman grafiği.....	40
Şekil 3.2. (a) 300 ve (b) 600 s Bi(III) kaplı GC elektrodun 10^{-4} M Pb(II) çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramların karşılaştırması.....	41
Şekil 3.3. 10^{-3} M Dopamin (0,1 M H ₂ SO ₄ 'de ve 10^{-3} M NaCl destek elektrolit varlığında hazırlanmış) çözeltisine daldırılmış temiz GC için dönüşümlü voltamogram, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....	41

- Şekil 3.4. 10^{-3} M Dopamin ($0,1$ M H_2SO_4 'de ve 10^{-3} M KCl destek elektrolit varlığında hazırlanmış) çözeltisine daldırılmış Bi(III) kaplı GC için dönüşümlü voltamogram, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....42
- Şekil 3.5. 10^{-3} M Dopamin ($0,1$ M H_2SO_4 'de ve 10^{-3} M NaCl destek elektrolit varlığında hazırlanmış) çözeltisine daldırılmış a) yalın GC b) Bi(III) kaplı GC için alınan dönüşümlü voltamogramların birlikte görünümü, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....42
- Şekil 3.6. 10^{-3} M Ferrosen (Asetonitrilde hazırlanmış $0,1$ M TBATFB destek elektrolit varlığında) çözeltisine daldırılmış yalın GC için alınan dönüşümlü voltamogramı, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....43
- Şekil 3.7. 10^{-3} M Ferrosen (Asetonitrilde hazırlanmış $0,1$ M TBATFB destek elektrolit varlığında) çözeltisine daldırılmış bizmut kaplı GC için alınan dönüşümlü voltamogramı, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....43
- Şekil 3.8. 10^{-3} M Ferrosen (Asetonitrilde hazırlanmış $0,1$ M TBATFB destek elektrolit varlığında) çözeltisine daldırılmış (a) yalın ve (b) bizmut kaplı GC için alınan dönüşümlü voltamogramın birlikte görünümü, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....44
- Şekil 3.9. Bizmut kaplı camı karbon elektrotta a) sadece destek elektrolit varlığında b) dopamin bulunan ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....44
- Şekil 3.10. (a) Destek elektrolit varlığında ve yalın camı karbon elektrot ile bizmut kaplı camı karbon elektrotta, (b) dopamin bulunan (c) dopamin bulunmayan ortamlarda alınan dönüşümlü voltamogramlar, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....45
- Şekil 3.11. (a) Destek elektrolit varlığında ve yalın camı karbon elektrot ile bizmut kaplı camı karbon elektrotta, (b) ferrosen bulunan (c) ferrosen bulunmayan ortamlarda alınan dönüşümlü voltamogramlar, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....46
- Şekil 4.1. Destek elektrolit varlığında ve 10^{-4} M Pb(II) içerisinde, (a) yalın GC elektrot ile aynı deney hücreğine stok $Pb(NO_3)_2$ çözeltiden (b) $0,05$ mL, (c) $0,10$ mL, (d) $0,15$ mL, (e) $0,20$ mL ve (f) $0,30$ mL ilaveler ile alınan dönüşümlü voltamogramlar, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....48
- Şekil 4.2. Destek elektrolit varlığında ve 10^{-4} M Pb(II) içerisinde, (a) bizmut kaplı GC elektrot ile aynı deney hücreğine stok $Pb(NO_3)_2$ çözeltiden (b) $0,05$ mL, (c) $0,10$ mL, (d) $0,15$ mL, (e) $0,20$ mL ve (f) $0,30$ mL ilaveler ile alınan dönüşümlü voltamogramlar, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....49

- Şekil 4.3. (a) 300 ve (b) 600 s Bi(III) kaplı GC elektrodun 10^{-4} M Pb(II) çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramların karşılaştırması $v=50$ mV/s (vs. Ag/AgCl).....50
- Şekil 4.4. SWSV’de farklı biriktirme sürelerinin akım değerlerine etkisi (10^{-5} M Pb(II) çözeltisinde, başlangıç ve bitiş potansiyeli sırasıyla -0,8 ; -0,4 V, ve frekans, 15 Hz)..... 52
- Şekil 4.5. 600 s süreyle bizmut ile kaplı GC elektrotta 10^{-5} M Pb(II)’nin (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 90 s, (d) 120 s, (e) 150 s, (f) 210 s, (g) 240 s, (h) 270 s 8 farklı biriktirme sürelerinde alınan kare dalga voltamogramları, $f=15$ Hz (vs. Ag/AgCl).....52
- Şekil 4.6. 600 s süreyle bizmut ile kaplı elektrotta 10^{-5} M Pb(II)’nin, (a) 15 Hz, (b) 30 Hz, (c) 45 Hz, (d) 60 Hz, (e) 75 Hz, (f) 90 Hz, (g) 105 Hz, (h) 120 Hz, (i) 135 Hz, (j) 150 Hz, (k) 165 Hz, (l) 180 Hz, (m) 195 Hz, (n) 210 Hz olmak üzere 14 farklı frekansta alınan kare dalga voltamogramları, biriktirme süresi 210 s (vs. Ag/AgCl).....53
- Şekil 4.7. SWSV’de farklı potansiyel değerlerinin akım değerlerine etkisi 10^{-5} M Pb(II) çözeltisinde, 210 s biriktirme süresi ve 15 Hz frekans54
- Şekil 4.8. 600 s süreyle bizmut ile kaplı elektrotta, 10^{-5} M Pb(II)’nin 210 s biriktirme süresinde, (a) -0,7 V, (b) -0,8 V, (c) -0,9 V ve (d) -1,0 V olmak üzere 4 farklı biriktirme potansiyelinde alınan kare dalga voltamogramları, $f=15$ Hz (vs. Ag/AgCl).....55
- Şekil 4.9. Pb(II) iyonu için bizmut kaplı GC elektrot ile optimum şartlarda, farklı derişimler de elde edilen kalibrasyon grafiği. Standart Pb(NO₃)₂ derişimleri: 0,1 μ M, 0,2 μ M, 0,4 μ M, 0,6 μ M, 0,8 μ M ve 1 μ M.....56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

E_{bir}	Yarı dalga potansiyeli
t_{bir}	Biriktirme süresi
f_{bir}	Biriktirme frekansı
E_p	Pik potansiyeli
i	Akım
i_p	Pik akımı
n	Aktarılan elektron sayısı
A	Yüzey alanı
D	Elektroaktif türünün difüzyon Katsayısı
c	Elektroaktif türün derişimi
R	Korelasyon katsayısı
v	Tarama hızı
N	Voltametrik hücrede tekrarlanan Ölçüm sayısı
m	Kalibrasyon doğrusunun eğimi
s	Numune standart sapması
w	Yayılma

Kısaltmalar

AdDPV	Adsorptif Diferansiyel Puls Voltametrisi
AdSV	Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
BE	Bulk Elektroliz
BiSPCE	Bizmut Kaplı Karbon Elektrot
BR	Britton-Robinson

CNT	Karbon Nano Tüp
CPE	Karbon Pasta Elektrot
CV	Dönüşümlü Voltametri
DCE	Damlayan Cıva Elektrot
DKE	Doygun Kalomel Elektrot
DPASV	Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi
DPV	Diferansiyel Puls Voltametrisi
GCE	Camsı Karbon Elektrot
KSV	Katodik Sıyırma Voltametrisi
LCR	Kurşun ve Bakır Kuralı
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri
LOD	Tespit Sınırı (Limit of Detection)
LOQ	Alt Tayin Sınırı (Limit of Quantitation)
NPP	Normal Puls Polarografisi
NPV	Normal Puls Voltametrisi
PGE	Kalem Grafit Elektrot
PSV	Potansiyometrik Sıyırma Voltametrisi
PV	Puls Voltametrisi
RSD	Bağlı Standart Sapma
SW	Sıyırma Voltametrisi
SWAdCSV	Kare Dalga Adsorptif Katodik Sıyırma Voltametrisi
SWASV	Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisi
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
VK	Variyans Katsayısı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Kurşun yoğunluğu 5g/cm^3 'den daha büyük, metalik özellik gösteren elementlerden olup, kimyasal özelliği, atomik yapısı ayırt edilmeksizin tümü toksik özellik taşımasından dolayı ağır metal olarak tanımlanmıştır (Kahvecioğlu, 2009).

Kurşun ekolojik sisteme ciddi zarar veren ve dolaylı yollar ile insan faaliyetlerine girişim yaparak tehlike oluşturan ilk metaldir. Mavimsi veya gümüş grisi renginde yumuşak bir metaldir. Yaşamsal olarak kurşun metalinin diğer ağır metallerde olduğu gibi organizma yapısında belirli derişimlerde bulunması gerekmektedir. Dünya Sağlık Örgütüne (WHO) göre çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1\text{ mg/m}^3$ 'tür (Özkan, 2009).

Özbolat (2016)'a göre kurşun, biyokimyasal reaksiyonlara katılmayıp, endüstride uçucu organik hali gıda maddelerine ve içme suyuna karışmış, havada partiküller olarak inorganik haliyle bulunmaktadır. Kurşunun her iki hali gerek direk gerekse dolaylı yoldan canlı yaşamını tehdit edici riskler taşımaktadır (Gülçin, 2002).

Endüstriyel su atıklarının dere, ırmak gibi taşkanlar ile çevreye kontrolsüz salınımı sonucu deniz canlılarında ve topraklarda kurşun kirliliğine rastlanmaktadır. Toprak, hava ve suya karışan bu ağır metaller insanlar da dahil canlı ekolojik sistemi olumsuz etkilemektedir.

Kurşunun kanda, saçlar, kemikler ve dişlerde belli bir seviyede birikmesi sonucu toksik etki gözlenmektedir. Bu toksik tehlike limitinin yaş, beslenme ve fizyolojik durumlar gibi birçok faktöre bağlı olarak etkisi değişmektedir. Çocuklar için limit $40\text{-}80\ \mu\text{g Pb/ }100\ \text{mL}$ olup, $80\ \mu\text{g Pb/ }100\ \text{mL}$ ise kurşun zehirlenmelerinin görüldüğü limittir (Çağlanırmak ve Hepçimen, 2010). Vücutta biriktirilen bu limit değerindeki kurşun derişimi, beyin hasarı ve ölümlere yol açmakta, küçük yaşta kurşuna maruz kalmada ise zekâ geriliği, öğrenme bozuklukları ve hiperaktivite ile kan basıncı yüksekliği, kronik anemi, periferik sinir hasarı görülebilmektedir (Çağlanırmak ve Hepçimen, 2010).

Ağır metallerin yol ağtığı hasarı tespit etmek ve değerlendirmek için talepler gün geçtikçe artmaktadır. Sanayileşmeden kaynaklanan bu kirlilik, yer altı, arazi kullanımı, karasal ve sucul ekosistemler için sorunların çeşitliliğine yol açmıştır. Ağır metaller besin zincirinde birikmesiyle tüm gıda maddeleri, hayvansal kökenli ürünlerinde güvensiz hale gelmiştir. Stте, sağlıklı bir diyet için gerekli olan besinden daha fazlası vardır, özellikle bebekler ve yaşıllar gibi bazı tüketiciler için için önemli bir besindir. Bu nedenle stтеki zehirli ağır metal düzeylerinin belirlenmesi büyük öneme sahiptir (Jian Feng, 2011).

Endüstriyel olarak tehlikeye neden olduğu gibi motorlu araçların benzin kullanımıyla parçalanan tetra etil kurşunun atmosfere salınımıyla da evre kirliliğine neden olmaktadır (Özbolat ve Tuli, 2016).

Metal endstrierine yakın sularda tespit edilen kurşun derişimi, diğer sulara göre daha fazladır. Kurşunun kimyasal hali biyolojik etkisinde önemli rol oynar. Örneğin kurşun tetraetil deriden ve mukozadan kolaylıkla difzlenerek vücuda girer. Sindirim sistemine giren kurşunun ancak % 5-10'u kana karışırken solunum yoluyla alınan kurşunun ise % 30-40 kadarı kana karışır. Kan dolaşımına giren kurşunun bir kısmı kemiklerde birikir, bir kısmı idrarla atılır. Bu mekanizma kurşunun yumuşak dokularda birikmesini önler. Kurşun hemoglobinin önemli bir kısmı olan hem'in sentezlenmesini önler ve kansızlığa sebep olur. Alyuvarların sentezi azalır, zehirlenen kişide kansızlık görülür. Yetişkinler üzerinde yapılan çalışmalara göre kanda kurşun seviyesi genellikle düşüktür (Gündüz, 1998). Ağır metaller, kontamine olmuş topraklarda yapılan bitkisel üretimler ve meraların da kirlenmesi ile gıda zincirine dahil olmakta, tüm canlı sistemleri etkilediği gibi insan sağlığını da olumsuz olarak etkilemektedir.

Güvenli ve temiz içme suyu halk sağlığı ve toplulukların refahı için şarttır. Ime suyundaki ağır metal kurşun kirliliği sağlık için tehlike oluşturmaktadır. Bebekler ve kk çocuklar kurşunun olumsuz sağlık etkilerine karşı özellikle savunmasızdırlar. Kaynak sularının çoğu doğal olarak çok düşük seviyede kurşun seviyesine sahiptir ve Arıtılmış içme suyu genellikle kurşunsuzdur. Ağır metaller, evre su dağıtım

sistemindeki metal korozyonu nedeniyle içme suyuna özellikle de korozyon kontrol işlemi optimize edilmediği şartlarda girişim yapabilmektedir (Renner, 2010).

Bu ağır metaller besin zinciri yoluyla da tüm canlıların bünyelerine girmekte ve aşırı miktarda alınımalarında ise organlara ciddi zararlar vermektedir. Bu durumda, günümüz endüstri üretiminin geldiği noktada, endüstriyel atık suların standartlara uygun olarak arıtılmasının önemi bir kat daha artmaktadır (Dinç ve Yılmaz, 2013).

Bu çalışmada atık su arıtma tesisine giren arıtılmamış şeker pancarı yıkama suyundaki ağır metallere kurşunun miktarının belirlenmesinde kolay uygulanabilir, düşük maliyetli ve hızlı bir analiz yöntemi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla kullanılan cihaz ve sarf malzeme bakımından maliyet avantajlarına sahip ve tekrarlanabilir bir yöntem olan voltametrik sıyırma tekniği uygulanmıştır. Literatürde çeşitlik örneklerde ağır metallere voltametrik olarak tayini için birçok çalışma bulunmaktadır. Ancak mevcut çalışmalarda ağırlıklı olarak cıva elektrodu kullanılmıştır. Cıva elektrotlar büyük yüzey alanı, yüksek hassasiyet, iyi tekrarlanabilirlik ve yenilenebilirlik gibi birçok avantaja sahip en başarılı kullanılan elektrotlardır. Ancak çevre koruma hakkında bilinçlenmenin artmasıyla cıva elektrot uygulamaları azaltılmıştır. Cıvanın toksik etkisi dolayısıyla son yıllarda alternatif elektrot materyalleri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle bizmut esaslı elektrotların, voltametrik sıyırma tekniği ile ağır metallere tayininde kullanılabileceği öne sürülmüştür.

Bizmut film elektrotlar elektroanalitik araştırmacılar için son on yılda cazip hale gelmiştir. Bizmut film elektrotlar, bizmut ve tuzlarının ihmal edilebilir düzeydeki toksitesini ve cıva film elektrodun tüm avantajlarını koruması açısından önemlidir (Huang, 2012). Önerilen çalışmada literatürden yararlanarak yeni bir bizmut elektrot üretimi için denemeler yapılmıştır. Elde edilen elektrodun ağır metal tayininde kullanılabirliği araştırılmıştır. Metal biriktirme ve sıyırma aşamalarında yeni yöntemler kullanılarak, yapılmış çalışmalara göre alt tayin sınırı daha düşük ve daha geniş çalışma aralığına sahip yeni bir yöntemin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

2.KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik kimya, kimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerini açıklayan bir bilim dalıdır. Elektrokimya pratikte büyük öneme sahip, geniş kullanım alanı olan bir konudur. Piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren düzeneklerdir ve günlük hayatımızda çok çeşitli amaçlar için elektrik enerjisi kaynağı olarak kullanılmaktadırlar (Karabilgin, 2012).

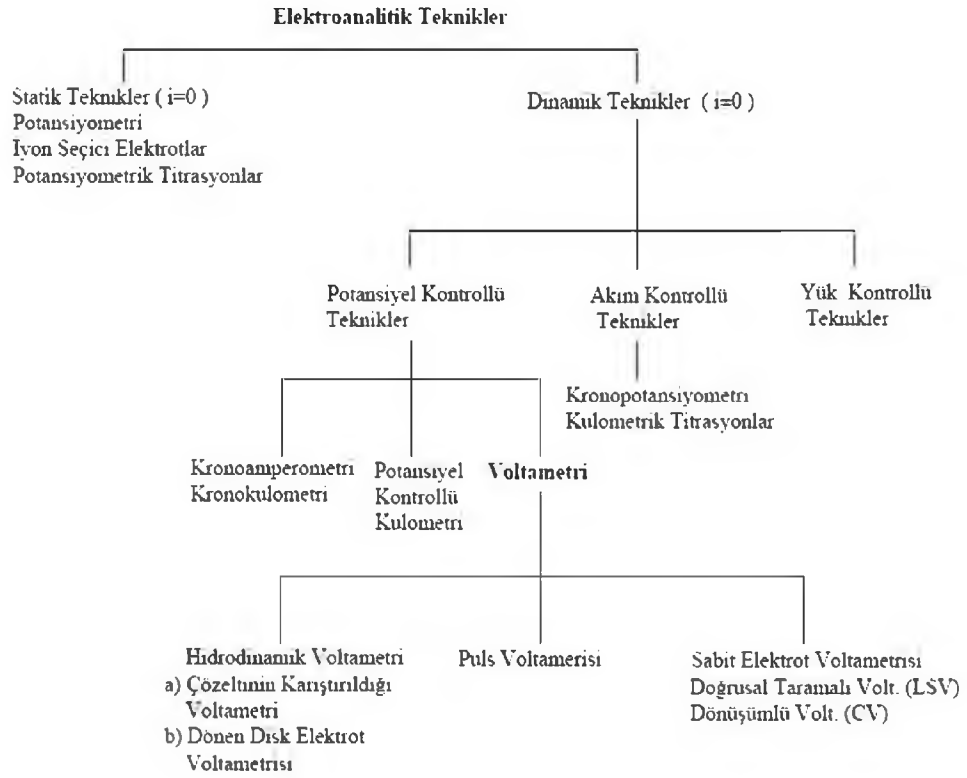
Elektriksel ölçümlerin analitik amaçlı kullanımı, çevresel görüntüleme, endüstriyel kalite kontrol ve biyomedikal analiz olmak üzere çok yaygın uygulama alanı bulunmaktadır. Kimyasal ölçümlerin çoğu homojen çözeltilerde yapılırken, elektrokimyasal çalışmalar elektrot-çözelti arayüzeyinde gerçekleştirilmektedir. (Bard and Faulkner 2001).

Elektrokimyasal yöntemlerin diğer analitik yöntemlere göre bazı avantajları;

1. Bir maddenin veya iyonun toplam miktarının yanında istenilen yükseltgenme basamağı da tayin edilir.
2. Elektroanalitik tekniklerle genellikle bir iyonun derişimi değil, aktivitesi de ölçülür.
3. Kromatografik ve spektroskopik cihazlara göre elektroanalitik yöntemlerde kullanılan cihazlar daha ucuzdur.
4. Yüksek doğruluk, kesinlik, hızlilik, duyarlılık, hassaslık ve seçiciliğe sahiptir.
5. Az miktarda numune ile çalışılabilir.
6. LOD olarak adlandırılan tespit sınırı ve LOQ alt tayin sınırı düşüktür.
7. Bu metotta birçok farklı elektrotlar ile kullanılabilir (Yılmaz, 2012).

Elektroanalitik metotların hepsinde elektrot-çözelti sistemine elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi

verir. Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde akım, potansiyel ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler tekniğin adını belirler.



Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması (Özdemir, 2006)

2.2. Voltametri

Elektroanalitik tekniklerden biri olan voltametri, net akımın sıfırdan farklı olduğu potansiyel kontrollü bir tekniktir (Çekirdek, 2005).

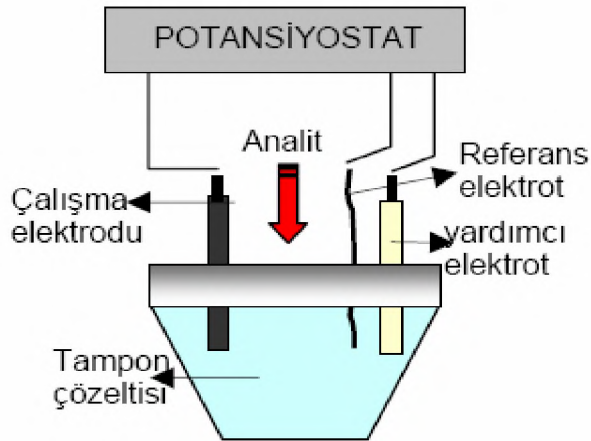
1960'ların ortalarında kullanılmakta olan voltametrik tayinlerde yöntemin seçimi söz konusu olduğunda bir çok avantajlar aranmıştır. Düşük maliyetli, yüksek hassasiyette ve kolay uygulanabilirlik çerçevesinde özellikle farmasötik, çevre ve biyolojik açıdan bir çok türün tayini için bu yöntemlerin uygulama alanlarına ilgi artmıştır (Yavaş, 2014). Modern voltametrik elektroanalitik tekniklerden biri olan adsorptif sıyırma voltametrisi ile eser element tayini son 15-20 yıldır kullanılmakta olup

duyarlılığı ve seçiciliği sebebiyle çok iyi bir eser element analiz tekniği olarak bilinmektedir (Stara, 1988).

Voltametik tekniklerle maddelerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılabileceği gibi elektrot reaksiyonlarının mekanizmaları da incelenebilmektedir. Ayrıca maddelerin çözeltilerdeki kararlılıkları ve çeşitli fizikokimyasal sabitlerinin de tayinini yapmak mümkündür (Gökmeşe, 1997).

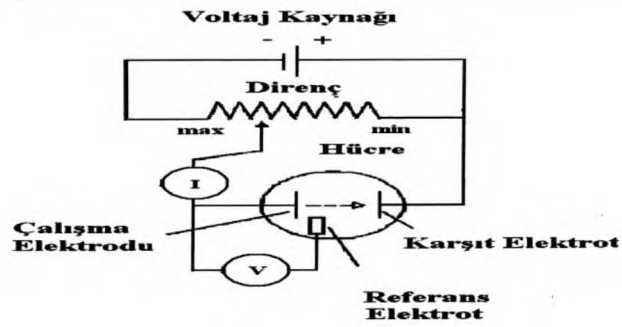
2.3. Voltametrinin Çalışma Prensibi

Yılmaz (2012)'a göre voltametrinin çalışma prensibi; elektrokimyasal hücrede, polarize olabilen bir çalışma (indikatör) elektrodu ile karşılaştırma (referans) elektrodu arasında değeri zamanla değiştirilen potansiyel uygulaması sonucu ortaya çıkan akımın, üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ile yardımcı (karşıt) elektrot, iki elektrotlu hücrelerde ise çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasından ölçülmesi ilkesine dayanır (Yıldız, 1993; Bond, 1980).



Şekil 2.2. Genel voltametik deney hücresi (Maraba, 2008)

Hücreye uygulanan potansiyel artırılarak potansiyel-akım eğrisi elde edilir. Çalışma elektrodu olarak katı elektrotlar kullanılırsa elde edilen bu eğriye voltamogram; çalışma elektrodu olarak cıva elektrodu kullanılıyor ise polarogram adı verilir (Yılmaz, 2012).



Şekil 2.3. Potansiyostatlı, üçlü elektrot sistemi. V potansiyel, I akım ölçer (Gündüz, 2005; Kılıç, 1999; Türe, 2009)

Voltametri tekniği, bir elektrot sistemine bir potansiyel uygulayarak ve elektrokimyasal hücre içinden geçen akımları ölçerek, ağır metaller dahil olmak üzere elektroaktif türleri analiz etmektedir. Reaksiyonların elektriksel potansiyeli ve üretilen akımın büyüklüğü, sırasıyla türlerin kimliğini ve derişimini belirlemek için kullanılmaktadır (Bard, 2001).

Voltametricte değişik türlerde çalışma elektrotları kullanıldığı gibi, değişik türden gerilim kaynakları da kullanılmaktadır. Doğru akım, doğru akıma bindirilmiş alternatif akım, kare dalga akım, değişik türden pulslu akımlar, döngüsel akım bu amaçla kullanılmaktadır (Gençdağ, 2013).

2.4. Voltametricinin Hücre Bileşenleri

Voltametric hücre; voltametric kap, destek elektrolit, çalışma elektrodu, refrans elektrot ve yardımcı elektrottan oluşur.

2.4.1. Voltametric kap

Voltametric analizler cam, kuartz veya teflon kaplarda gerçekleşir. Kapın yapıldığı malzeme kirlenme ve adsorpsiyon olaylarının en az gözleendiği maddeden seçilir (Yılmaz, 2012).

2.4.2. Destek elektrolit

Voltametriye destek elektrolit, analit çözeltisinden farklı olarak fazla miktarda ilave edilen elektroaktif olmayan bir tuzdur. İyonların elektriksel çekim etkisiyle elektrotlara göç etmesini en aza indirmek için ilave edilir. En yaygın tuzlar analit tayininde kullanılan potansiyelde mikroelektrotta reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır. Bu amaçla ortama KCl, NaCl ve KNO₃ gibi bir inorganik tuz, bir mineral asidi veya baz katılabilir. pH kontrolünün gerektiği durumlarda ise sitrik asit/sitrat veya asetik asit/asetat, fosfat, Britton-Robinson (BR) gibi tampon sistemleri destek elektrolit olarak kullanılabilir. Destek elektrolitin derişimi genellikle 0,1 M dolayındadır. Bu seviye minimum kirlilik ile yüksek iletkenlik arasındaki bir ara değerdir. Çalışmalardaki destek elektrolit derişim 0,01-1,0 M arasında değişir. Destek elektrolit hazırlanmasında kullanılan reaktifler çok yüksek saflıkta olmalıdır (Skoog ve ark., 2000). Eğer safsızlık varsa, bunların derişimi analit derişiminin % 1'ini geçmemelidir. Aksi durumda saflaştırma işlemlerinden biri uygulanmalıdır.

2.4.3. Çalışma elektodu

Voltametik yöntemlerde küçük yüzey alanına sahip olan elektrotlar kullanılır. Sabit ya da döndürülerek kullanılabilen bu elektrotların her birinin potansiyel çalışma aralığı farklıdır.

Katodik sınırı destek elektrolitin indirgenmesi veya hidrojenin oluşumu, anodik sınırı ise çözücünün ya da elektrot materyalinin yükseltgenmesi belirler (Baycan, 2006).

Çalışma elektodu;

- İletken olmalıdır,
- Çalışılan potansiyel aralıkta inert özellik göstermelidir,
- Negatif potansiyel sınırı yüksek olmalıdır,
- İstenilen geometrik şekil kolaylıkla verilebilmeli ve kolay işlenebilir özellikte olmalıdır (Öztekin, 2008).

2.4.3.1. Cıva kökenli elektrotlar

Cıva elektrotların çalışma potansiyel aralığı oldukça geniş olup ve her damlada yenilenen elektrot yüzeyine sahiptirler.

Amalgam oluşturmalarından dolayı metallerde önderiştirilme imkanı sağlar. Bu özelliğinden dolayı tercih edilen bir elektrot haline gelmiştir (Tural, Gökçel ve Ertaş, 2003).

İç çapı 0,03 – 0,08 mm olan ince bir cam kapiler borunun cıva deposuna bağlanmasıyla damlayan cıva elektrotlar oluşur. Kılcal borudan cıvanın, 2 – 6 mm² yüzey alanına sahip damlalar mekanik yolla yerçekiminin etkisiyle oluşur.

Damlayan cıva elektrodunun kapilerin ucunda asılı tutulduğu ve analiz süresince sabit kaldığı elektrot türüne ise asılı duran cıva damla elektrot denir. Her bir damla dış bir kuvvet etkisi ile düşürülerek yeni damla oluşması sağlanır (Gençdağ, 2013).

Cıva film elektrot ise Pt, Au veya camsı karbon elektrot gibi inert bir destek üzerinde cıvanın elektrolitik yolla ince bir film biçiminde biriktirilmesiyle elde edilir. Bu elektrotla elde edilen tayin sınırları HMDE'a göre daha iyi olup, piklerin birbirinden ayrılması da daha iyidir.

Cıva film elektrotlarının, düşük tekrarlanabilirlik ve daha kararsız olmaları gibi olumsuz etkileri vardır. Bu durum kaplanan filmin düzgün olmamasından ve filmin zamanla etkinliğini yitirmesinden kaynaklanır (Tural, Gökçel ve Ertaş, 2003).

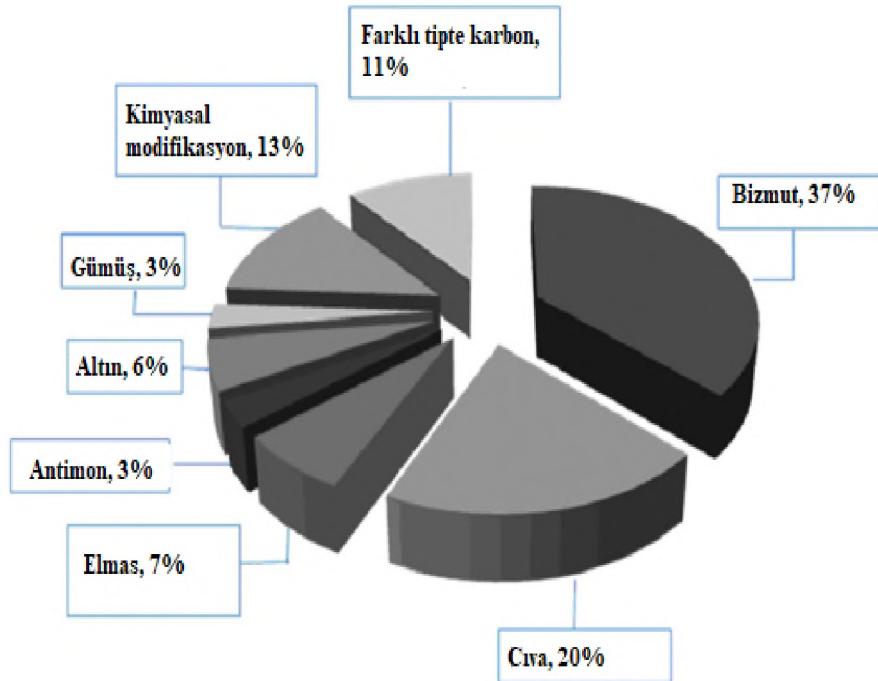
Metalik cıvanın düşük pozitif potansiyelde bile kolayca yükseltgenebilmesi (0,4 V), cıva elektrotun kullanılmasını sınırlayan en önemli özelliklerden birisidir. Cıva film elektrotları toksik olmasına rağmen birçok voltametrik teknikte çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Ancak bu toksik özelliğinden dolayı son yıllarda alternatif çalışma elektrodu olarak katı veya modifiye elektrotlar ile akademik çalışmalar bulunmaktadır.

2.4.3.2. Katı elektrotlar

Polarografinin Heyrovsky tarafından icat edilmesinden bu yana, cıva, yararlı negatif potansiyelerde kullanımına izin veren yüksek yüklenme nedeniyle, elektrokimyasal-sıyırma analizi için tercih edilen elektrot olarak kullanılmıştır.

Tehlikeli maddelerin kullanımını ve üretimini azaltmayı hatta ortadan kaldırmayı amaçlayan “Green Chemistry” olarak yeni Avrupa düzenlemeleri getirilmiştir (Armenta, 2008). Bu düzenleme metalik cıvaya alternatif elektrot bulmayı içermektedir.

Son zamanlarda, çeşitli bizmut (Bi), altın, gümüş, antimon, karbon ve bor katkı elmas elektrotlar cıva yerine kullanılabilirlik bakımından test edilmiştir. Ayrıca farklı organik veya inorganik filmler, sıyırma analizi ile kurşun tespit etme potansiyel uygulamaları açısından değerlendirilmiştir.



Şekil 2.4. Farklı malzemelerden oluşan elektrotların kullanım yüzdesi (Arduini, 2010)

Damlayan cıva elektrodun dezavantajlarını ortadan kaldırmak için katı metal elektrot çalışmaları voltametrde farklı uygulama alanı sağlamıştır (Adams, 1958; Skoog, 1996).

Geniş yükseltgenme ve indirgenme potansiyel aralığında çalışma imkanı sağlayan katı elektrot türlerinin uygulama süresince yüzeyinde adsorplanmış veya birikmiş safsızlıkların ortadan kaldırılması için her ölçüm öncesinde yüzlerinin temizlenmesi gerekir. Temiz elektrot yüzeyi tekrarlanabilirlik ve ölçüm doğruluğunu artırmaktadır (Wang, 1985; Fagan, 1985; Özkan, 1994).

Karbon Elektrot

Karbon geniş bir anodik potansiyel aralığında, tekrarlanabilir yüzey yapısına sahip olması gibi pek çok özellikleri nedeniyle ideal bir elektrot malzemesidir (Tural, 2003).

Elektrokimyasal uygulamalarda;

- Yüksek adsorpsiyon kapasiteli grafit karbon,
- 1800°C’de ısı bozundurulma tekniği ile imal edilen sert yapılı camsı karbon elektrot her deneme öncesinde parlatılabilir.
- Karbon hamur karışımı yüksek derecede viskoz yağ silikonun 0,3 mL ile 0,4 g spektroskopik grafit karışımı hazırlanmıştır. Her iki bileşen daha sonra çalışan karbon pasta elektrot tutucu içine yerleştirilmiştir. Karbon pasta elektrot yüzeyine mekanik olarak elektrot tutucu üzerinden yapıştırılarak karbonun 0,5 mm ekstrüzyonu sağlanmıştır. Genellikle bu işlemler çalışmanın hazırlık kısmında yapılmaktadır (Tesarova, 2009).
- Emreyene karbon elektrot, grafitin homojenleştirildikten sonra metalik iletken içeren bir tüpe doldurularak kullanıma hazır hale gelir (Tural, Gökçel ve Ertaş, 2003).
- Pirolitik grafit, karbonun 1200°C’ den yüksek sıcaklıklarda bozundurulması sonucu imal edilir (Tural, Gökçel ve Ertaş, 2003).

- Çapları 5-10 µm düzeyinde olan lif Őeklindeki mikro karbon telciklerdir. Mikro karbon olma özelliği ile kare dalga voltametrisinde tercih edilmektedir.

Camsı karbon elektrot (GCE)

Yüzeyinde daha ufak gözenekler bulundurması nedeniyle diğer karbon türlerine göre daha çok kullanılır. Elektrot, polimerlerin yaklaşık 1800°C’de ısıl bozundurulması sonucu oluŐturulur (Tural, Gökçel ve Ertaş, 2003).



Şekil 2.5. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon yüzey alanı (Tre, 2009)

Bizmut elektrot

Hidrojenin bizmut üzerindeki çıkıŐ aşırı potansiyelinin yüksek olması, bizmutun katodik bölgede kullanılma olasılığını ortaya koymuŐtur. Asetik asit – asetat tamponunda – 0,2 V ve – 1,20 V potansiyel aralığına sahiptir. Uçucu ve zehirli olmaması cıvaya göre üstünlüğüdür.

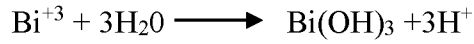
Bizmut kaplama ile ilgili 3 adet yöntem vardır.

1. Elektrot transfer edilmeden önce elektrot platin içeren bizmut film iyonları ile kaplanır. Bizmut film kaplama platin ile oldukça deđiŐkendir; asidik ortamda olması tavsiye edilir (yüksek pH’da kolayca hidroliz olur). 5-200 mg/L Bi(III) birlikte, potansiyel aralığı -0,5V-1,2 V ve toplam zaman 1-8 dakika

arasındadır. Son zamanlarda bizmutun platin içeriği; 0,2 mol/L Bi(NO₃)₃, 1 mol/L HCl ve 0,5 mol/L LiBr ve toplam -0,28 V statik çözelti kullanılması önerilir.

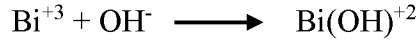
2. Bi(III) iyonları, 400-1000 µg/L derişim aralığında numune çözeltileri içine doğrudan eklenir ve bizmut filmde elektrot yüzeyi boyunca birikme meydana gelir. Bu yöntem deney işlemlerini kısaltır, basitleştirir fakat anodik sıyırma analizlerinde negatif polarizasyon oluşarak elektrot; metal iyonlarla zenginleştirmek için kullanılır.

Bi(III) iyonlarının nötr ve alkalın ortamında hidrolizi;



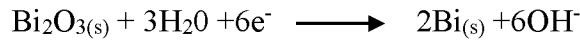
Bu reaksiyon, yüksek alkalın ortamında mümkündür.

Bi(III) ile OH⁻ iyonları ile hidrolizi;



Sulu ortamda çözüdür ve elektrot yüzeyinde elektrokimyasal indirgemeye uğrayabilir. Tipik analizlerde kullanılabilir fakat daha karmaşık ve zaman alıcıdır.

3. Bi₂O₃ ile birlikte bir elektrodun modifiye edilmesi yaklaşık -1,0 V potansiyelde Bi₂O₃'in indirgenmesi ile olur.



Bu yöntemin bizmut film formasyonları karbon pasta elektrotla sınırlandırılmıştır. Bu modifiye sensörler kolay hazırlanır (Economou ve ark., 2005).

Cıvanın toksik ve uygunsuz bertarafı nedeniyle alternatif bir elektrot olarak altın kaplı ve boran katkılı elmas elektrotlar anodik sıyırma voltametrik yöntemlerinde kullanılmıştır. Ayrıca alternatif elektrot malzemeleri arasında bizmut esaslı elektrotların popülasyonu artmaktadır. Modifiye bizmut karbon pasta elektrotların elektrokimyasal özellikleri Wang ve arkadaşları tarafından cıva elektrot ile kıyaslanmıştır. İlgi çekici benzer elektrokimyasal özelliğinin yanı sıra bizmut elektrot daha çevre dostu ve daha az toksiktir (Kristie, 2010).

Toprak numunelerinde kobalt ve kadmiyum tayini için bizmut film elektrotların validasyonu çalışılmıştır. Bizmut film elektrotlar yerinde kaplanarak veya daha önceden hazırlanarak kullanılmıştır. 0,1 M asetat tamponu ile biriktirme potansiyeli -1,0 V ve biriktirme süresi 120 s'de çalışılmıştır. Kobalt tayini yaparken bizmut film elektrot ayrı çözeltide hazırlanmıştır. 0,1 M asetat tamponu ve 100 mg/L Bi(III) içeren çözeltiye camsı karbon elektrot daldırılarak -1,0 V'da 5 dakika süreyle karıştırılmıştır (Hutton, 2004).

Economou adlı araştırmacı bizmut film elektrotların son yıllardaki gelişimi üzerine bir derleme yapmıştır. Bizmut film kaplama şartlarının değişebileceğini belirterek genellikle yüksek pH'da bizmutun hidrolize uğrayabileceğini dikkate alarak asidik ortam önermiştir. 5-200 mg/L Bi(III) içeren çözelti -0,5 ile -1,2 V arasında 1-8 dakika süreyle karıştırma yapılarak kaplama yapılabileceğini belirtmiştir. Anında kaplama yapmak için ise Bi(III) iyonlarının 400-1000 mg/L aralığında numuneye direk ilave edilebileceğini vurgulamıştır. Diğer bir metot ise -1,0 V'da Bi₂O₃ ile elektrodun bulk modifikasyonudur. Bi₂O₃ metalik bizmuta indirgenir ve elektrot yüzeyinde birikebilir (Economou, 2005).

400 ppb ($\mu\text{g/L}$) bizmut (III)'ün doğrudan numuneye ilave edilmesiyle bizmut elektrotun hazırlandığı bu çalışmada, camsı karbon veya karbon fiber malzemede bizmut ve tayin edilmek istenen metal biriktirilmiştir. Sıyırma voltametri ile litrede mikrogram seviyesinde Cd, Pb ve Zn tayin edilmiştir (Wang, 2000). Katı bizmut disk elektrot deniz suyu da içeren doğal sularda kurşun tayininde kullanılmıştır. Difüzyon tabakasının kalınlığı karıştırma ile 93'den 29 μm 'ye indirilmiştir ve bizmut

elektrodun döner tipi ile 18 μm 'ye ulaşılmıştır. Asetat tamponunda kurşun için, iki dakika biriktirme süresi kullanılarak dedeksiyon sınırı 0,15 nM bulunmuştur (Bi, 2010).

Bizmut elektrot yüzeyinde Cd, Pb ve Zn metallerinin düşük toksisite sağlayarak karakterize edilebildiği bir elektrotur. Nafion kaplı bizmut film elektrot üzerinde diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi ile mikrogram/L seviyesinde eş zamanlı ağır metal tayini çalışılmıştır. 180 s biriktirme ile analitik performansı 0,30 $\mu\text{g/L}$ Zn(II), 0,17 $\mu\text{g/L}$ Cd(II) ve Pb(II) olarak tayini edilmiştir. Bizmut elektrotun yüksek tekrarlanabilirlik avantajı ile % 2,5 Pb, % 2,0 Cd ve % 3,4 Zn için mikro seviyede bağıl standart sapmalar belirtilmiştir (Zeng, 2008).

Bizmut elektrot, anodik sıyırma voltametrisinde Pb, Cd ve Zn analizleri için alternatif bir elektrot olarak incelenmiştir. Çalışmada elektrot bizmut ile kaplanarak oluşturulmuş olup bizmut tabanlı elektrot ile benzer hassasiyette sonuçlar elde edilmiştir. Metal birikimi, -1,4 V dan 0,35 V da 180 saniye kadar bir kare dalga voltametrik sıyırma tekniği ile çalışılmıştır. 10-100 $\mu\text{g/L}$ kalibrasyon aralığında Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) için sırasıyla 93,54 ve 396 ng/L gözlenebilme sınırı tayin edilmiştir. Yöntem her bir metal için ayrı ayrı çalışıldığı gibi eş zamanlı çalışma hassasiyeti de karşılaştırılmıştır. Bir karışım içerisinde sıyırma voltametrisi ile ayrı ayrı incelendiğinde Zn(II)'nin metal hassasiyeti yüksektir. Ancak Pb(II) ve Cd(II) için azalan duyarlılık tespit edilmiştir. Başarılı şekilde optimize edilmiş yöntem ile alternatif bir elektrot olan bizmut ile nehir suyunda ağır metal tayini yapılmıştır (Kristie, 2010).

2.4.3.3. Döner elektrot

Ağır metal tayini için kare dalga adsorptif katodik sıyırma voltametrisi tekniği (SWAdCSV) ile üçlü elektrot, döner katı bizmut çalışma elektrodu (1 mm çaplı), iridyum karşıt elektrot (1,5 mm genişliğinde, 150 μm çaplı) ve Ag/AgCl referans elektrot kullanılmıştır. Su numunesinde Ni ve Co metal tayini için -0,8 V potansiyelde döner elektrot ile 30 saniye süresince biriktirme sağlanmıştır. Hemen

ardından 10 saniye dengeleme süresince elektrodun dönmesi durdurularak katodik sıyırma voltamogramları alınmıştır (Georgina, 2012).

2.4.3.4. Modifiye elektrot

Elektrot yüzeylerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerini değiştirebilmek için film veya tabakalar ile kaplanması sonucu oluşan yeni elektroanalitik özellikteki elektrotlara denilmektedir.

Modifikasyon aynı zamanda, malzemeleri mekanik etkilere veya korozyona karşı koruma işlemlerinde de kullanılabilir. Modifiye işlemi için elektrotlar, genel olarak iletken bir substrata inorganik veya organik bileşiklerin bağlanması yoluyla hazırlanır. Böylece istenilen işlev ve özelliklere uygun ve modifiye edilmemiş bir substrata göre farklı özelliklere sahip elektrotlar elde edilir.

Elektrot yüzeyinin istenilen elektrokimyasal özelliğe sahip olması için çeşitli kimyasal ajanlar ile birleştirilmesi sonucu istenilen özellikteki yeni elektrokimyasal tepkime hızları sağlanacaktır. Böylece; olumsuz adsorpsiyon engellenmiş istenilen substrat özelliği kazandırılmış olabilecektir (Öztekin, 2008; Karabilgin, 2012).

Modifikasyon işlemine geçilmeden önce yalın elektrot elmas veya alümina tozu kullanılarak kullanılır. Son olarak da elektrotun etrafındaki parçacıkları elektrottan uzaklaştırmak amacıyla asetonytril ya da saf suda sonikasyon işlemine tabi tutulur.

Modifiye elektrotların önderiştirme işlemleri iki şekilde yapılır:

- Modifiye yüzey olarak kullanılacak ajanın destek elektrolitin bulunduğu ortamda elektroanalitik teknikler kullanılarak biriktirmesi yapılarak ilgili analit doğrudan çalışılabilir.
- Modifikasyon sonrası elektrot, ayrı bir destek elektrolit ortama aktarılarak da analitin analizi yapılabilir (Tural ve ark., 2003).

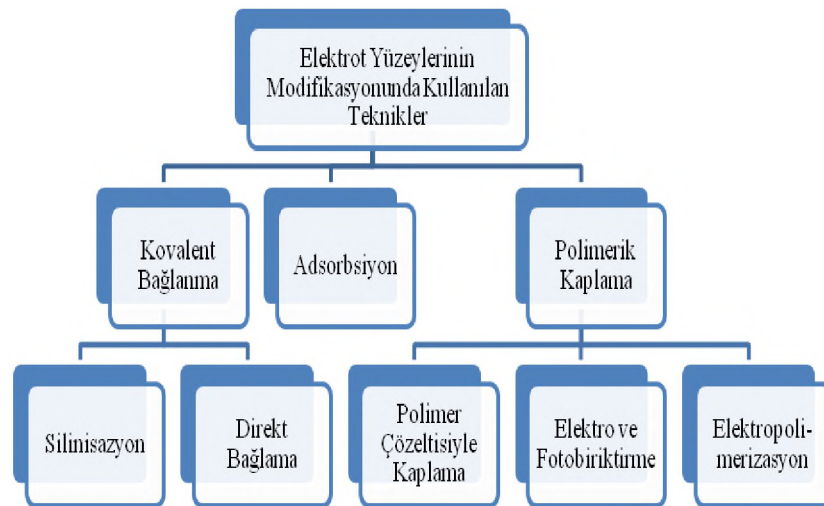
Modifiye elektrotlar genel olarak iki ana grupta incelenebilir:

Kompozit elektrot

Modifiye edici kimyasal doğrudan iletken elektrot malzemesine katılıp karıştırılarak elektrot hazırlanabilir. Bu şekilde hazırlanan elektrotlara kompozit elektrot denir. Örneğin modifiye edici madde (adsorplayıcı, kompleks oluşturucu, katalizleyici) karbon tozu ve nujol ile birlikte pasta haline getirilerek kullanılır. Ayrıca karbonla birlikte sıkıştırılıp pellete dönüştürülerek de elektrot yapılabilir (Tural, Gökçel ve Ertaş, 2003).

Kimyasal Modifiye elektrotlar

Modifiye edici kimyasal madde, elektrot yüzeyine kimyasal bağla veya kimyasal adsorpsiyonla bağlanarak hazırlanabilir. Ayrıca modifiye edici uygun bir monomer elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyona uğratarak ya da elektrot yüzeyinde doğrudan polimer film oluşturularak bu tür elektrotlar hazırlanabilir (Sarıkoc, 2009).



Şekil 2.6. Elektrot modifikasyon teknikleri (Yılmaz, 2012)

Kovalent bağlanma

Silinizasyon yaygın kullanılan ilk yüzey modifikasyon tekniğidir. Bu teknik de camı karbon, pirolitik karbon, platin, altın, metal oksitler ve yarı iletken elektrotlar kullanılabilir. Bu tekniğe bir alternatif yaklaşım elektrot yüzeyinde termal ön işlemler ile karboksilik asit gruplarının oluşturulmasıdır. Böyle reaktif gruplar asit klorürlerine dönüşüm sonrası ya da direkt olarak modifiye elektrotların hazırlanması için yararlı sentetik geçiş yolları sunar (Yılmaz, 2012).

Direkt bağlanma ile çeşitli karbon elektrotlar ve platin elektrot bu yöntem ile aprotik çözücü ortamında radikal grubun oluşmasıyla elektrot yüzeyinde kovalent bağlanma sonucu oluşmaktadır. Diazonyum tuzunun indirgenmesiyle oluşan bir aril radikalinin karbon elektrot yüzeyine π elektronları ile kovalent bağ oluşturmasıdır (Yılmaz, 2012).

Diazonyum tuzlarının çeşitliliği düşünüldüğünde farklı aprotik çözücü ortamında istenilen elektrot yüzeyiyle farklı modifikasyonlar gerçekleştirilebilir.

Adsorpsiyon

Geliştirilmiş voltametrik yöntem ile katı ve sıvı çevre örneklerinde ağır metal tayini çalışılmıştır. Elektrotta dimetilglioksim kompleksi adsorptif birikimi sonrası pH 9,0' da nikel ve kobaltın adsorpsiyon diferansiyel puls voltametrisi ile eş zamanlı tayini yapılmıştır. Voltametrik yaklaşımlar ile yüksek hassasiyet ve doğruluğa sahip, düşük maliyetli ağır metal tayini yapılabilmektedir (Ostapczuk, 1987).

Polimerik kaplama

Polimer film ile kaplanmış elektrot yapımında önceden kimyasal yolla sentezlenen polimer ile kaplama yapılır veya doğrudan monomer elektrot yüzeyinde polimerleştirilir. Kimyasal yolla sentezlenen polimerler iki şekilde elektrot yüzeyine kaplanabilir (Yılmaz, 2012).

1. Elektrot yüzeyinde elektrokimyasal çöktürme; bu yöntemde polimer çözeltisine daldırılan elektroda uygun bir gerilim uygulanarak yapılan elektroliz ile polimer elektrot yüzeyinde biriktirilir.
2. Daldırıp kurutma ya da damlatma-döndürerek buharlaştırma (spin kaplama); daldırıp kurutma yönteminde polimerik materyal bir uçucu çözücünde çözülür. Polimer çözeltisi bir mikro pipet yardımıyla, bilinen hacimde elektrot yüzeyine aktarılır. Çözücü havada kurutma ve vakum yöntemleriyle uzaklaştırılır.

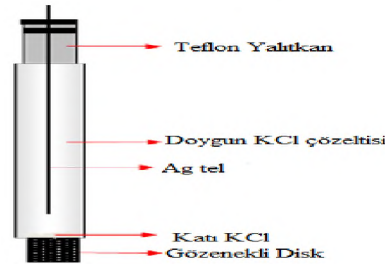
Modifiye yüzeylerin karakterizasyonu

Modifiye yüzeyin, gerçekten bağlanıp bağlanmadığını spektroskopik ve elektrokimyasal teknikler kullanarak belirleme işlemine yüzey karakterizasyonu denir (Öztekin, 2008).

2.4.4. Referans elektrot

Voltametriye karşılaştırma (referans) elektrot olarak küçük akım şiddetlerinde polarlanmayan ve akım değişiklikleri doğrudan aktaran kalomel ve Ag/AgCl gibi elektrotlar kullanılır.

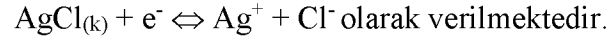
Metaller anodik akımla yükseltgenirken elektrot yüzeyindeki derişimleri değişmez ve akımdan bağımsız potansiyeller elde edilir. Ortamın sulu ya da suzsuz olmasına göre referans elektrot seçimi yapılmalıdır. Örneğin asetonitrilde çalışılırken Ag/Ag⁺ (Ag/AgNO₃) elektrodu kullanılır (Gençdağ, 2013).



Şekil 2.7. Ag/AgCl referans elektrot (Kalabala, 2014)

Gümüş-gümüş klorür elektrot, ucu AgCl ile kaplanmış gümüş teli 1M AgCl (KCl ile doyurulmuş) çözeltisi içine daldırılmasıyla oluşur.

Elektrot reaksiyonu,



Elektrot potansiyeli ise,

$$E = E^\circ_{\text{Ag/AgCl}} - 0,00592 \log(\text{Cl}^-) \quad (2.1)$$

Eşitliği ile verilmektedir.

2.4.5. Yardımcı (karşıt) elektrot

Çalışma ve yardımcı elektrotların her ikisinden geçirilen akım karşılaştırma elektroduna karşı sıfır akım olarak tayin edilir. Akım yardımcı elektrot üzerinden geçtiği için bu elektrot herhangi bir girişim yapamayacağı elektrot türünden olması gerekir. Bu nedenle daha çok platin, grafit, tantal ya da tungsten tel çubuklar kullanılır.



Şekil 2.8. Yardımcı elektrot olarak platin tel

Üçlü elektrot sistemi olarak modifiye bizmut camsı karbon elektrot, doymuş kalomel elektrot ve platin tel anodik sıyırma voltametriği tekniğinde kullanılmıştır (Huang, 2012).

Çalışma elektrodu olarak antimon (bizmut ya da cıva) kaplı modifiye karbon pasta elektrot (3mm çapında), Ag/AgCl/KCl referans elektrot ve Pt tel yardımcı elektrot olarak yapılandırılmıştır (Tesarova, 2008).

2.5. Voltametrik Yöntemler

Voltametri birçok alanda kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; farklı ortamlarda oluşan redoks tepkimelerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon olayının araştırılması, kimyasal olarak modifiye olmuş elektrot yüzeyinde meydana gelen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması ve elektroaktif maddelerin tayinleridir. Voltametri, Jaroslav Heyrovsky adındaki bir Çek kimyacı tarafından 1920'li yılların başında geliştirilip uygulanmıştır (Mülazımoğlu, 2008; Karabilgin, 2012).

Elektroanalitik metotlar genel olarak net akımın sıfır olduğu denge durumundaki statik metotlar ve denge durumundan uzakta net akımın gözlemlendiği dinamik metotlar olmak üzere ikiye ayrılır. Elektroanalitik tekniklerin çok büyük bir kısmı net akımın sıfır olmadığı dinamik metotlardır ve bunlar da potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür (Çekirdek, 2005).

Elektroanalitik metotların hepsinde elektrot-çözelti sistemine elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde akım, potansiyel ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler tekniğin adını belirler. Voltametrik ölçümlerin çoğunda ucuz, toksik olmaması ve iyi bir protik çözücü olmasıyla sulu ortam tercih edilmektedir. Büyük moleküllü maddeler de bağlanmayan H⁺ iyonlarının girişimlerini engellemek için tampon ile birlikte kullanılmaktadır (Karabilgin, 2012).

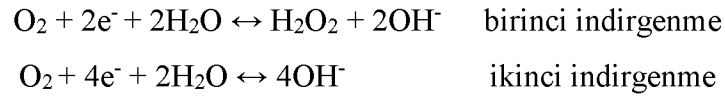
Susuz protik çözücü olarak ise alkoller, organik ve inorganik asitler kullanılır. Aprotik çözücü olarak ACN, atmosferdeki su ve oksijenle reaksiyon vererek bozulma özelliğini bertaraf ederek kullanılmaktadır (Yılmaz, 2012). Asidik ya da

bazik çözücü ortamında elektroaktif oksijen molekülünün derişimi 2×10^{-4} M ulaşmasıyla belirgin pik vererek yöntemin hassasiyetini etkilemektedir.

Asidik çözeltide,



Nötral veya bazik çözeltide,



Çalışma ortamında bu reaksiyon girişimlerini engellemek için inert bir gaz, genellikle N_2 , uzun bir süre geçirilmektedir.

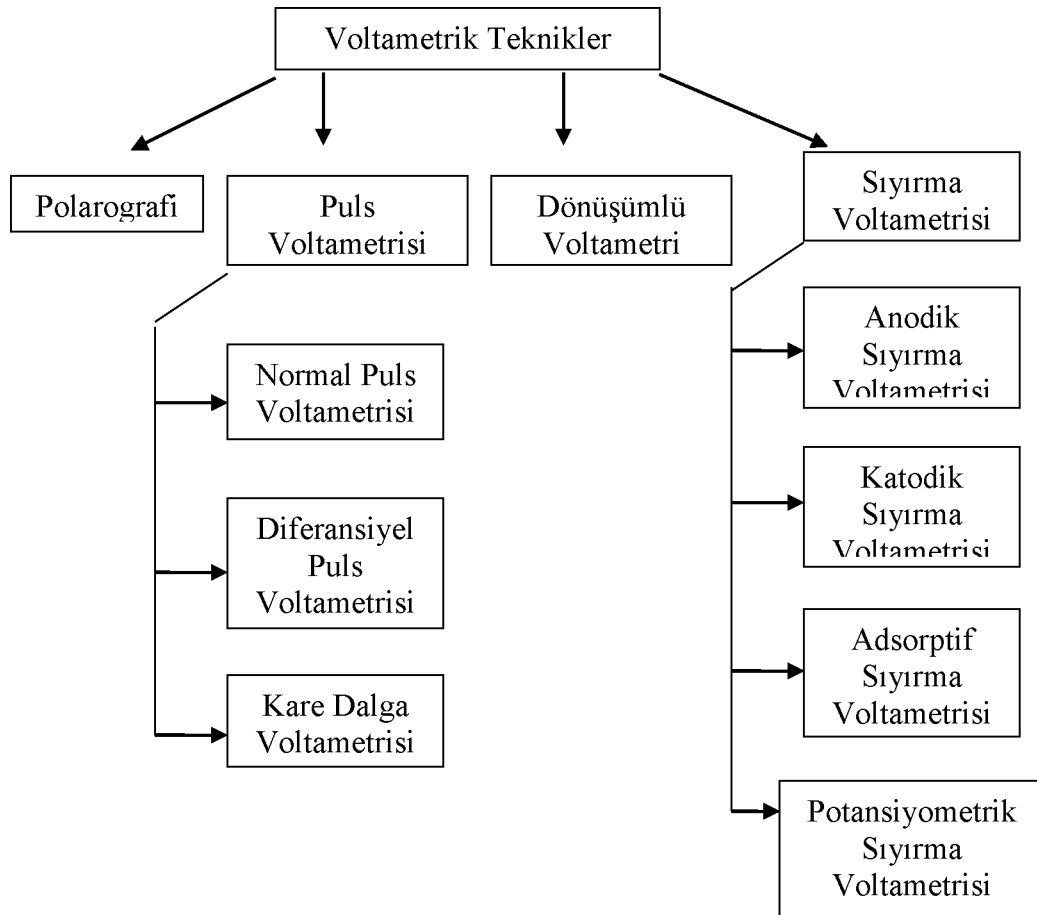
Şaraptaki çinko, kadmiyum, kurşun ve bakır tayini için herhangi bir ön işlem yapmaksızın doğal pH'da cıva mikroelektrotta diferansiyel puls anodik sıyırma voltametriyi yöntemini kullanmışlardır (Daniele, 1989).

Matriksin sıyırma pikleri üzerine etkileri metallerin derişimleri değiştirilerek ayrıntılı olarak incelenmiştir. Metaller arası girişimler ve oksijen etkileri tanımlanmıştır. Sonuçlar, kadmiyum için $2 \mu\text{g/L}$ değerinden çinko için $148 \mu\text{g/L}$ değerine kadar değiştirilen metal miktarları için elde edilmiştir. Standart ekleme grafikleri bu değerlerin yaklaşık iki katının üzerindeki büyüklüklere kadar doğrusal bulunmuş, organik madde etkisi ise ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirtilmiştir (Daniele, 1989).

Serrano ve arkadaşları (2010), bizmut film elektrot kullanarak çeşme suyunda ağır metal tayini yapmak için sıyırma tekniğini kullanmışlardır. Ticari olarak elde edilen ekran baskılı karbon elektrot ortam dışında bizmut film biriktirilerek kaplanmıştır. Çeşme suyundaki kurşun ve çinko iyonları sıyırma voltametriyi ve sıyırma

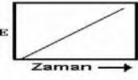
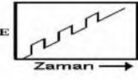
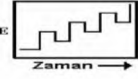
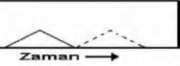
kronopotansiyometri ile tayin edilmiştir. Ölçümlerin tekrarlanabilirliğinin yanı sıra metotlar arasında uyum gözlenmiştir. Maleik asit-maleat tamponunda pH 6'da çalışılmıştır.

BİBE' un bakır ile modifiye edilerek SCE ve platin tel ile üçlü elektrot sistemi hazırlanmıştır. Su numunesindeki NO_3^- (0,1 M Na_2SO_4 içerisinde) bileşimi DPV tekniği ile tespit edilmiştir. 13 μM - 3 mM derişim aralığında doğrusallık sağlamıştır. Yüksek hassasiyetle tayin limiti 6 μM tespit edilmiştir. Su numunelerinde NO_3^- tayini için BiB/Cu modifiye elektrodu alternatif olarak gösterilmiştir (Pan, 2013).



Şekil 2.9. Voltametrik tekniklerin sınıflandırılması (Demirbilek, 2014)

Ayrıca diğer teknikler olarak; sabit potansiyelde voltametri (kronoamperometri ve kronokulometri), potansiyel kontrollü voltametri (bulk elektroliz) ve sabit akımda voltametri (kronopotansiyometri) teknikleri de verilebilir (Yılmaz, 2012).

Isim	Dalga Sekli	Voltametrinin tipi
(a) Doğrusal taramalı		POLAROGRAFI HİDRODİNAMİK VOLTAMETRİ
(b) Diferansiyel puls		DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFISI
(c) Kare dalga		KARE DALGA VOLTAMETRİSİ
(d) Üçgen		DÖNÜSÜMLÜ VOLTAMETRİ

Şekil 2.10. Voltametrizde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri

2.5.1. Polarografi

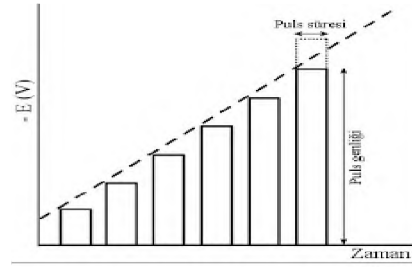
Sebzelerde ağır metal tayini için hızlı ve kolay uygulanabilir nicel bir teknik olan damlayan cıva polarografisiyle çalışılmıştır. Asetat tamponu (pH 4,7) ve HCl (pH 2,0) içerisinde hazırlanan sebze numunesinde kantitatif olarak Pb, Cd, Ni ve Zn tayini yapılmıştır. Polarogram, 0,00 ve -1,5 V potansiyel, 5 mV/s tarama hızında alınmıştır. 6,189 ppm Pb, 3,392 ppm Cd, 4,707 Ni ve 5,899 ppm Zn tespit edilmiştir (Meena, 2011).

2.5.2. Puls voltametri (PV)

Destek elektrolit yüklemeye akımı ortadan kaldırarak voltametrik tayin sınırını düşürmek hedeflenmiştir. Potansiyel pulsun uygulanması ile yüklemeye akımı hızlı bir şekilde minimuma inerek faradayik akım/yüklemeye akım oranını artırılması sağlanmıştır (Karabilgin, 2012).

2.5.2.1. Normal puls voltametri (NPV)

Her bir damla ömrünün sonuna yakın, önceden belirlenmiş bir zamanda ardışık damlalarda artan bir seri puls genliğinden meydana gelir.



Şekil 2.11. NPV için uyarı sinyali

Elektrot, pulslar arasında sabit bir potansiyelde kalır, bu potansiyelde analit reaksiyona girmez (Arslan, 2007).

2.5.2.2. Diferansiyel puls voltametri (DPV)

Puls teknikleri arasında eş zamanlı olarak eser metallerin kantitatif tayinine imkan vermesi ve faradayik akımın en yüksek olduğu anda ölçüm yapması nedeniyle diferansiyel puls voltametri çoğunlukla tercih edilmektedir (Yüce, 2011). Bu nedenle $10^{-7} - 10^{-8}$ M derişimlerde tayinin sinyal/gürültü oranı oldukça iyidir (Turan, 2008).

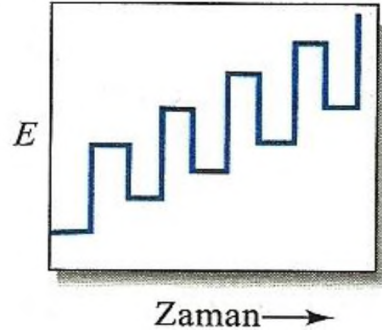
2.5.2.3. Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri ilk defa Barker tarafından geliştirilen son derece hızlı ve duyarlı bir metottur (Barker ve Jenkins 1952). Kare dalga voltametri geniş genliğe sahip diferansiyel bir tekniktir.

Kare dalga voltamogramı bir örnek için indirgenme ve yükseltgenme yönünde olmak üzere etkin bir ayrılma ile iki akım piki hızlı tarama sonucu elde edilebilmektedir (Wang 2000).

Kare Dalga Voltametri yönteminde kapasitif akım minimuma indirilmiş olması nedeniyle 1 V/s'lik tarama hızına kolaylıkla ulaşılabilir (Turan, 2008).

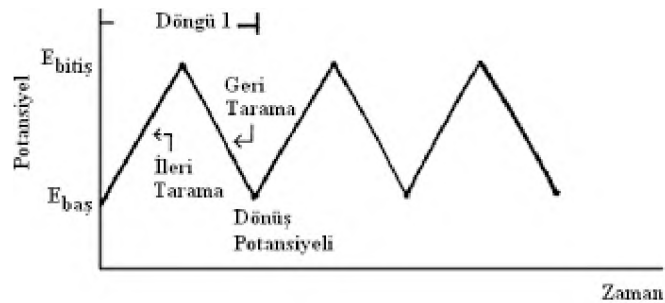
Kare dalga ve diferansiyel puls voltametri karşılaştırılırsa, kare dalga akımlarının benzer diferansiyel puls cevaplarından, tersinir ve tersinmez sistemler için sırasıyla 4 ve 3,3 kat daha yüksek olduğu söylenebilir (Turan, 2008).



Şekil 2.12. SWV için uyarı sinyali

2.5.3. Dönüşümlü voltametri (CV)

Doğrusal taramalı voltametri (LSV), bilinen bir ilk ve son potansiyel aralığında yapılır. Eğer voltamogram son potansiyele ulaşıldıktan sonra; aynı tarama hızı ile ancak ters tarama yönünde yani geri tarama yapıyor ise metodun adı dönüşümlü voltametri olarak adlandırılır. CV'de dönüş potansiyeli ilk potansiyel olabileceği gibi daha düşük potansiyel de olabilir. İleri tarama bir seri indirgenmeyi, ters tarama ise bir seri yükseltgenmeyi sağlar. Analitik çalışmalar için LSV uygun bir metot iken redoks tepkimelerinin mekanizmalarını incelemek ve bileşiklerin redoks özelliklerini karakterize etmek için CV tekniği kullanılır (Çekirdek, 2005).



Şekil 2.13. Üç döngülü dönüşümlü voltametri potansiyelin zamanla değişimi (Karabilgin, 2012)

Tersinir bir reaksiyon için derişim-pik akımı ilişkisi Randles-Sevcik eşitliği ile gösterilir (25°C' de).

$$i_p = 2,686 \times 10^{-5} n^{3/2} A C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (2.2)$$

i_p : pik akımı (A),

n : aktarılan elektron sayısı,

A : elektrot yüzey alanı (cm²),

D : elektroaktif türünün difüzyon katsayısı (cm²/s),

C : elektroaktif türün derişimi (mol/cm³) ve

v : tarama hızı (V/s)'dir.

(2.2) eşitliğinde görüldüğü gibi pik akımı, tarama hızının karekök değeri ve elektroaktif türün derişimi ile doğru orantılıdır (Bard ve Faulkner, 2001).

Bontempelli ve arkadaşları 2009 yılında yapmış olduğu çalışmalarla doğrusal taramalı voltametriyle, dönüşümlü voltametriyi elektrokimyasal ve voltametrik sonuçlarını kaydedip karşılaştırmışlardır (Karabilgin, 2012). İki yöntemin de çalışmalarda kullanılabilir avantajlarını ve kullanım alanlarının çeşitliliğini göstermişlerdir. Elektroda hızlı bir CV taraması uygulandığı zaman potansiyel negatif değere ulaşırken maddenin indirgenmesiyle akım değeri artmıştır. Elektrot yüzeyinde madde derişimi artarak tabakalaşma meydana gelmiştir.

CPE (karbon pasta elektrot) çalışma elektrodu olarak poli (1,8-diaminonaftalen) bizmut film ile modifiye edilerek yeni bir sensör hazırlanmıştır. Bu sensör CV tekniği ile karakterize edilmiş ve sensörün asidik ortamda kare dalga voltametrisi kullanarak kurşun algılamaya yönelik elektroaktif olduğu tespit edilmiştir. Bi(III) derişimi için SWV tekniği ile biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi gibi çeşitli parametrelerin optimizasyonu incelenmiştir. Bu şartlar altında 0,5-50 µg/L derişim aralığında doğrusallık ve tekrarlanabilirlik sağlanmış ve tespit sınırı 0,3 µg/L olarak bulunmuştur (Salih, 2015).

CV tekniği ile elektrokimyasal reaksiyonlar da daha çok nitel bilgi edinilmesinin nedeni, redoks olaylarının termodinamiği, heterojen elektron-transfer

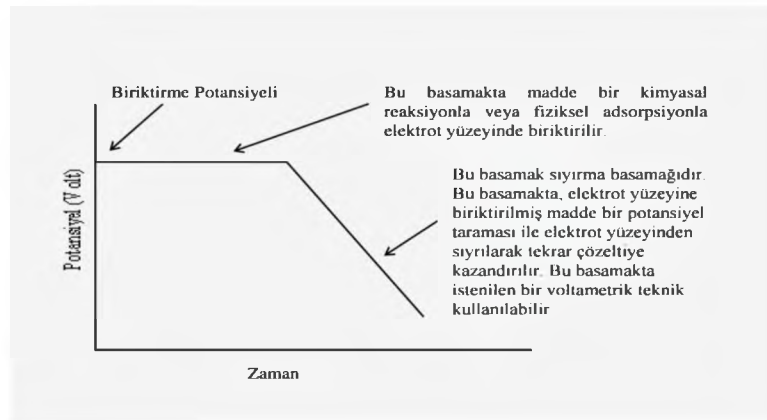
reaksiyonlarının kinetiği ve takip eden kimyasal reaksiyonlar ve adsorpsiyon olaylarıyla ilgili güvenilir bilgileri hızlı bir şekilde sağlamasıdır (Wang, 2000).

CV’de reaktif ve ürün adsorpsiyon-desorpsiyon olayında yer alabilir. Adsorpsiyon sonucu çoklu pik akımları dereceli olarak artmaktadır. Sadece birinin yükseltgenmesiyle oluşan adsorpsiyonda birikim pikinin daha negatif potansiyel aralığında ara bir pik gözlenirken birikimin artışıyla daha pozitif potansiyel de ana bir pik gözlenir(Wang, 2000).

Kilmartin ve arkadaşları, 2003 yılında yapmış olduğu çalışmada, CV tekniği ile çeşitli gıda maddelerinde polifenollerini karakterize etmişlerdir. Makhotkina ve arkadaşları ayrıca 2010 yılında yapmış olduğu elektroanalitik çalışmalar ile serbest sülfüredioksitlerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri tekniğinden faydalanmıştır (Karabilgin, 2012).

2.5.4. Sıyırma voltametri (SV)

Sıyırma voltametri, tercih edilen bir voltametrik teknik kullanılarak analite belirli bir biriktirme potansiyelinde elektroliz uygulanıp elektrot üzerinde toplanması sağlanırken yine aynı deney hücresinde elektrot yüzeyinden derişimi tayin edilecek analit yükseltgenme ve indirgenme potansiyel taraması ile sıyırılarak tekrar çözeltiliye aktarılır (Gökmeşe, 1997).



Şekil 2.14. Sıyırma tekniklerinde biriktirme potansiyelindeki değişim

Voltametik sıyırma tekniklerine organik ve anorganik analitlerde, protik ve aprotik ortamlarda eser metal tayinleri için başvurulur. CV'de damlayan cıva elektrot çalışma elektrodu olarak sıyırma basamağında kullanıma uygun değildir. Sabit bir cıva damlası veya bir katı elektrot kullanılır (Turan, 2003).

Elektrokimyasal-sıyırma tekniği, öncü olarak kurşun ve eser seviyelerde kurşun tespitine olanak tanıyan olağanüstü hassasiyeti nedeniyle ağır metal tespiti için güçlü bir teknik olarak kabul edilmiştir. Aynı zamanda, hali hazırda, ucuz ve kullanımı kolay bir tekniktir (Arduini, 2010).

2.5.4.1. Anodik sıyırma voltametri (ASV)

Anodik sıyırma voltametri ile cıvada çözülebilen ağır metallerin bu elektrot üzerinde indirgenmesi ile analitin sabit cıva elektrotta biriktirilmesi sağlanır. GC elektrot gibi katı elektrotlar kullanılarak ASV ile tayin edilebilmektedir (Yılmaz, 2012).

Biriktirme işlemi, değişmediği kabul edilen bir akım ile optimizasyon süresi boyunca elektrot potansiyeli, metalin indirgenme potansiyelinden daha katodik bir potansiyel ile uygulanır. Doğru sonuçlar alabilmek için biriktirme koşullarının karıştırma hızı, biriktirme süresi, potansiyeli ve sıcaklık gibi parametrelerin analiz boyunca aynı kalması için en uygun parametreler tespit edilmelidir (Copeland ve Skogerboe, 1974)

Sıyırma işleminde ise, elektrot yüzeyindeki analit yükseltgenme potansiyelinde bir akım meydana getirir ve bu akımın potansiyele karşı oluşturduğu voltamogramdan elde edilen veriler ile analitin derişimi tespit edilir (Bard ve Faulkner, 1980).

ASV veya sıyırma kronopotansiyometriyle birlikte yüksek asidik ($\text{pH} \leq 2$) ortamda eser miktarda ağır metallerin ölçülmesi için cazip bir elektroanalitik performans ortaya konmuştur. Antimon film elektrot 30 kat daha düşük toksisite şartları ile çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Yeni geliştirilen sensör 5 ila 50 $\mu\text{g/L}$ arası, incelenen derişim aralığı için yüksek oranda doğrusal bir davranış göstermiştir.

Cd(II) 0,8 µg/L, Pb(II) 0,2 µg/L algılama sınırı ile Cd(II) ve Pb(II) için \pm %3,8; \pm %1,2 iyi tekrarlanabilirlik sağlamıştır. Pratik uygulanabilirliği ile antimon kaplı CPE ile su numuneleri içerisindeki Cd(II) ve Pb(II) derişimleri saptanmıştır (Tesarova, 2008).

Gelişmiş voltametrik bir yöntem ile katı ve sıvı çevre örneklerindeki eser elementlerin (Cd, Cu, Ni, Pb ve Zn) tayini için güvenilir bir yöntem geliştirmişlerdir. Numuneye yapılan ön işlem için HNO₃/HClO₄ karışımında yaş yakma yönteminin uygun olduğu belirtilmiştir. Cd, Cu, Pb ve Zn'nin eş zamanlı voltametrik tayini, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri ile (DPASV) pH 2'de yapılmıştır. Ni ve Co'nun eş zamanlı tayini ise elektrot yüzeyine seçimli dimetilglioksim komplekslerinin adsorptif olarak biriktirilmesinden sonra pH 9'da adsorptif diferansiyel puls voltametri yöntemi ile (ADPV) yapılmıştır (Ostapczuk, 1987).

Bizmut bulk elektrot ile kurşun, bakır ve kadmiyumun tayini için anodik sıyırma voltametri kullanarak bir yöntem önermişlerdir (Armstrong, 2010).

Elektrot potansiyeli -1,4 V'da (Ag/AgCl)'a karşı sabit tutularak 180 s süreyle biriktirme yapılmıştır. Kare dalga ile sıyırma aralığı -1,4 V ile -0,35 V arasında taranmıştır. Üç metal için elde edilen kalibrasyon grafiklerinden sırasıyla Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) için tespit limiti 93, 54 ve 396 ngL⁻¹ olarak bulunmuştur. Kirli nehir suyunda standart ekleme metodu ile bu geliştirilen yöntem başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Armstrong, 2010).

Xu ve arkadaşları yaptıkları araştırmada cıva elektrotlar ile sıyırma tekniğinin hassasiyet ve yüksek tekrarlanabilirliğe ulaşmada sürekli kullanıldığını vurgulamışlardır. Ancak yeni alternatif elektrot malzemelerinin cıvanın toksisitesinden dolayı daha çok tercih edilmekte olduğunu belirtmişlerdir.

Elektrot yüzeyinde ön deriştirmelerine izin veren kadmiyum, kurşun ve çinko gibi bazı metaller ile alaşım oluşturmak için, bu metallerin yatkınlığı ve düşük toksisite özelliği ile Bi elektrot tarif edilmiştir. Bu çalışmada Nafion kaplı bizmut film

elektrotlar üzerinde Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) eşzamanlı tayini diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri (DPASV) ile sebze numunelerindeki ağır metallerin analizi düşük derişim düzeylerinde açıklanmıştır (Xu, 2008).

2.5.4.2. Katodik sıyırma voltametri (KSV)

Biriktirme basamağında elektrot yüzeyi üzerinde çözünmeyen maddeler sıyırma piki bozulması gözlenmektedir, bu nedenle çok seyreltik çözelti içerisindeki eser metal analizleri için tercih edilen bir tekniktir.

2.5.4.3. Adsorptif sıyırma voltametri (AdSV)

(AdSV), maddenin çalışma elektrodu üzerine kısa sürede adsorbe edilme esasına dayanır. Voltametik veri, adsorbe edilen maddenin yüzeyindeki derişime doğrudan bağlıdır. Çok hızlı tarama teknikleri uygulanabilmektedir. Metal veya kompleksteki ligandın indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile toplanmış materyalin kantitatif analizi yapılabilmektedir. Ayrıca toplanmış materyalin indirgenmesi katalitik olarak hızlandırılabilir (Yılmaz, 2012).

2.5.4.4. Potansiyometrik sıyırma voltametri (PSV)

Bu teknik özellikle önderiştirme aşaması açısından, anodik sıyırma voltametrisine benzer. Sıyırma aşamasından farklı olarak, elektrot yüzeyinde önderiştirilen metallerin çözündürülmesi kimyasal yolla sağlanır (Demirbilek, 2014).

2.6. Voltametik Validasyonda Kullanılan İstatistiksel Terimler

Elektroanalitik analizlerde ve uygulanan tekniğin validasyonunda yaygın olarak kullanılan istatistiksel terimler şunlardır (Yılmaz, 2012):

Ortalama Değer: Bir analizde, elde edilen sonuçların toplamının, analiz sayısına (N) bölünmesiyle bulunan sayıya denir. Ortalama değer kendisinin hesaplanmasında

kullanılan herhangi bir değer ya da sonuçtan daha güven vericidir. Analiz sayısına göre değişen ortalama değer, analiz sayısı arttıkça en olası değere yaklaşır.

Kesinlik: Bir analizde, bulunan sonuçların birbirine yakınlığına ya da ortalama değerle bir değer arasındaki farka kesinlik denir. Kesinliği yüksek olan sonuçların doğruluk dereceleri de genelde yüksektir. Kesinliğin nicel ölçütleri farklı şekillerde verilebilir.

Bunlar:

- a. Standart sapma (s)
 - b. Bağlı standart sapma (s/x)
 - c. Varyans (s²)
 - d. Varyasyon katsayısı (s/x) . 100
 - e. Yayılma (w)
- a. Standart Sapma (s): Numune standart sapması, herhangi bir tekniğin kesinliğini belirtmeye yarayan en önemli kriterdir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (2.3)$$

S : numune standart sapması

X_i: analiz sonuçları

X: analiz sonuçlarının ortalaması

N: analiz sayısı.

- b. Bağlı standart sapma (s/X): Standart sapma (s), ortalama değere (X) bölüldüğünde bulunan değere bağlı standart sapma denir ve RSD ile gösterilir. Bağlı standart sapmaya, varyasyon katsayısı (VK) da denir ve % RSD olarak aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\% \text{ RSD} = (s/x) \times 100 \quad (2.4)$$

c. Varyans: Numune standart sapmasının karesidir (s^2).

$$s^2 = \frac{(\sum(x_i - \bar{x})^2)}{N-1} \quad (2.5)$$

d. Varyasyon Katsayısı (s/x) . 100

e. Yayılma (w): Bir tayinde, en büyük değerle en küçük değer arasındaki farka yayılma denir ve w ile gösterilir. Bu değer ne kadar küçük olursa kesinlik o kadar yüksek olur.

Doğruluk: Bir analizde, bulunan en güvenilir sonuçlarla doğru değer ya da doğru olarak kabul edilen değer arasındaki farka doğruluk denir. Başka bir deyişle, deneyle bulunan analiz sonucunun, doğru (gerçek) değere yakınlık derecesidir. Kesinlikle doğruluk arasındaki en önemli fark, kesinlik az sayıda analiz sonuçlarının birbirine yakınlığı iken, doğruluk analiz sonuçlarının gerçek değere yakınlığıdır. İki şekilde ifade edilir.

Ortalamanın mutlak hatası (ortalamanın doğru değerden farkı), E_a ile gösterilir.

$$E_a = \bar{X} - \mu \quad (2.6)$$

Ortalamanın bağıl hatası ise aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\% \text{ Bağıl hata} = \frac{(X - \mu)}{\mu} \times 100 \quad (2.7)$$

Bias: Analitik bir metodun, sistematik hatasının bir ölçüsüdür ve metodun doğruluk derecesiyle ilgilidir.

$$\text{bias} = (\mu - X_t) \quad (2.8)$$

μ : Analizi yapılan maddenin popülasyon ortalaması

X_t : Analizi yapılan maddenin bulunan konsantrasyonudur.

Hassaslık (Duyarlılık): Herhangi bir analizde uygulanan tekniğin veya cihazın hassaslığı (duyarlılığı), analizi yapılan maddenin (analitin) çok küçük derişimini bile ayırt edebilme özelliğidir. İki türlü ifade edilir.

- *Kalibrasyon hassaslığı*, kalibrasyon doğrusuna dayanır ve kalibrasyon doğrusunun eğimine eşittir. Aynı maddenin analizinde kullanılan iki metottan, kalibrasyon eğimi daha büyük olan metot, daha hassastır denir.
- *Analitik hassaslık* ise kalibrasyon doğrusunun eğiminin, maddenin ölçüm sinyallerinden elde edilen standart sapmaya bölümüdür ve γ ile gösterilir.

Seçicilik (Spesifiklik): Analitik bir tekniğin, analiz ortamında bulunan türlerden (yükü ve yüksüz taneciklerden) sadece birinin kantitatif analizi için kullanılabilme özelliğidir.

Çalışılabilir Derişim Aralığı: Analitik bir tekniğin, kantitatif sonuçlar verdiği aralığa, çalışılabilir derişim aralığı denir.

Tayin alt sınırı (LOD): Bir analizde, en küçük sinyalin gözleendiği derişime tayin alt sınırı denir ve LOD ile gösterilir.

$$\text{LOD} = 3 \text{ s/m} \quad (2.9)$$

Kantitatif tayin sınırı (LOQ): Bir analizde, kantitatif analizin yapıldığı en küçük derişime denir ve LOQ ile gösterilir.

$$\text{LOQ} = 10 \text{ s/m} \quad (2.10)$$

m: kalibrasyon doğrusunun eğimi,
s ise numune standart sapmasıdır.

Geri kazanım: Numune ortamı içerisinde analitin tayini ile elde edilen miktarın, saf analitin çözeltisine göre % ne kadar geri kazanıldığı tayin ederek bilinen miktarla karşılaştırılarak sonuç % hata ile verilir.

2.7. Voltametrik Teknikler ile İlgili Çalışmalar

Amerika Birleşik Devletleri'nin 1991'de ilan edilen Kurşun ve Bakır Kuralı'na (LCR) göre, musluk suyunda kurşun ve bakır seviyelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Halka açık içme suyu sisteminden alınan numune havuzunun %10'undan fazlasının 15 ppb veya $7,2 \times 10^{-8}$ M'den daha yüksek bir kurşun seviyesine sahip olması limit değerlerin sağlanması için iyileştirici önlem gerekliliğini ön plana çıkarmıştır. Bu çalışmada, içme suyunda kurşun seviyelerini tespit etmek için yaygın olarak kullanılan teknikler gözden geçirilmiştir. Ağır metal kirliliğinin hızlı bir şekilde tespit edilmesinin ve değerlendirilmesinin artan taleplerine cevap olarak, özellikle çevre izleme alanında, ağır metallerin yerinde ve ayrık ölçümlerini mümkün kılacak teknolojiler ve yöntemler geliştirmek için büyük çaba harcanmıştır.

Laboratuvar tekniklerinin büyük çoğunluğu pahalı, zaman alıcı ve hizmet gerektirmektedir. Geleneksel olarak kullanılan voltametrik teknikleri de son yıllarda voltametri ekipmanlarının büyüklüğü ve maliyeti azaldıkça kullanımı yaygın hale gelmiştir. ASV tekniğine dayanarak, Palintest'in (Gateshead, UK) SA1100 tarama analizörü ile sudaki kurşun seviyesi 2 ppb sınırında tespit edilmiştir. CSV tekniği kullanılarak ise , ppb seviyesinde birden fazla ağır metalin tespit yapılmıştır (Tang ve ark., 2018).

ASV tekniği kullanılarak maden suyu, göl suyu gibi su numunelerinde sülfür tayini çalışılmıştır. Çalışma elektrodu BiEFs kullanılarak ASV tekniği ile su örneklerinde S^{2-} ile reaksiyon ardından kalan Cd^{2+} tayini çalışılmıştır. Yöntem iki basamakta incelenmiştir; (I) S^{2-} olmadan Cd^{2+} cevabı. Belirli miktar $Cd(II)$ içeren pH 4,5 NaAc-Hac 0,1 mol/L' nin 25 mL'si bir elektrolit hücresine ilave edilerek ve doğrusal tarama tekniğinde, -1,2 V deriştirme potansiyeli altında 120 saniye birikim sonrası -1,0 ile -0,5 V arasında ölçüm kaydedilmiştir. (II) S^{2-} tayini. Belirli bir miktar S^{2-} 'nin aynı çözelti içerisine ilave edilerek doğrusal tarama eğrisi aynı koşullar altında tekrar kaydedilmiştir. Bu yöntem verimli bir şekilde Br^- , SCN^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $Al(III)$ ve $Fe(II)$ gibi girişimleri ortadan kaldıracıken ekonomik ve uygulanabilir bir teknik olarak çalışılmıştır (Huang ve Xu, 2012).

Bizmut kaplı karbon elektrot (BiSPCE) da SV ve SCP teknikleri ile musluk suyunda tek cihazda Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonları tayini yapılmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre tekrarlanabilir ve ekonomik bir yöntem olması vurgulanmıştır. SCP de yükseltgenme akımı 5×10^{-7} A kullanılmıştır. Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) derişimleri sırasıyla 250, 50 ve 600 $\mu\text{g/L}$, ve tayin limitleri ise 3,5 $\mu\text{g/L}$, 0,5 $\mu\text{g/L}$ ve 3,9 $\mu\text{g/L}$ olarak tespit edilmiştir (Serrano, 2010).

Süt numunesinde karbon pasta elektrot bizmut oksit nanopartikülleri ile modifiye edilerek SWASV tekniği ile aynı anda Cd ve Pb seviyesi belirlenmiştir. Çalışma elektrodunun modifikasyonu, Bi_2O_3 , 0,1 M KOH çözeltisi içerisinde 300 saniye boyunca -1,2 V potansiyelde Ag/AgCl referans elektrot ile gerçekleştirilmiştir. SWASV tekniğinde kullanılan parametreler; 20 mV genliği, 5 mV potansiyel adımı ve 20 Hz frekansda her ölçüm öncesi 30 saniye 0,3V'luk potansiyelde temizleme adımı uygulanmıştır. Uygun koşullar altında modifiye elektrodun lineer aralığı 0,21 $\mu\text{g/L}$ kurşun, 0,15 $\mu\text{g/L}$ kadmiyum tespit edilmiştir (Jian Feng, 2011).

Su numunesinde DPASV tekniği ile Pb(II) tayini, p-amino benzen sülfonik asit (pABSA), benzo-18-taç-6 ve çok duvarlı karbon nanotüpler (CNT'ler) kullanılarak çıplak kalem grafit elektrot (PGE) modifiye edilerek yapılmıştır. P-ABSA'nın varlığı iyonik iletken olarak işlev görürken, çok duvarlı CNT'lerin iyi adsorpsiyon kabiliyeti ve elektriksel iletkenliği, elektrokimyasal aktif yüzey alanını artırarak hassasiyeti arttırmıştır. Deneysel ve kimyasal parametreleri optimize ettikten sonra, bu yeni elektrot, 15-200 M derişim aralığında kurşun (II) iyonlarına karşı doğrusallık ve 5 saniye birikim süresinde 0,99852 korelasyon faktörü göstermiştir. LOD 5,72 μM ve LOQ 17,32 μM olarak istatistiksel olarak hesaplanmıştır. Sensör Zn(II), Fe(III), Cr(III), Cu(II) ve Mn(VI) metalleri için çok iyi seçicilik göstermiştir. Geliştirilen yöntem, su örneklerinde Pb (II) iyonlarının belirlenmesinde uygun şekilde uygulanmıştır (Elobeid, 2019).

GC 'nin bizmut mezo gözenekli silika nanoparçacıklıklı modifiye elektrot ile doğal su örneklerinde SWASV tekniğiyle eser metal tayini yapılmıştır. Geleneksel BiE ile $\text{NanoSiO}_2/\text{BiFE}$ elektrotları karşılaştırıldığında, Pb^{2+} ve Cd^{2+} tespiti için modifiye

elektrot, sıyırma tekniği ile hassasiyet ve stabil davranış sergilemiştir. Ag/AgCl (3 M NaCl) referans, platin tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Temel deneysel parametreleri optimize edilerek tespit edilen metal derişimleri $2-150 \mu\text{gL}^{-1}$ aralığında, lineer olarak artış göstermiştir (Yang, 2014).

Ag/AgCl referans, platin tel karşıt ve çalışma elektrodu olarak BiFE, SbFE ve BiSbFE modifiye GC elektrotları SWASV tekniği ile birlikte kullanılmıştır. Bi-SbFE'nin elektroanalitik tepkisini etkileyen Sb(III) ve Bi(III) 'n farklı derişim oranları, zeltisinin pH değeri, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi optimize edilmiştir. Üç farklı modifiye elektrot karşılaştırıldığında, Bi-SbFE daha yüksek sıyırma akımı tepkisi göstermiş olmakla birlikte arka sinyallerde herhangi bir oksijen girişimi tespit edilmemiştir. Optimum koşullar altında derişim $1,0$ ile $220,0 \mu\text{g L}^{-1}$ aralığında yüksek doğrusal davranış göstermiştir. Cd(II) için $0,15 \mu\text{gL}^{-1}$ tespit limiti ile iyi bir tekrarlanabilirlik sunmuştur.. Metot tatmin edici sonuçlarla musluk suyu örneğindeki Cd(II) analizine uygulanmıştır (Yi, 2012).

Kurşun ve kadmiyumun ASV'deki duyarlılığı artırmak için çift biriktirme ve sıyırma adımları çalışılmıştır. Ag/AgCl, platin tel, GC ve yüzey alanı küçük karbon fiberden yapılmış dört lifli mikroelettrot kullanılarak su numunesinde eş zamanlı Pb(II) ve Cd(II) tayini yapılmıştır. Bizmut film elektrotun GC' de biriktirilmesi 300 saniye süreyle $-1,25\text{V}$ potansiyelde gerçekleştirilmiştir. Biriktirilen Pb(II) ve Cd(II) metalleri 20 saniye, $0,3\text{V}$ ' luk potansiyel uygulayarak bizmut film yüzeyinden sıyırılmıştır. Birinci elektrotun bağlantısı kesilmiştir. Küçük yüzey alanına sahip ikinci çalışma elektrodunda 120 saniye süreyle $-1,25 \text{ V}$ potansiyeli uygulanmıştır. Ardından 20 Hz frekansda , $-1,1$ 'den $+0,3\text{V}$ potansiyel aralığında bir SWASV voltamogram kaydedilmiştir. Ölçümler indirgenmemiş zeltilerden gerçekleştirilmiştir. İkinci elektrotta biriktirme adımı, belirlenen iyonların daha yüksek derişimiyle zeltide gerçekleştirilmiştir ve böylece tespit sınırı düşürüldü. Bu Şartlar altında Pb(II) ve Cd(II) için $1,8 \times 10^{-10}$ ve $4,5 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ tespit limitleri elde edilmiştir (Rutyna, 2014).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal malzemeler

Deneysel aşamada kullanılan bütün kimyasallar [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, BiCl_3 , CH_3COOH , KNO_3 , NaOH , ferrosen, dopamine, KCl , ACN , NaCl , H_2SO_4] Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. 0,05M BiCl_3 (Reidel de Haen), 0,2 M asetat tampon (pH 3,50 – 8,00) çözeltileri destek elektrolit olarak kullanılmıştır. Tamponlar ve destek elektrolitler, % 100 CH_3COOH , H_3PO_4 (%35, Carlo Erba) ve NaOH ile hazırlanmıştır. Çözücü olarak saf su ve organik ortamlar için ise asetonitril kullanılmıştır. Sulu ortam çalışmalarında destek elektrolit olarak KNO_3 ve NaCl kullanılmış, organik ortamda gerçekleştirilen çalışmalarda ise (TBATFB) tetrabütilamonyum tetrafloroborat tuzları kullanılmıştır. Elektrotların parlatılması işleminde, ilk olarak P2400 parçacık boyutlarında zımpara kağıdı ile temizleme ve daha sonra sırasıyla 1 mikron, 0,3 mikron ve 0,05 mikronluk alümina tozlarından saf su ile hazırlanan temizleme süspansiyonları ile de parlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Voltametrik çalışmalar için CHI660C model elektrokimyasal analiz sistemi kullanılmıştır. Bu sisteme entegre olarak kullanılan ENTEK C-4 katı elektrot çalışma hücresi yardımıyla deney çözeltileri analiz edilmiştir. Deneylerde üçlü elektrot tasarımı kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak önce yalın camsı karbon elektrot ve sonra bu elektrodun bizmut(III) ile kaplanmasıyla elde edilen bizmut elektrot kullanılmıştır. Karşılaştırma elektrodu olarak Ag/AgCl (KCl ile doygun) ve karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. pH ölçümleri, PL-700PV model pH-metresi ile yapılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan deiyonize su, TKA Smart 2 Pure marka ultra saf su (0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlik) cihazı ile elde edilmiştir.

3.2. Yöntem

Elektrokimyasal çalışmalarda dönüşümlü voltametri (CV), bulk elektroliz (BE) ve kare dalga anodik sıyırma voltametri (SWASV) teknikleri kullanılmıştır.

Bu tekniklerden dönüşümlü voltametri yardımıyla indirgenme/yükseltgenme potansiyelleri belirlenmiş, anodik ya da katodik piklerin değerlendirilmesi yapılarak hangi elektrokimyasal yöntem ile çalışmaya devam edileceğine karar verilmiştir.

Uygun potansiyelde amperometri tekniği kullanılarak camsı karbon elektrot bizmut film ile kaplanmıştır. Geliştirilen bizmut elektrodu karakterize etmek için, medyatör ortamında dönüşümlü voltametri ile yalın camsı karbon elektrot ile modifiye elektrotun davranışları karşılaştırılmıştır.

Elektrodun modifiye olduğuna karar verdikten sonra bu yüzeyde kurşun davranışı incelenerek, yalın camsı karbon elektrottaki davranışı ile karşılaştırılmıştır.

Yükseltgenme pik akımının yüksek olması ve derişim ile artışına dayanarak anodik sıyırma voltametri ile tayin işlemine geçilmiştir.

3.2.1. Deneyde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

$Pb(NO_3)_2$ 'in 0,1 M stok çözeltisi, 0,1 M KNO_3 çözeltisinden hazırlanarak farklı derişimler standart çözeltileri her çalışma öncesinde günlük hazırlanmıştır.

Kaplama çözeltisi olarak 100 ppm $BiCl_3$ hazırlanmıştır. Destek elektrolit olarak KNO_3 kullanılmıştır. Kaplama çözeltisi asetik asit/sodyum asetat tampon ortamında hazırlanmıştır. Kaplama çözeltisinin kullanım öncesi pH kontrolü yapılarak çalışma pH sı 4,50 olarak stabil hale getirilmiştir.

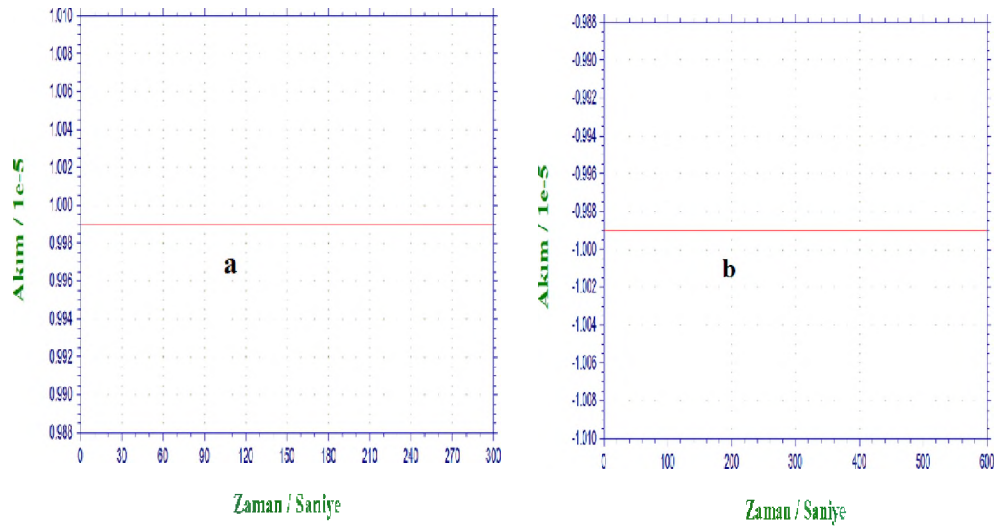
Dopamin çözeltisi 0,1 M H_2SO_4 'de ve 10^{-3} M NaCl destek elektrolit varlığında ve ferrosen çözeltisi de 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığında asetonitrilde hazırlanmıştır.

3.2.2. Camsı karbon elektrodun modifiye edilmesi

Kaplama yapılacak üç farklı yalın camsı karbon elektrotların 10^{-3} M dopamin ve 10^{-3} M ferrosen çözeltilerindeki davranışları incelenmiştir. Dönüşümlü voltametrideki pik değişimleri arasında farklılık olup olmadığı incelenmiştir. Modifiye edilecek olan çalışma elektrodunun doğruluğu tespit edilmiştir.

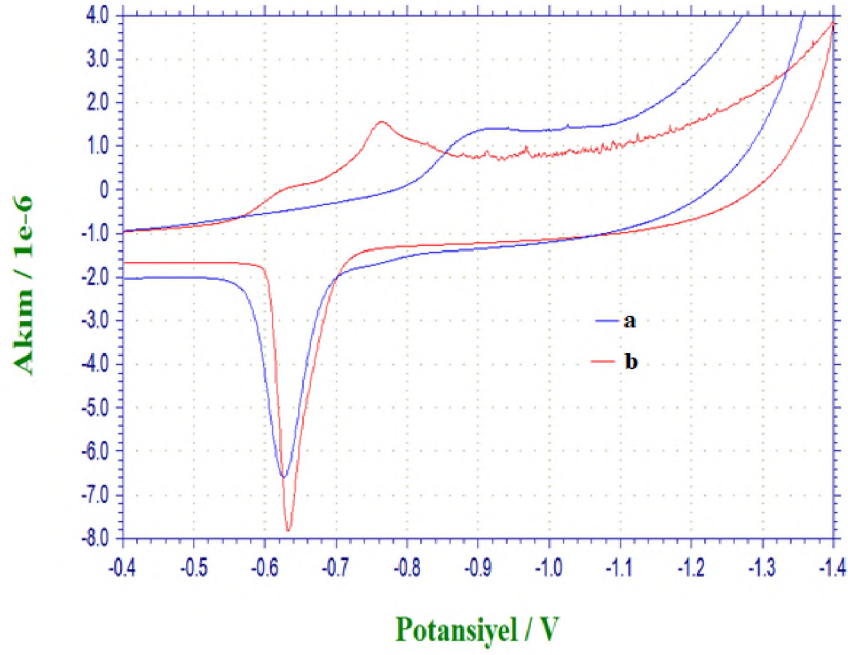
Yalın camsı elektrot her kullanım öncesinde zımpara kağıtları ile temizlenerek farklı boyuttaki alümina tozları ile parlatılmıştır.

Camsı karbon elektrot Bi(III) ile sabit potansiyelde (-1 V) amperometri tekniği ile kaplanmış ve çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Kaplama çözeltisi olarak 100 ppm BiCl_3 hazırlanmıştır. Kaplama süresi 300 s ve 600 s olarak denenmiştir.



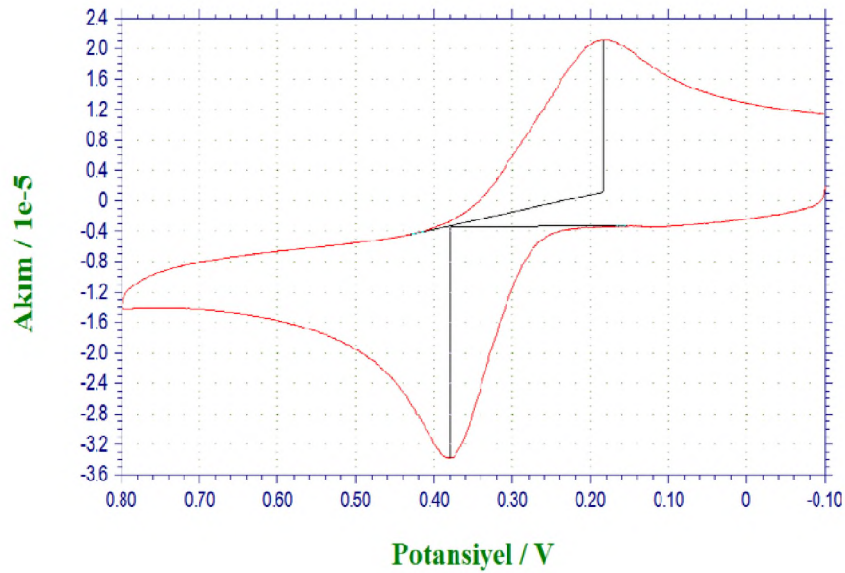
Şekil 3.1. GC yüzeyinin Bi(III)'de a) 300 s ve b) 600 s kaplanmasına ait amperometrik akım zaman grafiği

Karşılaştırmalar sonucu 300 saniye süre ile kaplanan GC elektrodun indirgenme ve yükseltgenme piklerinin çok düzenli olmadığı gözlenmektedir. Çalışmalara 600 s kaplama yapılarak devam edilmeye karar verilmiştir.

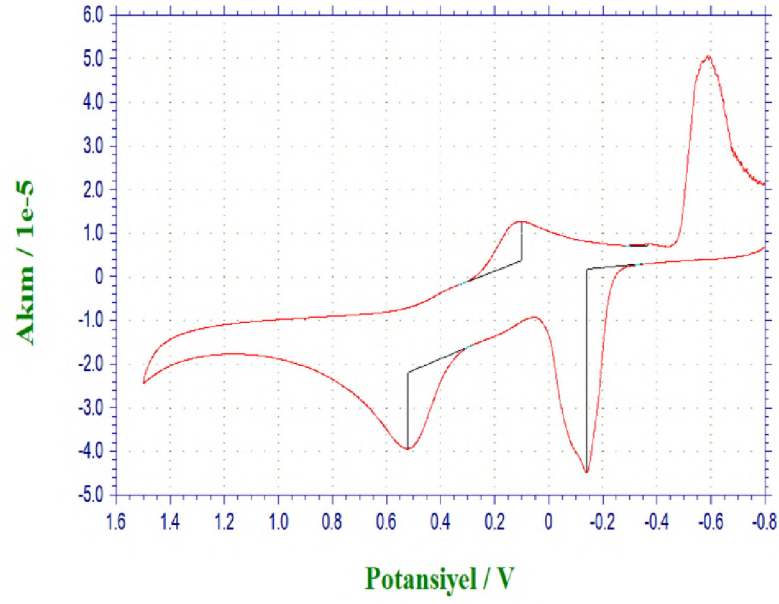


Şekil 3.2. (a) 300 ve (b) 600 s Bi(III) kaplı GC elektrodun 10^{-4} M Pb(II) çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramların karşılaştırması

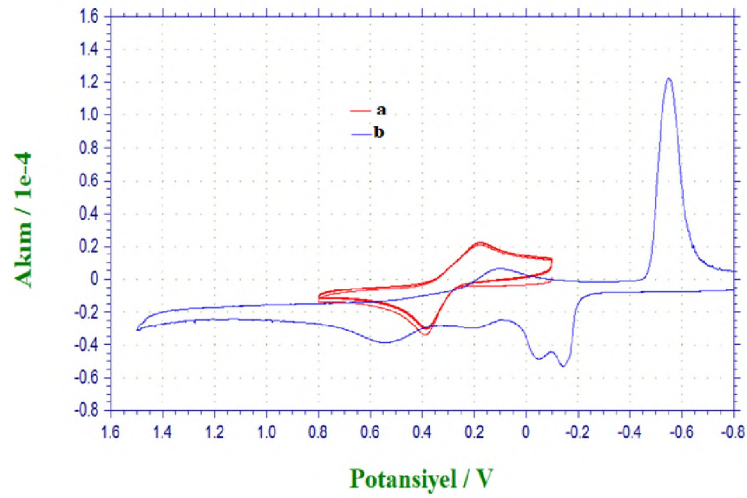
3.2.2.1. Bizmut kaplı camı karbon elektrotunun 10^{-3} M dopamin çözeltisindeki elektrokimyasal karakterizasyonu



Şekil 3.3. 10^{-3} M Dopamin ($0,1$ M H_2SO_4 'de ve 10^{-3} M NaCl destek elektrolit varlığında hazırlanmış) çözeltisine daldırılmış temiz GC için dönüşümlü voltamogram, $v = 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl)



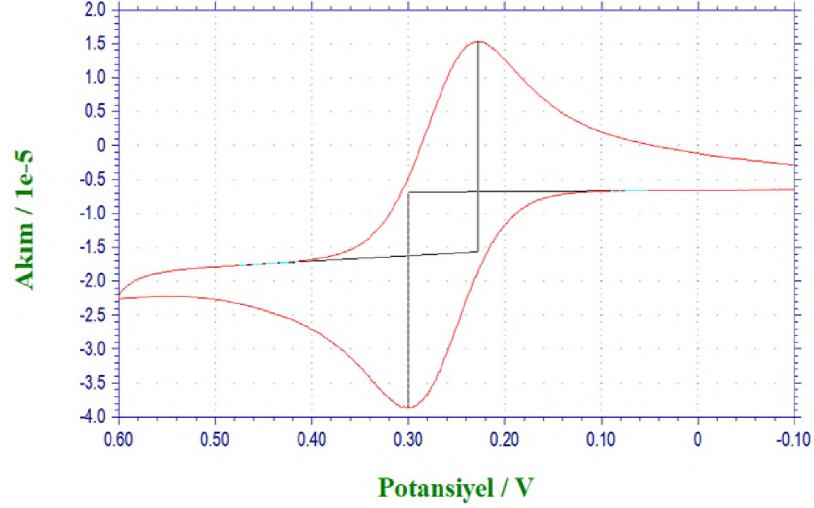
Şekil 3.4. 10^{-3} M Dopamin ($0,1$ M H_2SO_4 'de ve 10^{-3} M KCl destek elektrolit varlığında hazırlanmış) çözeltisine daldırılmış Bi(III) kaplı GC için dönüşümlü voltamogram, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl)



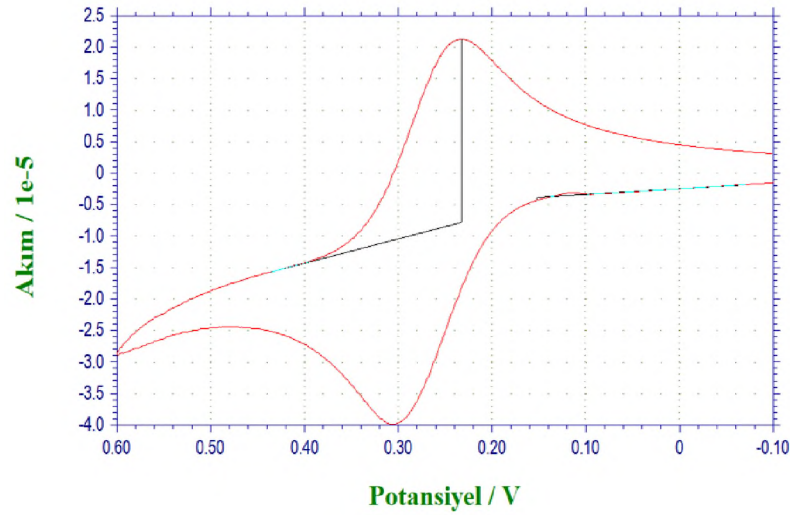
Şekil 3.5. 10^{-3} M Dopamin ($0,1$ M H_2SO_4 'de ve 10^{-3} M NaCl destek elektrolit varlığında hazırlanmış) çözeltisine daldırılmış a) yalın GC b) Bi(III) kaplı GC için alınan dönüşümlü voltamogramların birlikte görünümü, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl)

Camsı karbon elektrotun yalın haldeki ve bizmut ile kaplanmış haldeki camsı karbon elektrot ile alınan dopamin voltamogramları karşılaştırıldığında, elektrotun başarılı bir şekilde kaplandığı görülmektedir.

3.2.2.2. Bizmut kaplı camı karbon elektrotunun 10^{-3} M ferrosen çözeltisindeki elektrokimyasal karakterizasyonu



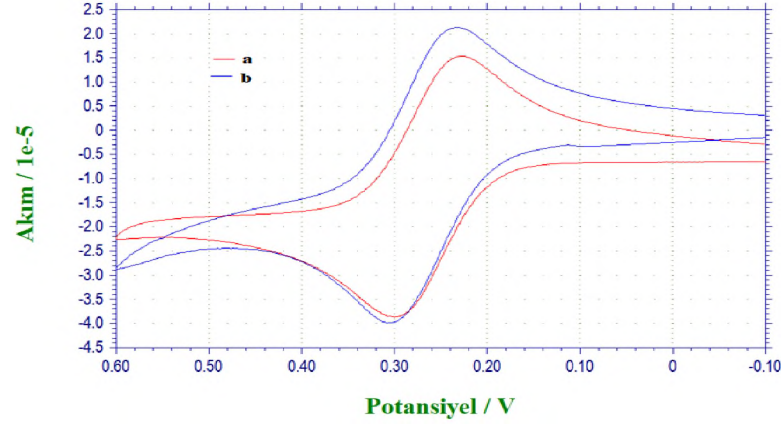
Şekil 3.6. 10^{-3} M Ferrosen (Asetonitrilde hazırlanmış 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığında) çözeltisine daldırılmış yalın GC için alınan dönüşümlü voltamogramı, $v=100$ mV/s (vs. Ag/AgCl)



Şekil 3.7. 10^{-3} M Ferrosen (Asetonitrilde hazırlanmış 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığında) çözeltisine daldırılmış bizmut kaplı GC için alınan dönüşümlü voltamogramı, $v=100$ mV/s (vs. Ag/AgCl)

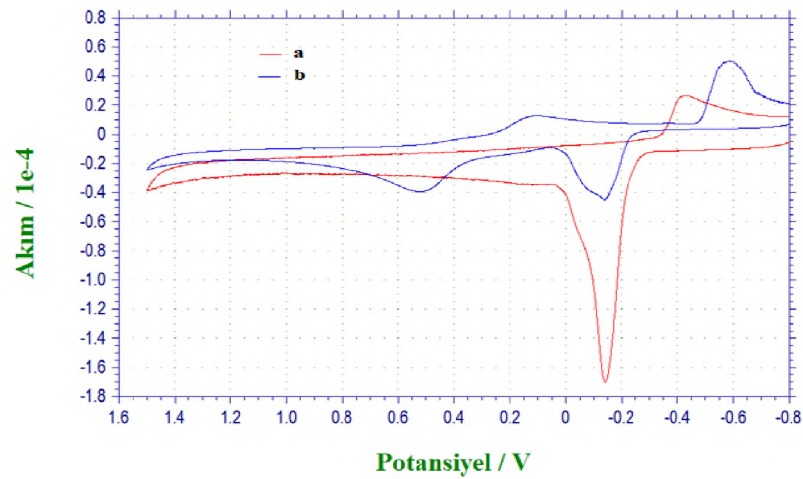
Bizmut kaplı ve yalın camı elektrotta ferrosenin davranışı incelendiğinde, katodik ve anodik pik potansiyellerinde kayma olduğu gözlenmiştir. Ferrosen hızlı elektron

transferi yapan bir medyatördür. Burada farklı iki yüzeyde pik seperasyonunun değişmiş olması kaplama olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.8. 10^{-3} M Ferrosen (Asetonitrilde hazırlanmış 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığında) çözeltisine daldırılmış (a) yalın ve (b) bizmut kaplı GC için alınan dönüşümlü voltamogramın birlikte görünümü, $v=100$ mV/s (vs. Ag/AgCl)

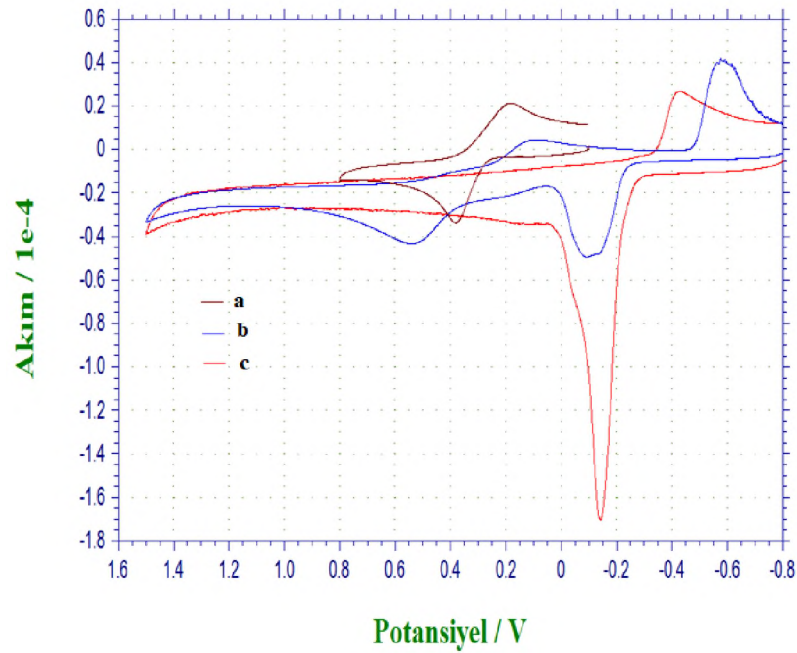
Şekil 3.4.'de bizmut kaplı yüzeyde dopaminin dönüşümlü voltamogramında iki indirgenme ve iki yükseltgenme piki görülmektedir. Yalın GC elektrot yüzeyindeki davranışa göre karmaşık görünen bu durumu açıklamak için, dopamin içermeyen sadece destek elektrolit ortamında bizmut elektrot için aynı deney tekrarlanmıştır.



Şekil 3.9. Bizmut kaplı camı karbon elektrotta a) sadece destek elektrolit varlığında b) dopamin bulunan ortamda alınan dönüşümlü voltamogramlar, $v=100$ mV/s (vs. Ag/AgCl)

Elde edilen sonuçlara göre dopamine ait olmayan diğer piklerin bizmutun yükseltgenmesinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. -0,2 V'daki anodik pik bizmutun yükseltgenmesine aittir.

Bu sonuçlarla birlikte, yalın camı karbon elektrotta dopamin piki de birlikte gösterilmek istendiğinde aşağıdaki Şekil 3.10.'deki durum ortaya çıkmıştır.

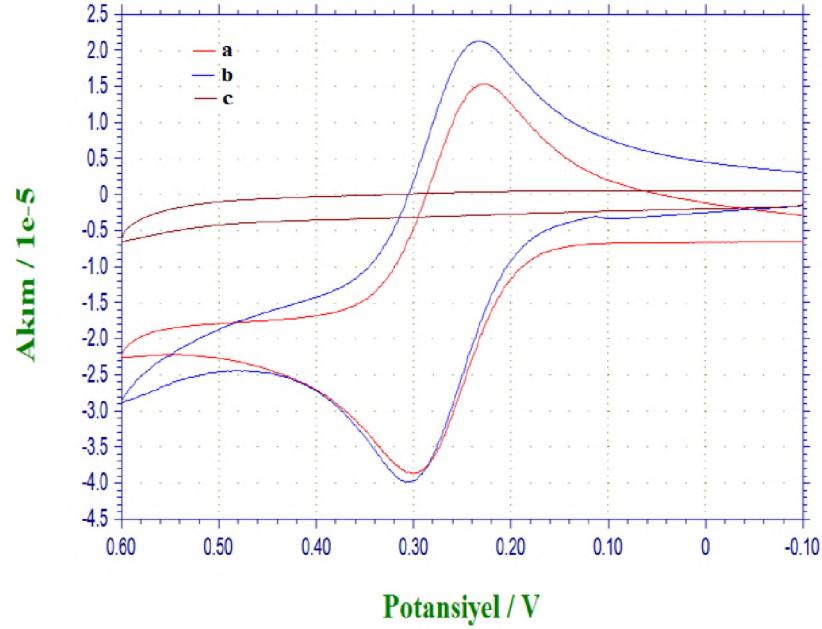


Şekil 3.10. (a) Destek elektrolit varlığında ve yalın camı karbon elektrot ile bizmut kaplı camı karbon elektrotta, (b) dopamin bulunan (c) dopamin bulunmayan ortamlarda alınan dönüşümlü voltamogramlar, $\nu = 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl)

Elde edilen sonuçlara göre anodik piklerin dopamine ait olduğu, dopamine ait olmayan diğer piklerin bizmutun yükseltgenmesinden ve indirgenmesinden kaynaklandığı anlaşılmıştır.

Bu karşılaştırma deneylerinde elektrot 600 s süreyle kaplamaya tabi tutulmuştur. Bizmut davranışı için aynı kontrol ferrosen bulunan ve bulunmayan ortamda da yapılmıştır. Şekil 3.11.'de ferrosenin bizmut kaplı elektrotta indirgenme ve

yükseltgenme akımlarının daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca, sadece destek elektrolit ortamında bizmut elektrot ile herhangi bir akım gözlenmemiştir.



Şekil 3.11. (a) Destek elektrolit varlığında ve yalın camı karbon elektrot ile bizmut kaplı camı karbon elektrotta, (b) ferrosen bulunan (c) ferrosen bulunmayan ortamlarda alınan dönüşümlü voltamogramlar, $v = 100 \text{ mV/s}$ (vs. Ag/AgCl)

Elde edilen sonuçlara göre ferrosen çözeltisine daldırılmış camı karbon elektrot ile bizmut modifiye elektrodun karşılaştırılmasında da anodik piklerin ferrosene ait olduğu, -0,2 V ve -0,4 V'daki katodik piklerin bizmutun yükseltgenme indirgenme pikleri olduğu görülmektedir.

Şekil 3.11.' de görüldüğü gibi tersinir bir sistem olan ferrosenin dönüşümlü voltamogramında pik ayrımı artmıştır. Bu sonuç yüzeyin bizmut ile kaplandığını göstermektedir. Bununla birlikte yüzeyin iletkenliği bu kaplama işleminden çok fazla etkilenmemiştir.

Bizmut kaplı camı modifiye elektrodun, 10^{-3} M dopamin ve ferrosendeki elektrokimyasal özellikleri incelendiği zaman kaplamanın başarıyla gerçekleştiği belirlenmiştir

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Araştırma Sonuçları

Camsı karbon elektrot Sabit Potansiyelli Amperometri (i-t) tekniği kullanılarak Bi(III) ile kaplanmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile de yüzeyin karakterizasyonu yapılarak elektrodun başarıyla kaplandığı belirlenmiştir. Böylece elektrokimyasal analiz işlemlerinde kullanılacak olan modifiye bizmut elektrot hazırlanmıştır.

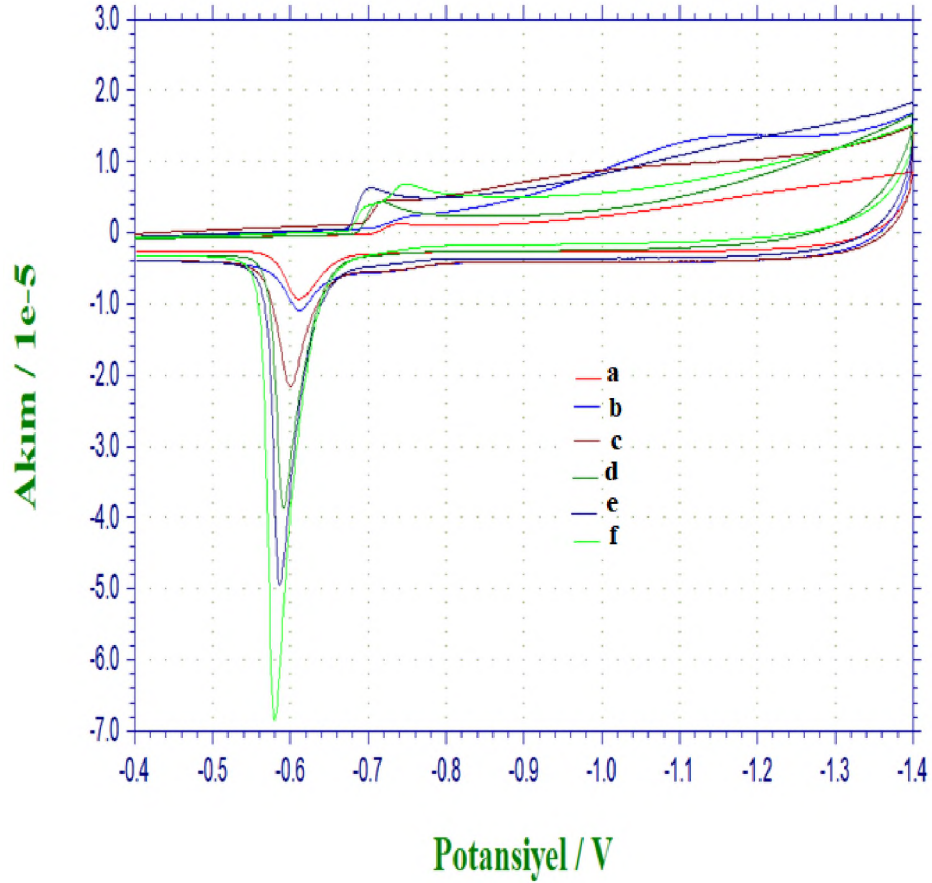
Bu elektrot yüzeyinde kurşun iyonunun indirgenmesinin ve yükseltgenmesinin açıklanması, ayrıca elektrot yüzeyinde biriktirme ve sıyırma yapılması için; Dönüşümlü Voltametri (CV) ve Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametri (SWASV) elektroanalitik teknikleri kullanılmıştır. Hazırlanan modifiye elektrot yüzeyinde Pb(II) iyonunun indirgenmesi ve yükseltgenmesi dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Kurşunun analitik tayini için Kare Dalga Voltametri kullanılarak, sıyırma ve biriktirme işlemleri gerekli parametrelerin optimize edilmesi ile uygulanmıştır.

4.1.1. Yalın GC elektrotta kurşun (II) incelenmesi

Camsı karbon elektrot kaplanmadan önce, yalın yüzeyde kurşun indirgenmesi sulu ortamda incelenmiştir. 10^{-4} M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinden beş dakika süreyle azot gaz geçirilip dönüşümlü voltametri cevabı alınmıştır. Bir indirgenme ve bir yükseltgenme piki görülmüştür. Farklı derişimlerde alınan dönüşümlü voltametri sonuçlarına göre gözlenen piklerin kurşun (II)' ye ait olduğu anlaşılmıştır.

0,1 M' lık stok çözeltiden seyreltilmiş 1×10^{-4} M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi 0,1 M KNO_3 destek elektroliti ortamında hazırlanmıştır. İlk olarak 1×10^{-4} M $Pb(NO_3)_2$ içeren çözelti için CV deneyi yapılmış, daha sonra stok $Pb(NO_3)_2$ çözeltisinden bu analiz numunesine 0,05 mL'lik ilaveler yapılarak 6 farklı derişim için voltametrik ölçüm

sonuçlarındaki değişimler takip edilmiştir. Şekil 4.1' de elde edilen dönüşümlü voltamogramlar verilmiştir.

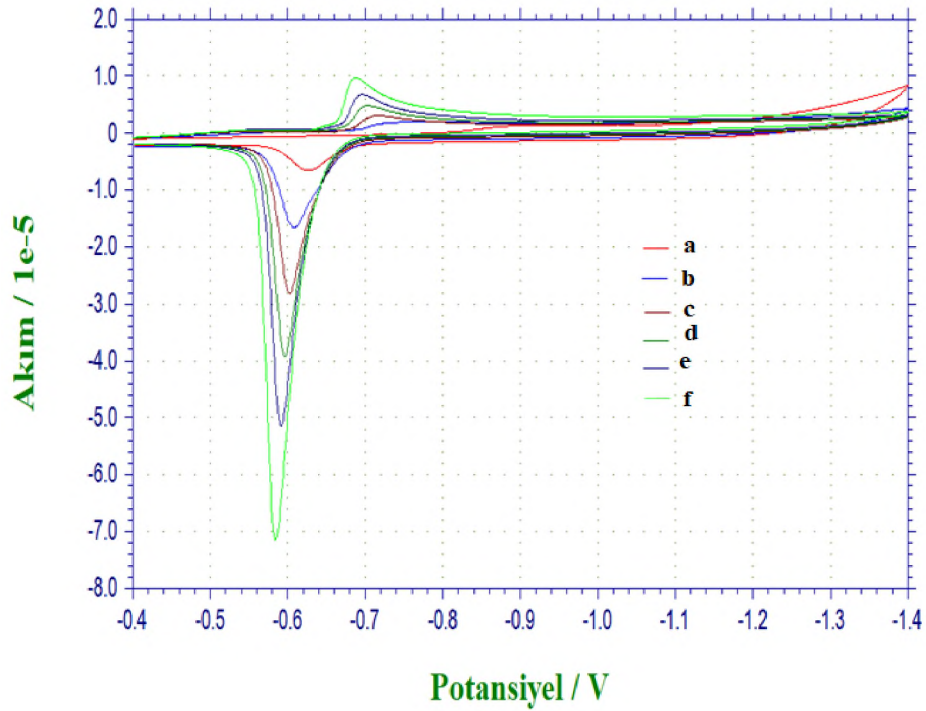


Şekil 4.1. Destek elektrolit varlığında ve 10^{-4} M Pb(II) içerisinde, (a) yalın GC elektrot ile aynı deney hücreğine stok $Pb(NO_3)_2$ çözültiden (b) 0,05 mL, (c) 0,10 mL, (d) 0,15 mL, (e) 0,20 mL ve (f) 0,30 mL ilaveler ile alınan dönüşümlü voltamogramlar, $v=100$ mV/s (vs. Ag/AgCl)

Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi yalın GC elektrot yüzeyinde yaklaşık -0,750 V civarında bir katodik pik ve yaklaşık -0,600 V civarında da bu katodik pike ait bir anodik pik tespit edilmiştir. 10^{-4} M Pb(II) içerisindeki ve 0,1 M stok çözültiden kurşun ilave edilmesi sonucu GC elektrodun dönüşümlü voltamogramı incelendiğinde derişimdeki artışa bağlı olarak akım piklerinde de artış meydana gelmektedir. Bu sonuç, gözlenen pikin, kurşunun yalın GC'deki indirgenmesine ve daha sonra tekrar yükseltgenmesine ait pik olduğunu göstermektedir.

4.1.2. Kurşunun bizmut kaplı elektrotta incelenmesi

Deneysel çalışmaların bu bölümünde, yapılan bizmut kaplama çalışmasını takiben, kurşunun bu yüzeydeki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Yalın GC elektrotta kurşun (II) için yapılan CV deneylerinin aynısı, modifiye bizmut elektrot yüzeyinde tekrarlanmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar grafik halinde Şekil 4.2.'de verilmiştir.



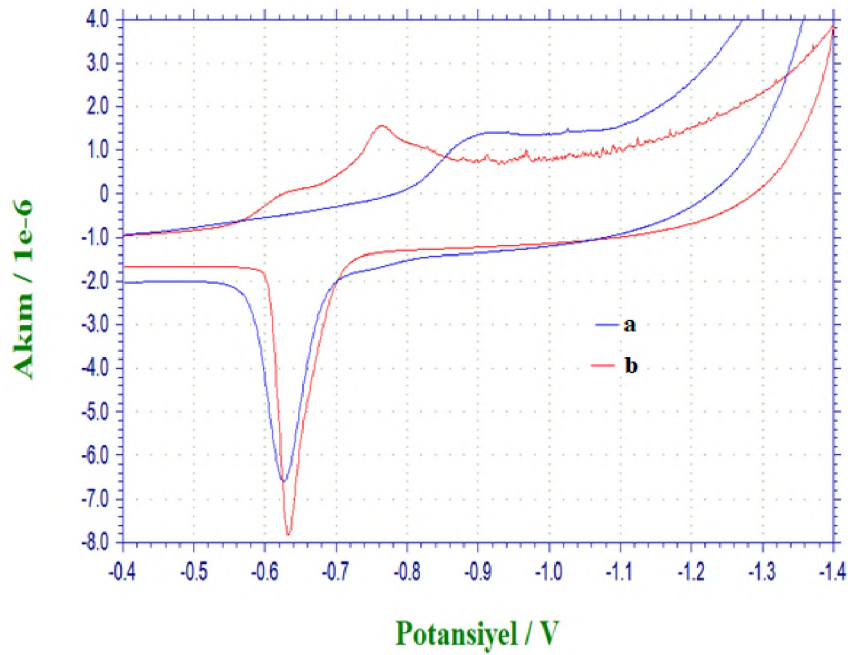
Şekil 4.2. Destek elektrolit varlığında ve 10^{-4} M Pb(II) içerisinde, (a)bizmut kaplı GC elektrot ile aynı deney hücreğine stok $Pb(NO_3)_2$ çözeltiden (b) 0,05 mL, (c) 0,10 mL, (d) 0,15 mL, (e) 0,20 mL ve (f) 0,30 mL ilaveler ile alınan dönüşümlü voltamogramlar, $v= 100$ mV/s (vs. Ag/AgCl)

Bizmut kaplı modifiye elektrot yüzeyinde Pb(II) iyonunun indirgenmesine ait analizler 10^{-4} M - $1,7 \times 10^{-3}$ M aralığında yapılmıştır. Elde edilen indirgenme pikleri üstüste çakıştırıldığında bu sinyalin Pb(II)' ye ait olduğu anlaşılmıştır.

Çalışmada görüldüğü gibi modifiye GC elektrot yüzeyinde yaklaşık -0,750 V civarında bir katodik pik ve yaklaşık -0,600 V civarında da katodik ve anodik pikler tespit edilmiştir. Buna göre katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark yaklaşık 50 mV olup Nernst davranışı ile uyumludur.

4.1.3. Bi(III) ile kaplı elektrotta SWASV optimizasyonu

Bizmut elektrotun hazırlanması için gerekli kaplama süreleri 300 s ve 600 s olarak denenmiştir. Bu iki denemenin sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 4.3.'de verilmiştir. Buna göre katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki farkın daha az olduğu ve pik şiddetlerinin daha yüksek olduğu 600 s 'lik kaplama süresi tercih edilmiştir.



Şekil 4.3. (a) 300 ve (b) 600 s Bi(III) kaplı GC elektrodun 10^{-4} M Pb(II) çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramların karşılaştırması $v=50$ mV/s (vs. Ag/AgCl)

Karşılaştırmalar sonucu 300 saniye süre ile kaplanan GC elektrodun indirgenme ve yükseltgenme piklerinin çok düzenli olmadığı gözlenmektedir. Çalışmalara 600 s kaplama yapılarak devam edilmeye karar verilmiştir.

4.1.4. Kare dalga anodik sıyırma voltametri (SWASV) sonuçları

Dönüşümlü voltametri ile kaydedilen kurşun pikleri incelendiğinde yükseltgenme piklerinin daha keskin olduğu ve derişim artışlarında anodik akımda daha belirgin

artışların olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle kare dalga anodik sıyırma voltametri tekniği ile biriktirme ve sıyırma yapılarak metod geliştirilmesine karar verilmiştir.

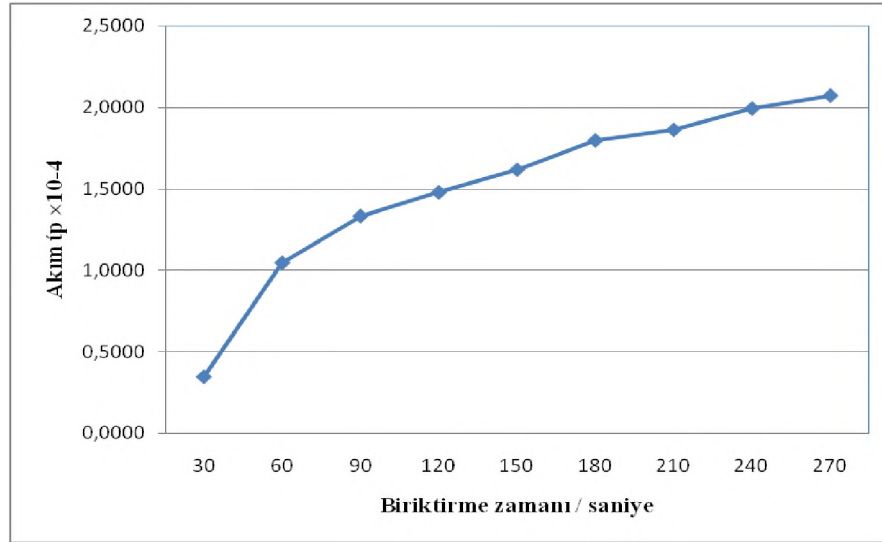
Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisi (SWASV) için deney parametreleri araştırılmıştır. Modifiye elektrotta Pb(II) biriktirme süresinin (t_{bir}), biriktirme potansiyelinin (E_{bir}) ve biriktirme frekansının (f_{bir}) pik yüksekliğine etkisi incelenerek optimize edilmiştir. Bu parametrelerin ASWSV çalışmalarında pik yüksekliğine etkisi incelenmiştir. Çalışma parametreleri belirlendikten sonra Pb(II) derişimindeki artışın pik yüksekliğine etkisi araştırılmıştır.

4.1.4.1. Biriktirme süresinin optimizasyonu

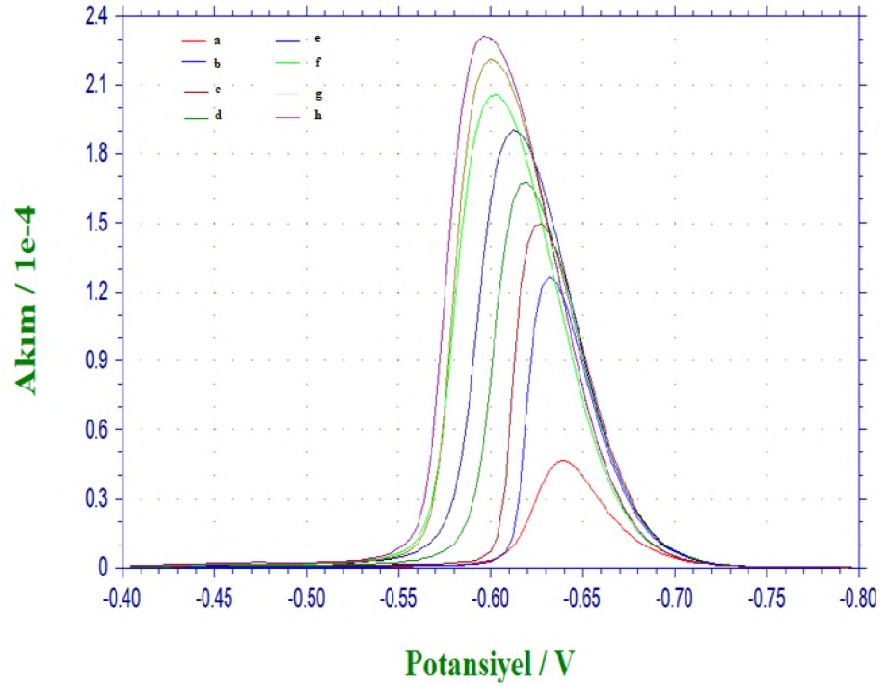
Çalışmada 10^{-5} M $Pb(NO_3)_2$ çözeltisi içinde 600 s kaplama süresi kullanılarak modifiye edilmiş elektrot ile, depolama süresinin optimize edilmesi için alınan dönüşümlü voltamogramlara bakıldığında, 30, 60, 90, 120, 150, 210, 240 ve 270 s çalışıldığı görülmektedir. Pik yüksekliğinin artışı ve pik simetrisinin bozulmaması gerektiği dikkate alınarak 210 s biriktirme süresine karar verilmiştir.

Çizelge 4.1. SWSV’de 10^{-5} M Pb(II) ‘den elde edilen farklı biriktirme sürelerindeki akım değerleri (akımlar, üç ölçümün ortalamasıdır)

Akım (i_p) $\times 10^{-4}$	Biriktirme Zamanı (s)
0,437	30
1,252	60
1,532	90
1,711	120
1,883	150
2,059	210
2,183	240
2,346	270



Şekil 4.4. SWSV’de farklı biriktirme sürelerinin akım değerlerine etkisi (10^{-5} M Pb(II) çözeltisinde, başlangıç ve bitiş potansiyeli sırasıyla -0,8 ; -0,4 V, ve frekans, 15 Hz)

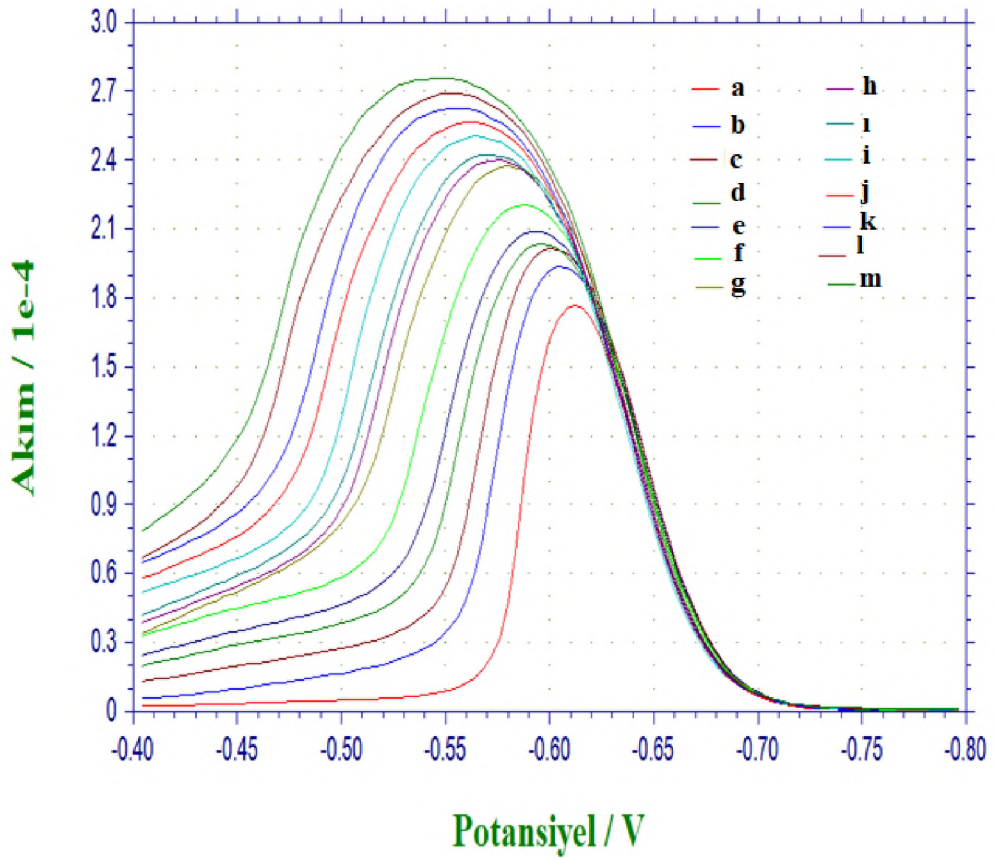


Şekil 4.5. 600 s süreyle bizmut ile kaplı GC elektrotta 10^{-5} M Pb(II)’nin (a) 30 s, (b) 60 s, (c) 90 s, (d) 120 s, (e) 150 s, (f) 210 s, (g) 240 s, (h) 270 s 8 farklı biriktirme sürelerinde alınan kare dalga voltamogramları, $f=15$ Hz (vs. Ag/AgCl)

4.1.4.2. Biriktirme frekansının (f) optimizasyonu

Kare dalga voltametrisinin parametrelerinden biri olan frekansın da optimize edilmesi için, 210 s biriktirme süresinde 10^{-5} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisinde 15 Hz'den başlayarak ve 15'er Hz artırarak 14 farklı frekansda alınan kare dalga voltamogramları karşılaştırıldığında, en uygun frekansın pik şeklinin bozulmadığı görülen 15 Hz olduğu tespit edilmiştir.

Diğer frekanslarda ise pik akımları artış göstermesine rağmen pik şekilleri bozulmuş ve yayvan hale gelmiştir. Bu karakterdeki pikler kantitatif amaca uygun olmadığı için tercih edilmemiştir.



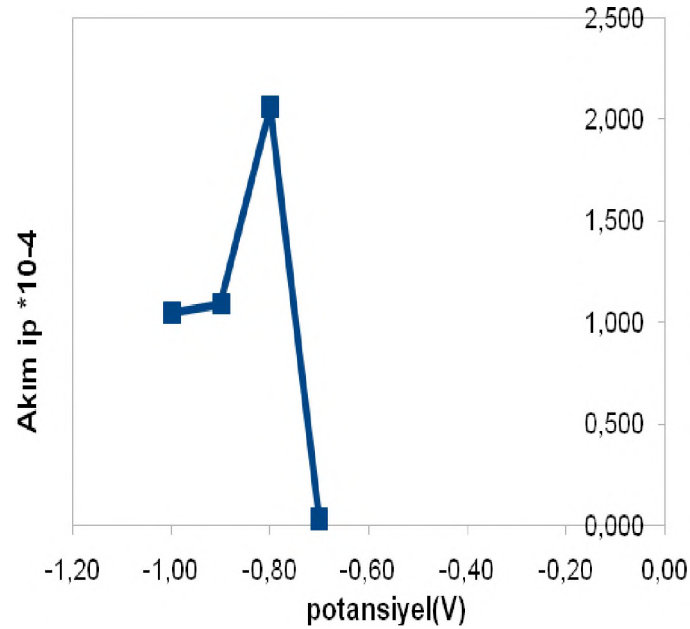
Şekil 4.6. 600 s süreyle bizmut ile kaplı elektrotta 10^{-5} M $\text{Pb}(\text{II})$ 'nin, (a) 15 Hz, (b) 30 Hz, (c) 45 Hz, (d) 60 Hz, (e) 75 Hz, (f) 90 Hz, (g) 105 Hz, (h) 120 Hz, (i) 135 Hz, (j) 150 Hz, (k) 165 Hz, (l) 180 Hz, (m) 210 Hz olmak üzere 14 farklı frekansta alınan kare dalga voltamogramları, biriktirme süresi 210 s (vs. Ag/AgCl)

4.1.4.3. Biriktirme potansiyelinin optimizasyonu

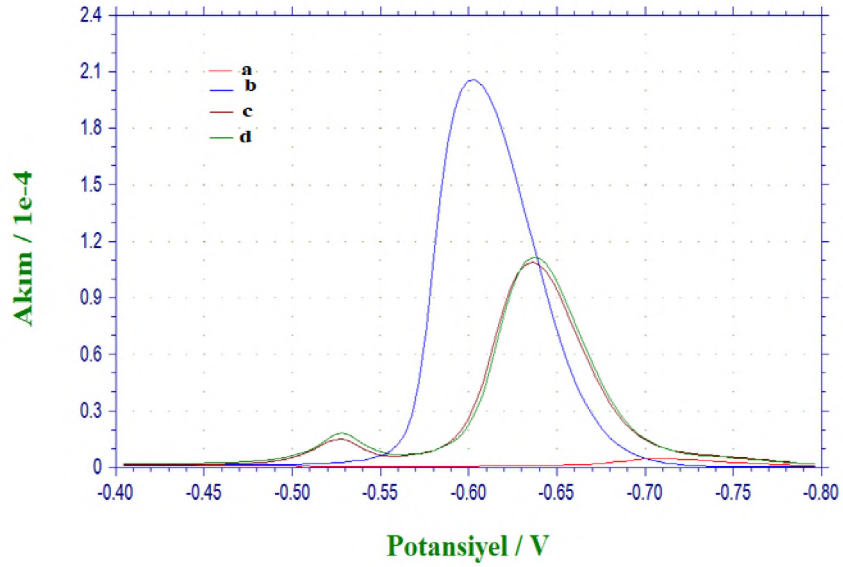
Biriktirme süresi 210 s ve frekans 15 Hz alınarak, biriktirme potansiyelinin optimizasyonu için -0,7, -0,8, -0,9 ve -1,0 V 'de çalışılmıştır. Dört farklı potansiyelin karşılaştırılması sonucu uygun biriktirme süresinin 0,8 V olduğu anlaşılmıştır.

Çizelge 4.2. SWSV'de 10^{-5} M Pb(II) 'den elde edilen farklı biriktirme potansiyellerindeki akım değerleri (akımlar, iki ölçümün ortalamasıdır)

Akım (i_p) $\times 10^{-4}$	Biriktirme Potansiyeli (V)
0,032	-0,7
2,059	-0,8
1,090	-0,9
1,047	-1



Şekil 4.7. SWSV'de farklı potansiyel değerlerinin akım değerlerine etkisi (10^{-5} M Pb(II) çözeltisinde, 210 s biriktirme süresi ve 15 Hz frekans)



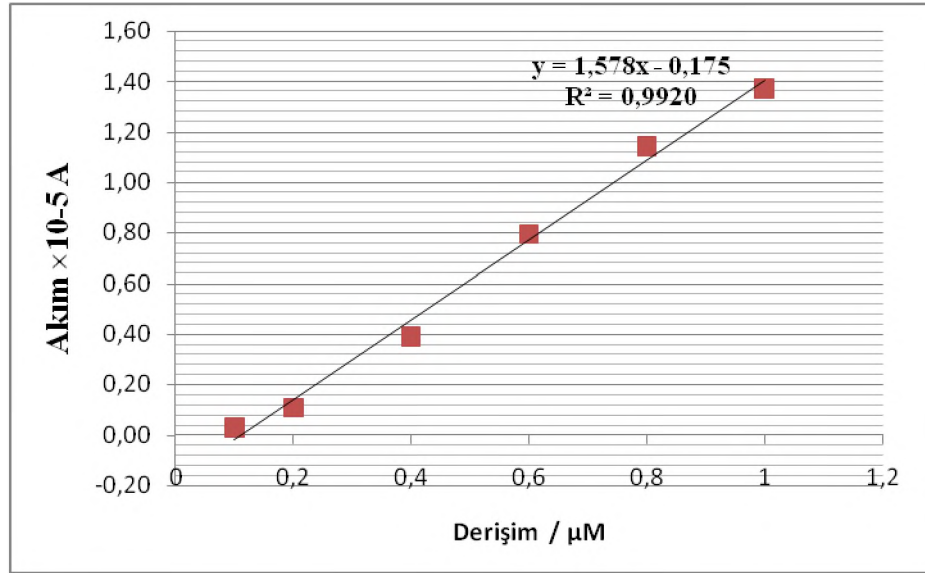
Şekil 4.8. 600 s süreyle bizmut ile kaplı elektrotta, 10^{-5} M Pb(II)'nin 210 s biriktirme süresinde, (a) -0,7 V, (b) -0,8 V, (c) -0,9 V ve (d) -1,0 V olmak üzere 4 farklı biriktirme potansiyelinde alınan kare dalga voltamogramları, $f=15$ Hz (vs. Ag/AgCl)

4.2. Analitik Çalışma Aralığının Belirlenmesi

Gerekli parametreler optimize edildikten sonra, bu şartlarda kurşun için derişim ile akım ilişkisi incelenmiştir. Optimizasyon çalışmalarına göre biriktirme potansiyeli -0,8 V, biriktirme süresi 210 s ve frekans 15 Hz olarak çalışmalara devam edilmiştir. 0,1-1 μ M derişim aralığında akım değerleri grafiğe alınmıştır.

Çizelge 4.3. Optimum şartlarda, farklı derişimler de elde edilen akım değerleri (standart sapmalar üç ölçüm sonucu hesaplanmıştır)

DERİŞİM, μ M	AKIM, 10^{-5} A
1	1,372 \pm 0,02
0,8	1,142 \pm 0,05
0,6	0,794 \pm 0,03
0,4	0,392 \pm 0,04
0,2	0,109 \pm 0,02
0,1	0,03 \pm 0,01



Şekil 4.9. Pb(II) iyonu için bizmut kaplı GC elektrot ile optimum şartlarda, farklı derişimler de elde edilen kalibrasyon grafiği. Standart $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ derişimleri: 0,1 μM , 0,2 μM , 0,4 μM , 0,6 μM , 0,8 μM ve 1 μM

Çizelge 4.4. 0,1-1 μM aralığında ve (pH = 4,50) 0,2 M asetat tamponunda elde edilen çalışma grafiğine göre analitik tayin parametreleri

Parametreler	Sonuçlar
Derişim Aralığı (μM)	0,1 - 1
Eğim ($10^{-5} \text{ A } \mu\text{M}^{-1}$)	1,578
Eğimin Standart Sapması (S_m)	0,099
Korelasyon Katsayısı, r	0,996
Regrasyon Standart Sapması, s_r	0,057
Ölçüm Sayısı, n	3
Tespit Limiti, LOD (nM)	3,3
Alt Tayin Sınırı, LOQ (nM)	11

Şekil 4.9. ve Çizelge 4.3. incelendiğinde en iyi doğrusallığın gözlendiği 0,1-1 μM aralık çalışma aralığı olarak belirlendi.

4.2.1. LOD (tespit sınırı) ve LOQ (alt tayin sınır) değerinin hesaplanması

Sinyal alınabilen en küçük derişim olan 10 nM' da ölçüm alınarak ortalama ve standart sapma hesaplanmıştır. LOD değeri 3 s/m ve LOQ değeri 10 s/m formülünden hesaplanarak Çizelge 4.4.'de belirtilmiştir (Skoog, 2004).

4.2.2. Şeker pancarı yıkama suyunda bizmut modifiye elektrot ile kurşun(II)'nin voltametrik olarak miktarının belirlenmesi ve geri kazanımı

Numune olarak kullanılan şeker pancarı yıkama suyundan 50 mL ve destek elektrolit olan 0,2 M KNO₃ çözeltisinden de 50 mL alınarak hazırlanan karışımından alınan her üç ölçüm için ayrı hücrelerde çalışılmıştır. Ölçülen akım değerleri kalibrasyon grafiğinden elde edilen $y=1,578x-0,175$ denkleminde yerine konularak kurşun(II) miktarı hesaplanmıştır.

Geri kazanım için $1,6 \times 10^{-7}$ M Pb(II) içeren atık su numunesi üzerine derişimi 2×10^{-6} M olacak şekilde 10^{-4} M Pb(NO)₃ çözeltisi ilave edilmiştir. Bunun için üç ayrı hücre hazırlanarak her bir hücrede üçer kez ölçüm alınmıştır. İlave edilen Pb(II) maddesinin elde edilen akım değerine karşılık gelen mg miktarı hesaplanmıştır. İlave edilen kurşun(II) miktarı ile bulunan kurşun(II) miktarı karşılaştırılarak atıksu numunesi'nin geri kazanımı % 97,5 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5. Atık su numunesinde belirlenen kurşun(II) miktarı ve kurşunun geri kazanımı

Parametreler	Sonuçlar
Bağıl standart sapma (%R.S.D)	2,344
İlave edilen	$4,144 \times 10^{-3}$ mg
Bulunan	$8,184 \times 10^{-3}$ mg
Geri kazanım (%)	97,5

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ilk olarak bizmut kaplı camsı karbon elektrotta Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametri tekniği ile Pb(II) iyonunun elektrokimyasal tayini için bir yöntem geliştirilmiştir. Daha sonra geliştirilen yöntem şeker pancarı yıkama suyu numunesine uygulanmıştır. Numune için elde edilen akım değeri, kalibrasyon eşitliğinde yerine konularak Pb(II) miktarı tayin edilmiştir.

Geliştirilen yöntemin çalışma derişim aralığı, 100 nM – 1000 nM olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal tayin yöntemlerinde herhangi bir elektroaktif türün bulunmadığı tanık çözeltiler için akım okuması yapılamadığı için alt tayin sınırı, çalışma aralığının alt sınırı ve akım okumasının yapılabildiği en küçük derişim olan 10 nM olarak belirlenmiştir.

Bu yöntemin analitik uygulamasında, Çorum Şeker Fabrikasından alınan şeker pancarı yıkama suyu numunesinde bulunan Pb(II) miktarı $(0,16 \pm 0,09)$ μM olarak tespit edilmiştir. Ölçümler üç farklı numune için alınmış ve standart sapma değeri bu üç ölçüm kullanılarak hesaplanmıştır. Yıkama suyu numunesinde bulunan Pb miktarı 30 ppb' ye karşılık gelmektedir. Bu değer, endüstriyel sularda veya yakın bölgelerdeki sularda bulunabilecek en yüksek değer olan 140 ppb'nin altındadır.

Çizelge 4.5.'den de görüldüğü gibi geri kazanımın % 97,5 olarak bulunmasından dolayı kurşun(II) maddesinin tayini için geçerli bir yöntem geliştirildiği anlaşılmaktadır.

Çorum Şeker Fabrikasından alınan şeker pancarı yıkama suyu numunesinden eş zamanlı olarak dış kaynaklı laboratuvarında ICP – OES cihazı ile Pb(II) miktarı “<40 ppb” olarak tespit edilmiştir.

Voltametik sıyırma tekniklerine sulu ve susuz ortamlarda maddelerin eser miktarlarının tayinlerinde başvurulur. Atomik absorpsiyon, nötron aktivasyon,

florometrik ve kromatografik yöntemlerle birlikte voltametrik sıyırma yöntemleri eser analizlerde başvurulan beş önemli yöntem arasında sayılmaktadır. Bu yöntemlerden, inorganik analizlerde en çok uygulama alanı olan iki yöntemden biri atomik absorpsiyon, diğeri ise sıyırma yöntemleridir. Atomik absorpsiyona yalnız inorganik tayinlerde başvurulduğu halde sıyırma teknikleri hem inorganik hem de organik tayinlerde kullanılabilir. Ayrıca atomik absorpsiyon tahripkar bir yöntem iken sıyırma yöntemleri tahripkar olmayan yöntemlerdendir. Sıyırma tekniklerinde kullanılan cihazlar daha basit ve daha ucuzdur. Aynı numunenin analizi sıyırma tekniklerinde defalarca tekrarlanabilir.

Sonuç olarak, şeker fabrikalarında üretim işleminde atık olarak ortaya çıkan yıkama sularında bulunan ve ağır metallerden bir tanesi olan kurşun iyonu için hızlı, kolay uygulanabilen, düşük maliyet ve alt tayin sınırı avantajlarına sahip etkili bir yöntem geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Arduini, F., Calvo, J.Q., Amine, A., Palleschi, G., Moscone, D., 2010. Bismuth-Modified Electrodes for Lead Detection. *Trends in Analytical Chemistry*, 29,11.
- Arslan, H., 2007. Karbon past kullanılarak 2-aminoanthraquinonun voltametrik analizi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons. Inc. New York.
- Barker, G. C. and Jenkins, I. L. 1952. Square Wave Polarography, *Analyst*, 77; 685.
- Baycan, F., 2006, Zopiklon'un Voltametrik Metotlar İle Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi Ve İlaçlarda Kantitatif Tayini, Yüksek Lisans, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 49.
- Bond, A.M. 1980. *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Marcel Dekker Inc. N.Y.
- Bontempelli, G., Toniolo R, MEASUREMENT METHODS: Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*,(2009)643-654.
- Çağlarırnak, N., Hepçimen, A.Z., 2010. Ağır metal toprak kirliliğinin gıda zinciri ve insan sağlığına etkisi. *Akademik Gıda*, 8(2), 31-35.
- Çekirdek, P., 2005. Voltametrik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Demirbilek, E.,2014.İsoniazid'in poli (p-aminobenzen sülfonik asit)-modifiye camı karbon elektrotta ilaç dozaj formlarından miktarının belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Dinç, H., Yılmaz, O., 2013. Gaziantep sanayi atık sularında arıtma öncesi ve sonrası ağır metal düzeyleri. *YYU Veteriner Fakültesi Dergisi*, 24(1), 19 – 24.
- Economou, A., Fielden, P.R., 2005. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, No. 4, 334-339.

- Elobeid, W.H., Elbashir, A.A., 2019. Development of Chemically Modified Pencil Graphite Electrode Based on Benzo-18-Crown-6 and Multi-Walled CNTs for Determination of Lead in Water Samples. *Progress in Chemical and Biochemical Research*, 2,24-33.
- Fagan, D.T., Hu, I.F., Kuwana, T. 1985. Vacuum heat treatment for activation of glassy carbon electrode. *Anal. Chem.*, 57: 2759-2763.
- Gençdağ, K., 2013. Adsorptif Sıyırma Voltametrisi ile Bazı Eser Elementlerin Miktar Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- Georgina, M.S., Julia , M.C.S., Helena, M.V.M., 2012. Simultaneous Determination of Nickel and Cobalt Using a Solid Bismuth Vibrating Electrode by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. *Electroanalysis*.
- Gülçin, Y., Can, G., Şahin, Ü., 2002. Çocuklarda asemptomatik kurşun zehirlenmesi. 33, 197-204.
- Gündüz, T., 2005. Enstrümental Analiz. Gazi Kitap Evi, Ankara.
- Gökmeşe, F., 1997. Germanyumun Eser Miktarının Tayini için Adsorptif Sıyırma Voltametrisiyle Yönetim Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gökmeşe, F., Gökmeşe, E., Çekirdek, P., Solak, A.O., 2005. Adsorptive Square Wave and Linear Sweep Stripping Measurements of Germanium(IV) in the Presence of N-(phenyl)-3-hydroxysalicylaldehyde. *Bulletin of Electrochemistry*, 21, 5, 193-197.
- Huang, D.Q., Xu, B., Yang, L., Yang, Z., Bi, S., 2012. Bismuth Film Electrodes for Indirect Determination of Sulfide Ion in Water Samples at Trace Level by Anodic Stripping Voltammetry. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 2860-2873.
- Hutton, E.A., Hocevar, S.B., Ogorevc, B., 2004. Ex Situ Preparation of Bismuth Film Microelectrode For Use In Electrochemical Stripping Microanalysis. *Analytica Chimica Acta*, 537, 285-292.
- İnce, A., 2008. Ferrosen Bulunduran Bazı Tiyofosfanat Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışları ve Yüzey Adsorpsiyonlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans, Selçuk Üniversitesi, Konya.
- Jian Feng, P., Jian, W., YiBin, Y., 2011. Determination of Trace Heavy Metals in Milk Using an Ionic Liquid and Bismuth Oxide Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode. *Analytical Chemistry*, 57,15,1781-1787.

- Kalabala, M.A., 2014. Kovalent Modifiye Filmler Üzerine Titanyum Oksitin Depozisyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2009. Metallerin çevresel etkileri. Metalurji Dergisi, 136, 47-53.
- Karabilgin, E.E., 2012. Camsı karbon elektrot 4-nitro-1-naftilaminin elektrokimyasal oksidasyonu ile yeni bir modifiye elektrot hazırlama. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1999. Analitik Kimya Temelleri(Skoog'tan çeviri). Bilim Kitap Evi, Ankara.
- Khoulif, Z., Jambon, C., Chatelut, M., 1993. Determination of Heavy Metals In Concentrated Refined Sugar and Raw Syrups With Differential Pulse Polarography and Anodic Stripping Voltammetry. *Electoanalysis*.
- Kristie, C.A., Tatum, C.E., Dansby-Sparks, R.N., Chambers, J.Q., Xue, Z., 2010. Individual and Simultaneous Determination of Lead, Cadmium, and Zinc by Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Bulk Electrode. *Talanta*, 82, 675-680.
- Maraba, Y., 2008. Kuartz kristal mikrobalsan ile DNA hibridizasyonu tayini ve bazı maddelerin DNA ile etkileşiminin biyosensörler ile algılanması. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Meena, O., Garg, A., Kumar, Y., Pandey, R., 2011. Electro Analytical Procedure for Determination of Heavy Metals in Brassica Oleraceae Ver. Botrytis. *Internation Journal of ChemTech Research Coden*, 3,3.
- Mülazımoğlu, İ. E., 2008, Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Flavonoid Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, 159.
- N. Demir, T. Göktürk, O. Akçay, *SDU Journal of Science*, 9(2):194-200, 2014.
- Octapczuk, P., Valenta, P., Rützel, H., Nürnberg, H.W., 1987. Application of Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry to the Determination of Heavy Metals In Environmental Samples. *Science of The Total Environment*, 60, 1-16.
- Özbolat, G., Tuli, A., 2016. Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkisi. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4),502-521.

- Özdemir, N. 2006. Camsı Karbon Ve Platin Elektrotların Bazı Aromatik Aminlerle Elektrokimyasal Modifikasyonu Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. 83 s., Ankara.
- Özkan, S.A., Biryol, İ., Şentürk, Z. 1994. An activation method for glassy carbon electrode. *Tr. J. Chem.*, 18: 34-38.
- Özkan G., 2009, Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kıyısal Kırsal Alandaki Hava Kalitesi; Muallimköy'de Partikül Maddede ve Topraktaki Ağır Metal Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Öztekin, Y., 2008, Camsı Karbon Elektrot Yüzeyine Çeşitli Fenantrolin Türevlerinin Modifikasyonu, Yüzey Karakterizasyonu, Elektrokimyasal ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- Pan, D., Lu, W., Zhang, H., Zhuang, J., 2013. Voltammetric Determination of Nitrate in Water Samples at Copper Modified Bismuth Bulk Electrode. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 93,9,935-945.
- Renner, R., 2010. Exposure on tap: Drinking water as an overlooked source of lead. *Environ. Health Perspect.* 118, A68–A72.
- Rosolina, S.M., Chambers, J.Q., Lee, C.W., Xue, Z., 2015. Direct Determination of Cadmium and Lead in Pharmaceutical Ingredients Using Anodic Stripping Voltammetry in Aqueous and DMSO/Water Solutions. *Analytica Chimica Acta*, 893, 25-33.
- Rutyna, I., Korolczuk, M., 2014. Determination of Lead and Cadmium by Anodic Stripping Voltammetry at Bismuth Film Electrode Following Double Deposition and Stripping Steps. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 204,136-141.
- Salih, F.E., Ouarzane, A., Rhazi, M.E., 2015. Electrochemical Detection of Lead (II) at Bismuth/Poly(1,8-diaminonaphtalene) Modified Carbon Paste Electrode. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, 596-603.
- S. Daniele, M.A. Baldo, et all, *Anal. Chim.*, 219(1), 9-18, 1989.
- Sarıkoç, S., 2009. Kil ile Modifiye Edilmiş Elektrot Kullanarak Bazı Ağır Metallerin Voltammetrik Yöntemle Tayin Edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Serrano, N., Diaz-Cruz, J.M., Arino, C., Esteban, M., 2010. Stripping Analysis of Heavy Metals in Tap Water Using the Bismuth Film Electrode. *Anal Bioanal Chem*, 396, 1365-1369.

- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2004. Analitik Kimya Temel İlkeler. Editörler: Kılıç, E., Yılmaz, H., Bilim Yayınları, Ankara, 92-126, 655-703.
- Solak, A.S., Gülser, P., Gökmeşe, E., Gökmeşe, F., 2000. A New Differential Pulse Voltammetric Method for the Determination of Nitrate at a Copper Plated Glassy Carbon Electrode. *Microchimica Acta*, 134,77-82.
- Stara, V., Kopanica, M. 1988. Cathodic stripping voltammetry and adsorptive stripping voltammetry of selenium (IV). *Anal. Chim. Acta*, 208: 231-236.
- Tang, X., Wang, P., Buchter, G., 2018. Ion-Selective Electrodes for Detection of Lead (II) in Drinking Water: A Mini-Review. *Environments MDPI*.
- T. Gündüz, Çevre Sorunları, Gazi Büro Kitabevi, 1998.
- Tesarova, E., Baldrianova, L., Hocevar, S.B., Svancara, I., Vytras, K., Ogorevc, B., 2009. Anodic Stripping Voltammetric Measurement of Trace Heavy Metals at Antimony Film Carbon Paste Electrode. *Electrochimica Acta*, 54, 1506-1510.
- Tunçel, T., Bergisadi, M., Akın, L., Otuk, G., Kuşcu, G. 1996. In-Vitro and InVivo Studies on Micro Capsules and Tabletted Micro Capsules Cephadrine, *Pharmazie*, 51, 168-171.
- Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertaç, F.N., 2003. Elektroanalitik Yöntemler, Editör: Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, 132-206.
- Turan, Ş., 2008. Ornizadol'un Elektrokimyasal Davranışı ve Adsorptif Sıyırma Yöntemleri ile Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Türe, M., 2009. Fenilefrin Hidroklorür'ün Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi ve Ticari İlaç Formlarından Miktarının Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale.
- Wang, J., Hutchins, L.D. 1985. Activation of glassy carbon electrodes by alternating current electrochemical treatment. *Anal. Chim. Acta*, 167: 325-334.
- Wang, J. 2000. Analytical Electrochemistry. 2nd edition. John Wiley and Sons. Inc. New York.
- Xu, H., Zeng, L., Huang, D., Xian, Y., Jin, L., 2008. A Nafion- Coated Bismuth Film Electrode for The Determination of Heavy Metals In Vegetable Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry: An Alternative to Mercury-Based Electrode. *Food Chemistry*, 109, 4, 834-839.

- Yang, D., Wang, L., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2014. Voltammetric Determination of Lead(II) and Cadmium(II) Using a Bismuth Film Electrode Modified With Mesoporous Silica Nanoparticles. *Electrochimica Acta*, 132, 223-229.
- Yavaş, A., N., 2014. Karbon Pasta Elektrotların Bitki Dokuları ile Modifikasyonu ve Elektrokataliz Özelliklerin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın.
- Yıldız, A., Genç, Ö. 1993. Enstrümental Analiz. Hacettepe Üniversitesi Yayınları 1. Baskı, 352.
- Yılmaz, S., 2012. *Elektroanalitik Kimya*, Kriter Yayınları, İstanbul.
- Yi, W.J., Li, Y., Ran, G., Luo, H.Q., Li, N.B., 2012. Determination of Cadmium(II) by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry Using Bismuth-Antimony Film Electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 166-167, 544-548.
- Yüce, M., 2011, Bazı Ağır Metallerin Tayininde Kullanılmak Üzere Mikrobiyal Biyosensör Geliştirilmesi Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Zuman, P., Brezina, M. 1962. Polarographic Analysis in Pharmacy. Progress in Polarography. Vol. 2th Ed.P. Zuman, I.M. Kolthoff, New York, Interscience Publishers.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

SOYADI, Adı : BÜTÜN Burcu
 Uyuğu : T.C
 Doğum yeri ve tarihi :Çorum 20.07.1985
 Medeni hali :Bekar
 Telefon :05447734841
 E-posta :burcubutun55@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans formasyon	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	2009
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi	2008
Lise	Samsun Yüzüncü Yıl Lisesi	2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2011-2013	Çorum Şeker Fabrikası	Atıksu Arıtma Sorumlusu
2013-2017	Hayat Tıbbi Aletler ve Oluklu Mukavva San. Tic. A.Ş.	Kalite Müdür Yardımcısı
2017-.....	Eren Gıda San. Ltd. Şti.	Kalite Sorumlusu

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Gökmeşe E., Bütün B., Gökmeşe F., Bizmut Kaplı Camsı Karbon Elektrotta Anodik Sıyırma Voltametri ile Şeker Pancarı Yıkama Suyunda Kurşun Tayini, 27. Ulusal Kimya Kongresi, 2015, 1(1), 104-104.