

**DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE Pb, Fe, Cd, Zn, Cu,
Ni, Hg VE ÜRİK ASİDİN TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Ali Cengiz ÇALIŞKAN

DOKTORA TEZİ

KİMYA

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2010

ANKARA

Ali Cengiz ÇALIŞKAN tarafından “DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE Pb, Fe, Cd, Zn, Cu, Ni, Hg VE ÜRİK ASİDİN TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Güler SOMER

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mürvet VOLKAN

.....

Kimya Anabilim Dalı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Güler SOMER

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU

.....

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Olcay ŞENDİL

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

17/12/2010

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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 bildiririm.

Ali Cengiz ÇALIŞKAN

DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE Pb, Fe, Cd, Zn, Cu, Ni, Hg VE ÜRİK ASİDİN TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

(Doktora Tezi)

Ali Cengiz ÇALIŞKAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ARALIK 2010**

ÖZET

Doğal numunelerde eser elementlerin diferansiyel puls polarografisi (DPP) ile tayinine örnek olmak üzere kırmızı şarap ve beyaz şarabın analizleri yapılmıştır. Şarap numunesinde, asetik asit ortamında, amonyak-amonyum klorür ortamında, EDTA'lı veya EDTA'sız ortamda pH 2, 6 ve 9'da çalışılarak Cd, Pb, Zn, Fe, Cu ve Ni'in nitel ve nicel tayinleri yapılabilmektedir.

Bu çalışmanın amaçlarından birisi de kan serumunda ürik asit tayini yapmaktır. Ürik asit tayini için 0,1 M KNO₃ varlığında pH 10-12 aralığında, 0,05 M fosfat tamponu en uygun ortam olarak bulunmuştur. Askorbik asit ve dopaminin çakışan pikleri sebebi ile olan girişimleri, Fe(III) iyonu eklenerek giderilmiştir. Bu yöntemde ürik asidin gözlenebilme sınırı 2×10^{-7} M (S/N=3) dır. Gerçek numune olarak kan serumunda ürik asit tayini çok duyarlı bir şekilde yapılabilmektedir.

Hg(II)'nin sülfid ve ayrıca Sn(II) ile arasında gerçekleşen reaksiyonlarından faydalanılarak dolaylı yoldan cıva tayini yapılmıştır. Sülfidin -0,6 V'taki keskin piki kullanılarak Hg(II)'nin duyarlı tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Asetat tamponu ile pH 4-7 aralığında en iyi sonuçlar alınmıştır. Cu(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının hiçbir şekilde girişim etkisinin olmadığı, ancak Cd(II)

derişimi sülfid derişiminin 1/10'undan fazla olduğunda bir pik çakışması olduğu gözlenmiştir. Fe(III) miktarı ise sülfid derişiminin yarısından fazla olduğunda etkili olmuştur. Diğer yöntemlere göre bu yöntemin en büyük avantajı, büyük miktarlarda Cl⁻ varlığında tayin yapılabilmesidir. Hg(II)'nin gözlenebilme sınırı 5x10⁻⁶ M olarak belirlenmiştir.

Hg(II)'nin dolaylı tayini için ikinci bir yöntem geliştirilmiştir. Bu amaçla Sn(II)'nin Hg(II) ile reaksiyonu kullanılmıştır. Bilinen miktarda Sn(II) ile pH 2 de reaksiyona sokulmuş ve Sn(II)'nin -0,40 V'taki keskin piki ile tayin yapılmıştır. Fe(III), Cd(II), Zn(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının girişim etkileri incelenmiş ve Sn(II) iyonunun Fe(III), Cd(II) ve Zn(II) ile etkileşime girmediği, ancak Cu(II) ile reaksiyona girdiği gözlenmiştir. Fakat Cu(II) derişimi Hg(II) derişimine eşit veya daha az olduğunda reaksiyon olmamaktadır. Pb(II) ile Sn(II) piklerinin çakıştığı gözlenmiştir.

Bilim Kodu : 201.1.004

Anahtar Kelimeler : Cıva, ürik asit, tayin, şarap, girişimler, diferansiyel puls polarografisi, DPP.

Sayfa Adedi : 119

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Güler SOMER

**DEVELOPMENT OF NEW PROCEDURES FOR THE DETERMINATION
OF Pb, Fe, Cd, Zn, Cu, Ni, Hg AND URIC ACID USING
DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY
(Ph.D. Thesis)**

Ali Cengiz ÇALIŞKAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
DECEMBER 2010**

ABSTRACT

In this study for the determination of trace elements in real samples using differential pulse polarography (DPP), red and white wine samples have been analyzed as an example. It was possible to determine qualitatively and quantitatively Cd, Pb, Zn, Fe, Cu and Ni ions using acetate buffer and ammonia, ammonium chloride buffer at pH 2, 6 and 9 in the presence or absence of EDTA.

One of the aims of this work was to determine uric acid in blood serum. The best medium for the determination of uric acid was found as 0,05 M phosphate, in the presence of 0,1 M KNO₃ at pH 10-12. The interference of ascorbic acid and dopamine could be eliminated by the addition of Fe(III). The limit of detection was found as 2×10^{-7} M (S/N=3) in this medium. Uric acid content in serum could be determined with high accuracy.

For the indirect determination of mercury, the reaction between Hg(II) and sulfite and between Sn(II) has been used. The change in sulfite peak can be followed precisely because of its sharp peak at about -0.6 V. The best medium was found as acetate buffer pH 4-7. No remarkable interference was observed

from Fe(III), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) ions. It was found that when Cd(II) concentration was larger than 1/10 th of sulfite a peak overlap occurred. This method can be applied in the presence of large amounts of chloride ion, which is a very important advantage when compared with other methods. The limit of detection for Hg(II) was found as 5×10^{-6} M.

For the determination of Hg(II) a second indirect method has been established. The reaction between Sn(II) and Hg(II) has been used for this purpose since Sn(II) peak can be followed precisely from its sharp peak at about -0.40 V. It was found that this reaction was taking place at pH values lower than 2. Interference of Fe(III), Cd(II), Zn(II), Cu(II) and Pb(II) has been studied. Fe, Cd(II) and Zn(II) had no reaction with Sn(II), but Cu reacted with Sn(II). It was found that Cu(II) did not react when its concentration was equal or lower than Hg(II). Pb(II) had an overlapping peak with Sn(II).

Science Code : 201.1.004

Key Words : Mercury, uric acid, determination, wine, interference, differential pulse polarography, DPP.

Page Number : 119

Adviser : Prof. Dr. Güler SOMER

TEŞEKKÜR

Yazar, bu çalışmanın gerçekleşmesinde katkılarından dolayı, aşağıda adı geçen kişilere içtenlikle teşekkür eder.

Sayın Prof. Dr. Güler SOMER, tez danışmanı olarak çalışmanın yönteminin oluşturulmasını, planlanmasını ve yürütülmesini yönlendirmiş, gerekli ortamı sağlamış ve her aşamasında derin bilgi ve birikimiyle destek vermiştir.

Sayın Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU ve Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER tez izleme komitesinde görev alarak çalışmaya değerli katkılar sağlamışlardır.

Babam Talat, annem Zeynep, ağabeyim Aziz Erhan, ablalarım Gülsün ve Betül, eşim Nurcan ÇALIŞKAN hayatımın ve akademik çalışmalarımın her aşamasında destek vermiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. ELEKTROANALİTİK TÖNTEMLERİN TEORİSİ.....	3
2.1. Voltametri.....	3
2.1.1. Polarografi.....	6
2.1.2. Polarografi tekniğinde gelişmeler.....	18
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	28
3.1. Şarap İçin Kaynak Araştırması	28
3.2. Ürik Asit İçin Kaynak Araştırması.....	29
3.3. Cıva İçin Kaynak Araştırması	30
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	32
4.1. Diferansiyel Puls Polarografi Sistemi.....	32
4.2. Hücre ve Elektrotlar.....	33
4.2.1. Damlayan cıva elektrodu.....	33
4.2.2. Doymuş kalomel elektrot.....	33
4.2.3. Karşıt elektrot.....	34

Sayfa

4.3. Azot Gazı.....	36
4.4. Damıtık Su Cihazı.....	36
4.5. Cıvanın Temizlenmesi.....	37
4.6. Reaktifler ve Özellikleri.....	38
4.6.1. Çözeltilerin hazırlanması.....	39
4.6.2. Jones indirgeyicisi.....	43
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	44
5.1. Şarap Numunesinde Eser Element Analizi.....	44
5.1.1. Şarap numunelerinin çözülmesi.....	44
5.1.2. Şarap numunesinde bulunan Fe(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) tayinleri.....	45
5.2. Ürik Asit Tayini İçin Yöntem Geliştirilmesi.....	54
5.2.1. Ürik asit tayini için uygun ortamın belirlenmesi.....	54
5.2.2. Ürik asitte girişim etkilerinin incelenmesi ve giderilmesi.....	60
5.2.3. Yöntemin sentetik numuneye uygulanması.....	68
5.2.4. Yöntemin gerçek numuneye uygulanması.....	70
5.3. Cıvanın Sülfid İle Dolaylı Yoldan Tayini İçin Yöntem Geliştirilmesi.....	74
5.3.1. Sülfid için uygun ortamın belirlenmesi.....	74
5.3.2. Sülfid ile Fe(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının girişim etkilerinin incelenmesi	80
5.3.3. Yöntemin sentetik numuneye uygulanması.....	85
5.4. Cıvanın Sn(II) ile Dolaylı Yoldan Tayini İçin Yöntem Geliştirilmesi.....	87
5.4.1. Sn(II) için uygun ortamın belirlenmesi.....	88

	Sayfa
5.4.2. Sn(II) ile Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının girişim etkilerinin incelenmesi.....	97
5.4.3. Yöntemin sentetik numuneye uygulanması.....	105
5.4.4. Yöntemin gerçek numuneye uygulanması.....	107
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	108
KAYNAKLAR.....	111
ÖZGEÇMİŞ.....	119

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. X, Y ve akım aralığı (CR) değerlerine karşı elde edilen akım değerleri (X:0,05 V/cm).....	32
Çizelge 5.1. Kırmızı ve beyaz şarapta bulunan iyonların karşılaştırması.....	53
Çizelge 5.2. Çeşitli kırmızı şaraplarda bulunan eser element içeriği (µg/L).....	53
Çizelge 5.3. Kan plazmasındaki askorbik asit için referans değerler.....	62
Çizelge 5.4. Dopamin için referans değerler.....	67
Çizelge 5.5. Kan serumunda bulunan ÜA miktarlarının karşılaştırılması.....	72
Çizelge 5.6. Kan serumundaki ÜA için referans değerler	72
Çizelge 5.7. Kan serumuna yapılan eklemeler.....	73
Çizelge 5.8. pH 5'te sülfitin Hg(II)'ye oranı ile bulunan sonuçlar.....	80
Çizelge 5.9. pH 6'da sülfitin Hg(II)'ye oranı ile bulunan sonuçlar.....	80

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Üç tip elektrodun çeşitli elektrolitlerdeki potansiyel aralıkları.....	5
Şekil 2.2. O ₂ gazının indirgenmesine ait voltamogram.....	6
Şekil 2.3. Doğru akım polarografisinde gözlenen akım-potansiyel eğrisi.....	8
Şekil 2.4. Damla büyümesinin polarografik akıma etkisi.....	10
Şekil 2.5. Alternatif akım polarogramı.....	20
Şekil 2.6. Kare dalga voltametrisi.....	21
Şekil 2.7. Normal puls polarografisi.....	22
Şekil 2.8. Diferansiyel puls polarografisinde uygulanan potansiyel, pulsar ve elde edilen polarogram.....	23
Şekil 2.9. Dönüşümlü voltametri.....	25
Şekil 4.1. Kalousek hücre.....	35
Şekil 4.2. Özel damıtılmış suyun elde edildiği cam düzenek.....	37
Şekil 5.1. Şarap numunesinde Cu(II) iyonları tayini (pH 6,0).....	46
Şekil 5.2. NH ₃ /NH ₄ Cl ortamında Cu(II) tayini (pH 9,5).....	47
Şekil 5.3. Şarap numunesinde Fe(III) iyonları tayini (pH 6,0).....	48
Şekil 5.4. Şarap numunesinde Zn(II) iyonları tayini (pH 2,0)	49
Şekil 5.5. NH ₃ /NH ₄ Cl ortamında Zn(II) iyonları tayini (pH 9,5).....	50
Şekil 5.6. Şarap numunesinde Cd(II) ve Pb(II) iyonları tayini (pH 2,0).....	51
Şekil 5.7. Şarap numunesinde Ni(II) iyonları tayini (pH 9,5).....	52
Şekil 5.8. Borat tamponunda ürik asit eklemeleri (pH 10,5).....	56
Şekil 5.9. Sodyum asetat ortamında ürik asit eklemeleri (pH 9,5).....	57
Şekil 5.10. Sodyum asetat ortamında ürik asit eklemeleri (pH 11,0).....	58

Şekil	Sayfa
Şekil 5.11. Fosfat tamponunda ürik asit eklemeleri (pH 10,5).....	59
Şekil 5.12. Sodyum asetat ortamında askorbik asit eklemeleri (pH 11,0).....	61
Şekil 5.13. Sodyum asetat ortamında askorbik asit ve Fe(III) karışımı eklemeleri (pH 11,0) (AA/Fe(III)=2/1)	63
Şekil 5.14. Sodyum asetat ortamında askorbik asit ve Fe(III) karışımı eklemeleri (pH 11,0) (AA/Fe(III)=1/1).....	64
Şekil 5.15. Sodyum asetat ortamında askorbik asit ve Fe(III) karışımı eklemeleri (pH 11,0) (AA/Fe(III)=1/2).....	65
Şekil 5.16. Sodyum asetat ortamında Fe(III) eklemeleri (pH 11,0).....	66
Şekil 5.17. Dopamin etkisinin Fe(III) ile giderilmesi (pH 11,0).....	68
Şekil 5.18. Fosfat tamponunda sentetik numunedeki ÜA tayini (pH 11,0).....	69
Şekil 5.19. Fosfat tamponu kullanılarak kan serumunda ÜA tayini (pH 10,5).....	71
Şekil 5.20. Ürik asit için eklenenin derişimi ile bulunanın derişimi arasındaki ilişki	73
Şekil 5.21. pH 5'te SO_3^- eklemeleri.....	75
Şekil 5.22. pH 6'da SO_3^- eklemeleri.....	76
Şekil 5.23. pH5'te sülfite derişiminin gözlenmesi.....	77
Şekil 5.24. pH 6'da sülfite üzerine Hg(II) eklemeleri.....	79
Şekil 5.25. Sülfite Fe(III) etkisi (pH 6,0).....	81
Şekil 5.26. Sülfite Cu(II) etkisi (pH 6).....	82
Şekil 5.27. Sülfite Zn(II) ve Pb(II) etkisi (pH 6,0).....	83
Şekil 5.28. Sülfite Cd(II) etkisi (pH 6,0).....	85
Şekil 5.29. Sentetik numunede Hg(II) tayini (pH 6,0).....	86
Şekil 5.30. Cl^- iyonları etkisi (pH 6,0).....	87
Şekil 5.31. Sn(II) iyonunun pH 6,0 ortamındaki davranışı.....	90

Şekil	Sayfa
Şekil 5.32. Sn(II) iyonunun HAc pH 4,0 ortamındaki davranışı.....	91
Şekil 5.33. Sn(II) iyonunun HAc pH 3,0 ortamındaki davranışı.....	92
Şekil 5.34. Sn(II) iyonunun HAc (pH 2,0) ortamındaki davranışı.....	93
Şekil 5.35. Sn(II) iyonunun HNO ₃ ortamındaki davranışı.....	94
Şekil 5.36. Sn(II) iyonunun HCl ortamındaki davranışı.....	95
Şekil 5.37. Sn(II) iyonu üzerine Hg(II) eklemeleri.....	96
Şekil 5.38. Sn(II) üzerine Fe(III) eklemeleri.....	98
Şekil 5.39. Sn(II) üzerine Zn(II) ve Pb(II) eklemesi.....	100
Şekil 5.40. Sn(II) üzerine Cd(II) eklenmesi.....	101
Şekil 5.41. HCl elektrolit ortamında Cu(II) iyonunun davranışı.....	102
Şekil 5.42. Sn(II) iyonuna Cu(II) eklemesi.....	103
Şekil 5.43. Sn(II) ile [2x10 ⁻³ M Cu(II) + 2x10 ⁻³ M Hg(II)] çözeltisinde Hg(II) tayini.....	104
Şekil 5.44. Sn(II) ile [2x10 ⁻³ M Cu(II) + 1x10 ⁻³ M Hg(II)] çözeltisinde Hg(II) tayini.....	105
Şekil 5.45. Sentetik numunede Hg(II) tayini.....	106
Şekil 5.46. Tuz numunesinde Hg(II) tayini.....	107

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler

Açıklama

D	Difüzyon katsayısı
E	Potansiyel
E⁰	Standart elektrot potansiyeli
E_{1/2}	Yarı dalga potansiyeli
i_d	Difüzyon akımı
i_s	Sınır akımı
i_k	Kinetik akım
m	Damla akış hızı
t	Damla ömrü

Kısaltmalar

Açıklama

AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
AES	Atomik emisyon spektroskopisi
DC	Doğru akım polarografisi
DKE	Doymuş kalomel elektrot
DPP	Diferansiyel puls polarografisi
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
EDTA	Etilen daimin tetra asetik asit
FAAS	Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi
HAc/Ac	Asetik asit/asetat
ICP	İndüktif eşleşmiş plazma
MS	Kütle spektroskopisi
OES	Optik emisyon spektroskopisi
TMAH	Tetrametil amonyum hidroksit

1. GİRİŞ

Gıdalarda pek çok element bulunur. Bu elementlerin derişimlerinin bilinmesi çok önemlidir. Bilindiğı gibi canlıların metabolizması için gerekli elementler K, Ca, Mg, Cr, Co, Fe, F, I, Cu, Mn, Mo, Ni, Se ve Zn olarak sayılabilir [1, 2]. Bu elementlerin çoğı gıda maddeleri ile sağlanır. Burada önemli olan bu gıda maddelerinin aşırı miktarda kullanılmamasıdır. Aksi halde metabolizma için azı yararlı olan zararlı hale gelebilir. Bazı elementler ise metabolizma için zararlıdır. Bunlar Pb, Cd ve As gibi elementlerdir [3]. Bu elementler gıda maddelerinin işlenmesi, taşınması veya ambalajlanması sırasında gıda maddelerine geçebilir. Bu elementlerden Pb metabolik zehirdir ve kemiklerde Ca'un yerine geçerek birikir. Kadmiyum ise ciğer ve böbreklerde birikerek çeşitli hastalıklara neden olur. Bu sebeple gıda maddelerinde element tayinleri çok önem kazanmıştır.

Doğada tuzları halinde bulunan Hg, insanlar tarafından yiyeceklerle vücutlarına alındığında toksik etki göstermektedir. Doğada organik veya inorganik bileşikleri halinde bulunabilmektedir. Genellikle kuzey kutbunda metil cıva şeklinde bulunmaktadır. Cıva, tayini zor olan bir elementtir. Bu yüzden cıvanın tayin edilebilmesi büyük önem taşımaktadır.

Ürik asitin (ÜA) boşaltım metabolizmasının son ürünü olduğu bilinmektedir [4]. Ürik asit tayini insan sağlığı açısından önemli bir tayindir. Çünkü vücut sıvılarındaki anormal seviyedeki ürik asit miktarı bazı hastalıkların belirteci olabiliyor [5]. ÜA tayininde karşılaşılan en büyük problem, askorbik asit ve dopamin ile girişim etkisinin olmasıdır.

Eser elementlerin tayinleri için kullanılan yöntemlerden bazıları aşağıda sıralanmıştır.

- Kolorimetrik yöntem [6]
- Hızlı tarama voltametrisi (fast scan voltammetry-FSV) [7]

- Diferansiyel puls voltametrisi (DPV) [8]
- Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) [9]
- Toplam yansımali X-ışınları floresans tekniği (TXRF) [10]
- Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) [11, 12]
- İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) [13]
- İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) [14]
- Anodik sıyırma voltametrisi (ASV) [15]
- Diferansiyel puls polarografisi (DPP)

Bizim yaptığımız bu çalışmada ise diferansiyel puls polarografisi (DPP) yöntemi kullanılmıştır. Fe, Cu, Cd, Zn, Pb, Ni ve Hg elementlerinin tayinin yanı sıra ÜA tayininde askorbik asit ve dopaminin etkisi giderilerek ÜA tayini için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Ayrıca Hg(II) tayini için iki farklı yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerde Hg(II) dolaylı yoldan tayin edilmiştir. Bunun sebebi, yapılan çalışmalar sonucunda Hg(II) iyonlarının DPP yöntemiyle iyi bir şekilde gözlenememesidir. Bu yüzden Hg(II) tayini sülfid ve Sn(II) yardımıyla dolaylı yoldan yapılmıştır.

2. ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLERİN TEORİSİ

Bir kimyasal reaksiyon meydana geldiği zaman, potansiyel enerjide net bir artma veya azalma olur. Genellikle potansiyel enerjideki değişme çevreye ısı verme veya çevreden ısı alma şeklinde olur. Bununla beraber bazen potansiyel enerjideki değişme elektrik enerjisi olarak ortaya çıkabilir. Madde içinden elektriğin taşınması, elektrik enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümü elektrokimyanın konusudur.

Elektrik akımının akması için, madde içinde yük taşıyıcıları bulunmalıdır ve bu taşıyıcıları hareket ettiren bir güç olmalıdır. Yük taşıyıcılar, metal halinde olabileceği gibi, elektronlar olabilir veya elektrolit çözeltileri ve erimiş tuzlarda olduğu gibi artı ve eksi yüklü iyonlar olabilirler. Metal halinde olan maddelerin iletkenliğine metalik iletkenlik, elektrolit çözelti ve erimiş tuzlarla olan iletkenliğe ise elektrolitik iletkenlik adı verilir.

Elektroanalitik kimya ise, bir analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir takım nitel ve nicel yöntemi içerir. Elektroanalitik teknikler kullanılarak çok düşük tayin sınırlarına ulaşılabilir. Bu teknikler, maddelerin ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyon derecesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren sistemi karakterize eden bilgiler vermektedirler.

Elektroanalitik tekniklerle ilgili olarak bu bölümde, voltametri ve çeşitli polarografi teknikleri hakkında bilgiler verilecektir.

2.1. Voltametri

Voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovski tarafından 1920'lerin başında bulunan ve voltametrinin özel bir tipi olan polarografi tekniğine dayanılarak geliştirilmiştir. Voltametri ile polarografi arasındaki en büyük fark çalışma elektrodu olarak polarografi tekniğinde damlayan cıva elektrodunun kullanılmasıdır.

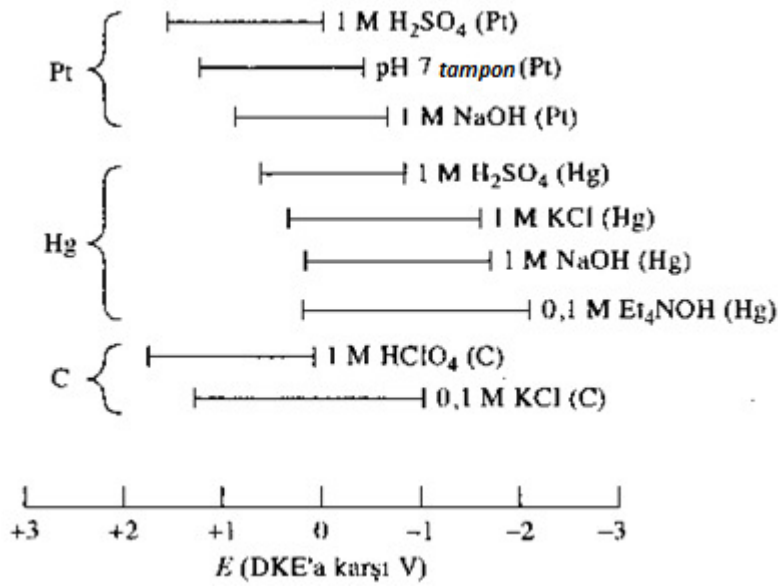
Voltametri, bir çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Genel olarak, voltametride kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetreka ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometreka veya daha küçük olan mikroelektrotlardır.

Voltametride çeşitli şekil ve büyüklükte mikroelektrotlar kullanılmaktadır. Bunlar içinde en yaygın kullanılanı cıva mikroelektrodudur. Yaygın olarak kullanılmasının sebepleri aşağıda verilmiştir.

- Elektrotların daldırıldığı çözeltilerin bileşimine de bağılı olarak, cıva üzerindeki hidrojenin yüksek aşırı geriliminden dolayı daha negatif potansiyellerde çalışma imkanı sağlamaktadır.
- Her yeni oluşan damlada taze bir metalik yüzey oluşur.
- Birçok metalle kolayca amalgam oluşturur.
- Cıvanın temizlenmesi kolaydır ve tekrar kullanılabilir.
- Cıva mikroelektrodu kolaylıkla imal edilebilmektedir.

Damlayan cıva elektrodunun yukarıda anlatılan üstünlükleri olduğu gibi üstün olmayan bir tarafı da vardır. Cıva elektrodu, çözeltideki anyonlara bağılı olarak pozitif potansiyellerde yükseltgendiğı için bu elektrot ile +0,4 V'tan daha pozitif potansiyellerde çalışılamamaktadır.

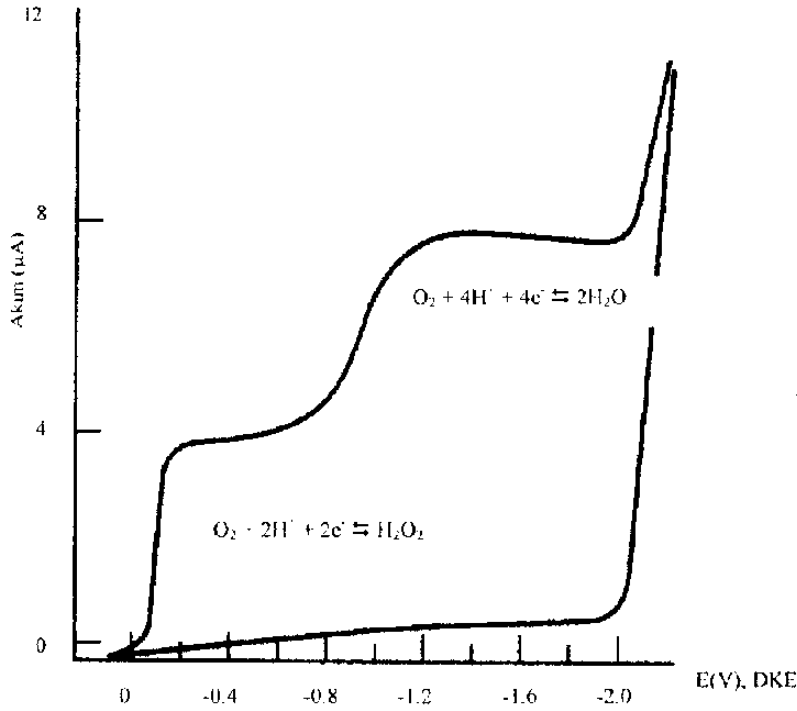
Cıva, karbon ve platinin değışik ortamlardaki potansiyel aralıklarının karşılaştırması Şekil 2.1' de verilmiştir.



Şekil 2.1. Üç tip elektrodun çeşitli elektrolitlerdeki potansiyel aralıkları.

Voltametrik yöntemlerle çalışırken ortamdaki oksijen (O_2) uzaklaştırılmadığında O_2 indirgenerek devreden akım geçmesine sebep olur. Oluşan akım daha negatif gerilim değerlerinde indirgenebilecek olan maddelerin akımlarını örter ve böylece analizi yapılmak istenen maddeye ait olan akım görülemez. Şekil 2.2'de O_2 'nin indirgenmesine ait olan voltamogram verilmiştir.

Şekil 2.2' deki voltamogramda alttaki eğri oksijensiz 0,1 M KCl çözeltisine aittir. Bu çözelti O_2 ile doyurularak tekrardan voltamogramı alındığında üstteki eğride görülen birinci dalgaadaki peroksit oluşumu ve ikinci dalgaadaki suyun oluşmasına ait akımlar meydana gelmektedir.



Şekil 2.2. O₂ gazının indirgenmesine ait voltamogram

2.1.1. Polarografi

Polarografi, voltametrinin ilk bulunan ve kullanılan tipidir. Voltametriden iki bakımdan farklıdır. Bunlardan ilki konveksiyonun önlenmiş olmasıdır. Konveksiyon olmadığından dolayı, polarografik sınır akımları sadece difüzyon ile kontrol edildiği için voltametrik sınır akımlarından daha küçüktür. İkincisi ise, çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodunun (DCE) kullanılmasıdır.

Polarografide üçlü elektrot sistemi kullanılır. Bunlar:

- Damlayan cıva elektrot(DCE) – çalışma elektrodu
- Doymuş kalomel elektrot (DKE) veya Ag/AgCl – karşılaştırma elektrodu
- Platin elektrot – karşıt elektrot.

Polarografik analizin temelinde analiz edilecek olan çözeltideki indirgen ve yükseltgen maddelerin uygulanan gerilim taraması karşısında akım değerindeki

değişim vardır. Aynı sisteme hem gerilim uygulamak hem de oluşan akımı ölçmek için üçlü elektrot sistemi kullanılır. Üçlü elektrot sisteminde, çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına potansiyel uygulanırken, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında akım ölçülür. Böylece çalışma ile referans elektrot arasında akım ölçülmez. Çünkü referans elektrodun potansiyeli küçük akımlarda sabittir, ancak akım arttığında potansiyel sabit kalmaz.

Çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrodu, yaklaşık 10 cm boyunda, iç çapı yaklaşık 0,05 mm olan ince bir kapiler borudan ibarettir. Cıva, kapiler boruya 40-90 cm yüksekliğindeki cıva haznesinden gelir. Damla büyüklüğü kılcal borunun iç yarıçapına ve hidrostatik basınca (cıva kolon yüksekliğine) bağlı olarak değişir. Oluşan damlanın çapı 0,5-1 mm arasındadır. Bazı uygulamalarda damla ömrü mekanik bir çekiç sistemi ile kontrol edilir. Bu sistem, damla oluşuktan belli bir süre sonra damlayı düşürür. Damlayan cıvaya uygulanan potansiyel bir referans elektroda karşı değiştirilir.

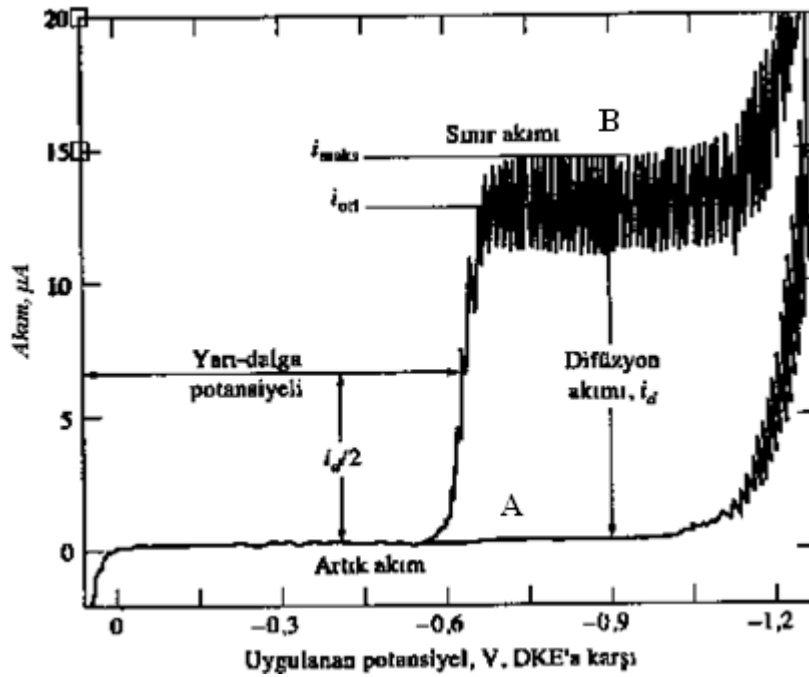
Referans (karşılaştırma) elektrotların yarı hücre potansiyelleri çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsızdır. İdeal bir referans elektrotta istenilen özellikler şöyle sıralanabilir;

- Tersinir olması
- Zamanla değişmeyen bir potansiyelinin olması
- Küçük akımlara maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline dönmesi
- Sıcaklık değişimine karşı duyarlılığının az olması.

Polarize elektrot (DCE), uygulanan potansiyeli elektrot reaksiyonu hızında bir değişiklik olmadan takip eder. Polarize olmayan elektrodun (DKE) potansiyeli sabittir, akımdan ve uygulanan potansiyelden etkilenmez. Eğer polarografi hücresinde bulunan elektrotlardan biri polarize olabilen, diğeri polarize olmayan elektrot ise hücre potansiyeli uygulanan potansiyel kadar değişir. Polarografide bu iki elektrot arasına sabit bir hızla artan potansiyel uygulanırken, elektroaktif türün

indirgenme potansiyelinde (veya yükseltgenme) oluşan akım ölçülür. Ölçülen bu akım elektroaktif türün derişimiyle orantılı olduğundan nicel tayine imkan verir. Oluşan pikin yarı dalga potansiyeli ise karakteristik bir önem taşır ve nitel tayin için kullanılır.

Polarografide çalışma elektroduna uygulanan potansiyel sabit bir hızla negatif potansiyel yönünde veya pozitif potansiyel yönünde uygulanabilir. Potansiyel taraması sırasında oluşan akım elektroaktif türün indirgenmesinden veya yükseltgenmesinden dolayı olabilir. Yükseltgenmeden dolayı olan akıma “anodik akım”, indirgenmeden dolayı olan akıma “katodik akım” adı verilir. Doğru akım polarografisinde gözlenen akım-potansiyel eğrisine polarogram adı verilir ve Şekil 2.3’te bir polarogram örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Doğru akım polarografisinde gözlenen akım-potansiyel eğrisi

A) 1,0 M HCl çözeltisinin polagramı

B) 5×10^{-4} M Cd(II) iyonunun 1,0 M HCl çözeltisindeki polarogramı

Polarografide, polarogramı alınan madde indirgenir veya yükseltgenir. Bu olay bir elektroliz olayıdır. Polarografide elektroliz olayı ile çözelti içindeki maddenin

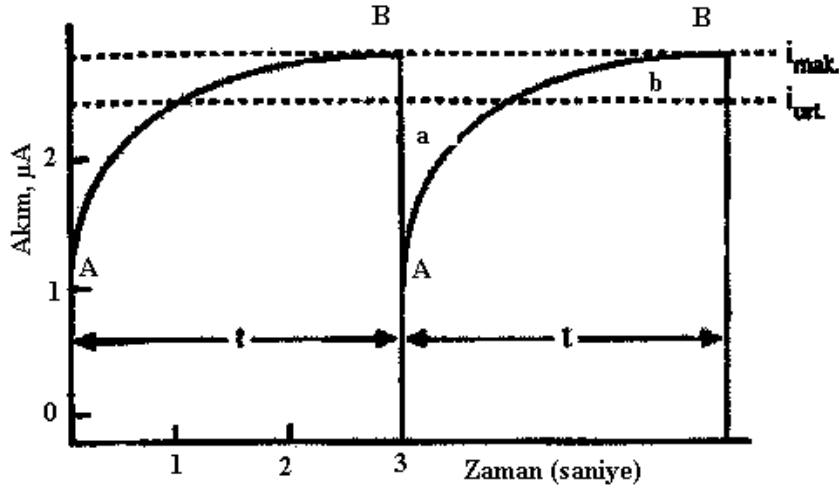
derişiminde değişme olmaz. Çünkü elektroliz bir mikro elektrot olan DCE üzerinde gerçekleşmektedir. Mikroamper büyüklüğünde akım oluşur. Elektroliz başladığında, potansiyel değeri küçük olduğu için mikroelektrodun etrafındaki elektroaktif taneciklerden bir kısmı indirgenir. Bunun sonucu olarak, indirgenen maddenin mikro hacimdeki derişimi düşer. Ana çözeltiden elektrot yüzeyine doğru tanecikler daha çok difüzlenir. Burada karıştırma yoktur, gaz geçmez. Uygulanan potansiyel doğrusal olarak arttığından, mikro elektrot çevresindeki taneciklerin daha büyük bir kısmı indirgenir ve dolayısıyla çözeltinin diğer kısımlarından daha çok tanecik difüzlenir. Potansiyel daha da arttırılınca, mikro elektrot bölgesindeki taneciklerin pratikçe hepsi elektrolizlenir ve geçen akım şiddeti maksimum olur. Bundan sonra potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın akım şiddeti değişmez. Böyle bir akıma sınır akımı, sınır akımıyla artık akım arasında, i_d ile gösterilen farka ise difüzyon akımı denir. Difüzyon akımı, İlkoviç denkleminde derişim hariç tüm değişkenler sabit kalmak üzere, kütle aktarım hızıyla orantılıdır.

Şekil 2.3'te görüldüğü gibi doğru akım polarografisinde S eğrisi gözlenir. Eğer ortamda birden fazla elektroaktif tür varsa, genelde bunların sayısı kadar S dalgası elde edilir. Dalga yüksekliğinin yarısına karşılık gelen potansiyele ($i_d/2$ 'den okunan potansiyel) yarı dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Yarı dalga potansiyeli elektroaktif tür için karakteristik bir değerdir. Yarı dalga potansiyelinden yararlanarak nitel analiz, dalga yüksekliğinden (difüzyon akımından) yararlanarak nicel analiz yapılır.

Destek elektrolit hem ortamın iletkenliği hem de elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için kullanılır. Destek elektrolit bu göreve ek olarak bazı uygulamalarda ortamın pH'sını ayarlayan bir tampon ya da ortamda bazı iyonları kompleksleştiren bir ligand görevi de görebilir. Polarografide destek elektrolit, analite fazla miktarda ilave edilir ve analit tayininde kullanılan potansiyelde mikro elektrotla reaksiyona girmemelidir.

Polarografik akım, damlayan cıva elektrotta, damlanın meydana gelme ve çözelti içine düşme hızına bağlı olarak yükselir ve alçalır. Bu olay şu şekilde açıklanabilir.

Damlayan elektrodun ucundan cıva damlasının meydana gelmeye başlamasıyla, hücreden geçen akım artmaya başlar ve damla kapilerin ucundan koptuğu anda akım sıfır olur. Damlanın tekrar büyümeye başlamasıyla bir önceki hareket tekrarlanır ve sürekli olarak bu olay tekrarlanır.



Şekil 2.4. Damla büyümesinin polarografik akıma etkisi.

Elektrot yüzeyi büyüdükçe devreden geçen akım da büyür. Damlanın meydana gelmesi ve kopması arasında geçen akımın Şekil 2.4'te görüldüğü gibi ortalaması alınır.

Sınır akımı

Bir polarografik dalgaının plato bölgesindeki toplam akım veya sınır akımı birkaç akımın birleşimidir. Elektroaktif türün indirgenmesinden veya yükseltgenmesinden dolayı olan akım, sınır akım ile artık akım arasındaki fark kadardır. Sınır akımını oluşturan başlıca akım türleri şu şekilde sıralanabilir:

- Göç akımı
- Artık akım
- Kinetik akım
- Adsorpsiyon akımı

- Difüzyon akımı

Göç akımı

Eğer incelenecek olan elektroaktif madde iyonik yapıda ise bu iyonlar ile elektrot arasında elektrostatik etkileşim söz konusudur. Herhangi bir elektrostatik etkinin olmadığı koşullarda ölçülen sınır akım ile bu koşullarda elde edilen sınır akım arasındaki farka “göç akımı” denir. Polarografide elektroaktif türün göç akımı istenmediğinden ortama yüksek derişimde destek elektrolit eklenerek, incelenecek türün göç akımı önlenir. Bu durumda incelenecek türün taşıma sayısı minimuma düşürülerek, göç elektroaktif olan elektrolit tarafından sağlanır.

Artık akım

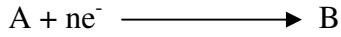
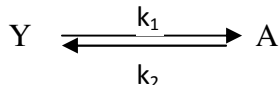
Ortamda elektroaktif tür yokken aynı koşullarda destek elektrolitin verdiği akım “artık akım”dır. Artık akımın nedenleri; destek elektrolit çözeltisinde bulunan yabancı maddeler ve yükleme akımıdır. Destek elektrolit çözeltisinde bulunabilecek yabancı maddeler arasında, az miktarda çözünmüş oksijen, damıtık sudan gelen eser miktarda ağır metal iyonları ve destek elektrolit olarak kullanılan tuzdaki safsızlıklar sayılabilir. Bu kaynaklardan gelen yabancı maddelerin derişimleri çok düşük olduğundan belirgin dalga vermezler.

Yükleme akımı (kapasitif akım) cıva damlasının çözeltiye göre yüklü olmasından kaynaklanır. Bu akım pozitif veya negatif olabilir. Yaklaşık $-0,4$ V’tan daha negatif olan potansiyellerde, doğru akım kaynağından gelen aşırı miktardaki elektronlar, her bir damlacığın yüzeyini negatif yükle yükler. Bu aşırı elektronlar damla ile birlikte düşer, çünkü oluşan her bir damla yeni oluşurken yeniden yüklenir ve bunun sonucunda sürekli bir akım oluşur. Uygulanan potansiyel yaklaşık $-0,4$ V’tan daha pozitif ise cıva çözeltiye göre daha pozitif yüklenir. Böylece her damla oluşurken elektronlar yüzeyden cıva yığına doğru itilir ve negatif bir akım oluşur. Yaklaşık $-0,4$ V civarında ise cıva yüzeyi yüksüz olup yükleme akımı sıfır olur. Bu yükleme

akımı bir bakıma faradayik olmayan bir akım tipidir. Çünkü yük, elektrot/çözelti ara yüzeyi boyunca taşınırken, bir yükseltgenme indirgenme işlemine sebep olmaz.

Kinetik akım

Polarografinin analitik uygulaması sınır akımın difüzyon kontrollü olması esasına dayanır. Ancak birçok durumda dalga yüksekliği elektroaktif türün çözelti içerisinde kimyasal bir reaksiyon oluşturmasıyla kontrol edilir. Sınır akımın kinetik kontrollü olması durumunda polarografinin analitik uygulaması zorlaşır. Buna bir örnek olarak aşağıda verilen elektrot reaksiyonunu ele alalım,



Yukarıda verilen kinetik kontrollü elektrot reaksiyonunda sınır akımı, ana çözeltideki Y ve A'nın derişimi ile k_1 ve k_2 hız sabitlerine bağlıdır. Eğer A'nın derişimi düşük ve k_1 yavaş ise sınır akımı ($\dot{I}_s$) tamamen kinetik kontrollüdür ve sınır akımı kinetik akıma ($\dot{I}_k$) eşit olur. Eğer A'nın denge derişimi yüksek ve k_1 hızlı ise sınır akımının difüzyon kontrollü olduğu görülür, burada sınır akımı difüzyon akımına ($\dot{I}_d$) eşit olur. k_1 ve k_2 hız sabitleri birbirine eşit olursa bu durumda sınır akımı difüzyon ve kinetik kontrollü olacaktır.

Eğer CE mekanizması tamamen kinetik kontrollü ise eşitlik şu şekilde verilebilir;

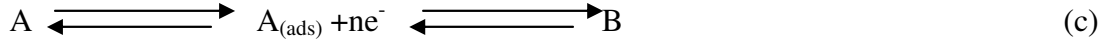
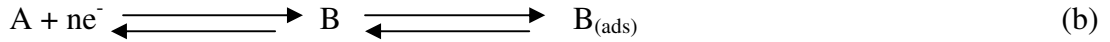
$$\dot{I}_s = \dot{I}_k = 0,493 \text{ nD}^{1/2} [Y] m^{2/3} t^{2/3} k_1 / (k_2)^{1/2} \quad (2.1)$$

Kinetik kontrollü sınır akımı cıva kolon yüksekliğine bağlı olmadığından elektrot reaksiyonunun kinetik veya difüzyon kontrollü olup olmadığı kolaylıkla anlaşılabilir.

Adsorpsiyon akımı

Polarografide adsorpsiyon akımı faradayik akımı olumsuz şekilde etkiler. Polarografik akımlar, adsorpsiyondan iki şekilde etkilenir. Bunlardan birincisi, elektroaktif türler veya elektrot reaksiyonunun ürünü adsorbe olabilir. Bu durumda ayrı bir dalga olan “adsorpsiyon dalgası” gözlenir. Adsorpsiyon dalgasına ek olarak sınır akımı üzerindeki maksimal, minimal veya diğer düzensizlikler görülebilir.

İkincisi ise, çözeltinin başka bir bileşeni adsorbe olabilir. Elektrot yüzeyinde böyle bir olay elektrot işlemini etkiler ve polarografik dalgayı kaydırabilir, bozabilir veya bölebilir. Adsorpsiyon olayını açıklamak için aşağıdaki elektrot reaksiyonlarını düşünelim:



Reaksiyon (b)’de gösterildiği gibi elektrot tepkimesi sonucu oluşan ürünün adsorpsiyonu sistemin serbest enerjisini artırır ve A’nın indirgenmesini kolaylaştırır. (c) ile gösterilen tepkimede ise A’nın adsorpsiyonu sistemin enerjisini düşürerek $A_{(ads)}$ ’nın indirgenmesini (adsorbe olmamış haline göre) zorlaştırır ve indirgenme negatif potansiyele doğru kayar. Böylece indirgenmenin yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) negatif yöne kayar. (b) denkleminde gösterilen reaksiyonun $E_{1/2}$ ’si ise (a)’da gösterilen normal dalgaya göre daha pozitifdir.

Adsorpsiyon dalgasının en karakteristik özelliği dalga yüksekliğinin cıva yüksekliği ile doğrusal değişimi ve akımın belli derişimden sonra değişmeyip sabit kalmasıdır.

Difüzyon akımı

Polarografide dalga yüksekliğinin en önemli bileşeni difüzyon akımıdır. Polarografik şartlar dalga yüksekliğinin sadece difüzyon akımından dolayı olması için ayarlanır. Yani madde aktarımının sadece difüzyonla olması istenir. Plato bölgesinde elektroaktif tür elektrot yüzeyine gelir gelmez indirgenir veya yükseltgenir. Bu durumda elektrot yüzeyinin hemen yanındaki tabakada derişimi sıfır olur. Elektrot yüzeyi ile ana çözelti arasında derişim farkı olacağından difüzyon kuvveti oluşur. Polarografide elektroaktif türün sadece bu konsantrasyon farkından dolayı elektrot yüzeyine gelmesi istenir. Bu şekilde oluşan akıma difüzyon akımı denir.

Difüzyon kontrollü sınır akımı

Eğer damlayan cıva elektroduna uygulanan potansiyel durgun çözeltide destek elektrolitli ortamda ve sınır akımı bölgesinde ise, elektrot yüzeyine ulaşan elektroaktif tür hemen indirgeniyorsa, sınır akımın difüzyon akımı tarafından kontrol edildiği söylenebilir. Sınır akımı bölgesinde uygulanan potansiyelde elektroaktif tür elektrot yüzeyine gelir gelmez indirgeneceğinden, elektroaktif türün hemen elektrot yanındaki derişimi ile ana çözeltideki derişimi arasındaki fark çok büyük olacağından elektrot yüzeyine doğru difüzlenme olacaktır. Çözeltiden geçen akım elektrot yüzeyine difüzlenen madde miktarı ile orantılıdır. Bu koşullarda sınır akımı difüzyon kontrollü sınır akımı olarak adlandırılır ($\dot{I}_d$).

Difüzyon akımı elektrot yüzeyinde derişim gradyanı ile tayin edilir ve

$$(\delta C / \delta x)_{x=0} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir.

Fick'in I. Kanununa göre birim yüzeye difüzlenen madde miktarı

$$\dot{I} = nFAD[\delta C / \delta x]_{x=0} \text{ şeklindedir.} \quad (2.3)$$

Burada, n-yük transfer basamağındaki elektron sayısı, F-faraday sabiti, A-elektrot yüzey alanı, D-difüzyon katsayısıdır.

Doğrusal difüzyon için Fick'in II. Kanunu

$$[\delta C/\delta t]=D \delta^2 C/\delta x^2 \text{ şeklindedir.} \quad (2.4)$$

Elektrot yüzeyinde oluşan akım birim yüzeye gelen madde miktarı ile orantılıdır ve akım şöyle ifade edilir.

$$\dot{I}= nFAq(o,t) \quad (2.5)$$

Burada q(o,t) elektrodun birim yüzeyine t anında gelen madde miktarıdır. Fick kanunlarında gösterilen diferansiyel denklemlerin büyüyen küresel elektrot için çözülüp, q değerinin de Eş. 2.5'te yerine konmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\dot{I}= 0,732 \text{ n F } (C - C_{x=0}) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.6)$$

Burada,

$\dot{I}$: damla ömrü sonundaki akım, (A)

n: aktarılan elektron sayısı, (mol, e)

F: faraday sabiti, (C/mol)

C: ana çözeltideki elektroaktif türün derişimi, (mol/cm³)

C_{x=0}: elektrot yüzeyindeki elektroaktif türün derişimi, (mol/cm³)

D: difüzyon katsayısı, (cm²/s)

m: cıvanın akış hızı, (g/s)

t: damla ömrü, (s)

Eş. (2.6) polarogramın her bölgesinde geçerli olup, sınır akımı bölgesinde C_{x=0} sıfır olduğundan aşağıdaki eşitliğe indirgenir.

$$\dot{I}= 0,732 \text{ n F C } D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.7)$$

Bu eşitlik İlkoviç eşitliği olarak bilinir. Buradaki akım, damla ömrünün sonundaki difüzyon akımıdır. Damla ömrü sabit bir değere sahipken damlanın büyümesi boyunca akım artar. Bu artış $t^{1/6}$ ile orantılıdır. Ortalama akım damla ömrünün sonundaki maksimum akımın 6/7'si kadardır. İlkoviç eşitliği ortalama akım için yazılırsa katsayı 0,627 olarak değişir.

$$\bar{I} = 0,627 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.8)$$

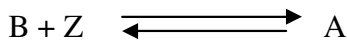
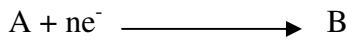
Eğer polarografi sisteminde kolon yüksekliği sabit tutularak cıva akış hızı (m) ve damla ömrü (t) de sabit kalırsa, deney sabit sıcaklıkta yapıldığında difüzyon katsayısı da sabit kalacağından,

$$\bar{I} = k.C \text{ olur.} \quad (2.9)$$

C, ana çözeltideki elektroaktif türün derişimi olduğundan ve bu derişimle difüzyon akımı doğru orantılı olarak arttığından polarografi kantitatif analizlerde kullanılabilir.

Katalitik akım

Ortamda katalitik etki gösteren Z maddesi varsa ve derişimi yeterince yüksek ise katalitik basamağın hız ifadesi $k_1[Z]_{x=0}$ şeklinde yazılabilir.



Yukarıda verilen tepkimede $k_1[Z]_{x=0}$ küçükse (B'nin A'ya dönüşüm hızı), çok az miktarda B tekrar A'ya yükseltgenir ve dalga yüksekliği sanki Z yokmuş gibi sadece A'ya bağımlı difüzyon akımı olur. Buna karşılık $k_1[Z]_{x=0}$ büyük ise kimyasal reaksiyon sonucu elektrot yüzeyinde oluşan ve indirgenecek olan A miktarı artar, katalitik akım difüzyon akımından büyük olur ($\bar{I}_{kat} > \bar{I}_d$). Katalitik akım;

$$\dot{I}_{\text{kat}} = 0,493nD^{1/2}[A]m^{2/3}t^{2/3}[(k_1+k_2)[Z]_{x=0}]^{1/2} \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir. Katalitik akım da aynen kinetik akım gibi cıva kolon yüksekliği ile değişmez.

İyonik göç

İyonik göç iyonların elektriksel alan etkisiyle hareket etmesine denir. Akım çözeltide iyonlarla taşınır ve her iyonun elektriksel alandaki hızı farklıdır. Akımın bir iyon tarafından taşınan kesri o iyonun mobilitesi (iyonik iletkenliği) ile belirlenir. Eğer bir iyonun derişimi C_j , iyonik iletkenliği λ_j ise akımın bu iyonlar tarafından taşınma kesri t_j ,

$$t_j = \frac{C_j \lambda_j}{\sum C_j \lambda_j} \quad (2.11)$$

şeklinde olur.

Çözeltideki katyonlar katoda doğru elektriksel alan etkisiyle hareket ederler. Bu durumda elektroaktif tür elektroda difüzyonun yanısıra iyonik göçle de hareket eder. Polarografide maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla gelmesi istendiğinde, elektroaktif türün taşınma sayısını düşürmek gerekir. Bunun için çözeltiye yüksek derişimde destek elektrolit ilave edilir. Örneğin, 10^{-3} M $PbCl_2$ çözeltisinde Pb^{2+} 'nin taşıma katsayısı

$$t_{Pb^{2+}} = \frac{C_{Pb^{2+}} \lambda_{Pb^{2+}}}{C_{Pb^{2+}} \lambda_{Pb^{2+}} + C_{Cl^-} \lambda_{Cl^-}} = 0,48 \quad (2.12)$$

şeklinde yazılabilir. Eğer bu çözeltiye 0,002 M KCl ilave edilirse Eş. 2.12'nin paydası değişir ve Pb^{2+} 'nin taşıma sayısı düşer.

$$t_{Pb^{2+}} = \frac{C_{Pb^{2+}} \lambda_{Pb^{2+}}}{C_{Pb^{2+}} \lambda_{Pb^{2+}} + C_{Cl^-} \lambda_{Cl^-} + 0,002 \lambda_{K^+} + 0,002 \lambda_{Cl^-}} = 0,25 \quad (2.13)$$

olur. KCl derişimi Pb^{2+} den 100 kat daha fazla tutulursa Pb^{2+} nin taşıma sayısı sıfıra yaklaşır.

Polarogramlara pH'nın etkisi

Hidrojen iyonları oluşturan veya harcayan bir elektrot reaksiyonu, çözelti iyi tamponlanmamış ise, elektrot yüzeyindeki çözeltinin pH'sını çoğunlukla büyük oranda değiştirir. Bu değişimler, reaksiyonun indirgenme potansiyelini etkiler ve yayvan kötü eğrilerin elde edilmesine sebep olur. Ayrıca, elektrot reaksiyonun pH değişiminden etkilendiği durumlarda, difüzyon akımı-konsantrasyon ilişkisinde doğrusallıktan sapma gözlenir. Bu sebeplerden polarografide tekrarlanabilir yarı-dalga potansiyelleri ve difüzyon akımları elde etmek için, iyi bir tamponlama önemlidir.

2.1.2. Polarografi tekniğinde gelişmeler

Normal polarografik (doğru akım taraması) yöntemde, iki dalgayı ayrı ayrı görebilmek için dalga potansiyelleri arasındaki farkın 100-200 mV olması gerekir. Bu yöntemle en düşük 1×10^{-5} M konsantrasyondaki madde tayini yapılabilmektedir. Duyarlılığı artırmak amacıyla ve yarı dalga potansiyelleri arasındaki farkın daha düşük olduğu durumlarda da tayin yapılabilmesi amacıyla bazı değişiklikler yapılarak, tast polarografisi, alternatif akım, kare dalga, puls polarografisi yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı temele dayanmaktadır.

Bunlar yapılırken damlanın büyümesinden olan etkiler, kapasitif akım (yüklenme akımı) ve benzeri etkiler azaltılmaya çalışılmıştır. Birbirine yakın olan iki dalgayı ayırabilmek amacıyla türevsel polarografi geliştirilmiş olup, bunda normal polarografi devresine konulan bir kapasitörün çıkış voltajı giriş voltajının türevi

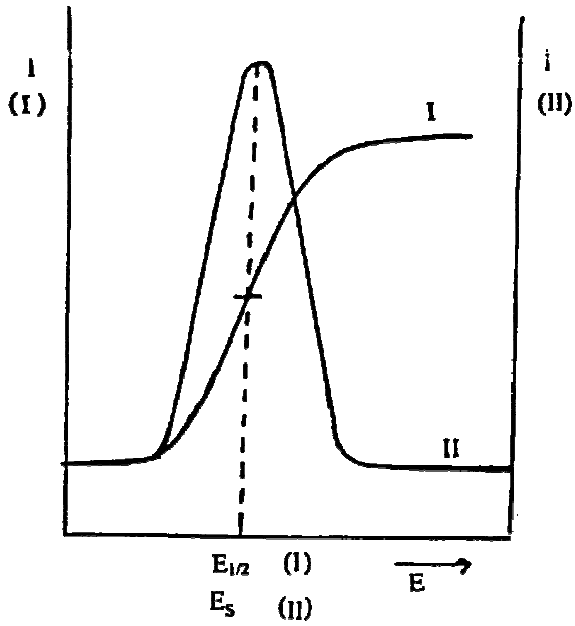
haline getirilmiştir. Böylece normal polarografik dalga şekli yerine bir pik akımı gözlenmekte, yarı dalga potansiyelleri farkı 50-60 mV olan dalgaların ayrılması sağlanmış olmaktadır.

Tast (Strobe) polarografisi

Tast veya Strobe (Akım-Örnekleme) polarografisinde akım sürekli ölçülmeyip sadece her damla ömrünün sonuna doğru ölçüm yapılmaktadır. Böylece faradayik akımın maksimum, kapasitif akımın minimum olduğu anda ölçüm yapılmaktadır. Tast polarografisinin en büyük üstünlüğü, damlayan elektrottaki damlanın sürekli büyümesi ve düşmesi sebebiyle meydana gelen büyük akım dalgalanmalarının azalmasıdır. Tast polarografisinin polarogramı S dalgası şeklindedir.

Alternatif akım polarografisi

Alternatif akım polarografisinde devamlı artan doğru akım voltajına sabit ve küçük genlikli 1-50 mV sinüzoidal bir gerilim bindirilir. Alternatif akımın frekansı sabit olup 1-250 devir/saniyedir. Doğru akım indirgenmeyi sağlayacak değere yavaş yavaş çıkarılır. Ancak eklenen alternatif akım etkisiyle, faraday akımı da alternatif karakteri kazanır. Bu akım bir maksimum verir. Bu maksimumun bulunduğu potansiyel, yaklaşık olarak doğru akım polarogramındaki $E_{1/2}$ değerindedir. Bunun türevsel polarografiden farkı diğer akımların türevlerinin alınmamış olmasıdır. Plato bölgesinde akım, potansiyel ile değişme göstermediğinden alternatif akım sıfıra iner. Böylece pik elde edilir (Şekil 2. 5.).



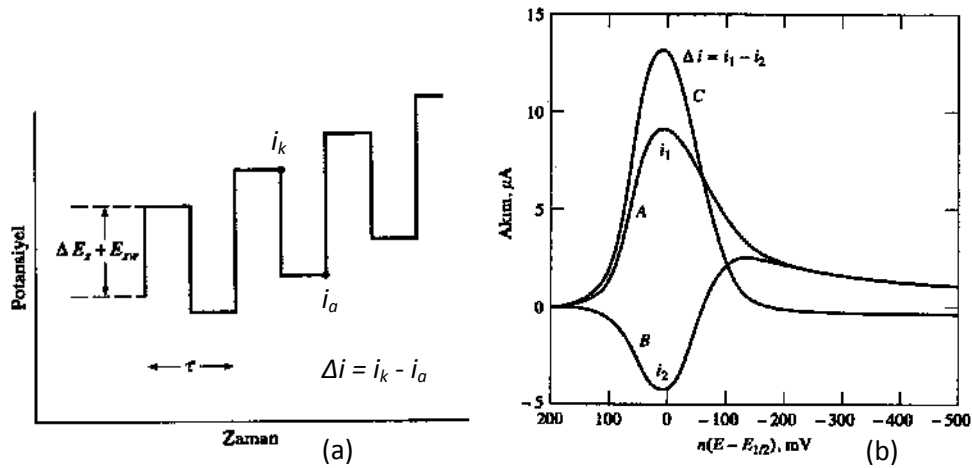
Şekil 2. 5. Alternatif akım polarogramı

Kare dalga polarografisi

Doğru akım potansiyeline sinüzoidal bir dalga yerine kare dalga bindirilmesi halinde, kapasitif ve faradayik akım değişimleri daha kolay gözlenebilmektedir. Bu prensibin uygulandığı polarografiye kare dalga polarografisi adı verilir. Bunlarda elektriksel çift tabakanın yükünün periyodik değişmesinden ve damla yüzeyinin büyümesinden iki türlü kapasitif akım oluşur.

Tersinir bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun boyutu, ileri tarama sırasında oluşan ürünün, geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlamaya yetecek kadar büyüktür. Böylece ileri puls bir katodik akımı, geri puls da bir anodik akımı oluşturur. Genellikle voltamogramları elde etmek için bu akımların farkı grafiğe geçirilir. Bu fark derişimle doğru orantılıdır; pik potansiyeli de polarografik yarı-dalga potansiyeline karşılık gelir.

Bu metodun duyarlılığı yüksek olup, 1×10^{-8} M civarında madde tayin edilebilir. Ayrıca ayırma gücü normal polarografiden yüksektir. Bu polarografide piklerin ayırt edilebilmesi için, maksimum pik potansiyel değerleri arasındaki farkın 40 mV olması yeterlidir (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Kare dalga voltametri,

(a) potansiyel-zaman eğrisi, (b) akım-potansiyel eğrisi

Puls polarografisi

Polarografi tekniği 1960 yılında Barker tarafından geliştirilen “puls polarografisi” metotlarıyla yeni bir boyut kazanmıştır. Puls polarografisinde DC polarografisine göre daha duyarlı ölçümler yapılabilmektedir. DC polarografisinde hücreye sabit bir potansiyel uygulanıp oluşan akım ölçülmektedir. Puls polarografisinde ise potansiyel, periyodik olarak kısa zaman aralıklarında uygulanmaktadır. İki tür puls polarografisi vardır:

- Normal puls polarografisi
- Diferansiyel puls polarografisi

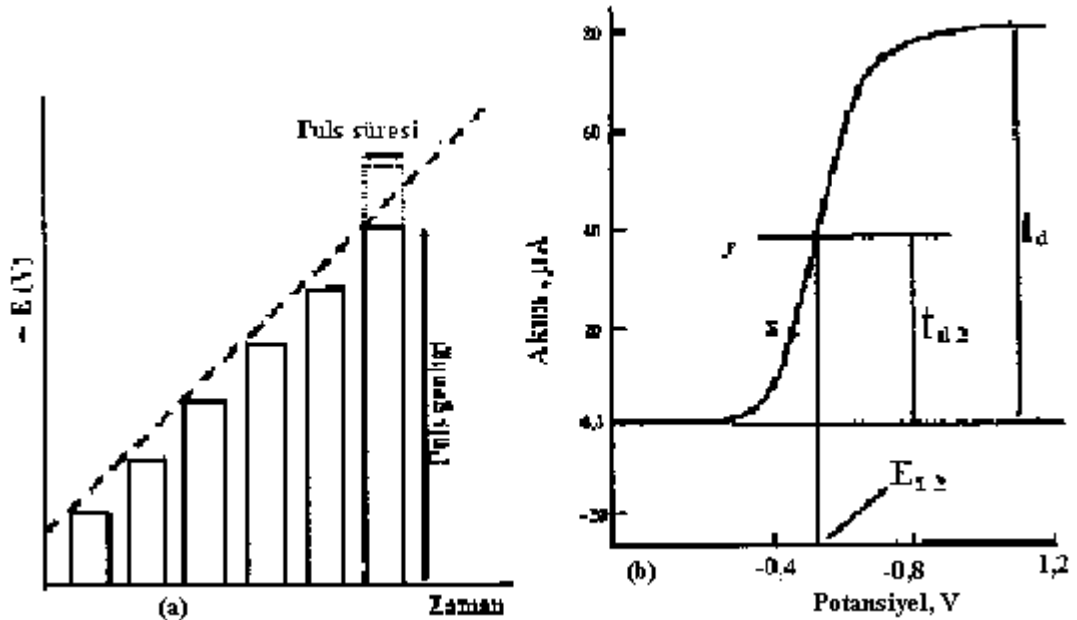
Polarografik yöntemle 10^{-5} M’den daha düşük derişimlerde madde tayini yapılamamaktadır. Çünkü bu değerin altında kapasitif akım ile faradayik akım birbirine yakın değerlerde olmaktadır. Damlayan cıva elektrodunda damlama

süresinin sonuna doğru ölçüm yapıldığında kapasitif akımın etkisi azalmış olur ve böylece duyarlılık artar.

Normal puls polarografisi

Normal puls polarografisi tekniğinde 10-100 ms süresinde, genliği zamanla artan ve kare dalga biçimindeki gerilim pulsları uygulanır. Gerilim pulsları her damlada damlama süresinin sonuna doğru uygulanır. Böylece kapasitif (yüklenme) akımın etkisi azalır ve gözlenebilme sınırı 10^{-7} M'a düşer. Pulslar periyodik olarak damlama süresinin sonuna doğru uygulandığı için elektrot yüzeyi sabit kalmış olur. Bu yöntemde damlama süresinin sabit tutulması gerekir. Bunun için kapiler boruya periyodik biçimde vurarak damlayı düşüren bir elektromekanik düzenek kullanılır.

Buradan elde edilen polarogramlar normal polarografideki gibi dalga şeklindedir (Şekil 2.7). Bunun sebebi ise plato bölgesindeki akımın $i=0$ ile $i=i_d$ arasında değişmesi yani alternatif akımın sabit değerler almasıdır.

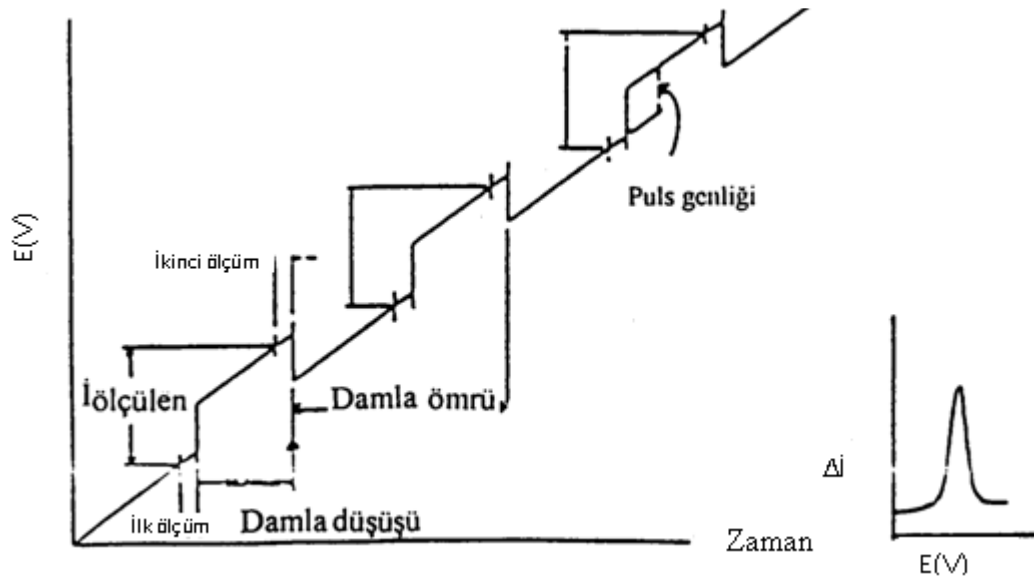


Şekil 2.7. Normal puls polarografisi,

(a) potansiyel-zaman eğrisi, (b) akım-potansiyel eğrisi

Diferansiyel puls polarografisi

Diferansiyel puls polarografisinde (DPP), damlayan cıva elektroduna uygulanan pulsar genlikleri sabit tutularak ve her damlada daha negatif bir gerilim değerinin üstüne bindirilerek uygulanır. DPP’de pulsar normal puls polarografisinde olduğu gibi damlama süresinin son 50 ms içinde 50-100 mV’luk pulsar uygulanır. Bu yöntemde akım ölçümü bir kez puls uygulanmasından hemen önce (t_1), bir kez de puls süresinin sonuna doğru seçilen bir zamanda (t_2) yapılır. Bunun sebebi faradayik akımın maksimum, kapasitif akımın minimum olduğu damla ömrünün sonuna doğru ara yüzeyi puls ile uyarıp hassasiyeti artırmaktır. Bu iki akımın farkı her pulstan önce uygulanan gerilime karşı grafiğe geçirilir. Akımlar arasında bir fark alındığından bu yöntemde elde edilen polarogram pik şeklinde olur (Şekil 2.8). Akım ölçümü pulstan önce ve pulsun sonunda yapıldığı için akımlar arasındaki fark çok azdır. Bu tür akım ölçümünde en büyük fark polarografik dalganın $E_{1/2}$ değerinde ortaya çıktığı için akım bu gerilimde bir maksimum değere ulaşır. Diferansiyel puls polarografisinde gözlenebilme sınırı daha da azalarak 10^{-8} M’a düşer. Bu yöntemde pik yüksekliği madde konsantrasyonu ile doğru orantılıdır.



Şekil 2.8. Diferansiyel puls polarografisinde uygulanan potansiyel, pulsar ve elde edilen polarogram

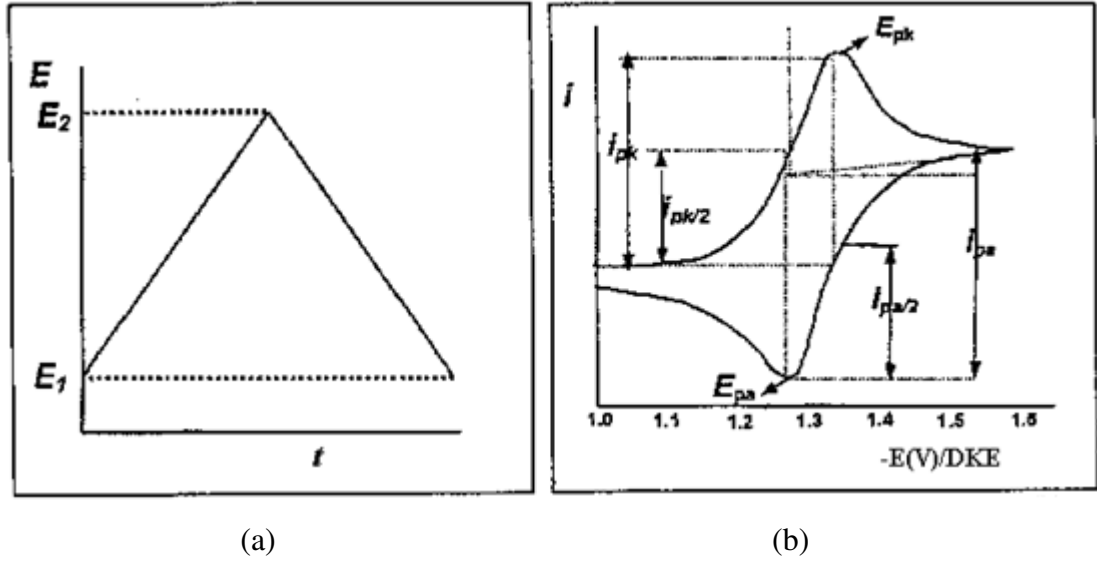
DPP’de pik maksimumlarının elde edilebilmesi için yarı dalga potansiyelleri arasındaki farkın 0,04 ile 0,05 V olması yeterlidir. Halbuki normal puls polarografisinde pik maksimumlarının ayrılabilmesi için yarı dalga potansiyelleri farkının en az 0,2 V olması gerekmektedir. DPP’de ayırma gücü fazla olduğundan, kantitatif analizler için normal polarografiye göre daha çok kullanılır.

Puls polarografisi pek çok organik ve inorganik maddelerin analizinde kullanılmaktadır.

Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, özellikle organik ve organo metalik sistemlerde yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizması ve hız çalışmaları için en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Ayrıca, biyosentetik reaksiyonların incelenmesinde, elektrokimyasal olarak sentezlenen serbest radikallerle ilgili çalışmalarda ve çeşitli komplekslerde ligandın veya metal iyonunun özelliklerini aydınlatmak için kullanılan bir yöntemdir.

Bu yöntemde, potansiyel taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir. Negatif potansiyeller yönündeki tarama ileri tarama, pozitif yöndeki tarama ise ters tarama olarak isimlendirilir. Dönüşümlü voltametride ileri ve geri yöndeki hız taramaları aynı olabileceği gibi farklı hızlarda da olabilmektedir. Ayrıca, ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabileceği gibi birçok kez de yapılabilir. Bu yöntemde, ileri ve geri yönde yapılan potansiyel taraması sonucu elde edilen eğri bir voltamogramdır. Dönüşümlü voltametride potansiyel-zaman ilişkisi ve elde edilen voltamogram örneği Şekil 2.9’da görülmektedir.



Şekil 2.9. Dönüşümlü voltametri,

(a) potansiyel-zaman eğrisi, (b) potansiyel-akım eğrisi

Sıyırma analizleri

Elektroanalitik yöntemler içinde sıyırma analizleri oldukça duyarlıdır. Bu yöntemlerde ön deriştirme işlemi yapıldıktan sonra analiz yapılmaktadır. Ön deriştirme işleminde, analitin yalnızca küçük bir kısmı elektrot yüzeyine birikir. Bu yüzden kantitatif sonuçlar, elektrot potansiyelinin kontrol edilmesinin yanı sıra, elektrot boyutu, biriktirme süresi, hem numunenin hem de kalibrasyonda kullanılan standart çözeltilerin karıştırma hızı gibi faktörlere bağlıdır. Bu işlemde metal iyonları ya katı mikro elektrot üzerinde metal şeklinde kaplanır ya da cıva ile amalgam yaparak indirgenir. Sıyırma analizlerinde kullanılan mikroeletrotlar cıva, altın, gümüş, platin ve çeşitli formlardaki karbon gibi değişik maddelerden yapılır. Ön deriştirme ile elektrot yüzeyindeki derişim 10-1000 kat daha artmış olur. Böylece tayin sınırları da diğer yöntemlere göre 2-3 kat daha düşük olmaktadır.

Sıyırma analizlerinin biriktirme ve ölçüm basamaklarının yapısına göre farklı çeşitleri vardır.

Anodik sıyırma voltametrisi

Bu yöntemde, mikroelettrot ön deriştirme işlemi sırasında katot olarak; analitin tekrar ilk haline yükseltgendiği sıyırma basamağında ise anot olarak davranır. Biriktirme potansiyeli en kolay indirgenen metal iyonunun potansiyelinden genellikle 0,3-0,5 V daha negatif bir potansiyel seçilir. Metal iyonları mikroelettroda difüzyon ya da karıştırma ile ulaşır. Ön deriştirme bittiğinde karıştırma durdurulur ve potansiyel anodik yönde taranır. İndirgenmiş madde yükseltgenerek elektrottan sıyılır. Bu yöntem genellikle metal iyonlarının tayin edilmesinde kullanılır.

Katodik sıyırma voltametrisi

Katodik sıyırma voltametrisinde ise, mikroelettrot ön deriştirme işlemi sırasında bir anot olarak; sıyırma sırasında ise bir katot gibi davranır. Biriktirme basamağında uygulanan potansiyel, maddenin yarı dalga potansiyelinden daha pozitifdir. Sıyırma esnasında indirgenen pik akımı kantitatif bilgi verir. Bu yöntemde çalışma elektrodu inert değildir, ön deriştirmenin oluşumunda aktif bir kısımdır. Cıva ile çözünmeyen tuzlar oluşturan maddelerin varlığında, cıva yüzeyinde çözünmez bir film oluşumuna neden olur. Daha sonra, elektrot yüzeyinde biriken tuzun indirgenmesi için negatif yönde bir potansiyel taraması yapılır.

Adsorptif sıyırma voltametrisi

Bu yöntem, analitin çalışma elektrodu üzerine adsorbe olması temeline dayanır. Adsorpsiyon işlemi elektroliz ile biriktirilemeyen önemli eser maddelerin analizinde bir ön deriştirme adımı olarak kullanılır. Adsorbe olan maddenin derişimine bağlı adsorpsiyon pikleri elde edilir. Adsorptif sıyırma voltametrisinde biriktirme süresinde madde herhangi bir kimyasal değişime uğramaz. Bu yöntem katodik ve anodik olmak üzere iki şekildedir.

Adsorptif sıyırma voltametrisi çok düşük derişimlerdeki çeşitli inorganik katyonların tayininde de kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda genellikle, dimetilglioksim, kateşol

ve bipyridin gibi yüzey aktif kompleksleştiricilerle katyonlar kompleksleri haline dönüştürülür. Bu yöntemin gözlenebilme sınırı $10^{-10} - 10^{-11}$ M aralığındadır.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

3.1. Şarap İçin Kaynak Araştırması

Şarapta eser element analizi için, şimdiye kadar yapılan çalışmalarda duyarlılığı yüksek olan cihazlar kullanılmıştır [16 - 18]. Şarap analizinde çok kullanılan ICP-MS cihazı, yeryüzünde eser miktarda bulunan elementlerin analizi için kullanılmaktadır. Fakat çok sayıda elementin bulunduğu ortamlarda yapılan çalışmalar sınırlıdır. Birçok organik ve inorganik maddeden oluşan ve kompleks bir yapıya sahip olan şarap, ICP-MS cihazındaki güçlü sinyalleri etkileyebilir. Şarabın yapısındaki organik ve inorganik maddelerin çeşitli etkileri ve yine şarabın yapısında bulunan etanolden dolayı plazmada oluşabilecek kararsızlığı en aza indirmek amacıyla nitrik asit (HNO_3) ile 1:1 oranında seyreltilir [16-19] veya şaraptaki alkol kuruluğa kadar buharlaştırılarak HNO_3 'te çözülür [20]. Halbuki bir çalışmaya göre [18], mikrodalga işlemindeki parçalama işleminden sonra Ni ve Zn'nun kısmen kaybolduğu tespit edilmiştir.

Şarapta bulunan bazı metallerin analizi için birkaç yöntem kullanılmıştır. Bunlardan en çok kullanılanları arasında indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) [21–23], nötron aktivasyon analizi (NAA) [24], indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) [24-27], toplam yansımali X-ışınları floresans tekniği (TXRF) [28, 29], alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) [9, 30], elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) [31, 32] ve indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) [33-35] vardır. ETAAS ile yapılan bir çalışmada, şarapta Cu, Zn ve Fe analizleri [31], bir başka çalışmada ise Cd ve Pb analizleri yapılmıştır [32].

Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi yöntemiyle yapılan bir çalışmada 16 numunede Mn ve Fe değerlerine bakılmış ve Mn için $2,89 - 78 \text{ mg L}^{-1}$, Fe için $0,88 - 9,22 \text{ mg L}^{-1}$ aralığı tespit edilmiştir [36].

Yapılan bir çalışmada, spektroskopik yöntem kullanılarak beyaz ve kırmızı şarapta Fe, Cu ve Mn tayinleri yapılmış ve bağıl standart sapması % 0.50–3.00 olarak bulunmuştur [37].

3.2. Ürik Asit İçin Kaynak Araştırması

Ürik asidin boşaltım metabolizmasının son ürünü olduğundan daha önce söz edilmişti [4]. Vücut sıvılarında, ürik asitin belli bir değerde olması gerekiyor. Bu açıdan ürik asit tayini önemlidir. Ürik asit tayini için birçok yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler arasında kolorimetrik, enzimatik [38-41] ve elektrokimyasal [42-44] yöntemler yer almaktadır.

Spektrofotometrik yöntemle yapılan bir çalışmada Grabowska ve arkadaşları askorbik asit varlığında ürik asit tayini yapmışlardır [45].

Bir başka çalışmada, Hu ve arkadaşları yarı geçirgen modifiye altın elektrot kullanılarak, diferansiyel puls voltametrisi yöntemiyle askorbik asit varlığında ürik asit tayini yapmışlardır [46].

Sanz ve arkadaşları, peroksitten faydalanarak spektroskopik yöntemle sentetik serum örneğinde ürik asiti tayin etmişlerdir [47].

Bir başka çalışmada, camısı karbon elektrot kullanılarak diferansiyel puls voltametrisi yöntemiyle ürik asit tayini yapılmıştır. Bu çalışmada doğrusallığın 1×10^{-5} ile $3,5 \times 10^{-4}$ M arasında olduğu tespit edilmiştir [48].

Ürik asit ve askorbik asit tayini için HPLC metodu kullanılarak yapılan bir çalışmada kan serumunda bulunan askorbik asit derişiminin % 2,1 olduğunu, ürik asit derişiminin ise % 3,5 olduğunu tespit etmişlerdir [49].

Kromatografi yöntemiyle, katarakt hastalarının vücut sıvılarında ürik asit tayini yapılmıştır. Bu çalışmada, gözyaşı sıvısı, gözde bulunan bir başka sıvı ve serumdaki

ürük asit miktarları incelenmiştir. Gözyaşı sıvısında $20 \pm 8 \mu\text{g/mL}$, gözde bulunan diğer sıvıda $18 \pm 6 \mu\text{g/mL}$ ve serumda $58 \pm 15 \mu\text{g/mL}$ olarak tespit edilmiştir [50].

Modifiye karbon elektrotlarla yapılan diğer çalışmalarda ürik asit (ÜA) ve askorbik asit (AA) tayinleri yapılmıştır [51, 52].

Karbon pasta elektrodu kullanılarak yapılan çalışmalardan birinde ise ÜA, AA ve dopamin tayinleri yapılmıştır. Serumda ve idrar numunesinde yapılan bu çalışmada tayin sınırları sırası ile şöyle verilmiştir; ÜA için $2,0 \times 10^{-6}$ - $2,2 \times 10^{-4}$ M, AA için $5,0 \times 10^{-5}$ - $7,4 \times 10^{-3}$ M, dopamin için ise $2,0 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-3}$ M [53].

Vücut sıvılarında bulunan ÜA'nın anormal seviyelerde olması, bazı hastalıkların belirtici olabilmektedir [54, 55].

Wightman ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada genel olarak bulunan AA derişiminin dopaminden 100-1000 kat fazla olduğu belirtilmiştir [56].

Ürik asit fazlalığının hipertansiyon, koroner arter hastalığı ve böbrek hastalıkları için bir gösterge olduğu vurgulanmıştır [57 -59].

3.3. Cıva İçin Kaynak Araştırması

Cıvanın toksik etkisi olduğu bilinmektedir. Cıvanın özellikle buharı ve suda çözünen bazı tuzları canlı organizmaya ciddi zararlar verir ve iç organlarda birikir [60-62]. Çevrenin insan sağlığı ve diğer canlılar açısından zararlı olup olmadığını ve olası değişiklikleri belirlemek önemlidir. Bu nedenle korunma tedbirlerinin alınabilmesi, olası zararların engellenebilmesi için cıva tayini büyük önem taşımaktadır [63-67].

Çeşitli arıtma tesislerinin atık sularında önemli ölçüde ağır metaller bulunmaktadır [68]. Bu metaller arasında yaygın görülmesi ve bileşiklerinin en yüksek toksisiteye sahip olması nedeniyle Hg önemli bir yer tutmaktadır [69].

Toplam yansımali X-ışınları floresans tekniği (TXRF) ile yapılan bir çalışmada, numunenin analize hazırlanması için kullanılan kurutma işlemi sırasında reflektör yüzeyinde oluşan yüksek basınç ve buharlaşmadan dolayı meydana gelen cıva kaybını önlemek amacıyla bir yöntem geliştirilmiştir [70].

Son zamanlarda cıva tayini için kullanılan yöntemler arasında, nötron aktivasyon (NAA) [71], indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) [72-76], indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-OES) [77, 78], soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi (CVAAS) [79] ve atomik floresans spektroskopisi (AFS) [80] ve atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) [81, 82] yer almaktadır.

Elektrokimyasal bir yöntem olan anodik sıyırma voltametrisi (ASV) ile chitosan-karbon pasta elektrot kullanılarak yapılan bir çalışmada, tayin sınırları $9,99 \times 10^{-7}$ ile $3,85 \times 10^{-5}$ M aralığında bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı ise, $6,28 \times 10^{-7}$ M olarak tespit edilmiştir [83].

Sıyırma voltametrisi ile dönen platin elektrot ve camsi karbon disk kullanılarak yapılan bir çalışmada; 1,0 M H_2SO_4 ortamında Hg(II) tayin edilmiştir. Bu çalışmada ortalama bağıl sapma 0,10 ppm seviyesinde % 7,5, tayin sınırı yaklaşık 0,01 ppm olarak bulunmuştur [84].

Biyolojik örneklerde soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometresi (CVAAS) ile toplam Hg ve metil cıva tayininin yapıldığı bir çalışmada, formik asit kullandığında toplam cıva için gözlenebilme sınırı 6 ng/g, TMAH (tetra metil amonyum hidroksit) kullanıldığında ise toplam cıva için gözlenebilme sınırı 8ng/g, metil cıva için 10 ng/g bulunmuştur [85].

Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrometre (CVAAS) yöntemi ile balık ve karabataklarda yapılan bir başka çalışmada ise Hg'nın tayin sınırı 0,096 ng/g olarak bulunmuştur [86].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Diferansiyel Puls Polarografi Sistemi

Diferansiyel puls polarografi sistemi (DPP) yazıcı, hücre, damlayan cıva elektrodu ve zaman ayarlı damla düşürücüden oluşmaktadır.

DPP sistemi PAR (Princeton Applied Research) firmasına ait model 174 polarographic analizör şeması esas alınarak ve üzerinde elektronik yönden değişiklikler yapılarak Türkiye’de imal edilmiştir. X-Y yazıcı tipi Linseis LY 1600’dür. DPP ve X-Y yazıcısı bağlanma şekli şemada gösterilmiştir. X, Y, CR (akım aralığı) değerlerine karşı elde edilen akım değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. X, Y ve akım aralığı (CR) değerlerine karşı elde edilen akım değerleri (X:0,05 V/cm)

Y \ CR	0,1 μA	0,2 μA	0,5 μA	1,0 μA
5 mV		0,10 μ A/cm	0,25 μ A/cm	0,50 μ A/cm
10 mV	0,10 μ A/cm	0,21 μ A/cm	0,49 μ A/cm	1,00 μ A/cm
20 mV	0,21 μ A/cm	0,42 μ A/cm	0,95 μ A/cm	1,91 μ A/cm
50 mV	0,48 μ A/cm	1,00 μ A/cm		

4.2. Hücre ve Elektrotlar

Yapılan deneysel çalışmalarda Şekil 4.1’de görülen hücre kullanılmıştır. Çalışmalar oda sıcaklığında yapıldığı için sıcaklık kontrolü yapılmamıştır.

Çalışmada üç tane elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodu (DCE), referans elektrot olarak aşağıda hazırlanışı açıklanmış olan doymuş kalomel elektrot (DKE), karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır.

4.2.1. Damlayan cıva elektrodu

Çalışma elektrodu olarak kullanılan bu elektrot, polarogramı alınacak olan çözeltinin içine daldırılır. Damlayan cıva elektrodunda damla büyüklüğü cıva haznesinin yüksekliğinin değiştirilmesi ve kapiler çapı ile ayarlanmaktadır. Damla hızı zaman ayarlı damla düşürücü denilen bir mekanik vurucu ile 0,5; 1 ve 2 saniyede bir damla oluşturacak şekilde ayarlanabilir. Çalışmalarda cıva seviyesinin yaklaşık aynı olmasına dikkat edilmiştir. Cıva seviyesi haznenin geniş kısmında olmalıdır. Çünkü cıva seviyesi damlanın büyüklüğüne etki eder. Cıva haznesinin hacmi 50 mL’dir.

Kapilerin tıkanmaması için deney bittikten sonra kapiler, boruya takılı durumda iken polarografi hücresine konulan saf su içinde tutulmuştur. Bu şekilde çalışıldığında kapilerin çok nadir tıkanıldığı görülmüştür. Tıkanan kapiler basınçlı hava verilerek açılabilir.

4.2.2. Doymuş kalomel elektrot

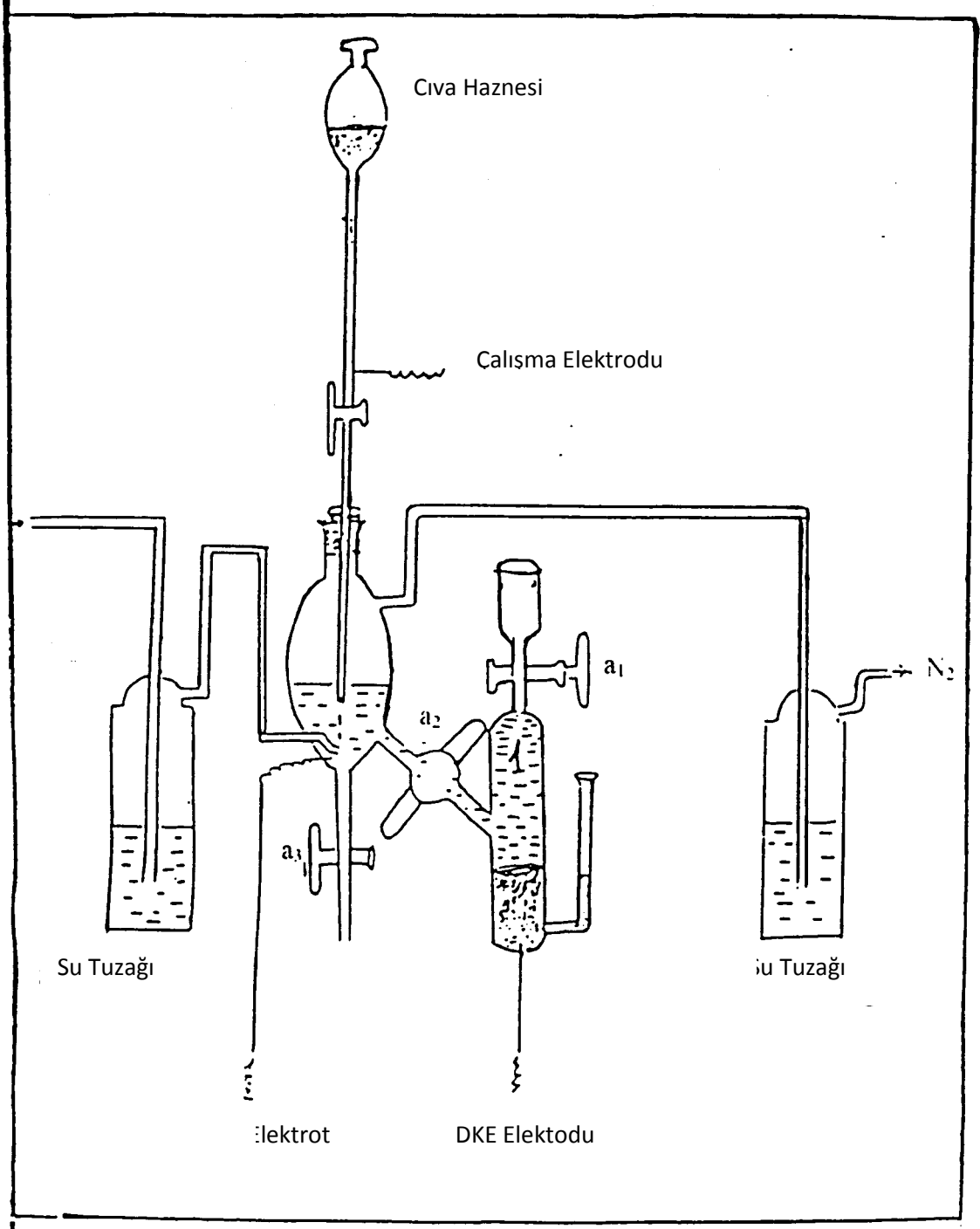
Referans elektrot olarak kullanılan doymuş kalomel elektrodu hazırlamak için Şekil 4.1.’deki 1 numaralı bölmedeki a_1 musluğu açılır ve temiz cıva konur. Cıva seviyesi 1 numaralı cam bölmenin alt yüzeyini örtecek kadar konulmalıdır. Sıcak suda doygun olarak hazırlanan potasyum klorür çözeltisi oda sıcaklığında soğutulur. Bu doygun çözeltinin sıvı kısmı cıva üzerine cam bölmeyi dolduracak şekilde ilave edilir. İlave sırasında a_2 bağlantı musluğu açık tutulur. 1 numaralı cam bölme

potasyum klorür çözeltisi ile boşluk kalmayacak şekilde doldurulduktan sonra a_1 ve a_2 muslukları kapatılır. Böylece doymuş kalomel elektrot hazırlanmış olur. DKE'nin konulduğu kısmın hacmi 30 mL'dir. a_1 musluğunun çapı 17 mm, a_2 musluğunun çapı 16 mm'dir. a_2 musluğu doymuş kalomel elektrodu numuneden ayıran bağlantı musluğudur. DKE'nin elektrik bağlantısı, alt kısmından uzanan ve cıva ile temasta olan Pt tel sağlanır.

Örnek kabı, hacmi 50 mL olan ve polarogramı alınacak olan çözeltinin konulduğu cam kısımdır. Bu hücre içerisinde 10-20 mL çözelti ile çalışılabilir. Numune kabının alt kısmında azot gazının çözeltiye girişini sağlayacak olan bir cam boru ve üst kısmında ise çözeltiden geçen gazın çıkışını sağlayacak olan camdan yapılmış bir çıkış borusu vardır. Numune kabındaki çözeltinin boşaltılmasını sağlayan a_3 musluğunun çapı 14 mm'dir. (Şekil 4.1.)

4.2.3. Karşıt elektrot

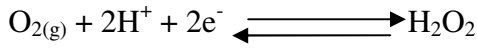
Karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır. Polarogramı alınacak olan çözeltiye teması sağlanmalıdır. Zamanla yüzeyinde safsızlıklar birikebilir, bu yüzden belli zamanlarda asit ile temizlenmelidir.



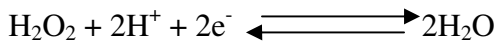
Şekil 4.1. Kalousek hücre

4.3. Azot Gazı

Suda çözünmüş halde bulunan oksijen cıva üzerinde indirgenir ve oluşan indirgenme dalgaları analiz edilecek olan maddenin dalgalarını örter veya girişim yapar. Bu nedenle polarografik çalışmalarda çözelti içerisinde inert bir gaz (azot, argon gibi) geçirilerek çözünmüş oksijen uzaklaştırılır. Azot ve argon gazının özelliği su içerisinde oksijenden daha fazla çözülmesidir. Azot gazı numune hücrelerinden geçirilmeden önce damıtık su bulunan yıkama şişesinden geçirilerek nemlendirilir ve gaz içinde bulunabilecek safsızlıkların su içerisinde kalması sağlanır. Daha sonra hücreden geçirilen azot gazı tekrar su tuzağından geçirilir. Azot gazının tekrardan su tuzağından geçirilmesinin sebebi, gazın çıktığı yerden oksijenin geri gelmemesi içindir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için azot gazı hücreden belli bir hızla geçirilmelidir. Oksijenin ortamdan tamamen uzaklaştığından emin olabilmek için polarogramlar alınarak oksijene ait dalga varlığı kontrol edilir. Oksijenin indirgenmesine ait birinci dalga yaklaşık $-0,1$ V civarındadır.



İkinci dalga yaklaşık $-1,0$ V civarındadır.

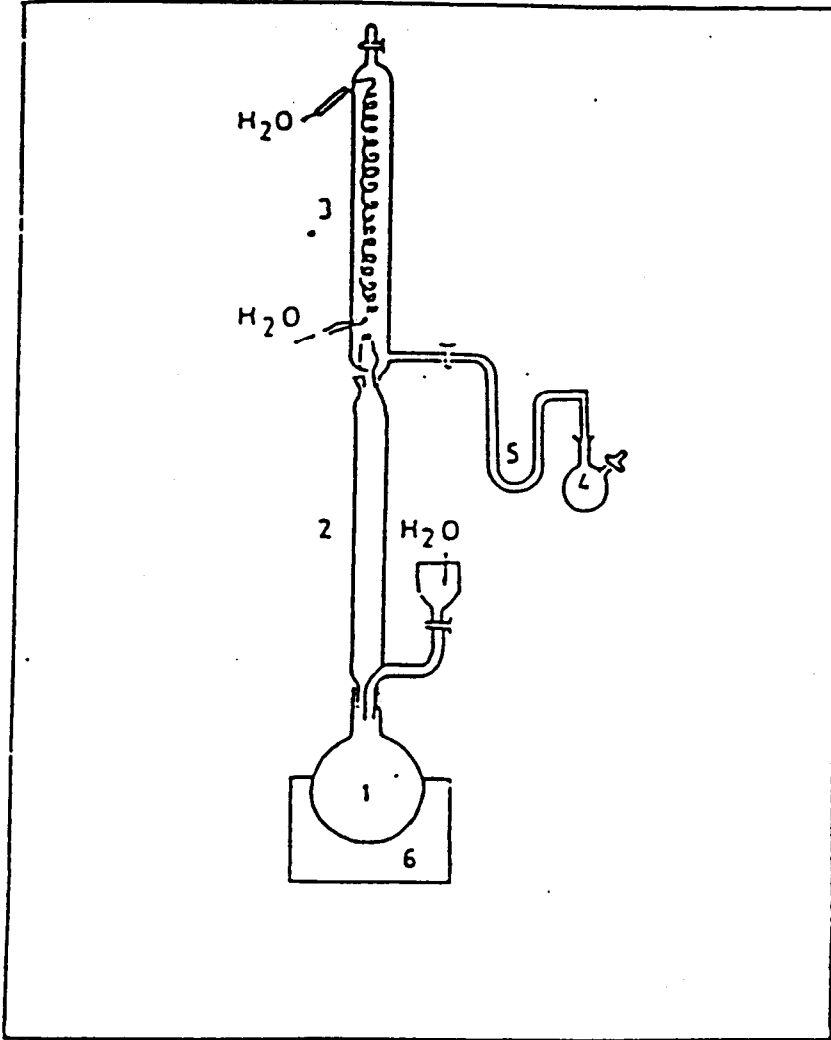


4.4. Damıtık Su Cihazı

Yapılan ölçümlerin duyarlılığı yüksek olduğundan çözelti hazırlamak için kullanılan suyun çok saf olması gerekmektedir. Bu amaçla, önceden damıtılan su tekrar özel damıtma cihazında damıtılmıştır.

Bu sistemde, cam bir balona doldurulan saf su, elektrikli ısı sepetinde kaynatılmaktadır. Oluşan buhar, pyrex cam boru parçacıkları ile doldurulmuş olan kolondan geçmektedir. Daha sonra sıvı dolgulu soğutucuya gelen buhar burada yoğunlaşarak toplama kabına akmaktadır. Kolonun sekiz tabakaya eşdeğer olduğu

hesaplanmış olup, 1/10 geri akma oranında su en az sekiz kez damıtılmaktadır. Elde edilen damıtık suyun iletkenliğinin $1 \mu\text{mho}$ 'den küçük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Özel damıtılmış suyun elde edildiği cam düzenek

1. Balon 2. Pyrex cam boru parçacıkları 3. Yoğunlaştırma balonu
4. Toplama balonu 5. Soğutma borusu 6. Isı sepeti

4.5. Cıvanın Temizlenmesi

Puls polarografisi tekniğinde kullanılan cıvanın oldukça saf olması gerekmektedir. Bu yöntemle 1×10^{-6} M, 1×10^{-7} M madde tayini yapıldığından gelebilecek safsızlıklar yapılacak olan tayinlerde zorlukların yaşanmasına ve hataların oluşmasına sebep

olabilir. Bu sebepten, damlayan cıva elektrodunda proanaliz tipi cıva kullanılmış ve kirlenen cıva aşağıda açıklandığı gibi temizlenmiştir.

Çalışmalar sonucunda kirlenen cıvanın yıkanması için bir litrelik cam mezüre çeşme suyu doldurulmuştur. Cıva, bu mezürün üzerinde tutulan platin telden yapılmış olan süzgeçten geçirilerek mezüre dökülmüştür. Bu işlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra bir litrelik mezür 1:5 oranında saf su ile seyreltilmiş olan HNO_3 çözeltisi (cıva yıkama suyu) ile doldurulmuştur. Cıva platin tel süzgeçten süzülerek cıva yıkama suyunun içine boşaltılmıştır. Bu işlem de birkaç kez tekrarlandıktan sonra yıkanan cıvanın asitliğinin giderilmesi amacıyla mezür saf su ile doldurularak cıva platin tel süzgeçten süzülerek saf sudan geçirilmiştir. Cıvanın suyu süzildükten sonra süzgeç kağıdı ile iyice kurutulmuştur ve cıva saklama kabına alınmıştır. Daha sonra polarogramları çekilerek safsızlık kontrolü yapılmıştır. Bu şekilde aynı cıva yüzlerce defa kullanılabilmekte ve çevreyi kirletmemektedir.

4.6. Reaktifler ve Özellikleri

Reaktiflerin en büyük özellikleri safsızlık içermemesidir. Bunun için reaktiflerin analitik saflıkta olmasına dikkat edilmiştir. Çalışmalarda saf su kullanılmıştır. Kullanılan cıva proanaliz tipi olup, Merck firmasından sağlanmıştır. Kullanılan reaktifler ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

1. Asetik asit: CH_3COOH d=1,05 kg/L, 60,05 g/mol, %99,5'lik, Merck
2. Sodyum hidroksit: NaOH , 40 g/mol, BDH
3. Perklorik asit: HClO_4 , d=1,68 kg/L, 100,46 g/mol, %70-72'lik, Merck
4. Nitrik asit: HNO_3 , d=1,40 kg/L, 63,01 g/mol, %65'lik, Merck
5. Hidroklorik asit: HCl , d=1,19 kg/L, 36,46 g/mol, %37'lik, Merck
6. Fosforik asit: H_3PO_4 , d=1,69 kg/L, 97,99 g/mol, %85'lik, Merck
7. Amonyak: NH_3 , d= 0,90 kg/L, 17,01 g/mol, %28-30'luk, Merck
8. Sodyum hidrojen fosfat dihidrat: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 177,99 g/mol, Merck
9. Sodyum fosfat: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 380,14 g/mol, BDH
10. EDTA: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 372,24 g/mol, %99-100 saflıkta, Merck

11. Bakır (II) nitrat pentahidrat: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 249,68 g/mol, BDH
12. Çinko nitrat: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 189,39 g/mol, Merck
13. Demir (III) klorür heksahidrat: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 270,5 g/mol, Riedel
14. Krom (III) klorür heksahidrat: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 266,45 g/mol, Merck
15. Kurşun (II) nitrat: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 331,20 g/mol, Merck
16. Kadmiyum sülfat oktahidrat: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 769,51 g/mol, Merck
17. Ürik asit: $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$, 168,12 g/mol, Merck
18. Nikel: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 290,81 g/mol, Merck
19. Askorbik asit: $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 176 g/mol, Merck
20. Civa (II) nitrat monohidrat: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 342,6 g/mol, Merck
21. Sodyum sülfat: Na_2SO_3 , 126,04 g/mol, Merck
22. Kalay (II) klorür dihidrat: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 225,63 g/mol, Merck
23. Diamonyum demir (II) sülfat heksahidrat: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 392,14 g/mol, BDH
24. Potasyum nitrat: KNO_3 , 101,12 g/mol, Merck
25. Potasyum klorür: KCl , 74,5 g/mol, BDH
26. Dopamin: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$, 189,7 g/mol, Merck

4.6.1. Çözeltilerin hazırlanması

Deneysel çalışmalarda çok düşük derişimlerde çözelti kullanıldığından ve seyreltik çözeltilerdeki maddeler cam tarafından absorbe olduğundan öncelikle 0,1 M'lık stok çözeltiler hazırlanmıştır. Çalışmalarda kullanılan seyreltik çözeltiler hazırlanan stok çözeltilerden seyreltilerek kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanışı aşağıda açıklanmıştır. 10^{-3} M veya daha düşük derişimlerdeki çözeltiler her deney öncesi hazırlanır.

1,0 M HAc/Ac⁻ tampon çözeltisi

Derişik asetik asit çözeltisinden 57,2 mL alınarak 1000 mL'lik balon jöjeye konulmuş ve üzerine daha önceden hazırlanmış olan 1,0 M'lık NaOH eklenerek pH-metre yardımıyla pH 4'e ayarlanmıştır. Hazırlanan çözelti damıtık su ile 1000 mL'ye

tamamlanmıştır. Bu çözeltinin pH'sı çalışma ortamına göre pH-metre aleti kullanılarak NaOH veya HCl çözeltileri ile uygun pH'lara ayarlanmıştır.

0,3 M EDTA çözeltisi

5,58 g EDTA'nın sodyum tuzu tartılmış ve bir beher içerisinde bir miktar damıtık su ilave edildikten sonra ısıtılarak çözülmüştür. Daha sonra yine damıtık su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

0,05 M fosfat tamponu (pH 10-12)

0,22 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 2,13 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 2,5 g KNO_3 tartılarak 250 mL'lik balon jojeye konulduktan sonra bir miktar damıtık su eklenerek tamamen çözüldü. Yine damıtık su ile 250 mL'ye tamamlanarak 0,1 M KNO_3 içeren 0,05 M'lık fosfat tamponu hazırlanmış oldu.

0,2 M amonyak/amonyum klorür tamponu (pH 9,5)

7,5 mL NH_3 ve 0,25 mL derişik HCl 500 mL'lik bir balon jojeye konulmuştur. pH-metre cihazı kullanılarak daha önceden hazırlanan 0,2 M'lık NaOH çözeltisi ile pH'sı 9,5'a ayarlanmıştır. Sonra saf su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır.

10^{-3} M ürik asit çözeltisi

100 mL'lik bir balon joje içine 0,0168 g ürik asit konularak yaklaşık 50 mL saf su eklenmiştir. Üzerine 0,8 g katı NaOH eklenerek yaklaşık yarım saat beklenmiştir. Çözme işlemi tamamen gerçekleştiikten sonra saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. 10^{-3} M ürik asit çözeltisinin zamanla derişiminin azaldığı görölmüştür. Bu yüzden ürik asit çözeltisi günlük hazırlanmıştır. Çözeltiyi 10^{-3} M hazırlamamızın sebebi; ürik asitin kolay çözülmemesinden kaynaklanmaktadır.

0,1 M Cu (II) çözeltisi

2,50 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ maddesinden alınarak bir ölçülü balona koyulduktan sonra bir miktar saf su ile çözülüp, yine saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Fe (III) çözeltisi

0,68 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tartılıp, daha önceden hazırlanan 3 M'lık HNO_3 çözeltisinden damla damla ilave edilerek çözülmüş ve ölçülü balonda saf su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Fe (II) çözeltisi

3,92 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ maddesinden alınarak 100 mL'lik balon jojeye konulmuştur. Önceden hazırlanmış olan 0,3 M'lık HCl çözeltisinden damla damla ilave edilerek çözme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözme işlemi gerçekleştirildikten sonra oksijenden arındırılmış olan saf su ile hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır. Burada HCl çözeltisini hazırlamak için kullandığımız saf suyun da oksijeni uzaklaştırılmıştır.

0,1 M Zn (II) çözeltisi

0,47 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ tartılarak bir ölçülü balona koyulduktan sonra hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Pb (II) çözeltisi

1,66 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tartılarak saf su ile tamamen çözüldükten sonra çözeltinin hacmi saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Cd (II) çözeltisi

0,64 g $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ tartılarak saf su ile tamamen çözüldükten sonra bir ölçülü balonda çözeltinin hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Hg (II) çözeltisi

3,43 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tartılarak yaklaşık 30 mL saf su eklendikten sonra 1 mL derişik HNO_3 eklenerek çözme işlemi tamamlandı. Çözeltinin hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1 M askorbik asit çözeltisi

1,76 g $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ tartılarak balon jojeye aktarıldı. N_2 gazı geçirilerek oksijenden arındırılmış olan saf su ile tamamen çözüldükten sonra çözeltinin hacmi yine oksijeni arındırılmış saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,2 M sülfite çözeltisi

0,252 g Na_2SO_3 tartılarak 10 mL'lik bir tüpe konulduktan sonra içinden N_2 geçirilerek oksijeni uzaklaştırılmış olan saf su ile çözüldü. Yine oksijenden arındırılmış olan saf su ile hacmi 10 mL'ye tamamlandı. Sülfite, kolay yükseltgenen bir madde olduğu için havadaki oksijenden mümkün olduğunca az etkilenmesini sağlamak ve oluşmuş sülfate indirgemek amacıyla içine cıva kaplanmış çinko granülleri ilave edildi. Buna rağmen sülfite çözeltisi haftalık hazırlandı.

10^{-2} M Sn (II) çözeltisi

0,26 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartılarak 5 mL derişik HCl eklenerek 30 dakika beklenmiştir. 30 dakika sonra maddenin tamamen çözüldüğü görülmüştür. Çözünme tamamen sağlandıktan sonra N_2 geçirilerek oksijenden arındırılmış olan saf su ile 100 mL'ye

tamamlanmıştır. Sn(II) iyonu çok çabuk yükseltgenen bir madde olduğu için günlük olarak hazırlanmıştır.

6,5x10⁻² M dopamin HCl çözeltisi

10 mg dopamin HCl tartılarak bir balon jojeye koyulduktan sonra N₂ geçirilmiş saf su ile çözülerek 10 mL'ye tamamlanmıştır.

4.6.2. Jones indirgeyicisi

Deneyisel çalışmalarda oksijen istenmeyen bir maddedir. Bu yüzden polarografi hücresindeki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla her çalışmadan önce bir süre N₂ gazı geçirilir. Fakat N₂ gazının içinde safsızlık olarak O₂ gazı da olabilmektedir. Bu çalışmada, eser miktarda bulunabilecek olan O₂ gazını uzaklaştırmak amacıyla yıkama şişesinde jones indirgeyicisi kullanılmıştır.

Jones indirgeyicisini hazırlamak için, 50 g çinko granülü 1 M HCl ile temizlendikten sonra üzeri tamamen cıva ile kaplanıncaya kadar yaklaşık 3-4 dakika boyunca 0,25 M Hg(II) çözeltisinde karıştırılarak bekletildi. Çinko granülleri cıva ile kaplandıktan sonra Hg(II) çözeltisi boşaltıldı. Cıva kaplı çinko granülleri su ile iyice yıkandı. 25 g CrCl₃.6H₂O tartılıp yaklaşık 40 mL derişik HCl'de çözüldü. Saf suyla yaklaşık 450 mL'ye seyreltildi. Böylece 1 M HCl içeren 450 mL, 0,2 M Cr(III) çözeltisi hazırlanmış oldu. Bu çözeltinin içerisine cıvayla kaplanan çinko granülleri eklenerek plastik bir şişede 4-5 saat boyunca çalkalandı. Koyu yeşil renkli Cr(III) çözeltisinin rengi çalkalama işleminin sonunda Cr(II)'nin karakteristik mavi rengini aldı. Boş olan gaz yıkama şişesinden yaklaşık 5 dakika boyunca azot gazı geçirildikten sonra, Cr(II) çözeltisi cıva kaplı çinko granülleri ile birlikte gaz yıkama şişesine boşaltıldı.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Şarap Numunesinde Cd, Pb, Zn, Fe, Cu ve Ni Tayini İçin Yöntem Geliştirilmesi

Bu çalışmada değişik evsafa kırmızı ve beyaz şaraplarda eser elementlerin nitel ve nicel tayini için yöntem geliştirilmiş ve en uygun ortam araştırılarak çok sayıda elementin tayini başarılmıştır.

Eser elementlerin tayini için şarap numunesi önce kısmen buharlaştırılmış sonra HClO_4 ve HNO_3 ile parçalanmış böylece toplam eser element tayini yapılabilmiştir.

Asetat ve asetik asit ortamında pH 2 ve 4'te, pH 6'da ise EDTA eklemesi yapılarak çalışılmıştır. Amonyak amonyum klorür ortamında ise pH 9 da çalışılmıştır. Çalışılan bu ortamlarda Cd, Pb, Zn, Fe, Cu ve Ni tayinleri yapılabilmiştir.

5.1.1. Şarap numunelerinin çözülmesi

Kırmızı ve beyaz şarap numuneleri ayrı ayrı çözülerek analizleri de ayrı yapılmıştır. Öncelikle 500 mL şarap, yaklaşık 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Soğutulduktan sonra 10'ar mL derişik HClO_4 ve HNO_3 eklenerek karışım bir gece ağzı kapalı olarak bekletildi. Çözelti ısıtılarak çözme işlemine başlandı. Çözeltinin miktarı yaklaşık 10 mL oluncaya kadar az miktarda HNO_3 ve HClO_4 eklenerek ısıtmaya devam edildi. Sonra uzun boyunlu balona aktarıldı ve yine HClO_4 ve HNO_3 eklemeleri yapılarak ısıtıldı. Çözelti renksiz hale gelinceye kadar asit eklemeleri yapılarak ısıtıldı. Toplam 67 mL HClO_4 ve 25 mL HNO_3 eklemesi yapıldı. Renksiz hale gelen balon içerisindeki çözeltinin yaklaşık 1 mL kalıncaya kadar asitleri buharlaştırıldı. Sonra saf su ile 10 mL'ye tamamlanarak numune saklama kabına aktarıldı.

5.1.2. Şarap numunesinde bulunan Fe(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) tayinleri

Kırmızı ve beyaz olmak üzere iki farklı şarap numunesi çözüldükten sonra farklı pH'lar ve farklı elektrolitler kullanılarak mümkün mertebe tek polarogramla çok sayıda iyonun nicel ve nitel tayini yapılmıştır.

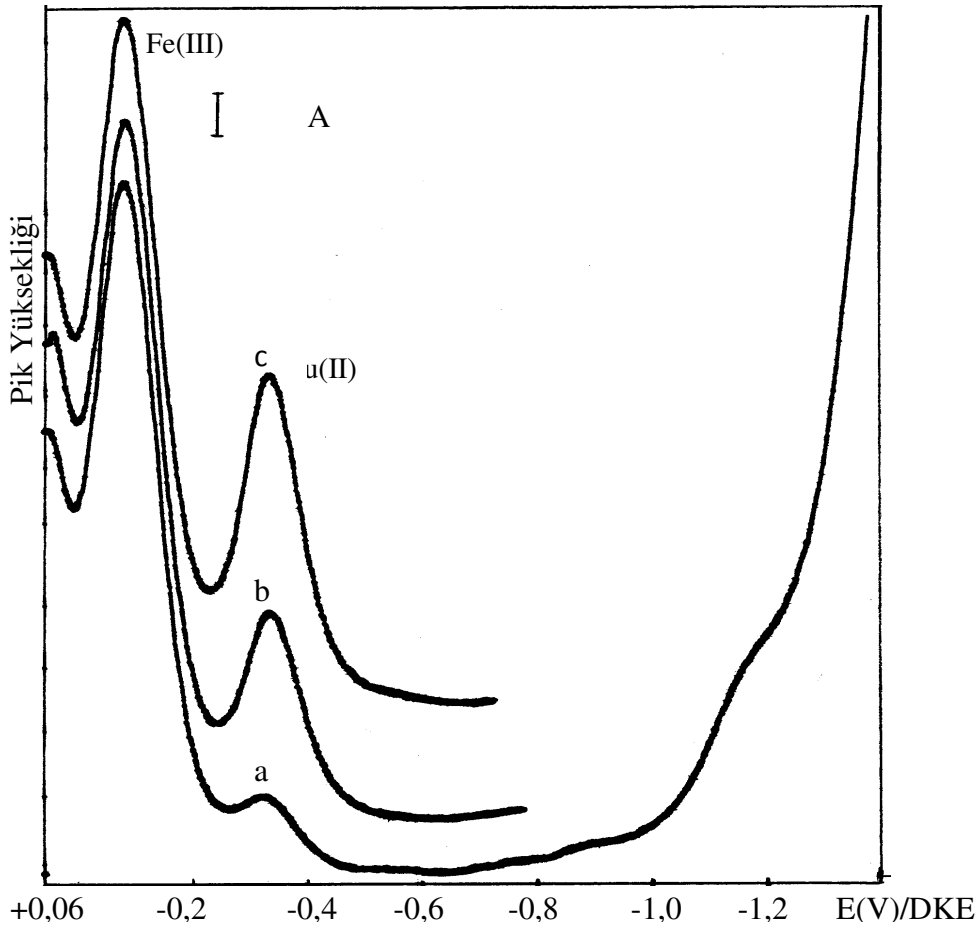
Diferansiyel puls polarografisi ile şarapta eser element tayini yapmanın kolaylıklarından birisi aynı numune üzerinde birden fazla iyon tayininin yapılabilmesidir. Bu yöntemde öncelikle pH 2'de Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonları tayin edildikten sonra, NaOH çözeltisi ile pH'yı 6'ya ayarlayarak bir miktar EDTA ekledikten sonra Fe(III) ve Cu(II) iyonları tayin edilebilmiştir.

Aynı elektrolit ortamında farklı iyon tayinleri yapılabildiği gibi, aynı iyonlar farklı elektrolit ortamlarında da tayin edilebilmektedir. Zira Cu(II) ve Zn(II) iyonu pH 2'de asetat ortamında tayin edilebildiği gibi, pH 9,5'ta $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında da tayin edilebilmektedir. Ayrıca yine $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında pH 9,5'ta Ni tayini yapılmıştır.

Bakır (II) tayini

Bakır iyonu piki pek çok elektrolitte 0 V'a yakın çıktığından EDTA eklenerek daha negatif potansiyele kaydırılmıştır.

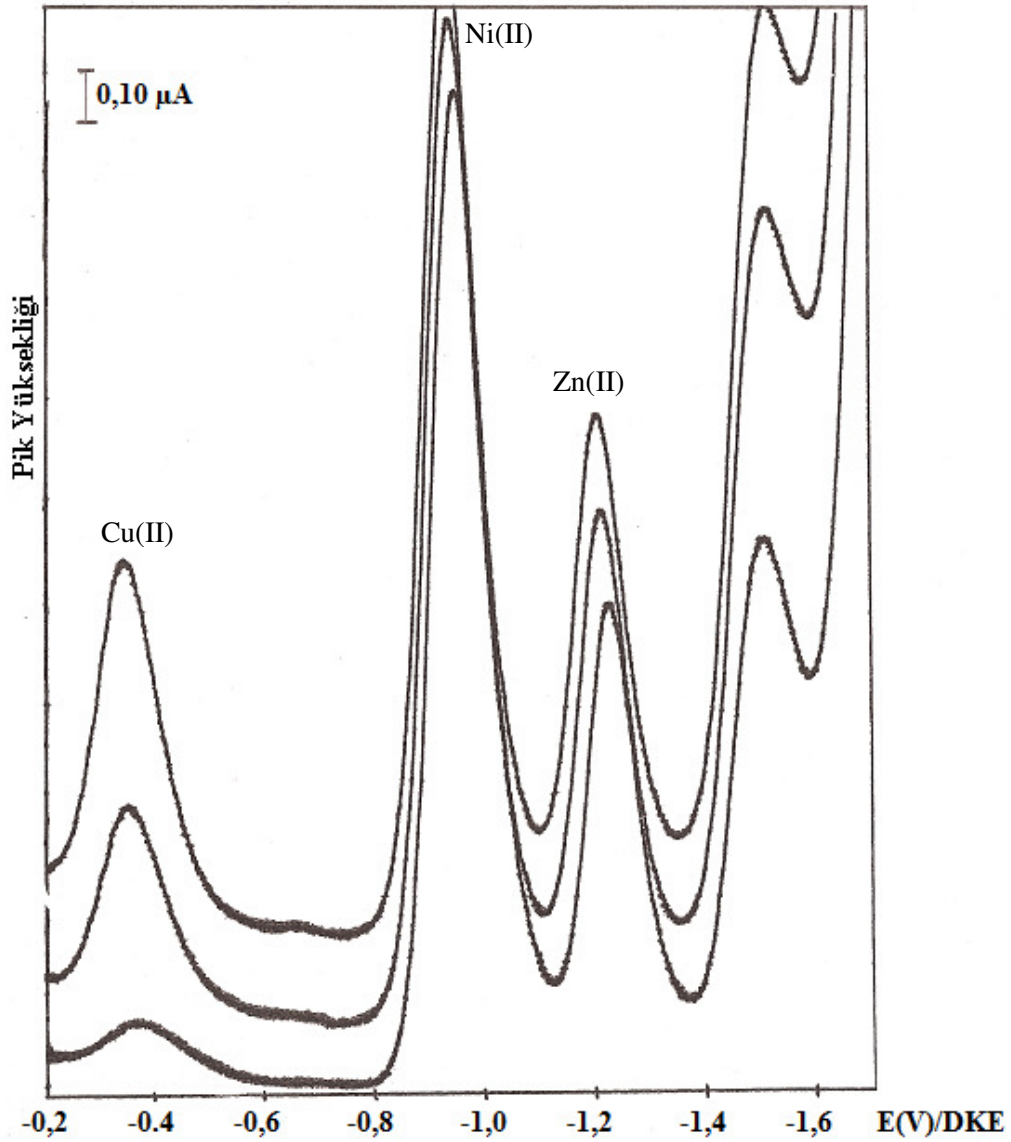
Şekil 5.1.'de görüldüğü gibi pH 6 EDTA ortamında beyaz şaraptan alınan numunede iki tane pik görülmektedir. Bu piklerden -0,10 V civarında görülen pikin Fe(III) iyonuna, -0,34 V civarında görülen ikinci pikin ise Cu(II) iyonuna ait olduğu daha önceden yapılan çalışmalardan tahmin edilmektedir. EDTA eklenmediğinde Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının pikleri birbirine çok yakın çıkmaktadır ve pik potansiyelleri 0 V'tan daha pozitif olduğu için net bir şekilde görülememektedir. Oysa EDTA eklenmesi yapıldığında Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının pikleri birbirinden ayrılarak, daha negatif potansiyelde çıkmaktadır. Böylece Fe(III) ve Cu(II) iyonları için nicel ve nitel tayin yapılabilir.



Şekil 5.1. Şarap numunesinde Cu(II) iyonları tayini (pH 6,0)

- a) 9 mL 0,5 M NaAc elektroliti + 0,5 mL 0,3 M EDTA + 1,5 mL numune
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cu(II)
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cu(II)

Bakır iyonu tayini için farklı bir ortam olarak pH 9,5 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tampon ortamı da kullanılmıştır. Bu ortamda Cu(II) iyonunun piki -0,35 V'ta görülmektedir. Yine bu ortamda yapılan standart Cu(II) çözeltisi eklemeleriyle nicel ve nitel tayin yapılmıştır (Şekil 5.2.).



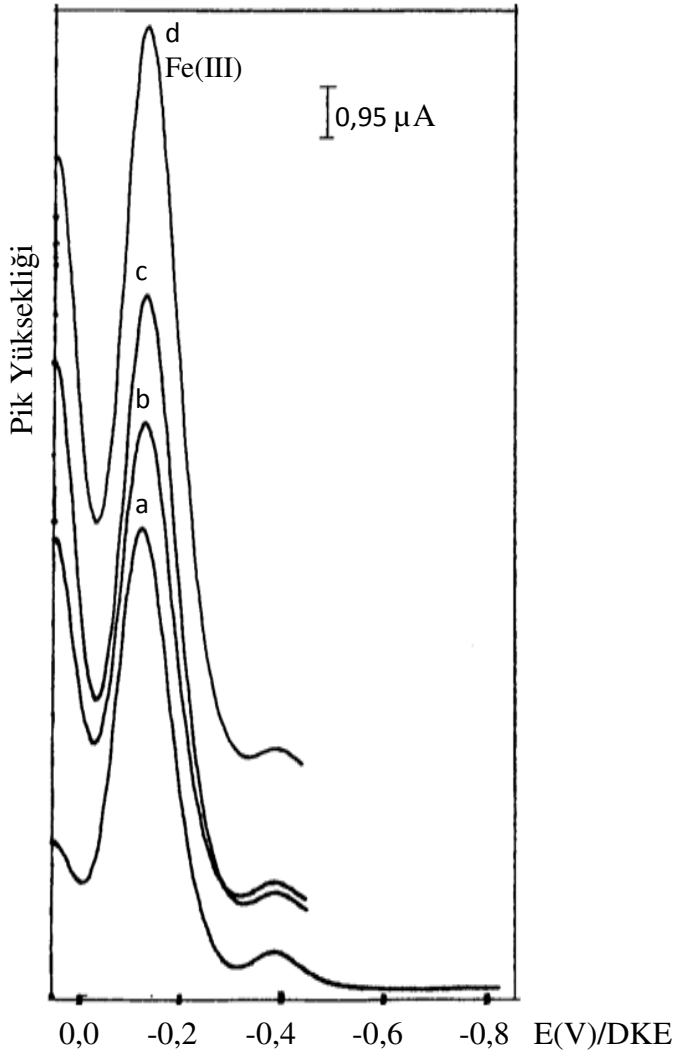
Şekil 5.2. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Cu(II) tayini (pH 9,5)

- a) 9,5 mL $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ + 0,5 mL numune + 0,3 mL 1×10^{-3} M Ni^{2+}
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cu^{2+}
- c) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cu^{2+}

Demir (III) tayini

Fe(III) iyonlarının indirgenme pik potansiyeli 0 V'tan daha pozitif potansiyelde çıktığından dolayı kantitatif analizi yapılamamaktadır. Bu yüzden Cu(II) iyonunda olduğu gibi, EDTA ile Fe(III) iyonunun indirgenme pik potansiyeli daha negatif potansiyele kaydırılarak tayini mümkün hale getirilebilmiştir. -0,1 V'ta görülen Fe(III) iyonunun indirgenme pikinden yararlanılarak kantitatif ve kalitatif analizi

yapılmıştır. pH 6 HAc/Ac⁻ ortamında EDTA eklemesi yapılarak komplekse alınan Fe(III) iyonlarının pikleri Şekil 5.3.'te görülmektedir.



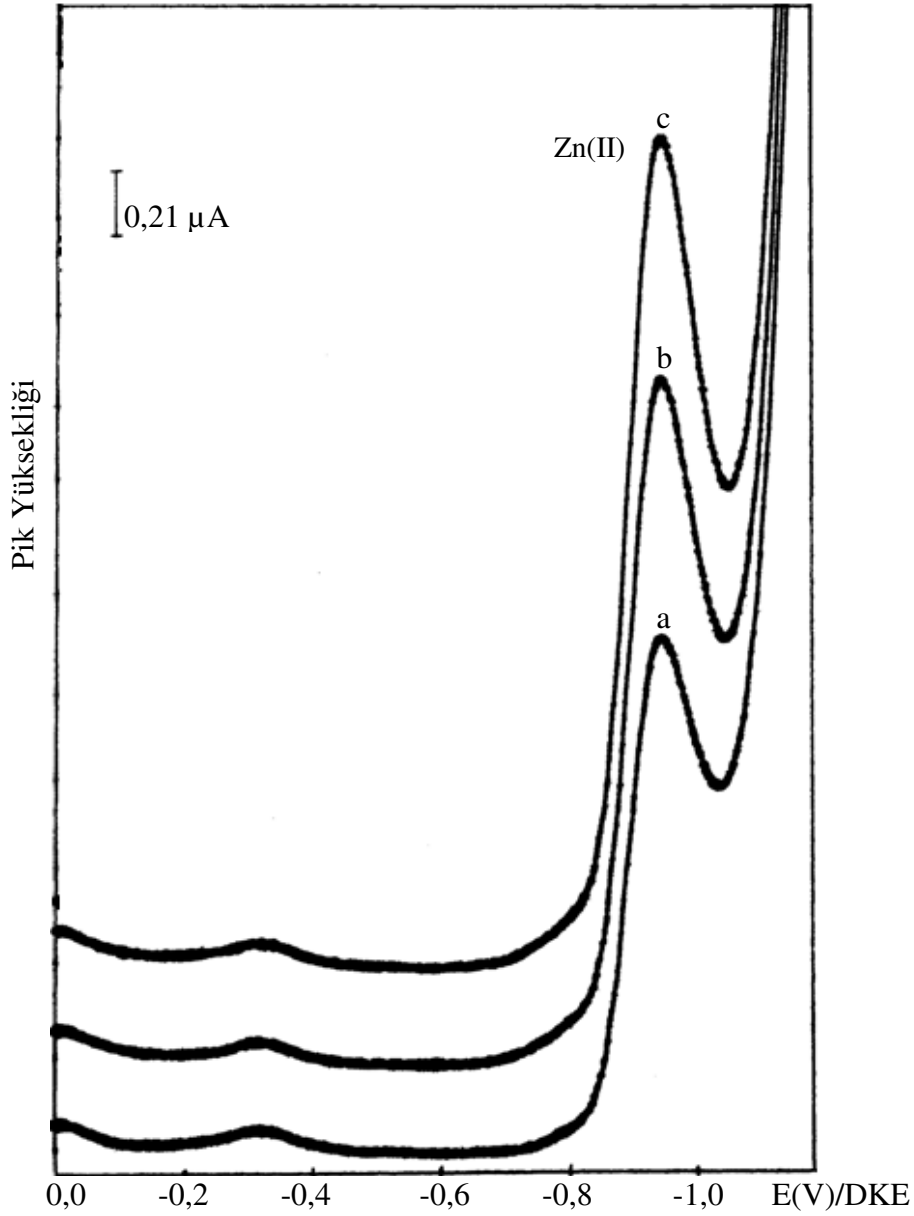
Şekil 5.3. Şarap numunesinde Fe(III) iyonları tayini (pH 6,0)

- a) 9 mL 0,5 M NaAC + 0,5 mL 0,3 M EDTA + 1 mL numune
- b) a + 0,5 mL 10⁻³ M Fe(III)
- c) b + 0,5 mL 10⁻³ M Fe(III)
- d) c + 0,5 mL 10⁻³ M Fe(III)

Çinko (II) iyonları tayini

Çinko iyonları tayini için pH 2 ortamı tercih edilmiştir. Ancak Zn(II) iyonları birçok ortamda rahatlıkla tayin edilebilmektedir. Burada örnek olarak pH 2 ortamındaki polarogram Şekil 5.4.'de gösterilmiştir. Numunede yaklaşık -1,0 V civarında görülen

pikin üzerine standart eklemeler yapıldığında bu pikin Zn(II) iyonlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Meydana gelen artışlardan ise Zn(II) iyonunun nicel tayini yapılmıştır.

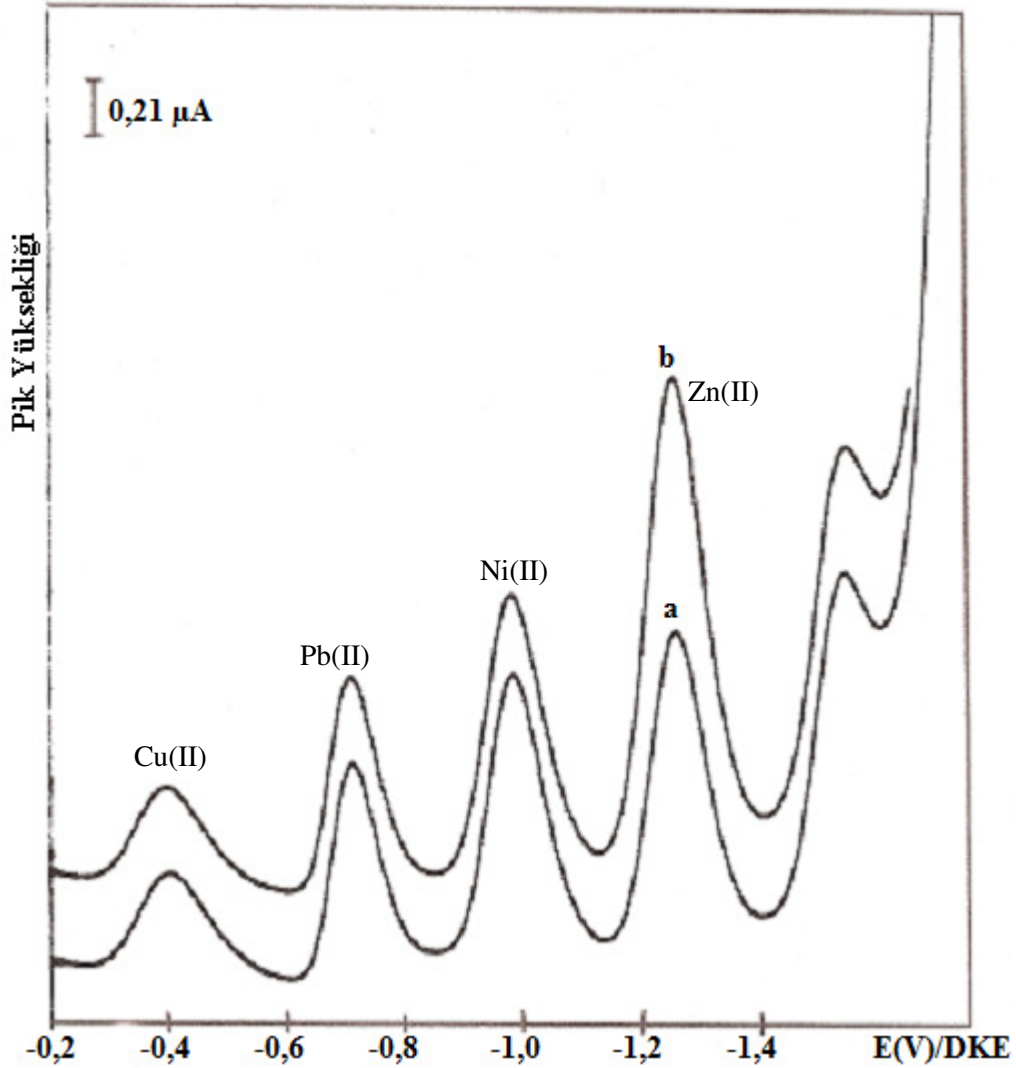


Şekil 5.4. Şarap numunesinde Zn(II) iyonları tayini (pH 2,0)

- a) 9 mL 0,5 M HAc + 1,5 mL numne
- b) a + 0,2 mL 10^{-3} M Zn(II)
- c) b + 0,2 mL 10^{-3} M Zn(II)

Zn(II) iyonlarının nicel ve nitel analizi için farklı bir örnek polarogram olarak $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamı Şekil 5.5.'te gösterilmiştir. Bu ortamda Zn(II) iyonlarının piki

-1,25 V'ta görülmektedir. pH'sı 9,5 olan bu ortamda da Zn(II) iyonları rahatlıkla tayin edilebilmektedir.



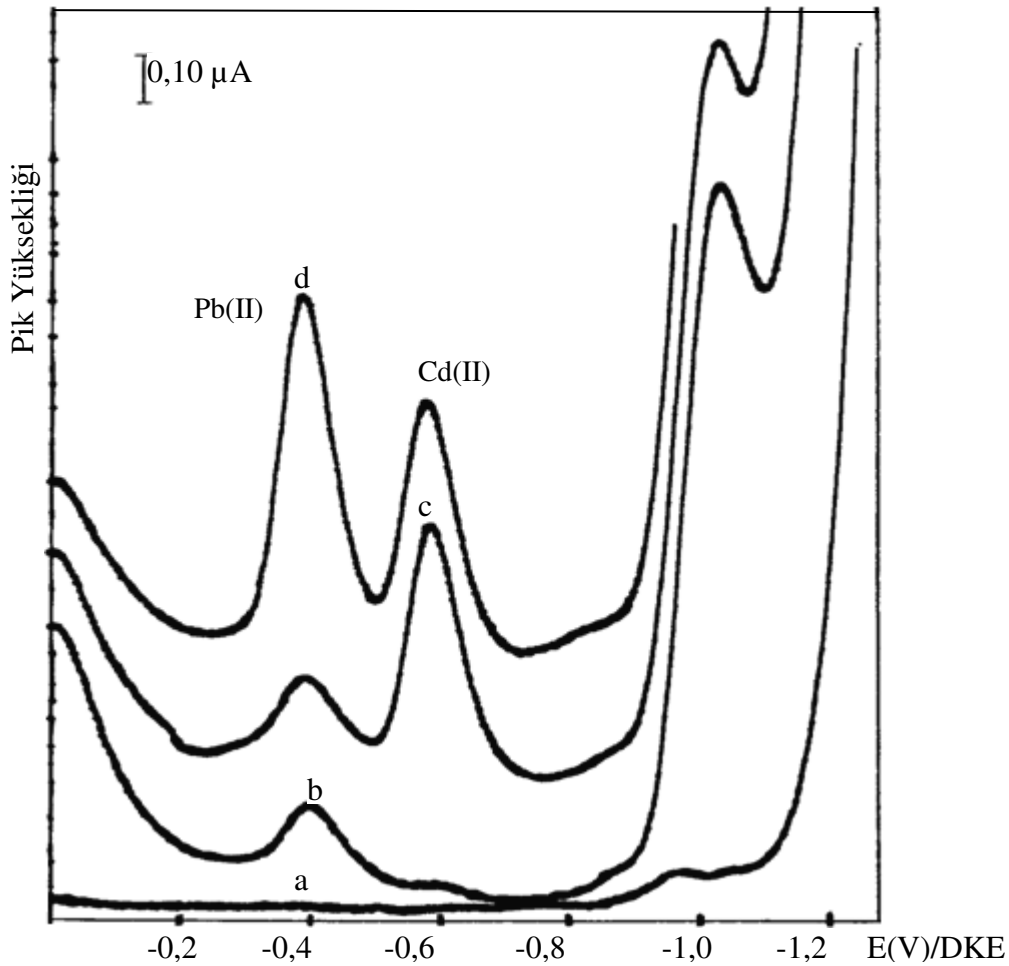
Şekil 5.5. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Zn(II) iyonları tayini (pH 9,5)

- a) 9 mL $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ + 1 mL numune + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cu^{2+} + 0,1 mL 1×10^{-3} M Ni^{2+} + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cd^{2+}
b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Zn^{2+}

Kadmiyum (II) ve kurşun (II) tayini

Bu iyonların her ikisi de aynı ortamda tayin edilmiştir. Şekil 5.6.'da pH 2 ortamında üç iyon görülmektedir. -0,4 civarında görülen pik Pb(II) iyonuna, -0,6 civarında görülen pik Cd(II) iyonuna, -1,0 civarında görülen pik ise Zn(II) iyonuna aittir.

Standart eklemeler yapılarak bu iyonların kalitatif ve kantitatif analizleri yapılmıştır. Pb(II) iyonunun piki çok küçük çıkmasına rağmen miktar tayini yapılabilecek büyüklüktedir.



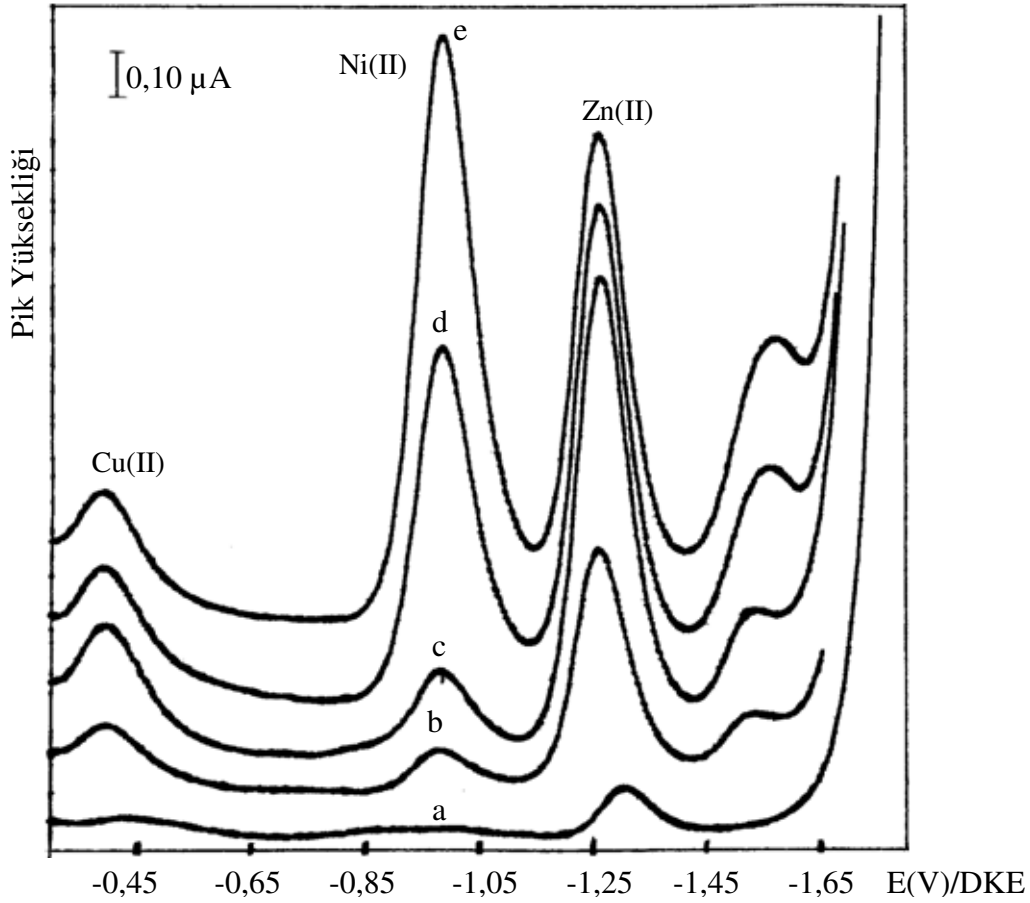
Şekil 5.6. Şarap numunesinde Cd(II) ve Pb(II) iyonları tayini (pH 2,0)

- a) 9 mL 0,5 M HAc
- b) a + 1 mL numune
- c) b + 0,1 mL 10^{-3} M Cd(II)
- d) c + 0,1 mL 10^{-3} M Pb(II)

Nikel (II) tayini

Nikel iyonları tayininde farklı elektrolit kullanılmıştır. Çünkü Ni(II) iyonları amonyak ile kompleks oluşturarak, DPP yönteminde yüksek pH'da görülebilmektedir. Bu yüzden amonyak/amonyum klorür tampon ortamı tercih edilmiştir. Şekil 5.7.'de görüldüğü gibi bu ortamda Ni(II) iyonlarının piki -0,97 V ve

-1,50 V civarındadır. Yapılan standart eklemelerle kalitatif ve kantitatif analiz yapılmıştır. Şekilde c polarogramında eklemeye yapılmamıştır, pikleri büyütmek amacıyla duyarlılık artırılmıştır.



Şekil 5.7. Şarap numunesinde Ni(II) iyonları tayini (pH 9,5)

- a) 9,5 mL $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$
- b) a + 0,5 mL numune (CR:0,2 mA)
- c) Duyarlılık iki katına çıkarılmıştır (CR:0,1 mA)
- d) c + 0,1 mL 10^{-3} M Ni(II)
- e) d + 0,1 mL 10^{-3} M Ni(II)

Beyaz ve kırmızı şarapta yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve başka ülkelerde, farklı yöntemlerle yapılan çalışmaların sonuçları ile olan karşılaştırmaları Çizelge 5.1.'de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan beyaz şarap piyasada iyi olarak bilinen, kırmızı şarap ise kötü olarak bilinen bir markadır.

Çizelge 5.1. Kırmızı ve beyaz şarapta bulunan iyonların karşılaştırması

İyonlar	Arjantin [11] ETAAS, ICP-OES		Brezilya, Portekiz, Şili [10] TXRF		Türkiye DPP	
	Beyaz şarap (µg/L)	Kırmızı şarap (µg/L)	Beyaz şarap (µg/L)	Kırmızı şarap (µg/L)	Beyaz şarap (µg/L)	Kırmızı şarap (µg/L)
Fe(III)	600	650	800-2400	1700-5200	598	8960±90
Ni(II)	Gözlenememiş	Gözlenememiş	120	20-300	15±3	78±12
Cu(II)	26	27	100	400	46±2	290±20
Zn(II)	95	110	300-600	200-1300	337±80	470 ±25
Cd(II)	1,2	3,6	–	–	Gözlenemedi	16±8
Pb(II)	60	85	–	–	24±3	150 ±17

Yine başka ülkelerde kırmızı şarapta yapılan analiz sonuçları ile bu çalışmada yapılan analiz sonuçları Çizelge 5.2.'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Çeşitli kırmızı şaraplarda bulunan eser element içeriği (µg/L)

İyonlar	Bu Çalışma	Kanada [27]		Arjantin [11]	Brezilya [10]	Çeşitli Şaraplar [29]
		Okanagan Vadisi	Niyagara Yarımadası			
Cu	290±20	55	133	27	400	3000-6000
Fe	8960±90	1080	2500	650	1700-5200	7000-9600
Ni	78±12	21	25	-	20-300	60-140
Cd	16±8	0,47	0,67	3,6	-	3-111
Pb	150±17	12	28	-	-	208-440
Zn	470±25	468	787	110	200-1300	6300-11200

5.2. Ürik Asit Tayini İçin Yöntem Geliştirilmesi

Ürik asit, insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır. Boşaltım mekanizmasının son ürünü olduğu bilinmektedir [4]. Ürik asitin fazlalığı bazı hastalıkların göstergesi olmaktadır. Ürik asit için kan serumunda bulunan sınır değerleri 2,5-7,5 mg/dL olarak belirtilmektedir. Bu yüzden ürik asit tayini önemli bir tayindir.

Ürik asit çözeltisi 0,3 M NaOH çözeltisi ile hazırlanmıştır. pH yeterince yüksek olmadığında ürik asitin iyi çözünmediği gözlenmiştir. Ürik asit tam olarak çözünmeyince çözeltinin derişimi hazırlanmak istenen miktardan daha az olduğu için yapılan standart eklemelerle bulunan sonuçlar hatalı çıkmaktadır.

Çözelti hazırlanırken 10^{-2} M olacak şekilde stok çözelti hazırlanmıştır. Çünkü, daha derişik hazırlandığında ürik asitin çözünmediği, çözeltinin dibinde çözünmeden kalan parçacıkların olduğu gözlendi. Ürik asit yavaş çözünen bir madde olduğu için çözme işlemi sırasında yaklaşık olarak yarım saat ile bir saat kadar beklemek gerekiyor. Sonra hazırlanan bu stok çözeltiden 10^{-3} M'lık seyreltik çözeltiler günlük hazırlanmıştır ve stok çözeltiler haftalık olarak hazırlanmıştır.

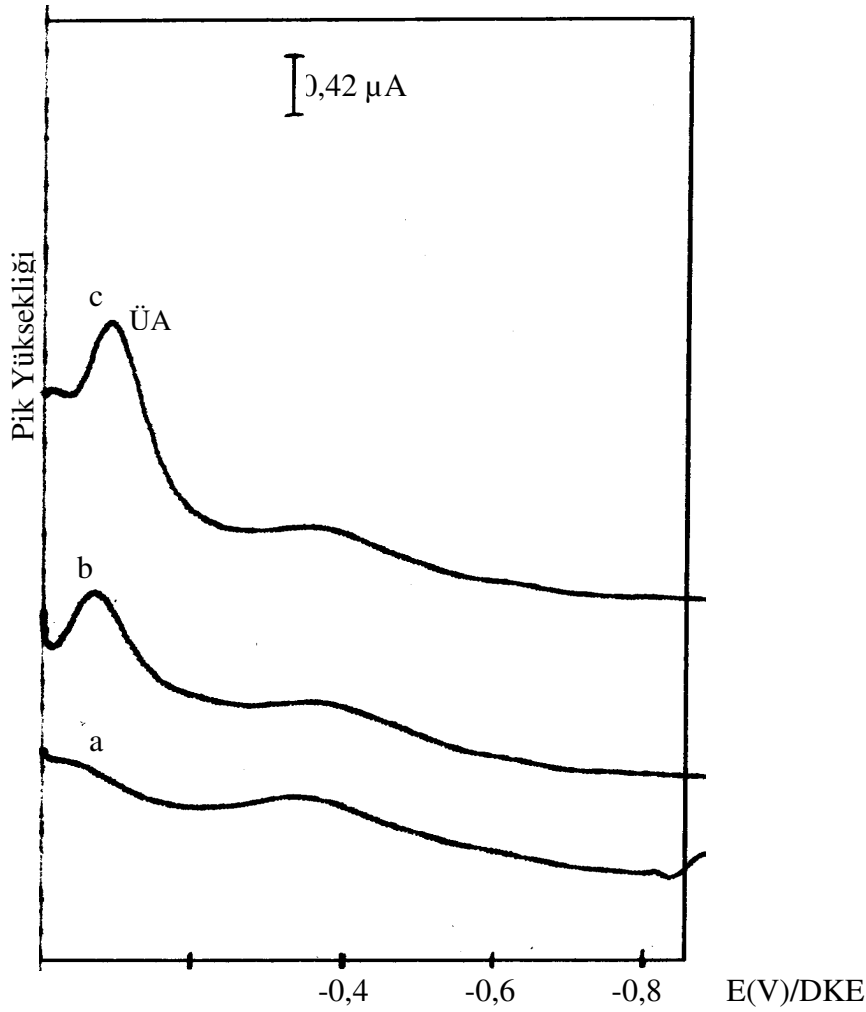
5.2.1. Ürik asit tayini için uygun ortamın belirlenmesi

Ürik asit tayini için en uygun ortamın pH 10 ile 12 aralığı olduğu tespit edilmiştir. Daha düşük pH'larda ürik asit piki 0 V'tan daha pozitif potansiyelde çıktığı için tayin edilememiştir. Çalışma ortamı olarak farklı elektrolitler kullanılmıştır. Bunlar fosfat tamponu, borat tamponu ve sodyum asetat (NaAc) elektrolit ortamlarıdır. Bu ortamların hepsinde ürik asit pikleri gözlenebilmektedir. Ancak piklerin net görülmesi ve pik yüksekliğinin daha iyi olması için tercih edilen ortam NaAc elektroliti ve fosfat tamponu olmuştur. Ayrıca ÜA pikinin cıvanın yükseltgenme pikinden daha iyi ayrılabilmesi için, normalde 5 mV/s olan tarama hızı 2 mV/s'ye düşürülmüştür. Çalışmalar sırasında elektrolitin pH'sının değişmemesi için ise tercih edilen ortam fosfat tamponu olmuştur. Bu elektrolit ortamlarında ürik asit piklerinin

görüldüğü polarogramlar Şekil 5.8., Şekil 5.9., Şekil 5.10. ve Şekil 5.11.'de verilmiştir.

Borat tamponunda ürik asit

Borat tamponu 0,05 M olarak hazırlanmıştır. Polarografi hücresi içerisinde iletkenliğin daha iyi sağlanabilmesi için borat tamponu içerisine 0,1 M olacak şekilde sodyum asetat (NaAc) çözeltisi eklenmiştir. Bu ortamda ürik asit pikleri görülebilmektedir. Ancak pH 10,5 olmasına rağmen pikler yeterince büyük olmadığı için bu ortam tercih edilmemiştir. Şekil 5.8.'de borat tamponunda ürik asit eklemeleri görülmektedir.



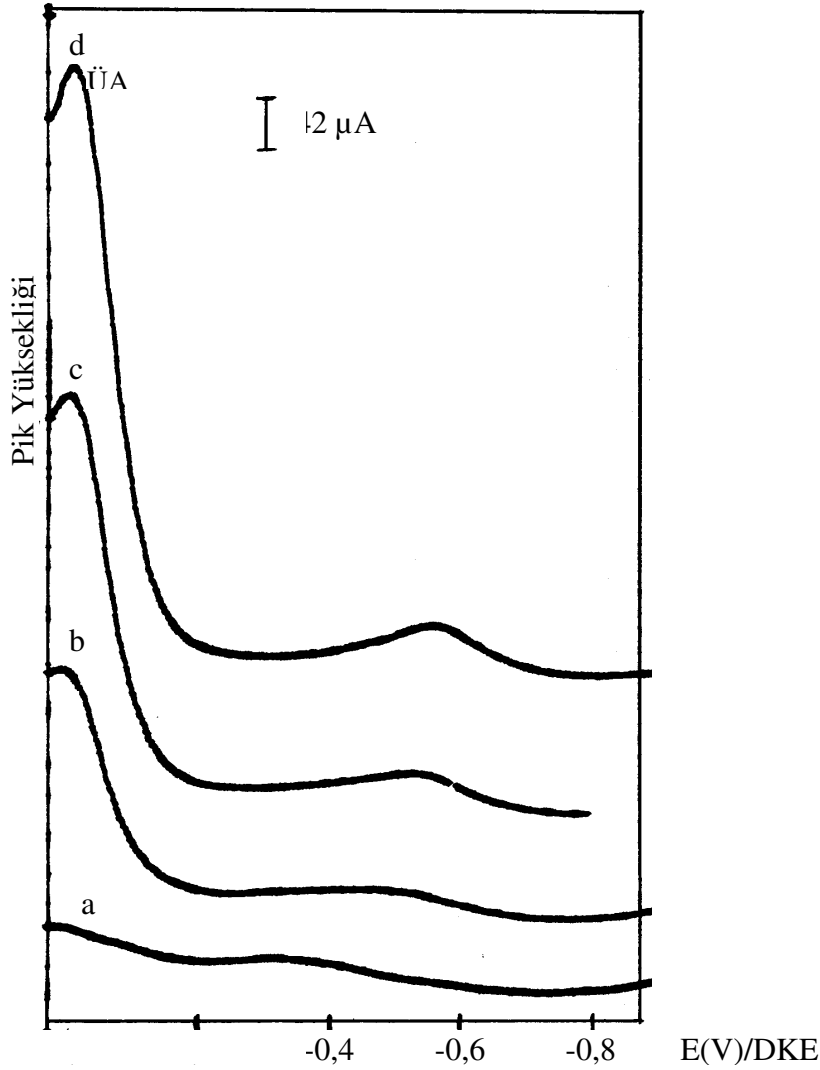
Şekil 5.8. Borat tamponunda ürik asit eklemeleri (pH 10,5)

- a) 10 ml (0,05 M borat + 0,1 M NaAc)
- b) a + 0,1 mL 10^{-3} M ÜA
- c) b + 0,1 mL 10^{-3} M ÜA

Asetat ortamında ürik asit

Ürik asit tayininde çalışmalara ilk olarak asetat ortamında başlanıldığı için uygun pH'nın belirlenmesi de bu ortamda yapılmıştır. pH 10'un altında olduğunda ürik asit pikleri görülememiştir. pH 9,5'ta ise 0,0 V'ta çıkan ürik asit piklerinden kalitatif analiz yapmak zor olmaktadır (Şekil 5.9.). Bu yüzden pH'nın en az 10 olmasına karar verilmiştir.

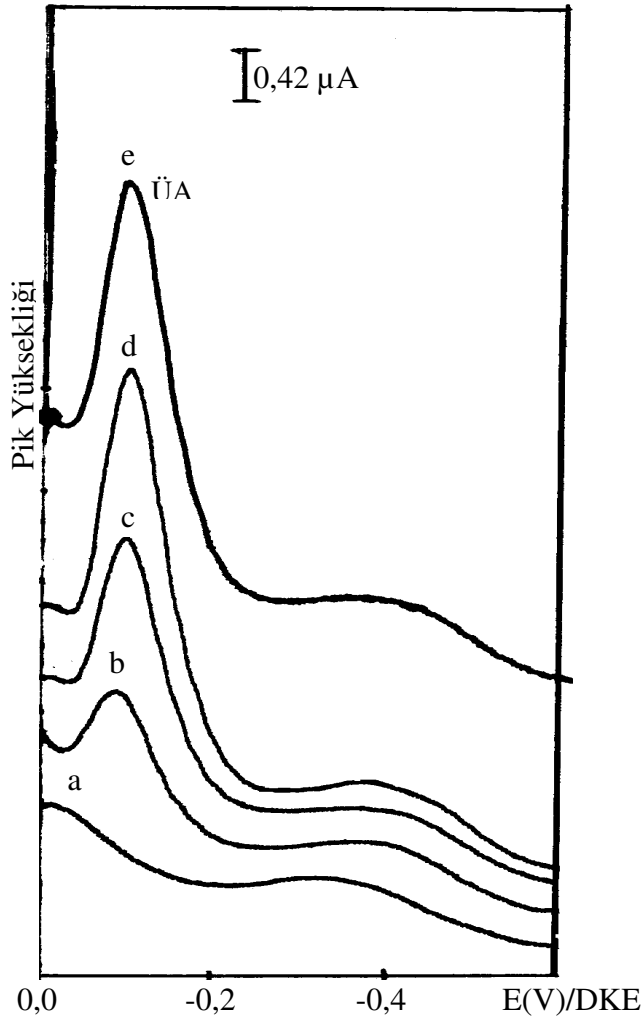
pH ayarlamaları 0,1 M'lık NaOH çözeltisi ile yapılmıştır.



Şekil 5.9. Sodyum asetat ortamında ürik asit eklemeleri (pH 9,5)

- a) 10 mL 0,5 M NaAc
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M ÜA
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M ÜA
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M ÜA

Yine asetat ortamında ancak, pH 11’de ürik asit eklemesi yapıldığında pikler 0,0 V’tan daha negatif potansiyelde çıkmaktadır (Şekil 5.10.). Şartların aynı olmasına rağmen eklemeler 1×10^{-4} M yapıldığında bile pikler çok net bir şekilde görülebilmektedir. Böylece ürik asit tayini daha kolay yapılabilmektedir.



Şekil 5.10. Sodyum asetat ortamında ürik asit eklemeleri (pH 11,0)

- a) 10 mL 0,5 M NaAc
- b) a + 0,1 mL 10^{-4} M ÜA
- c) b + 0,1 mL 10^{-4} M ÜA
- d) c + 0,1 mL 10^{-4} M ÜA
- e) d'deki çekim tekrarlandı

Yukarıdaki şekillerden görüldüğü gibi pH 11,0 olduğunda ürik asit pikleri daha net görülmektedir. Ancak bu elektrolitin tampon özelliği göstermemesi nedeniyle çalışmalar sırasında tercih edilmemiştir.

Fosfat tamponunda ürik asit

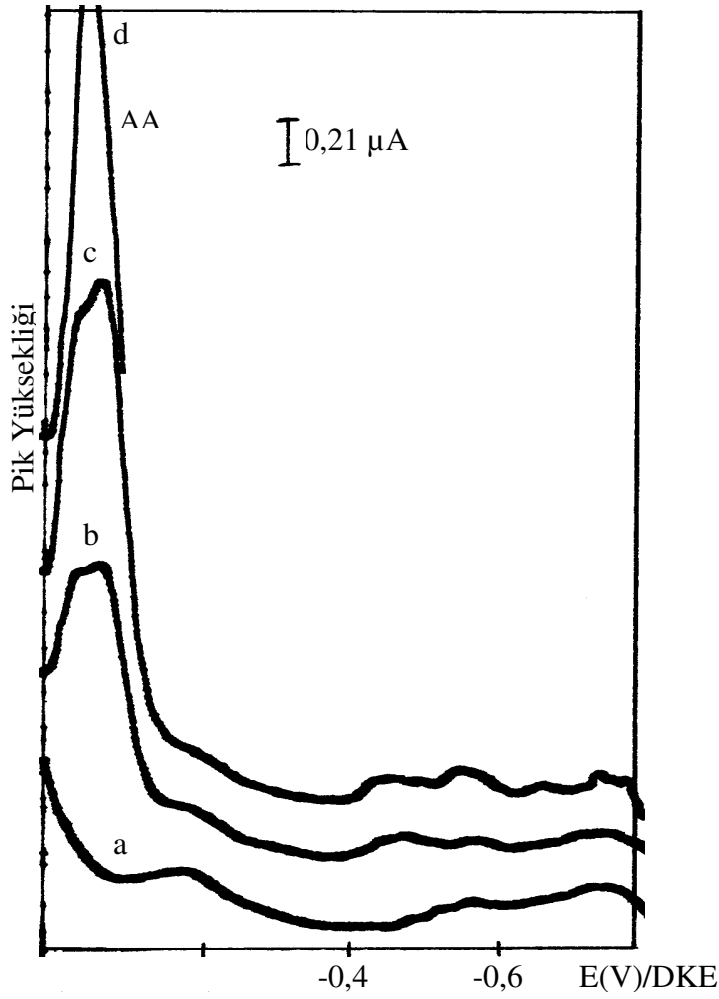
Bu ortam, çalışmalar için en uygun ortam olarak seçilmiştir. Bunun sebebi, hem piklerin yeterince büyük çıkması, hem de bu elektrolitin yüksek pH'da tampon

5.2.2. Ürik asitte girişim etkilerinin incelenmesi ve giderilmesi

Bu çalışmanın amacı serumda ÜA tayinidir. Bu ortamda ise askorbik asit ve dopamin bulunduğundan dolayı, bunların girişim etkileri incelenmelidir. Genellikle pek çok çalışmada her iki molekülün girişim yaptığı belirtildiğinden askorbik asit ve dopaminin girişimleri incelenmiş ve bunların girişim etkileri giderilmiştir.

Askorbik asitin girişim etkisi ve giderilmesi

Askorbik asite (AA) ait olan iki pik -0,1 V civarında çıkmaktadır (Şekil 5.12.). Ürik asit piki de aynı yerde çıktığı için ikisinin piki çakışmaktadır. Bu yüzden numune içerisinde tayin edilmek istenen ürik asit miktarı olması gerekenden fazla çıkmaktadır.



Şekil 5.12. Sodyum asetat ortamında askorbik asit eklemeleri (pH 11,0)

- a) 10 mL 0,5 M NaAc
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M AA
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M AA
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M AA

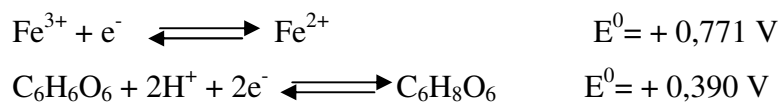
Askorbik asitin girişim etkisinin giderilmesi

C vitamini olarakta bilinen askorbik asit, vücutta depo edilemez ve günlük olarak alınması gerekir. Kan plazmasındaki askorbik asit için referans değerler Çizelge 5.3.'te verilmiştir [87].

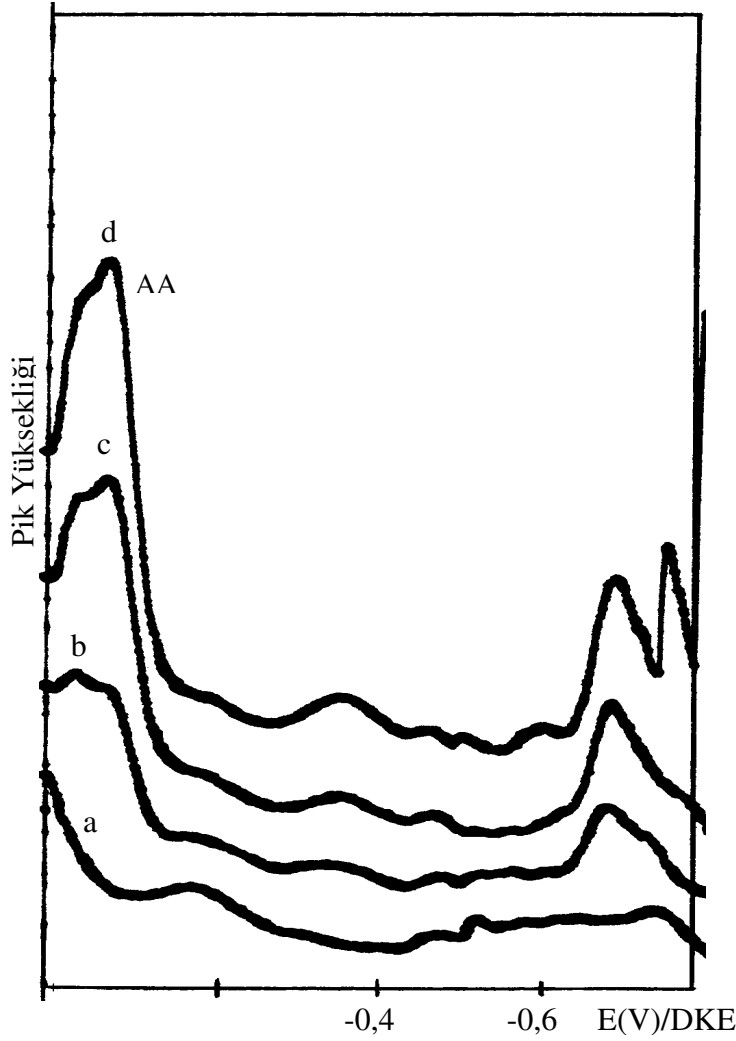
Çizelge 5.3. Kan plazmasındaki askorbik asit için referans değerler

Askorbik asit	Değerler
Normal değerler	0,5 – 1,8 mg/dL
Önemli eksiklik	< 0,3 mg/dL
Aşırı değer	> 3,0 mg/dL

İndirgenme potansiyellerine bakıldığında Fe(III)'ün rahatlıkla Fe(II)'ye indirgenerek askorbik asiti yükseltgeyebileceği saptanmıştır.



Askorbik asitin ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$) girişim etkisini gidermek amacıyla Fe(III) kullanılmıştır. Polarografi hücresine eklenmeden deney tüpünde sentetik numune üzerine Fe(III) eklemesi yapılmıştır. Başlangıçta Fe(III) derişimi AA derişiminin yarısı kadar eklenmiştir. Şekil 5.13.'te bu ekleme sonucunda AA'in tamamen yükseltgenmediği ve pik verdiği görülmüştür.

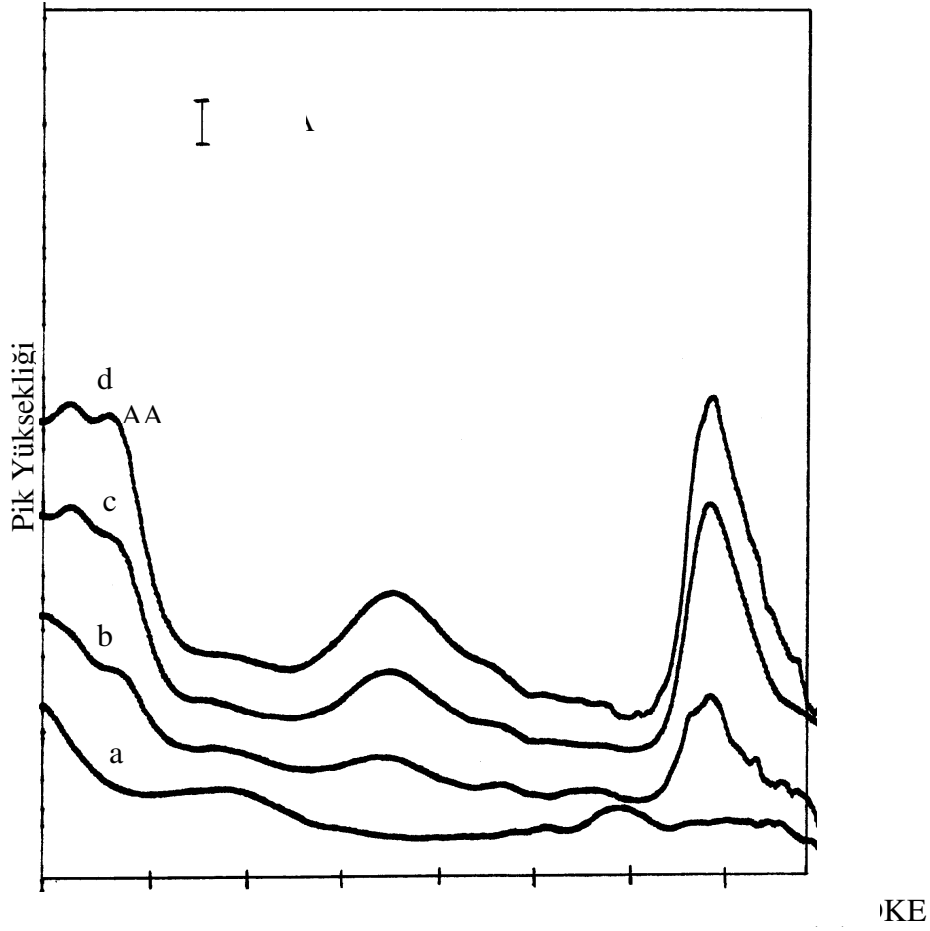


Şekil 5.13. Sodyum asetat ortamında askorbik asit ve Fe(III) karışımı eklemeleri (pH 11,0) (AA/Fe(III)=2/1)

- a) 10 mL 0,5 M NaAc
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M numune
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M numune
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M numune

Numune: 0,1 mL 0,1 M AA ile 0,05 mL 0,1 M Fe(III) deney tüpünde karıştırılarak AA derişiminin 10^{-3} M olması için hacmi 10 mL'ye seyreltili.

Askorbik asit miktarına eşit miktarda Fe(III) eklendiğinde numune içerisinde yine de bir miktar AA kaldığı görülmüştür (Şekil 5.14.).

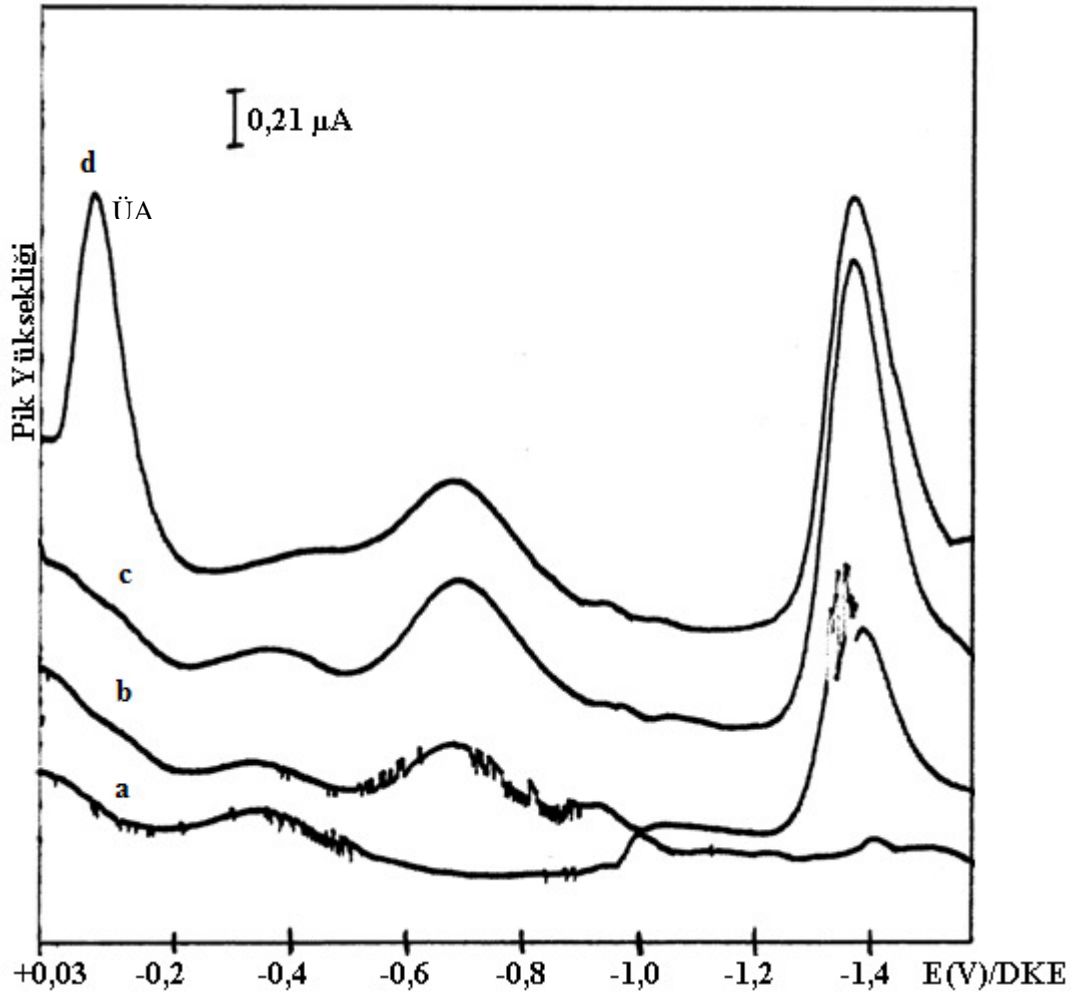


Şekil 5.14. Sodyum asetat ortamında askorbik asit ve Fe(III) karışımı eklemeleri (pH 11,0) (AA/Fe(III)=1/1)

- a) 10 mL 0,5 M NaAc
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M numune
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M numune
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M numune

Numune: 0,1 mL 0,1 M AA ile 0,1 mL 0,1 M Fe(III) deney tüpünde karıştırılarak AA derişiminin 10^{-3} M olması için hacmi 10 mL'ye seyreltildi.

Fe(III) miktarı, askorbik asit miktarının iki katı olunca Şekil 5.15.'te görüldüğü gibi AA girişim etkisinin tamamen gittiği görülmüştür.

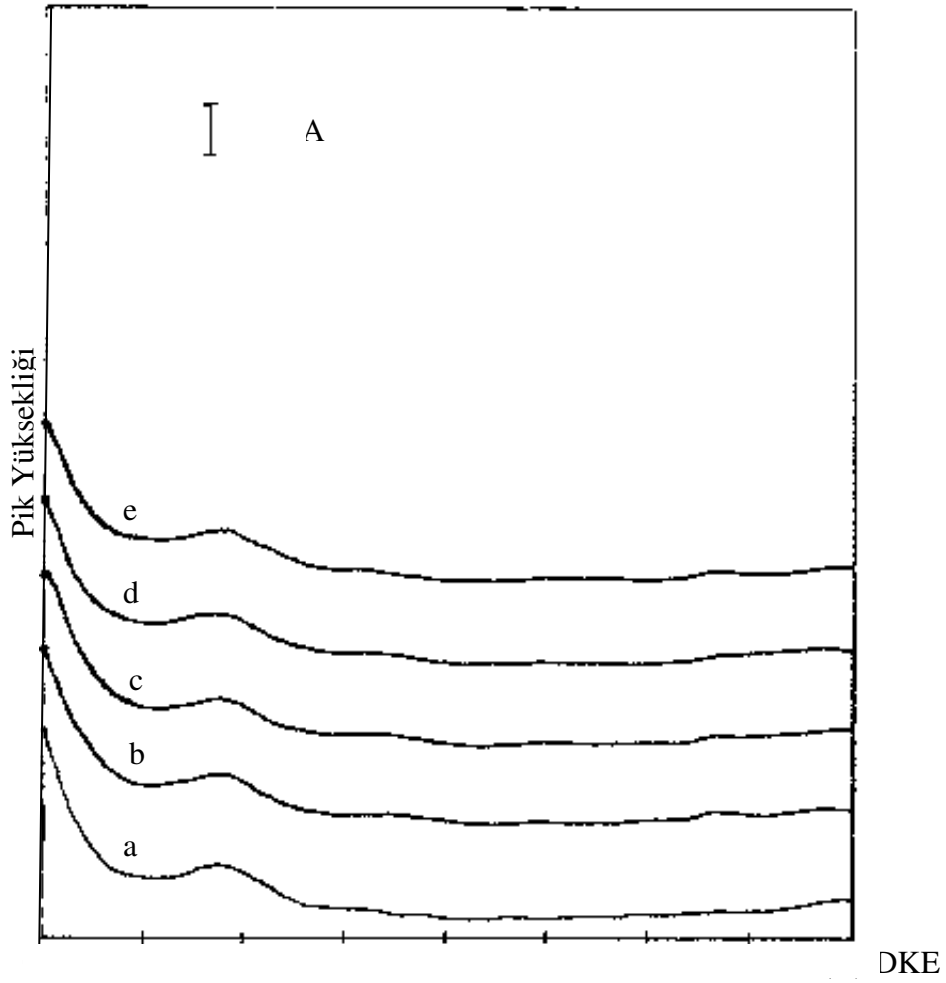


Şekil 5.15. Sodyum asetat ortamında askorbik asit ve Fe(III) karışımı eklemeleri (pH 11,0) (AA/Fe(III)=1/2)

- a) 10 mL 0,5 M NaAc
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M numune
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M numune
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M ÜA

Numune: 0,1 mL 0,1 M AA ile 0,2 mL 0,1 M Fe(III) deney tüpünde karıştırılarak AA derişiminin 10^{-3} M olması için hacmi 10 mL'ye seyreltildi.

Sentetik numuneye Fe(III)'ün fazlası eklendiğinde çakışan bir pik olup olmadığını görmek amacıyla ortamda sadece elektrolit çözelti varken Fe(III) eklemesi yapılmış ve Fe(III)'ün hiçbir etkisinin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 5.16.).



Şekil 5.16. Sodyum asetat ortamında Fe(III) eklemeleri (pH 11,0)

- a) 10 mL 0,1 M NaAc
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Fe(III)
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Fe(III)
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Fe(III)
- e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Fe(III)

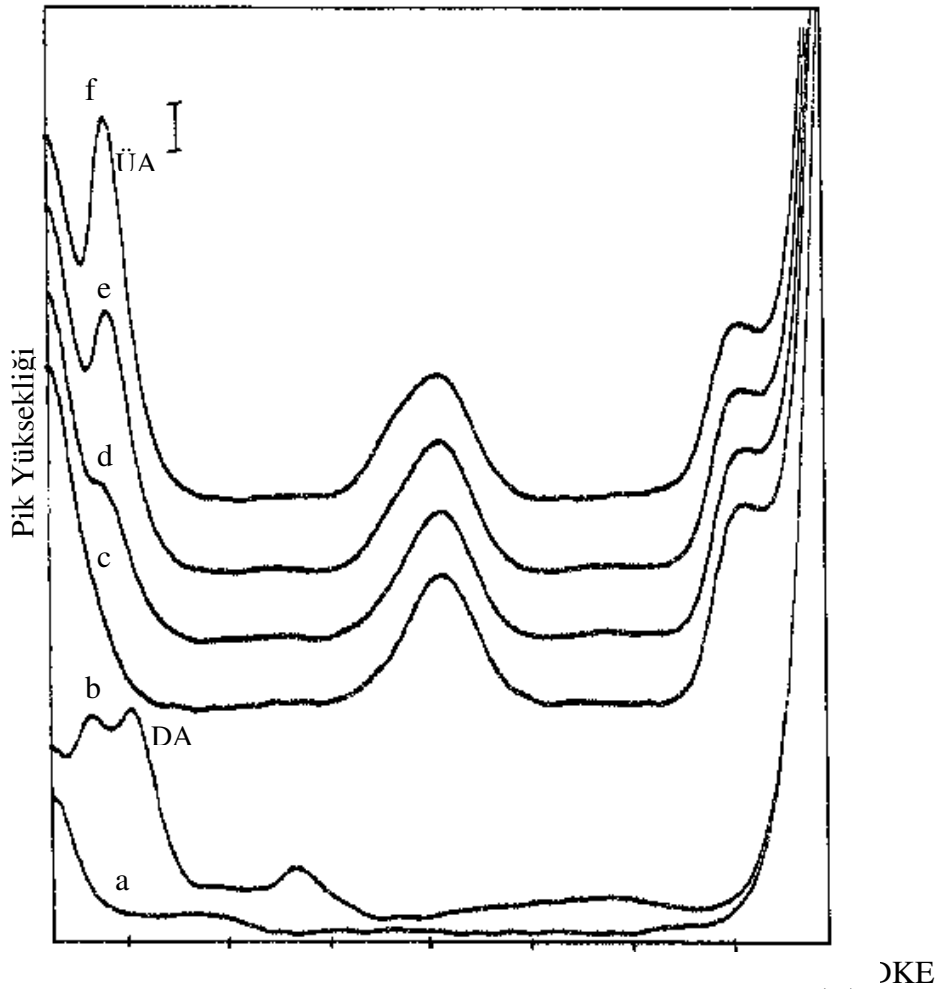
Dopaminin girişim etkisi ve giderilmesi

Dopamin, vücutta doğal olarak üretilen bir kimyasal maddedir. Beyinde, dopamin reseptörlerini aktive ederek aracı olarak görev yapar. Dopamin için referans değerler Çizelge 5.4.'te verilmiştir [87].

Çizelge 5.4. Dopamin için referans değerler

Dopamin		Referans değerler
İdrar (24 saatlik idrarda)	< 1 yaş	0 – 85 µg/gün
	1 yaş	10 – 140 µg/gün
	2 – 3 yaş	40 – 260 µg/gün
	≥ 4 yaş	65 – 400 µg/gün
Kan plazması	< 30 ng/L	

Ürik asitin tayin edildiği ortam olan pH 11’de polarografi hücresine dopamin eklemesi yapıldığında -0,1 V’ta dopaminin piki görülmüştür. Dopaminin girişim etkisini gidermek amacıyla AA girişim etkisinde olduğu gibi Fe(III) eklemesi yapılarak dopaminin de girişim etkisi giderilmiştir (Şekil 5.17.). Ancak burada Fe(III) derişiminin dopaminin derişimine eşit olması yeterli olmuştur. Buradan anlaşılıyor ki Fe(III) eklendiğinde hem AA hem de dopaminin girişim etkisi giderilebilmektedir.



Şekil 5.17. Dopamin etkisinin Fe(III) ile giderilmesi (pH 11,0)

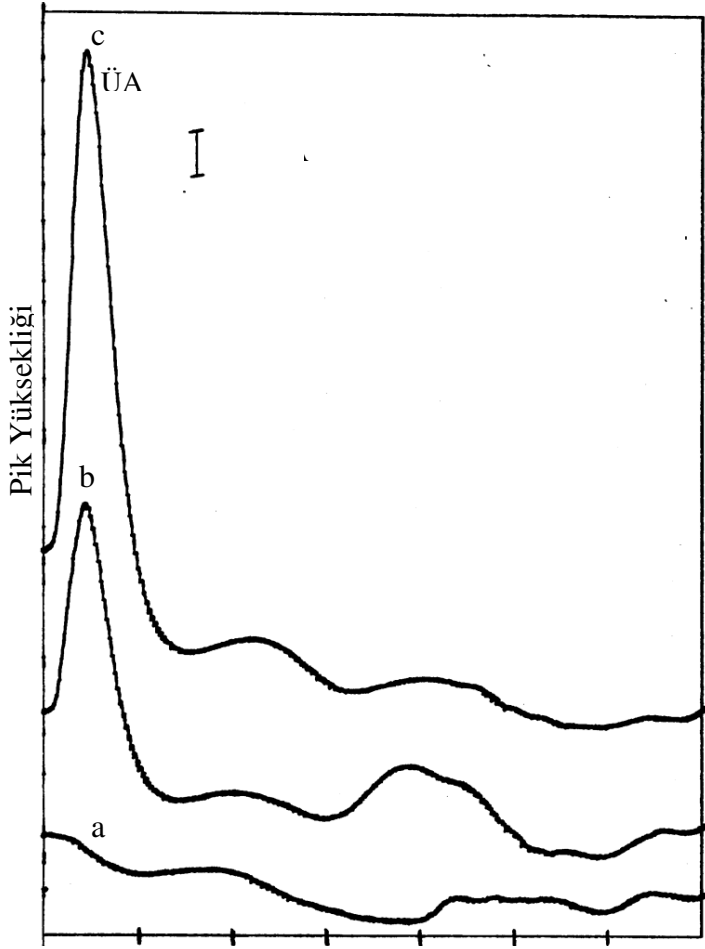
- a) 10 mL (0,05 M $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ + 0,1 M KNO_3)
- b) a + 0,1 mL $6,5 \times 10^{-3}$ M dopamin
- c) b + 0,1 mL $6,5 \times 10^{-3}$ M Fe(III)
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M ÜA
- e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M ÜA
- f) e + 0,1 mL 1×10^{-3} M ÜA

5.2.3. Yöntemin sentetik numuneye uygulanması

Dopamin ve AA girişim etkilerinin giderilmesi için bulunan yeni yöntemin doğruluğunu test etmek amacıyla, hazırlanan sentetik numunede ÜA tayini gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sentetik numunede $2,5 \times 10^{-3}$ M ÜA, $2,5 \times 10^{-3}$ M AA ve 5×10^{-3} M Fe^{3+} bulunmaktadır. Yapılan eklemelerden ve hesaplamalardan

görülmektedir ki Fe(III)'ün fazlası ÜA ile herhangi bir reaksiyon vermemektedir.

Şekil 5.18.'de sentetik numunede ÜA tayini gösterilmiştir.



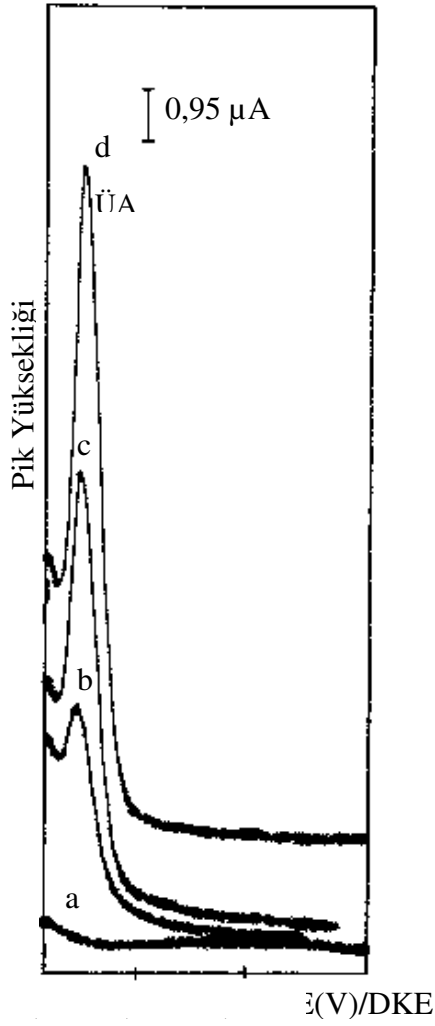
Şekil 5.18. Fosfat tamponunda sentetik numunedeki ÜA tayini (pH 11,0)

- a) 10 mL (0,05 M $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ + 0,1 M KNO_3)
- b) a + 0,4 mL numune
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M ÜA

Numune: 1 mL, 1×10^{-3} M ÜA + 1 mL, 1×10^{-3} M AA + 2 mL, 1×10^{-3} M Fe^{3+}

5.2.4. Yöntemin gerçek numuneye uygulanması

Gerçek numune olarak Gazi Üniversitesi'nin Mediko-Sosyal Sağlık, Kültür Ve Spor İşleri Dairesi'ne bağlı sağlık merkezinden alınan kan serumları kullanılmıştır. Önce bir deney tüpüne 0,5 mL kan serumu alınarak üzerine 0,1 mL 1×10^{-2} M Fe(III) eklenmiştir. Hazırlanan bu karışımın pH'sının 2-3 aralığında olduğu (Fe(III) çözeltisinin asitli olmasından dolayı) görülmüştür. Birkaç dakika beklendikten sonra karışımdan yaklaşık 0,5 mL polarografi hücresine eklenmiştir. Burada eklenen Fe(III)'ün fazlasının hiçbir zararının olmadığı daha önce yapılan çalışmalardan görülmüştür (Şekil 5.19.).



Şekil 5.19. Fosfat tamponu kullanılarak kan serumunda ÜA tayini (pH 10,5)

- a) 9,5 mL ($0,05 \text{ M HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-} + 0,1 \text{ M KNO}_3$)
- b) a + 0,5 mL numune
- c) b + 0,1 mL $1 \times 10^{-3} \text{ M ÜA}$
- d) c + 0,1 mL $1 \times 10^{-3} \text{ M ÜA}$

Numune: 0,5 mL kan serumu + 0,5 mL $1 \times 10^{-2} \text{ M Fe(III)}$

Yapılan çalışmalarda, mediko sağlık merkezinden alınan kan serumlarından elde edilen sonuçlar ile mediko sağlık Merkezinin sonuçlarının karşılaştırması Çizelge 5.5.'te verilmiştir. Sağlıklı bir insanın kan serumunda bulunması gereken ÜA'nın sınır değerleri Çizelge 5.6.'da verilmiştir [87].

Çizelge 5.5. Kan serumunda bulunan ÜA miktarlarının karşılaştırılması

	Mediko Sağlık Merkezinin Sonuçları (Otoanalizör)	DPP Yöntemiyle Bulunan Sonuçlar
Ürik Asit mg/dL	3,90	5,33
	2,52	5,26
	2,69	4,69
	3,52	5,55
	5,33	7,04
	10 kişinin serumlarının karışımı	4,15

Mediko sağlık merkezinin sonuçları ile DPP yöntemiyle bulunan sonuçların farklı çıkmasının yöntem farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Mediko sağlık merkezinde otoanalizör denilen bir cihaz yardımıyla analizler yapılmaktadır.

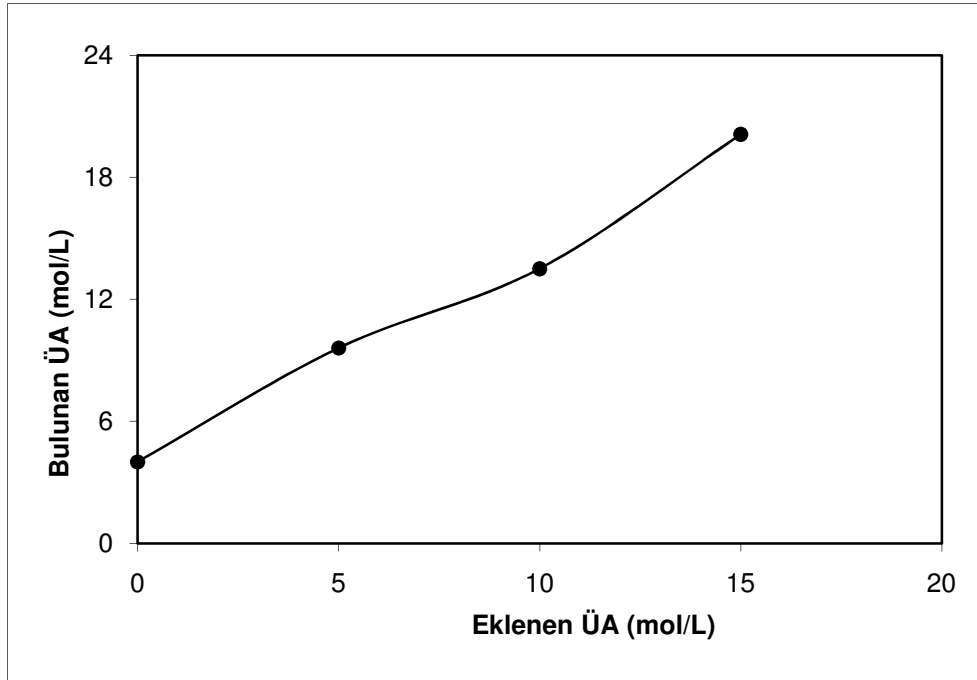
Çizelge 5.6. Kan serumundaki ÜA için referans değerler

Ürik asit		Referans değerler
Kan serumu	Erkek	< 19 yaş; 2,6 – 6,8 mg/dL ≥ 19 yaş; 3,5 – 7,2 mg/dL
	Kadın	< 19 yaş; 2,6 – 6,8 mg/dL ≥ 19 yaş; 2,6 – 6,0 mg/dL
	Çocuk	2,5 – 5,5 mg/dL
	Yenidoğan	2,0 – 6,2 mg/dL
İdrar	< 750 mg/gün (24 saatlik idrarda)	

Serum ortamında kalibrasyon grafiği oluşturmak amacıyla serum üzerine bilinen derişimlerde yapılan ÜA eklemelerinden sonra önerilen metotla tayinler yalmıştır, sonuçlar Çizelge 5.7.'de verilmiştir. Oluşan grafik ise Şekil 5.20.'de verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi bulunan sonuçlar doğrusaldır.

Çizelge 5.7. Kan serumuna yapılan eklemeler

Serumda var olan ÜA (M)	Eklenen (M)	Bulunan (M)	% Hata
$4,0 \times 10^{-4}$	-	$4,0 \times 10^{-4}$	-
$4,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-4}$	% + 6,7
$4,0 \times 10^{-4}$	$10,0 \times 10^{-4}$	$13,5 \times 10^{-4}$	% - 3,6
$4,0 \times 10^{-4}$	$15,0 \times 10^{-4}$	$20,1 \times 10^{-4}$	% + 5,8



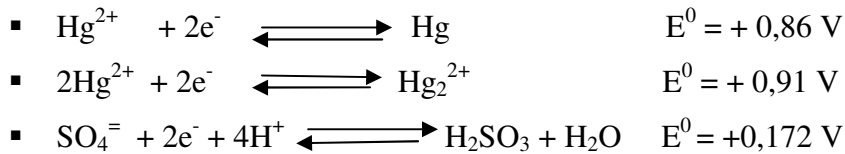
Şekil 5.20. Ürik asit için eklenenin derişimi ile bulunanın derişimi arasındaki ilişki

5.3. Cıvanın Sülfid İle Dolaylı Yoldan Tayini İçin Yöntem Geliştirilmesi

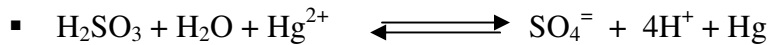
İnsan sağlığı açısından toksik etkisi olduğu için cıva tayini önemlidir. Cıva doğada organik veya inorganik bileşikleri halinde bulunmaktadır. İnsanlar yiyeceklerle doğada bulunan cıva tuzlarını vücutlarına almaktadırlar. Eser cıva tayini oldukça zordur.

Elektrokimyasal yöntemlerle cıva tayininin doğrudan yapılmamasının sebebi cıva piklerinin iyi görünmemesinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden cıva ile reaksiyona girebilecek bir madde olan sülfid kullanılarak cıvanın dolaylı yoldan tayin edilmesine karar verilmiştir.

Dolaylı yoldan tayin yapılacağı için öncelikle sülfidin en iyi görüldüğü ortam belirlendi. Bunun için elektrolit olarak asetik asit/asetat tamponu kullanıldı. Farklı pH'larda yapılan çalışmalarda uygun ortam belirlendikten sonra Hg(II) ile aralarındaki reaksiyona bakıldı. Teorik olarak sülfid ile Hg(II) arasında reaksiyon olması gerekiyor. Çünkü sülfatın indirgenme potansiyeli +0,17 V iken Hg(II)'nin indirgenme potansiyeli +0,86 V'tur. Reaksiyon sonucunda Hg(II) indirgenirken sülfidin sülfata yükseltgenmesi beklenmektedir. Aşağıda sülfidin ve Hg(II)'nin indirgenme potansiyelleri verilmiştir.



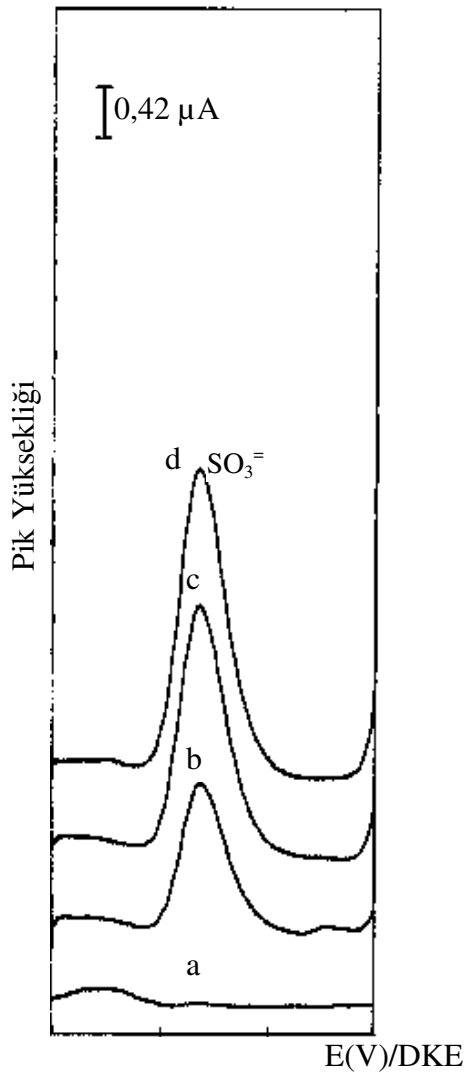
Toplam reaksiyon:



5.3.1. Sülfid için uygun ortamın belirlenmesi

Farklı pH'lar denenerek en uygun ortam bulunmaya çalışılmıştır. Sülfidin kararlılığı için bulunan en uygun ortamın pH'nın 4 ile 7 aralığı olduğu tespit edilmiştir. pH 4'ün altına düştüğü zaman çözelti içindeki sülfid, asitli ortamda SO_2 çıkışı sonucu

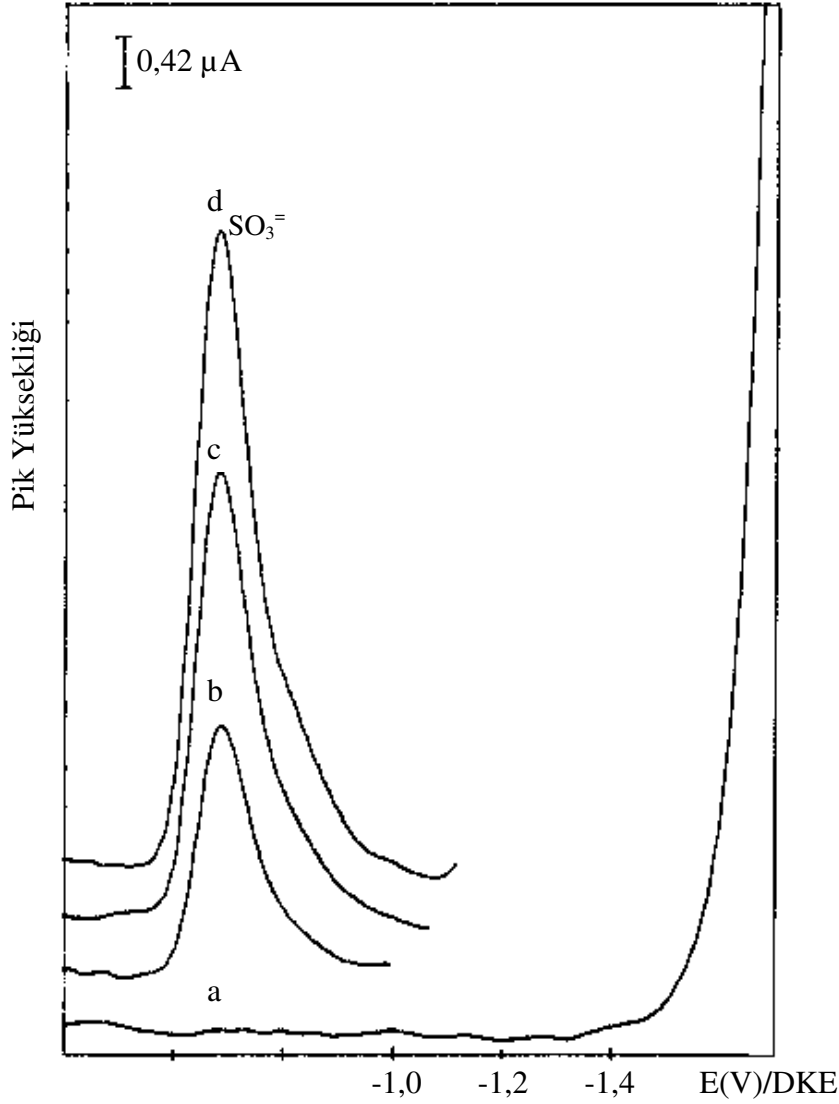
ortamdan uzaklaşmaktadır. Böylece zamanla sülfid piki azalmaktadır ve cıva tayini yapılırken hatalı sonuçlara sebep olmaktadır. pH 7'nin üstüne çıkıldığı zaman ise sülfid pikleri hiç görünmemektedir. pH 4, 5 ve 6'da sülfid pikleri oldukça büyük çıkmaktadır. Ancak pH 4 ve 5'te Hg(II) ile olan reaksiyonunda iki Hg(II)'ye karşılık bir sülfid harcandığından, bu ortamlarda duyarlılık daha az olacağı için tercih edilmemiştir. pH 6'da ise bir cıvaya karşılık bir sülfid harcandığından en uygun ortam olarak pH 6 tercih edilmiştir. Şekil 5.21.'de pH 5'te yapılan sülfid eklemeleri görülmektedir. Bu ortamda sülfid piki -0,57 V'ta çıkmaktadır.



Şekil 5.21. pH 5'te SO_3^{2-} eklemeleri

- a) 10 mL 0,2 M HAc/Ac-
- b) a + 0,3 mL 1×10^{-3} M SO_3^{2-}
- c) b + 0,3 mL 1×10^{-3} M SO_3^{2-}
- d) c + 0,3 mL 1×10^{-3} M SO_3^{2-}

Şekil 5.22.'de ise pH 6'da yapılan sülfite eklemeleri görülmektedir. Bu ortamda pH 5'te yapılan sülfite eklemelerinin 3 katı derişimde sülfite eklenmesine rağmen pik yüksekliklerinin artışı neredeyse aynıdır. Bu ortamda sülfite piki -0,65 V'ta çıkmaktadır.

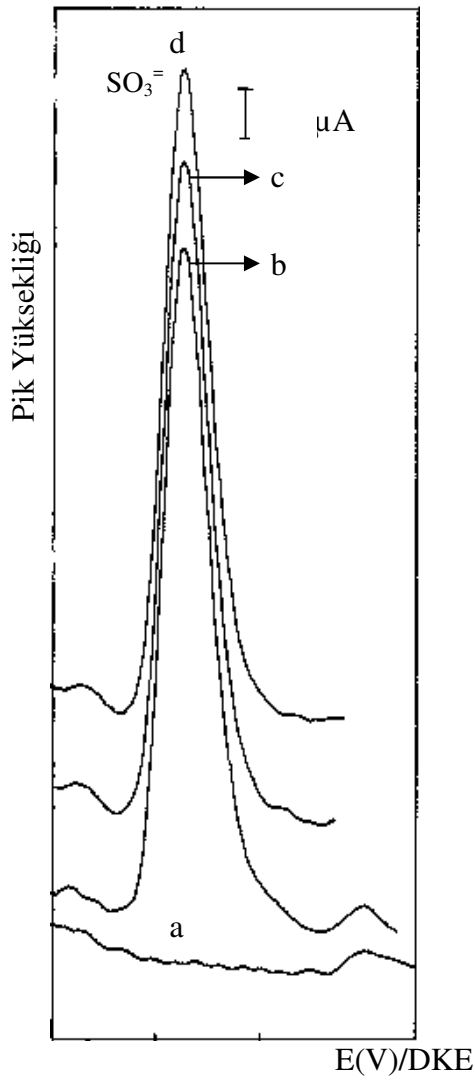


Şekil 5.22. pH 6'da $\text{SO}_3^=$ eklemeleri

- a) 10 mL 0.2 M HAc/Ac-
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-2} M $\text{SO}_3^=$
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-2} M $\text{SO}_3^=$
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-2} M $\text{SO}_3^=$

Polarografi hücresi içerisinde zamanla bir kayıp meydana gelip gelmediğini görmek amacıyla sülfite çözeltisi hücreye eklendikten sonra belli bir süre beklenerek tekrar

ölçüm alınmıştır. Şekil 5.23.'de görülen pH 5'te yapılan bekleme deneyinde hiçbir azalma olmadığı, dolayısıyla hücre içerisinde bir kaybın olmadığı görülmüştür. Bekleme deneyleri pH 4-5-6'da yapılmıştır ve bu ortamların hiçbirisinde bir kayıp olmamıştır.

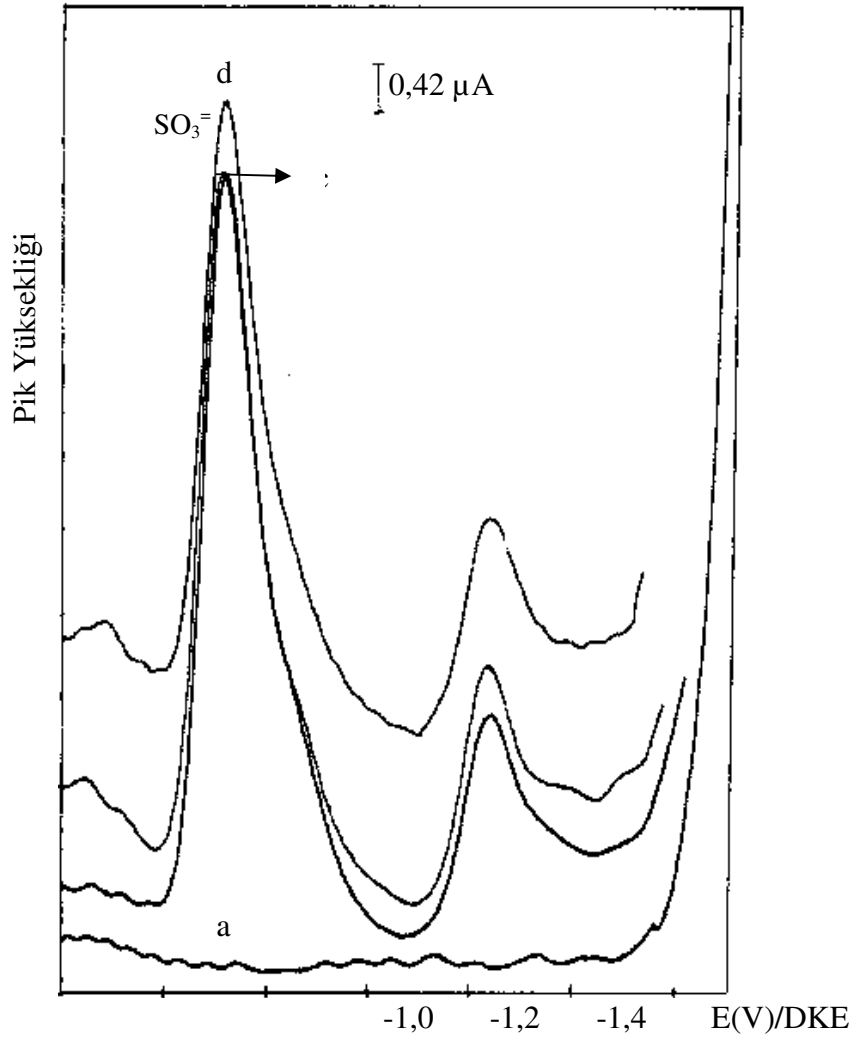


Şekil 5.23. pH5'te sülfite dönüşümünün gözlenmesi

- a) 10 mL 0.2 M HAc/Ac-
- b) a + 0,1 mL 5×10^{-3} M SO_3^{2-}
- c) 5 dakika sonra
- d) 10 dakika sonra

Sülfite ile Hg(II) arasındaki reaksiyonun hangi ortamda daha iyi gerçekleştiğini görmek amacıyla pH 5 ve 6'da sülfite üzerine Hg(II) eklemeleri yapılmıştır. pH 5'te iki Hg(II)'ye karşılık bir sülfite harcandığı görülmüştür. Böylece, bu ortamda gerçekleşen reaksiyon sonucunda Hg(II)'nin Hg(I)'e indirgendiği tespit edilmiştir. Burada, sülfite pikinde meydana gelen azalmaların miktarının düşük olmasından dolayı ölçümlerde ancak daha yüksek derişimlerde Hg(II) tayin edilebilecek ve yöntemin duyarlılığı az olacaktır.

pH 6'da meydana gelen reaksiyon sonucunda ise bir Hg(II)'ye karşılık bir sülfite harcandığı görülmüştür. Bu yüzden pH 6 ortamında duyarlılık daha fazla olacaktır (Şekil 5.24.).



Şekil 5.24. pH 6'da sülfidit üzerine Hg(II) eklemeleri

- a) 10 mL 0,2 M HAc/Ac⁻
- b) a + 0,1 mL 3×10^{-2} M $\text{SO}_3^{=}$
- c) b + 0,3 mL 1×10^{-3} M Hg^{2+}
- d) c + 0,3 mL 1×10^{-3} M Hg^{2+}

Reaksiyonun tam olarak gerçekleşmesi için sülfiditin derişiminin Hg(II)'nin derişiminin en az 3 kat olması gerektiğı yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir. pH 5'teki oranlar Çizelge 5.8.'de, pH 6'daki oranlar ise Çizelge 5.9.'da verilmiştir.

Çizelge 5.8. pH 5'te sülfitin Hg(II)'ye oranı ile bulunan sonuçlar

Polarografi hücresinde $\text{SO}_3^-/\text{Hg(II)}$ oranı	Hg(II) tarafından kullanılan SO_3^- miktarı
3,3	3 Hg^{2+} 1.4 SO_3^-
1,7	2.1 Hg^{2+} 1 SO_3^-
2	2.1 Hg^{2+} 1 SO_3^-
1	Çok büyük hatalı sonuç

Çizelge 5.9. pH 6'da sülfitin Hg(II)'ye oranı ile bulunan sonuçlar

Polarografi hücresinde $\text{SO}_3^-/\text{Hg(II)}$ oranı	Hg(II) tarafından kullanılan SO_3^- miktarı
10	3 Hg^{2+} 3.1 SO_3^-
7	5 Hg^{2+} 5.2 SO_3^-
6,6	3 Hg^{2+} 2.9 SO_3^-
6	5 Hg^{2+} 5.2 SO_3^-
5	3 Hg^{2+} 3.1 SO_3^-
2,8	3 Hg^{2+} 2.9 SO_3^-
2,2 (sonuç hatalı)	3 Hg^{2+} 2.2 SO_3^-

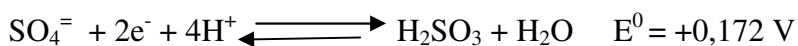
5.3.2. Sülfid ile Fe(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının girişim etkilerinin incelenmesi

Girişim etkileri iki açıdan incelenmelidir.

1. Pik çakışması
2. Aralarında redoks reaksiyonu olması

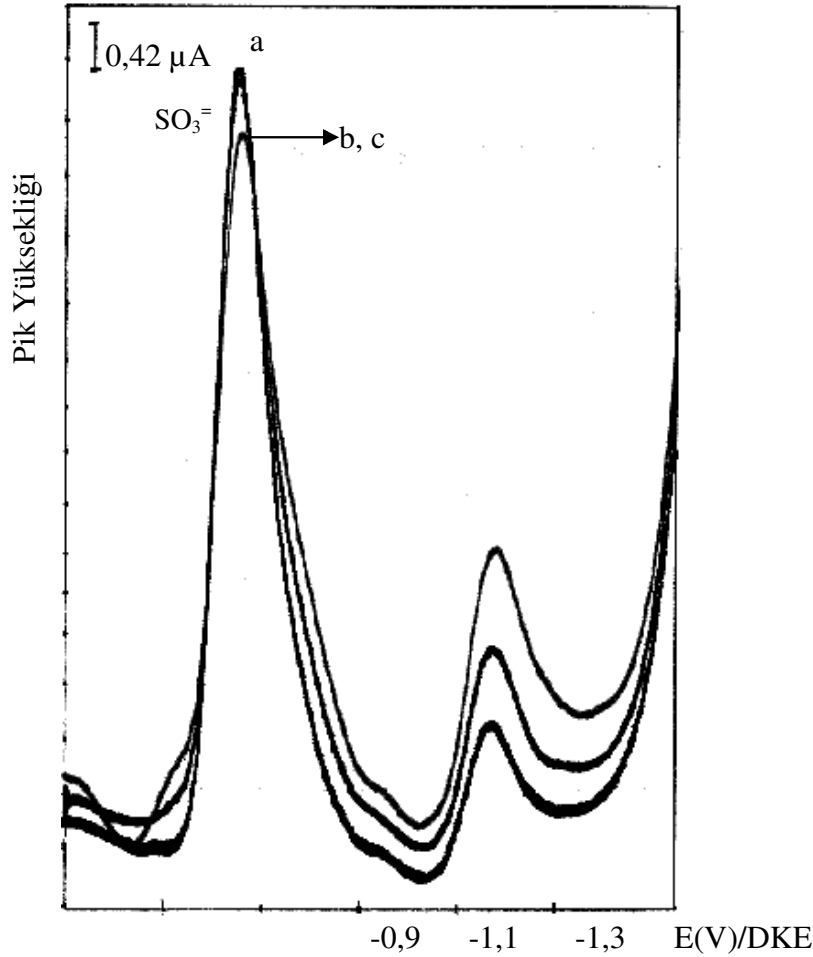
Fe(III) iyonunun girişim etkisi

İndirgenme potansiyellerine bakıldığında Fe(III) iyonu sülfid ile redoks reaksiyonu verebilir.





Şekil 5.26.'da Cu(II)'nin sülfite olan etkisinin polarogramı verilmiştir.



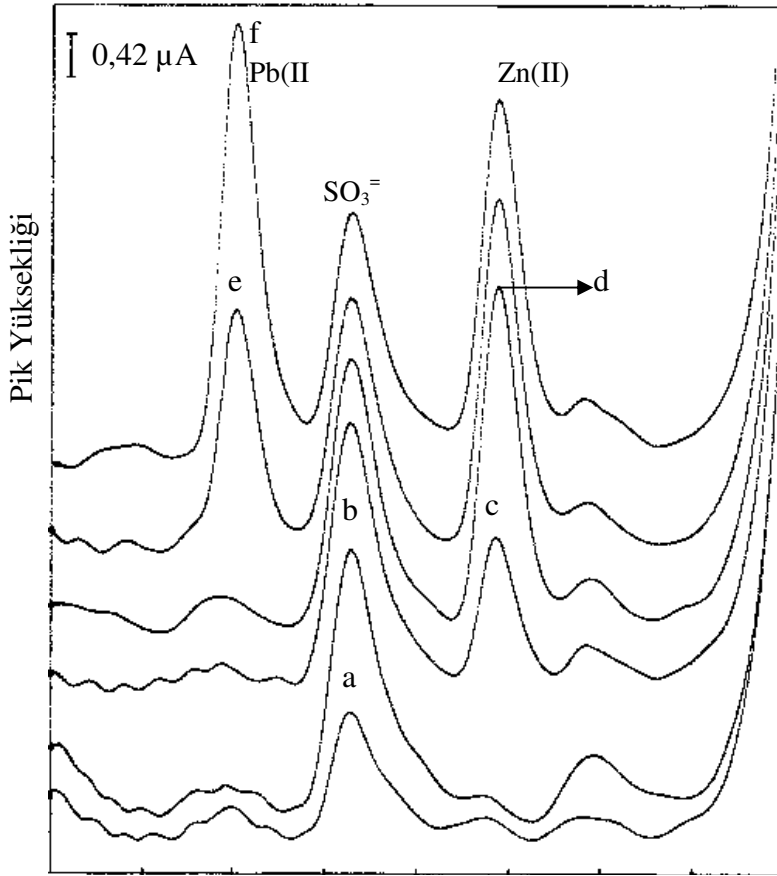
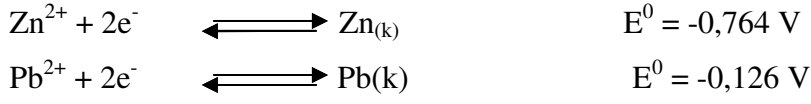
Şekil 5.26. Sülfite Cu(II) etkisi (pH 6)

- a) 10 mL 0,2 M HAc/Ac⁻ + 0,2 mL 1 M KCl + 0,1 mL 2x10⁻² M SO₃⁼
- b) a + 0,1 mL 5x10⁻³ M Cu²⁺
- c) b + 0,1 mL 5x10⁻³ M Cu²⁺

Zn(II) ve Pb(II)'nin girişim etkisi

Yapılan incelemede bu iki iyonun sülfitle piklerinin çakışmadığı ve aralarında redoks reaksiyonu olmadığı görülmüştür (Şekil 5.27.). Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının indirgenme potansiyelleri aşağıda verilmiştir. İndirgenme potansiyellerine

bakıldığında sülfite aralarında bir redoks reaksiyonu olmayacağı zaten görülmektedir.



Şekil 5.27. Sülfite Zn(II) ve Pb(II) etkisi (pH 6,0)

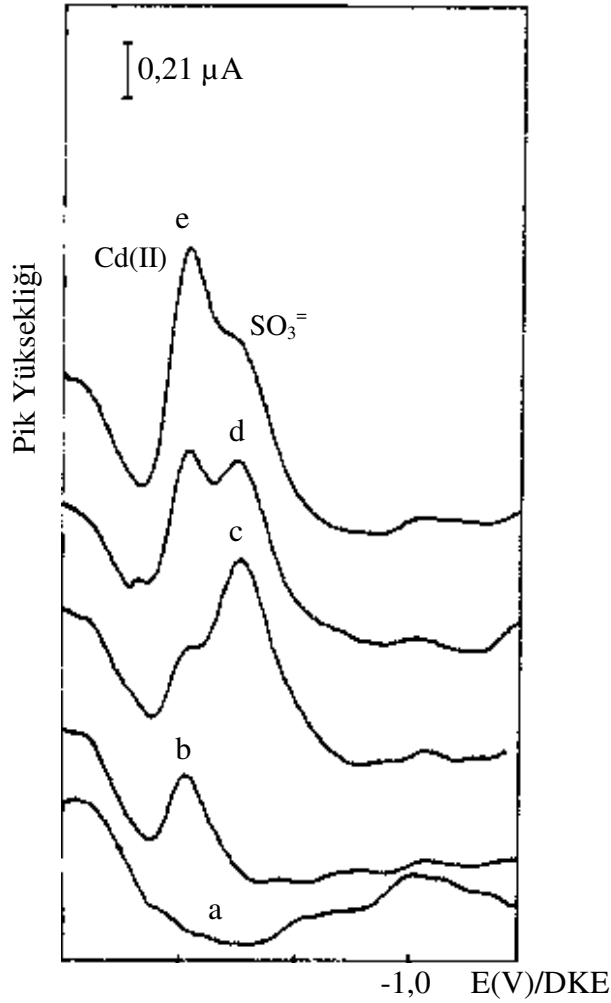
- a) 10 mL 0,2 M HAc/Ac⁻ + 0,1 mL 5x10⁻³ M SO₃⁼
- b) a + 0,1 mL 5x10⁻³ M SO₃⁼
- c) b + 0,1 mL 1x10⁻³ M Zn²⁺
- d) c + 0,1 mL 1x10⁻³ M Zn²⁺
- e) d + 0,1 mL 1x10⁻³ M Pb²⁺
- f) e + 0,1 mL 1x10⁻³ M Pb²⁺

Cd(II)'nin girişim etkisi

Cd(II) iyonunun piki çok yüksek çıktığı için ve sülfid pikine yakın yerde olduğu için pik çakışması olabilir. Yapılan çalışmalara göre Cd(II) derişimi sülfid derişiminin 1/10'u oluncaya kadar çakışma görülmemektedir. Oran 1/10'unu geçince Cd(II) piki sülfid pikini örtmeye başlamaktadır (Şekil 5.28.). Cd(II) derişiminin sülfid derişiminin 1/10'u olması demek Cd(II) derişiminin Hg(II) derişiminin yaklaşık olarak 1/3'ü olması demektir. Çünkü sülfid derişimi Hg(II) derişiminin en az 3 katı olmalıdır. Bu durumda Cd(II) derişimi Hg(II) derişiminin 1/3'ü oluncaya kadar Cd(II) piki sülfid piki ile girişim yapmıyor anlamına gelir.

Cd(II)'nin indirgenme potansiyeline bakıldığında sülfid ile aralarında redoks reaksiyonunun olması beklenmemektedir. Cd(II)'nin indirgenme potansiyeli aşağıda verilmiştir.



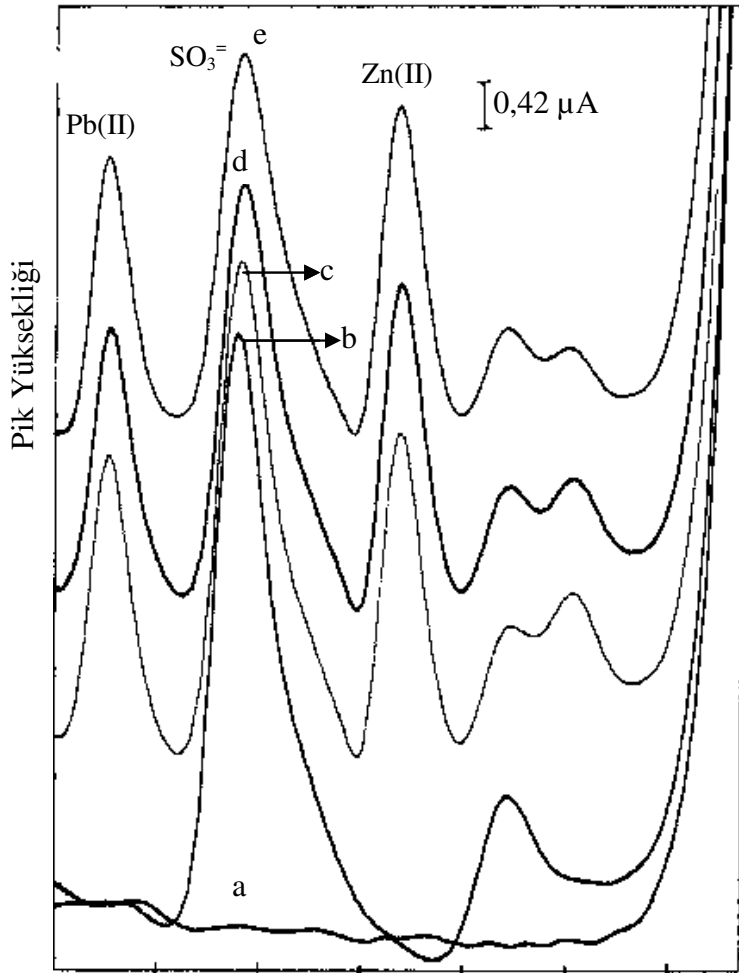


Şekil 5.28. Sülfite Cd(II) etkisi (pH 6,0)

- a) 10 mL 0.2 M HAc/Ac-
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-4} M Cd^{2+}
- c) b + 0,1 mL 5×10^{-3} M SO_3^-
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-4} M Cd^{2+}
- e) d + 0,1 mL 1×10^{-4} M Cd^{2+}

5.3.3. Yöntemin sentetik numuneye uygulanması

Bir sentetik numune hazırlanarak içinde bulunan Hg(II) tayin edilmiştir. Her birinin 2×10^{-3} M olduğu Fe(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II) ve Hg(II) bulunan sentetik numuneden 0,1 mL polarografi hücresine konarak cıva tayin edilmiştir. Hücrede bulunan 2×10^{-5} M Hg(II) iyonu $(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-5}$ M olarak tespit edilmiştir [$N=5$, $(\bar{X} \pm ts/\sqrt{N})$] (Şekil 5.29.). Doğruluk açısından iyi bir sonuç elde edildiğinden, bu yöntem Hg(II) tayini için iyi bir yöntemdir.



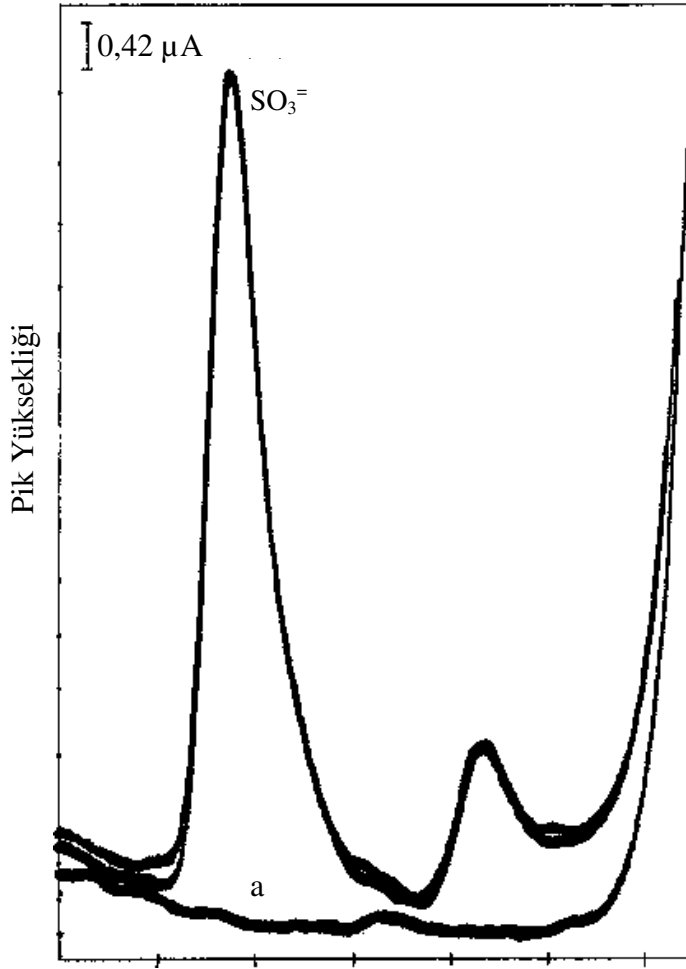
Şekil 5.29. Sentetik numunede Hg(II) tayini (pH 6,0)

- a) 10 mL 0,2 M HAc/Ac⁻
- b) a + 0,1 mL 2x10⁻² M SO₃⁼
- c) b + 0,1 mL numune
- d) c + 0,1 mL 2x10⁻³ M Hg²⁺
- e) d + 0,1 mL 2x10⁻³ M Hg²⁺

Numune: 2x10⁻³ M (Hg²⁺ + Fe³⁺ + Pb²⁺ + Cu²⁺ + Zn²⁺)

Cl⁻ iyonları etkisi

Birçok yöntemde Hg(II) tayininde Cl⁻ iyonlarının bozucu etki göstermektedir. Bizim yaptığımız bu çalışmada Cl⁻ iyonlarının etkisi incelenmiş ve çalışmamızda 10⁻² M Cl⁻'ün hiçbir etkisinin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 5.30.).



Şekil 5.30. Cl^- iyonları etkisi (pH 6,0)

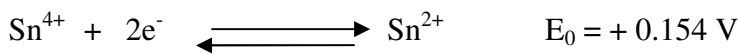
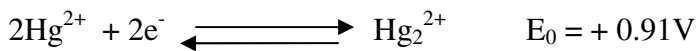
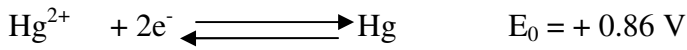
- a) 10 mL 0,2 M HAc/Ac^-
- b) a + 0,1 mL 2×10^{-2} M SO_3^{2-}
- c) b + 0,1 mL 1.0 M KCl
- d) c + 0,1 mL 1.0 M KCl

Sülfid ile yapılan bu çalışmada Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının hiçbir etkisinin olmadığı, Cd(II) , Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının ise yine belli bir oran oluncaya kadar etki etmedikleri gözlenmiştir.

5.4. Cıvanın Sn(II) ile Dolaylı Yoldan Tayini İçin Yöntem Geliştirilmesi

Hg(II) piklerinin DPP yöntemi ile iyi bir şekilde görülebilmesi sebebi ile cıvanın dolaylı yoldan tayininin daha uygun olacağı düşünülmüştü. İlk çalışmada bu amaçla sülfid kullanılmıştı. Bu çalışmada ise Hg(II) tayininin Sn(II) ile dolaylı yoldan

yapılmasına karar verilmiştir. Zira iyonların indirgenme potansiyellerine göre bu reaksiyonun olma olasılığı çok fazladır. Bu iyonların indirgenme potansiyelleri aşağıda verilmiştir.



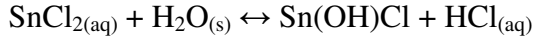
Yukarıda verilen pik potansiyellerine bakıldığında Hg(II) ile Sn(IV) arasında bir redoks reaksiyonu olası görünmektedir. Bu iki iyon reaksiyona girdiği zaman Hg(II) iyonu indirgenirken Sn(II) iyonu yükseltgenecektir. Teorik olarak indirgenme yarı reaksiyon potansiyellerine bakıldığında böyle bir reaksiyonun olması mümkün olduğundan bu çalışmada Sn(II) kullanılmasına karar verilmiştir. Ancak pH, derişimler gibi ortam şartlarının ayarlanması gerekir. Bu yöntemde Hg(II) için tayin sınırı $1,0 \times 10^{-6}$ M olarak belirlenmiştir. Gözlenebilme sınırı ise $2,5 \times 10^{-7}$ M olarak tespit edilmiştir.

Hg(II) tayini için Sn(II) iyonu uygun olmasına rağmen, Sn(II) çözeltisinin hazırlanması ve saklanması zordur, dikkat gerekir. Bu çözelti pH 2-11 aralığında Sn(OH)Cl'ye dönüşmektedir. Sn(OH)Cl iyonik bir madde olmadığı için DPP'de pikleri görülememektedir. Düşük pH'da hazırlandığı zaman ise oksijenden korunmalıdır. Çünkü oksijen varlığında Sn(IV)'e yükseltgenmektedir. Bu yüzden çözelti hazırlanırken ve çalışılırken mümkün olduğunca oksijensiz ortam olmasına özen gösterilmiştir.

5.4.1. Sn(II) için uygun ortamın belirlenmesi

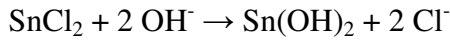
Sn(II) çözeltisi farklı pH'larda çeşitli biçimlerde bulunabilmektedir [88].

Sn(II) klorür su içinde çözündüğünde aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir.



Yukarıdaki reaksiyona göre bu ortama HCl eklendiğinde reaksiyon sola kayacaktır.

Sn(II), pH 2-11 aralığında $\text{Sn}(\text{OH})_2$ şeklinde bulunmaktadır. Reaksiyonu aşağıda verilmiştir.

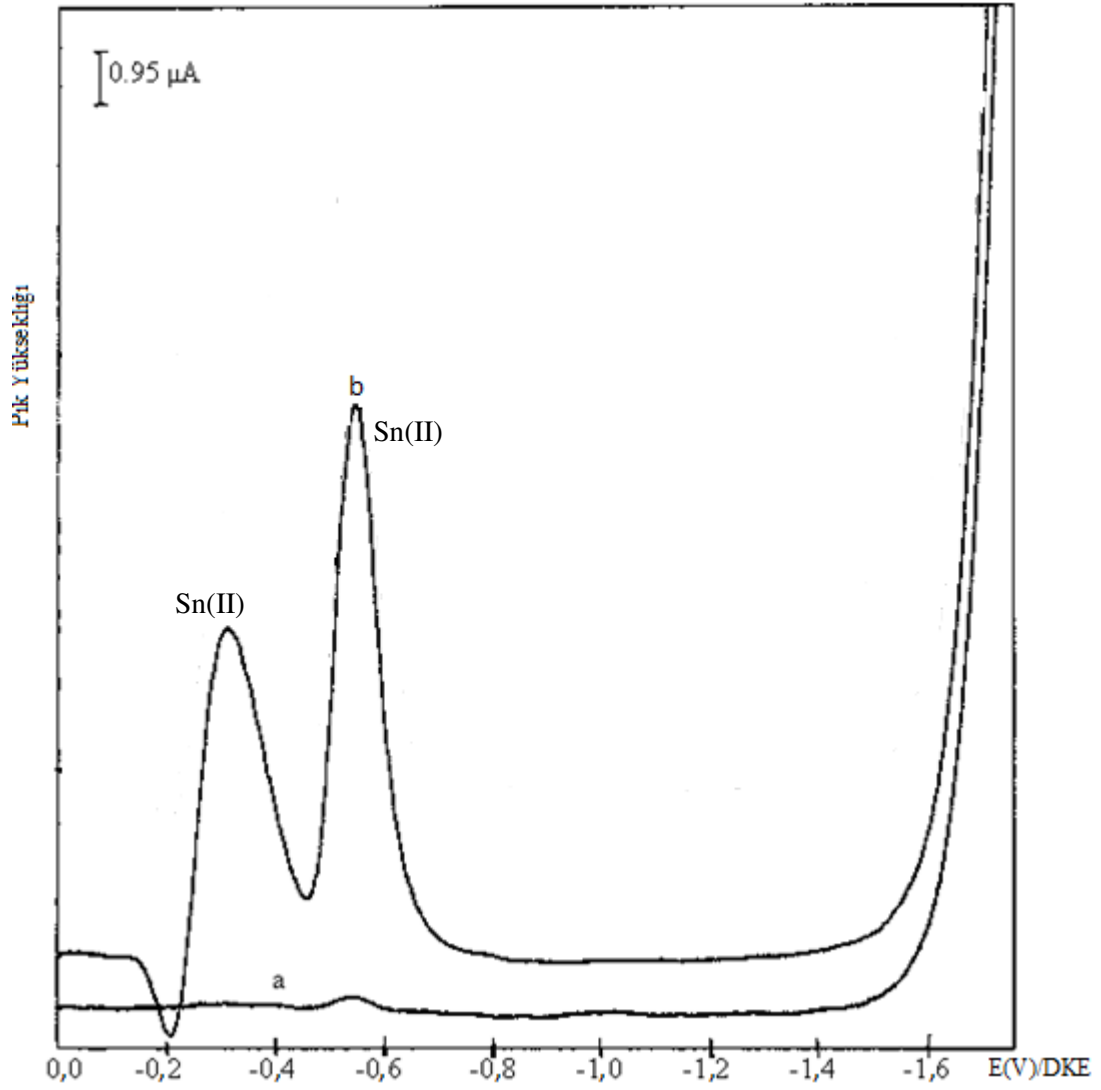


pH 11'den yüksek olduğunda ise SnO_2^- şeklinde olmaktadır. Reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Sn(II) çözeltisi yüksek pH'da bozunduğu için hem hazırlanırken hem de çalışılırken düşük pH'lar tercih edilmiştir. Yüksek pH'larda çalışıldığında Sn(II) pikleri küçük çıkmasının yanında, zaman içinde azaldığı da görülmüştür. Bu yüzden pH ne kadar düşük olursa Sn(II) iyonunun o derece dayanıklı olduğu tespit edilmiştir.

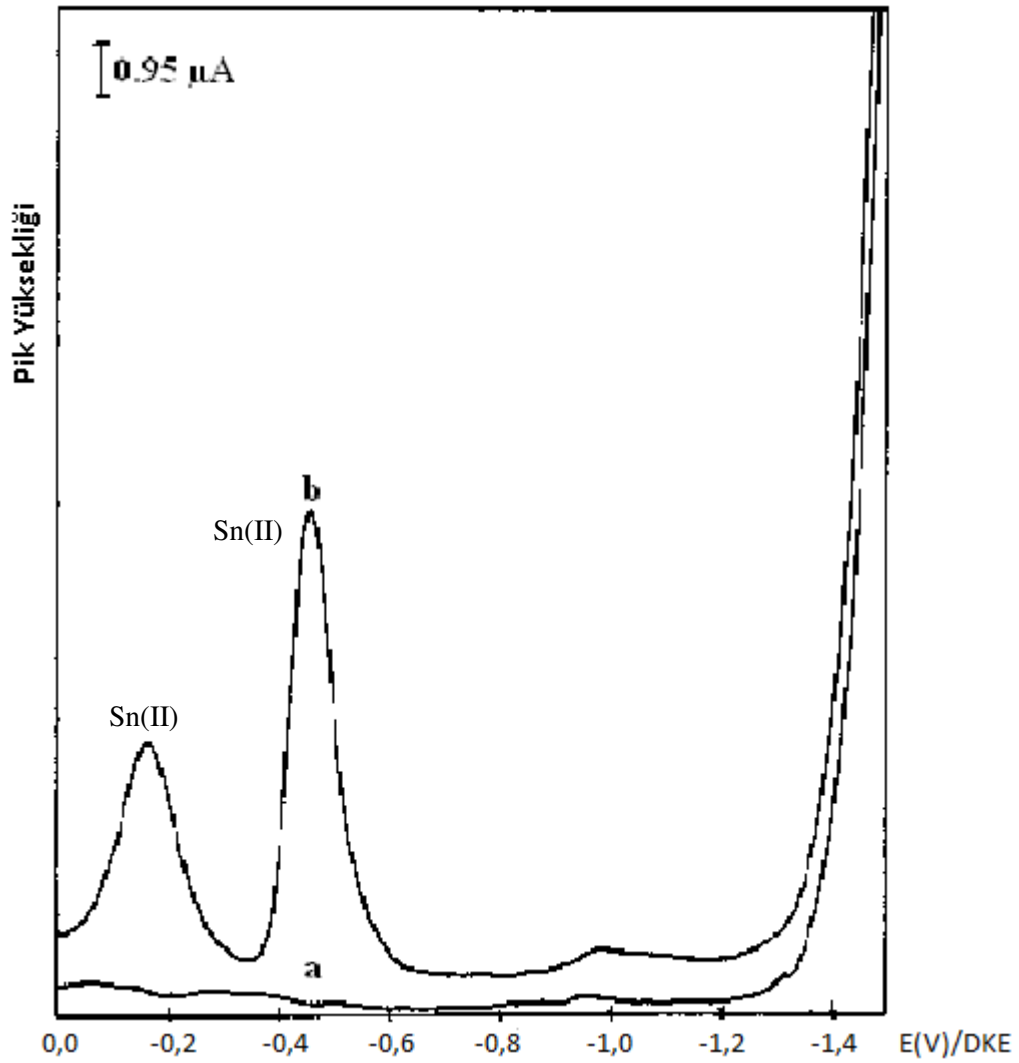
Farklı ortamlarda yapılan çalışmalarda öncelikle değişik pH'lar denenmiştir. pH 6'da Sn(II) iyonunun -0,3 V ve -0,55 V'ta olmak üzere iki tane piki vardır (Şekil 5.31.). Ancak bu pH'da piklerde zamanla meydana gelen azalmalardan Sn(II) iyonunun bozunduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden pH 6 ortamının Sn(II) iyonunun kararlı olmamasından dolayı Hg(II) iyonu tayini için uygun ortam olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.31. Sn(II) iyonunun pH 6,0 ortamındaki davranışı

- a) 10 mL 0,2 M HAc/Ac⁻
- b) a + 0,1 mL 1x10⁻² M Sn²⁺

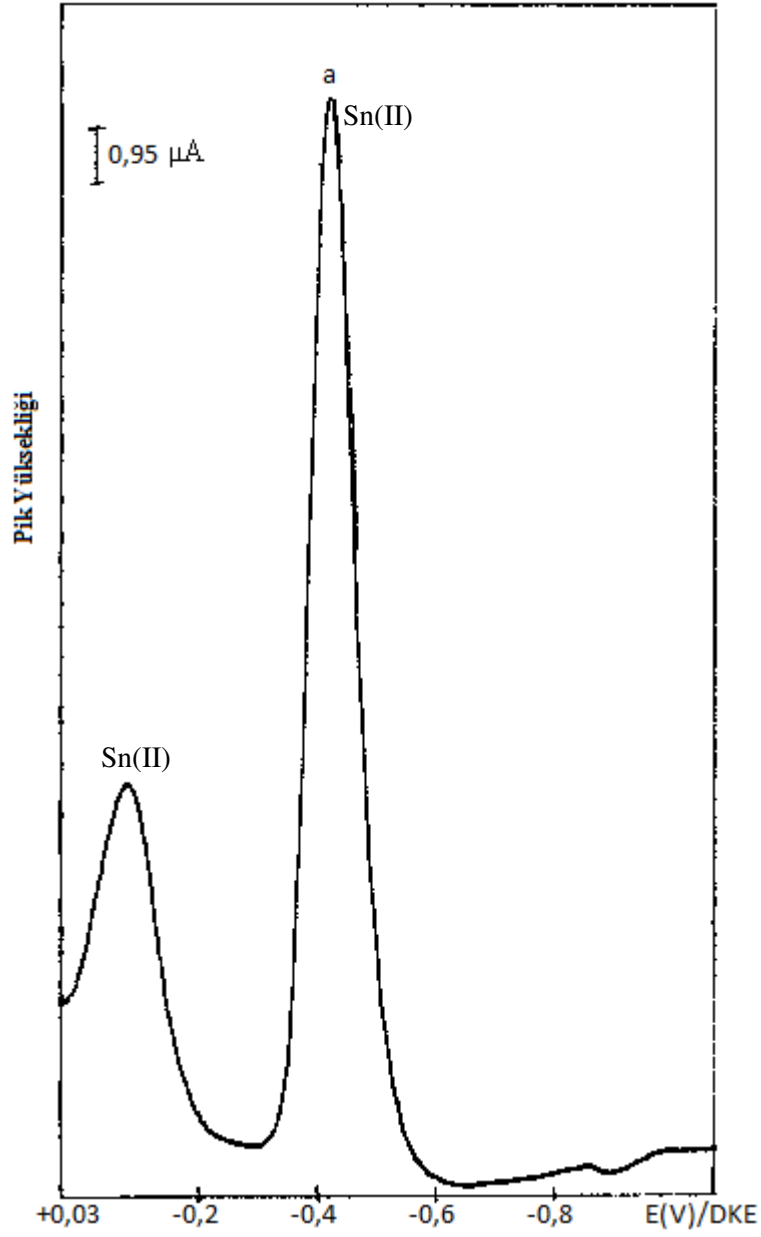
Diğer ortamlarda da kararlılığına bakılan Sn(II)'nin pH 4'te (Şekil 5.32.), pH 3'te (Şekil 5.33.) ve pH 2'nin altındaki ortamlarda göstermiş olduğu davranışlar aşağıda verilmiştir (Şekil 5.34.). pH 2'nin altında olduğu ortamlarda kararlı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.32. Sn(II) iyonunun HAc pH 4 ortamındaki davranışı

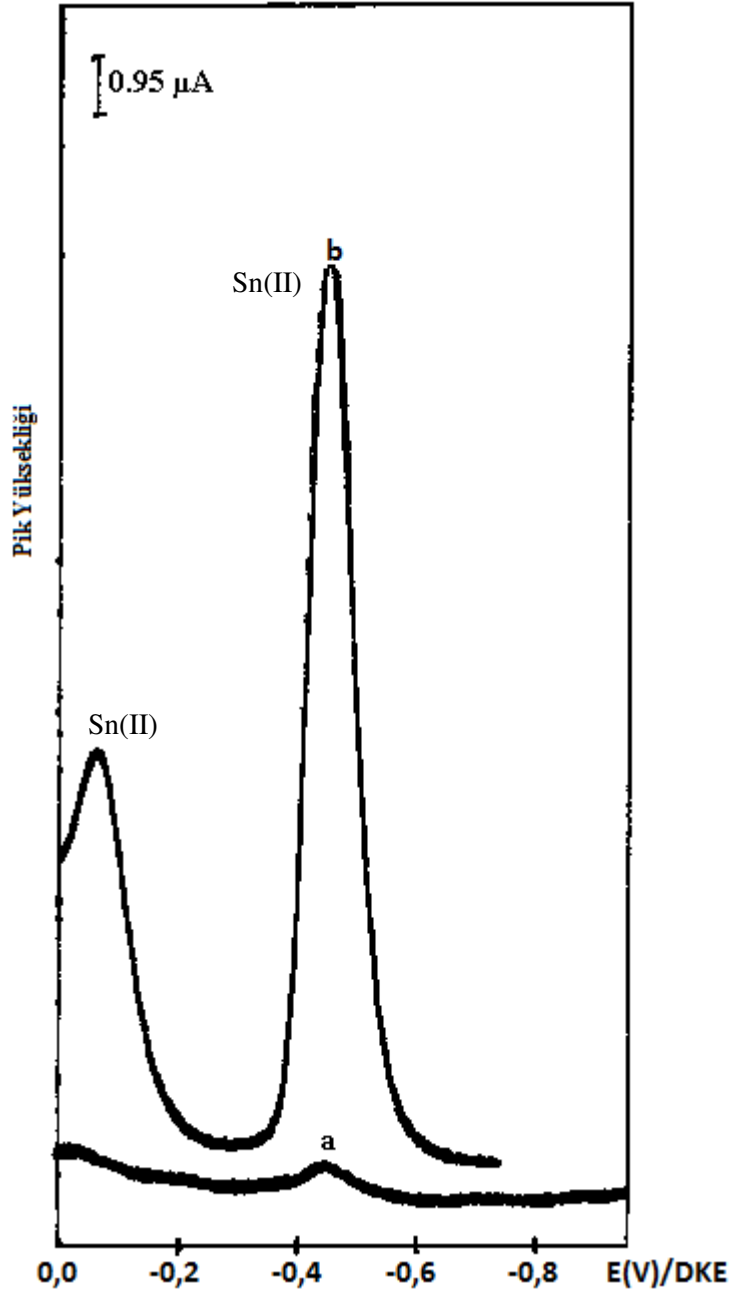
- a) 10 mL 0,2 M HAc/Ac⁻
- b) a + 0,1 mL 1x10⁻² M Sn²⁺

pH 4 ortamında Sn(II) pikleri -0,20 V ve -0,50 V'ta görülmektedir.



Şekil 5.33. Sn(II) iyonunun HAc pH 3 ortamındaki davranışı
a) 10 mL 0,2 M HAc + 0,1 mL 1×10^{-2} M Sn^{2+}

pH 3 ortamında Sn(II) pikleri -0,10 V ve -0,45 V'ta görülmektedir.



Şekil 5.34. Sn(II) iyonunun HAc (pH 2) ortamındaki davranışı

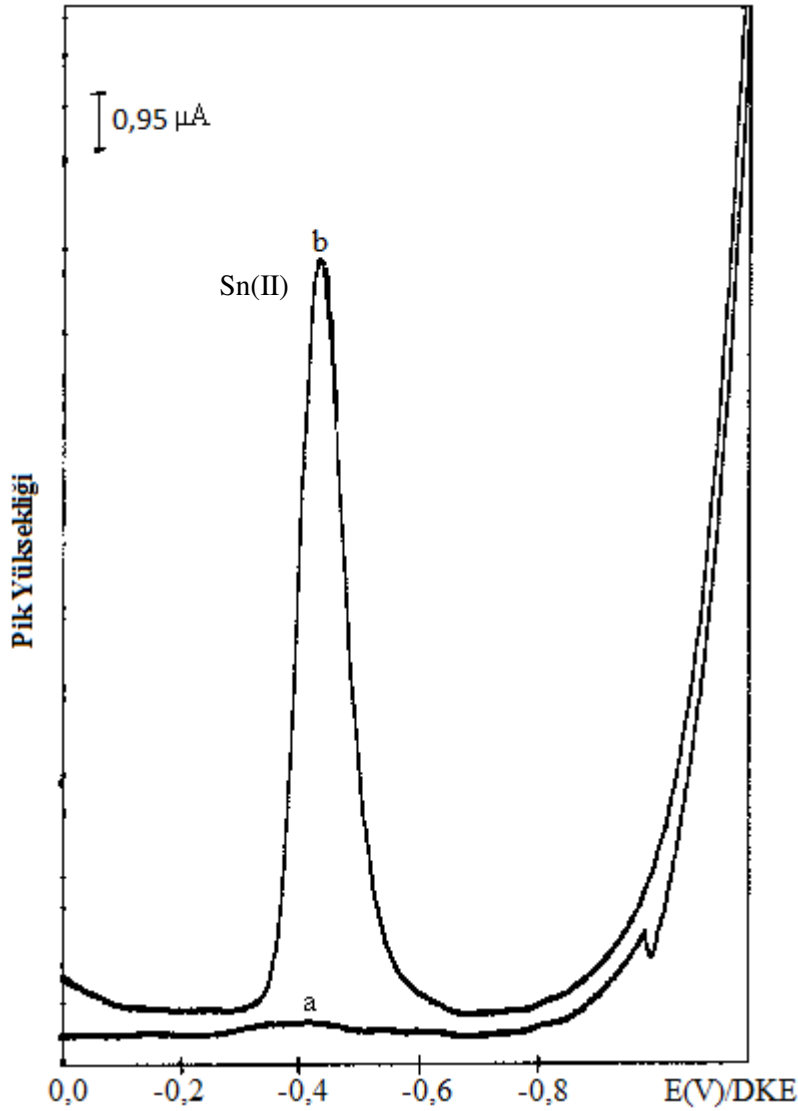
a) 10 mL 1 M HAc

b) a + 0,1 mL 1×10^{-2} M Sn^{2+}

pH 2 ortamında Sn(II) pikleri -0,07 V ve -0,43 V'ta görülmektedir.

Yukarıdaki dört şekilde görüldüğü gibi pH düştükçe Sn(II) pikleri daha yüksek çıkmakta ve diğer pikten daha net bir şekilde ayrılmaktadır. Bu durum bize Hg(II) iyonunun daha iyi tayin edilebilmesi için uygun ortam oluşturmaktadır.

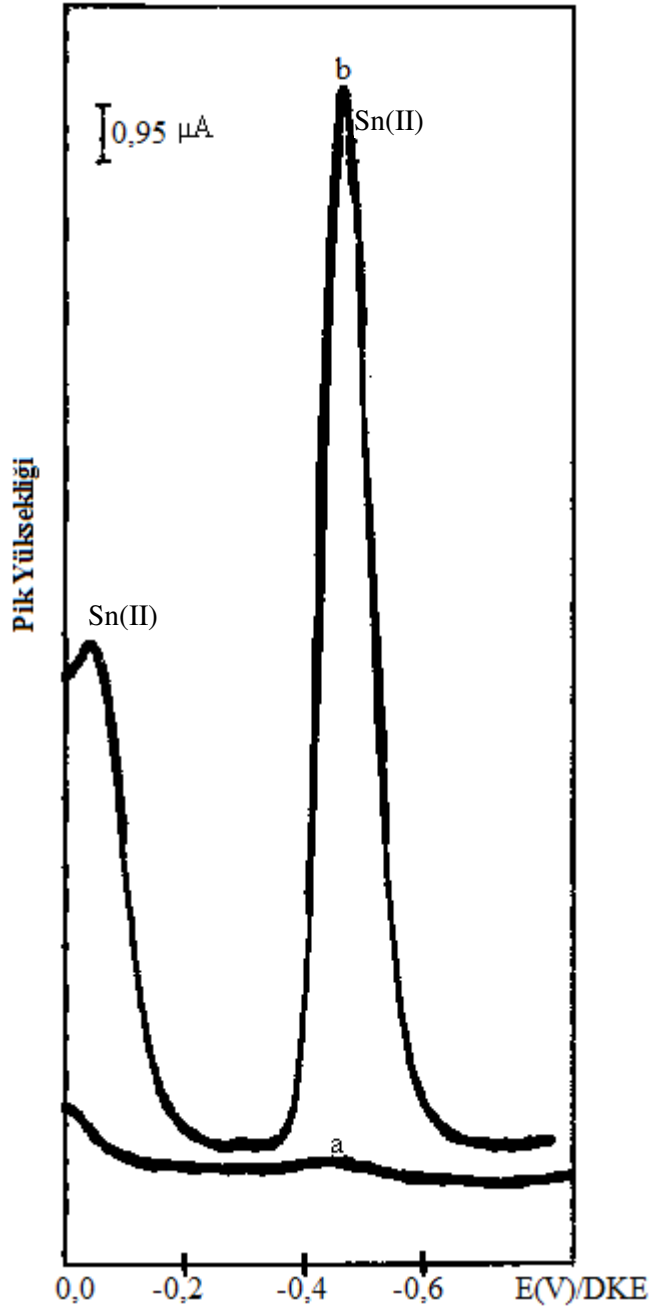
Farklı pH'ların haricinde farklı ortam olarak HNO_3 ve HCl elektrolit çözeltileri de kullanılmıştır. HNO_3 ortamında Sn(II) iyonunun davranışı Şekil 5.35.'te verilmiştir. Bu ortamda $-0,42 \text{ V}$ 'ta Sn(II) 'nin tek piki görülmektedir. Bu ortam yükseltgen olduğundan tercih edilmemiştir.



Şekil 5.35. Sn(II) iyonunun HNO_3 ortamındaki davranışı

- a) 10 mL saf su + 0,1 mL HNO_3
- b) a + 0,1 mL $1 \times 10^{-2} \text{ M Sn}^{2+}$

HCl ortamında Sn(II) iyonunun davranışı Şekil 5.36.'da verilmiştir. Sn(II) iyonunun bu ortamda $-0,03 \text{ V}$ ve $-0,42 \text{ V}$ 'ta olmak üzere iki tane piki olduğu görülmektedir.

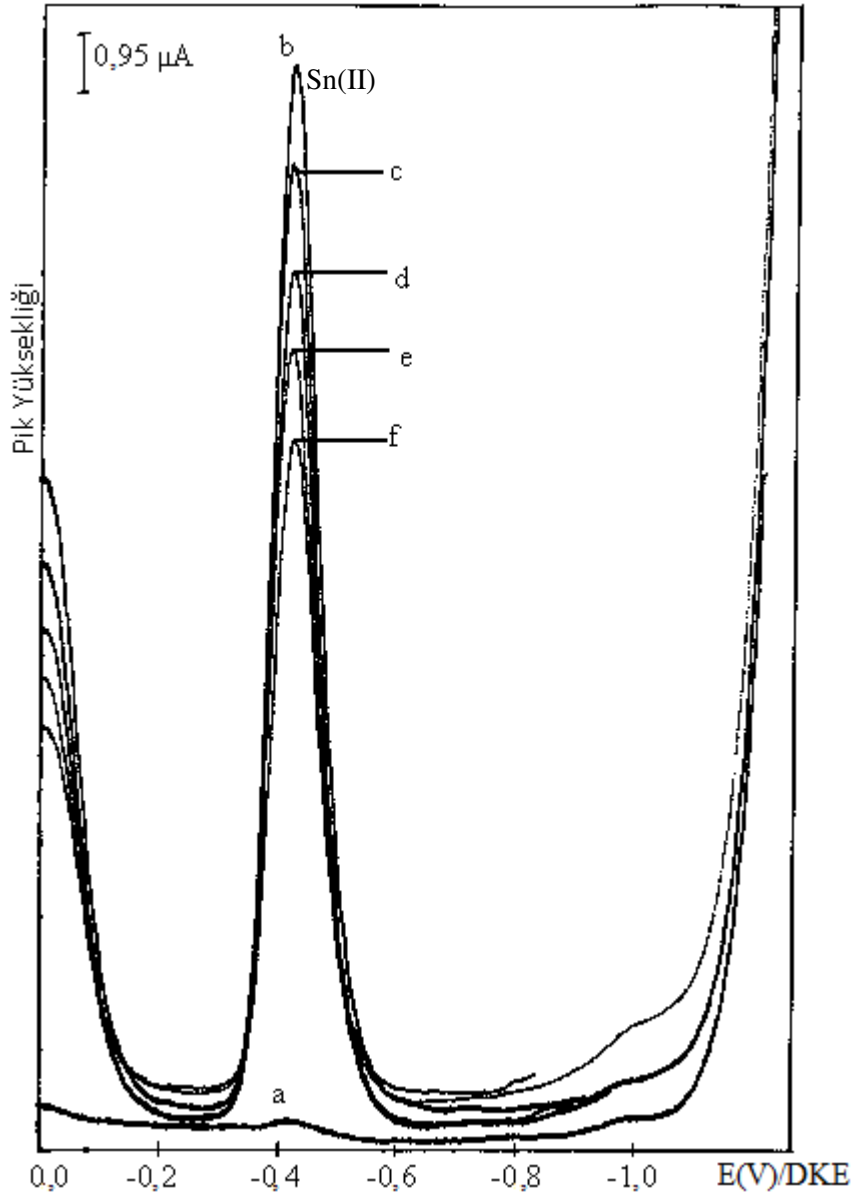


Şekil 5.36. Sn(II) iyonunun HCl ortamındaki davranışı

a) 10 mL saf su + 0,2 mL HCl

b) a + 0,1 mL 1×10^{-2} M Sn^{2+}

Sn(II) iyonu için en iyi ortam $\text{pH} \leq 2$ (HCl) olarak belirlendikten sonra, bu ortamda Hg(II) ile reaksiyonu incelenmiştir (Şekil 5.37.).



Şekil 5.37. Sn(II) iyonu üzerine Hg(II) eklemeleri

- a) 10 mL saf su + 0,1 mL HCl
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-2} M Sn^{2+}
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Hg^{2+}
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Hg^{2+}
- e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Hg^{2+}
- f) e + 0,1 mL 1×10^{-3} M Hg^{2+}

Yapılan eklemelerle meydana gelen azalışların orantılı olduğu görülmektedir. Bu azalışların orantılı olması numune içerisinde bulunan Hg(II) iyonlarını tayin etmemize imkan sağlayacaktır. Fakat bu yöntemde çalışmayı etkileyebilecek bazı

iyonların olabileceği düşünülerek girişim çalışması yapılmıştır. Bu yöntemde Hg(II) için tayin sınırı 1×10^{-7} M olarak belirlenmiştir.

5.4.2. Sn(II) ile Fe(III), Pb(II), Cd(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının girişim etkilerinin incelenmesi

Sn(II) iyonu üzerine bu iyonları tek tek ekleyerek girişim etkileri incelenmiş ve polarogramlar aşağıda sırası ile verilmiştir.

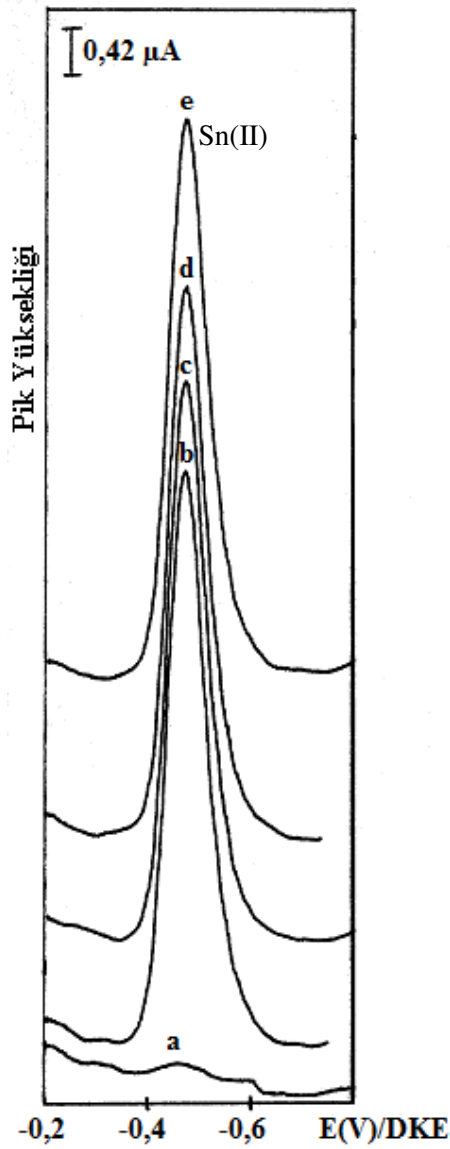
Fe(III) iyonu etkisi

Fe(III) iyonunun hem pik çakışması hem de olabilecek redoks reaksiyonu düşünülerek her iki açıdan da HCl elektrolit ortamında girişim etkisi incelenmiştir. Sn(II) üzerine ekleme yapıldığında Fe(III) iyonu ile Sn(II) arasında herhangi bir girişimin olmadığı görülmüştür (Şekil 5.38.).

Redoks reaksiyonu olabileceğinin düşünülmesinin sebebi indirgenme potansiyellerinden kaynaklanmaktadır. Her iki iyonunda indirgenme potansiyelleri aşağıda verilmiştir.



Teorik olarak Fe(III) ile Sn(II) arasında bir reaksiyon olması beklenmektedir. Ancak HCl elektrolit ortamında ($\text{pH} \leq 2$) bu reaksiyonun gerçekleşmediği görülmüştür. Bu reaksiyonun ancak kaynama sıcaklığında olduğu bilinmektedir.



Şekil 5.38. Sn(II) üzerine Fe(III) eklemeleri

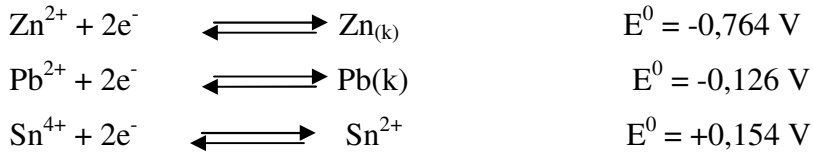
- a) 10 mL saf su + 0,3 mL HCl
- b) a + 0,03 mL 1×10^{-2} M Sn(II)
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Fe(III)
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Fe(III)
- e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Fe(III)

Pb(II) ve Zn(II) iyonları etkisi

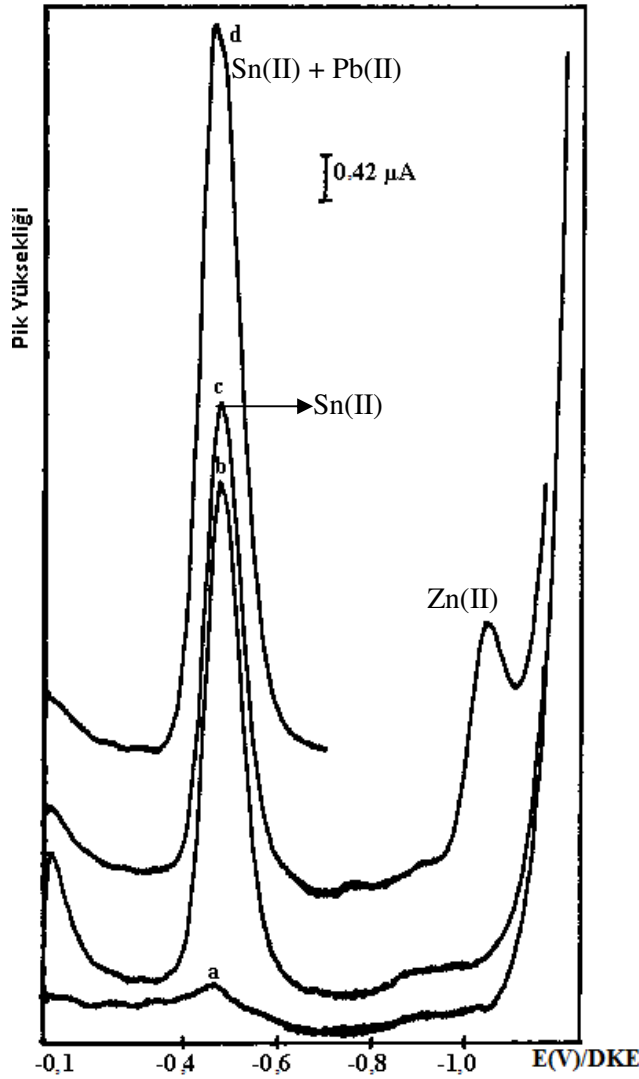
Sn(II) üzerine Pb(II) eklendiğinde, Şekil 5.37. de görüldüğü gibi pikler çakışmış ve Sn(II) ile Pb(II) piklerinin girişim yaptığı tespit edilmiştir.

Zn(II) iyonunun piki ise -1,0 V'ta çıkmaktadır. Sn(II) üzerine Zn(II) eklendiğinde pik çakışması olmadığı görülmüştür. (Şekil 5.39.).

Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının indirgenme potansiyelleri ve Sn(II) ile karşılaştırılması aşağıda verilmiştir.



Yukarıdaki indirgenme potansiyellerine bakıldığında Sn(II) ile Zn(II) arasında ve Sn(II) ile Pb(II) arasında bir redoks reaksiyonu olması beklenmemektedir. Yapılan deneysel çalışma sonucunda da bu reaksiyonun olmadığı görülmüştür.

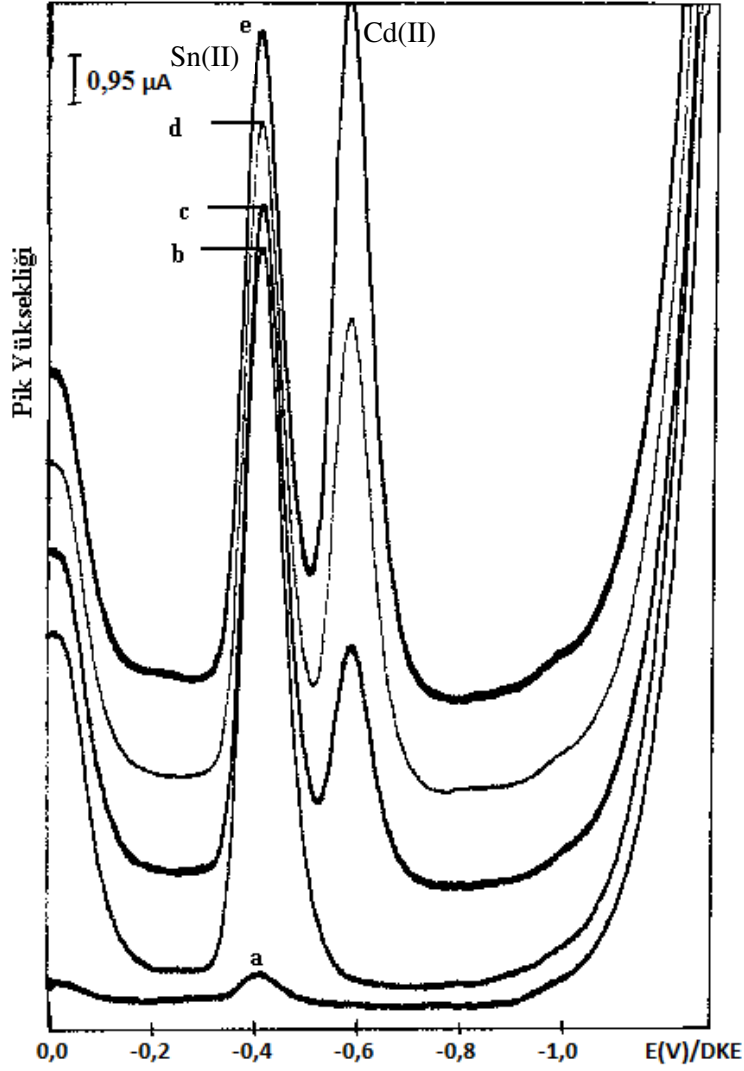
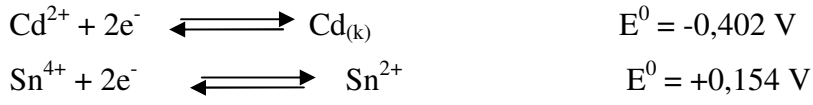


Şekil 5.39. Sn(II) üzerine Zn(II) ve Pb(II) eklemesi

- a) 10 mL saf su + 0.2 mL HCl
- b) a + 0.02 mL 1×10^{-2} M Sn^{2+}
- c) b + 0.1 mL 1×10^{-3} M Zn^{2+}
- d) c + 0.1 mL 1×10^{-3} M Pb^{2+}

Cd(II) iyonu etkisi

Cd(II) iyonu -0,59 V'ta çıktığı için pik çakışması beklenmemektedir. Ancak Sn(II) ile bu ortamda herhangi bir reaksiyonunun olup olmadığına bakmak için Sn(II) üzerine Cd(II) eklenerek inceleme yapılmıştır. Yapılan eklemeler sonucunda herhangi bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir (Şekil 5.40.). Zira aşağıda verilen indirgenme potansiyellerine bakıldığında da bir reaksiyon olmayacağı görülmektedir.



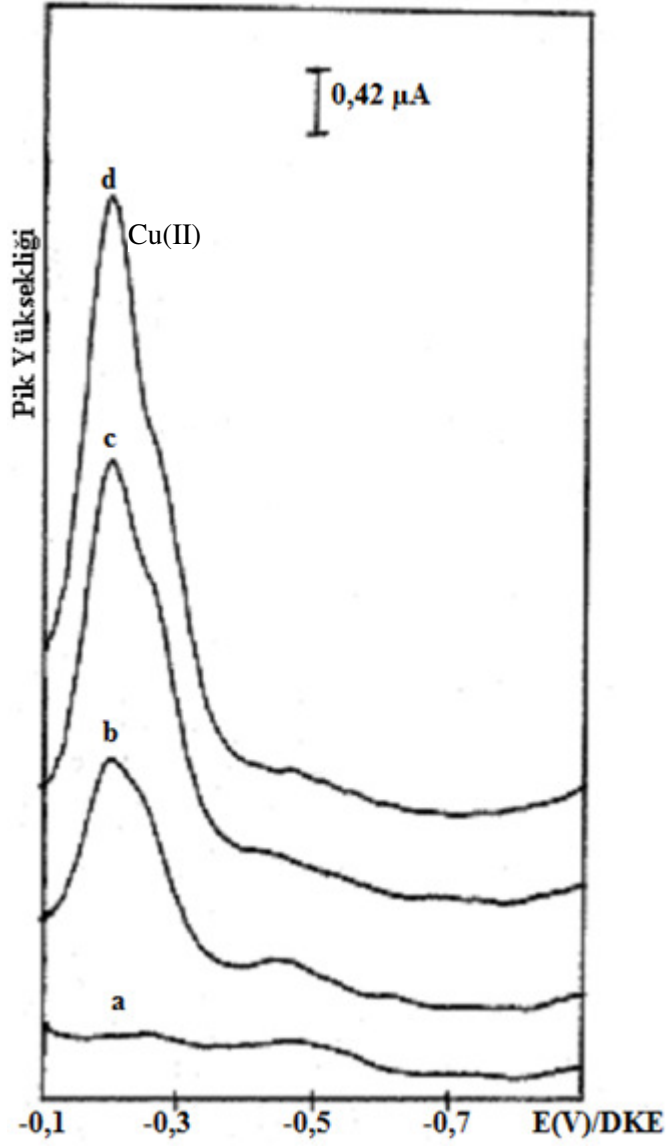
Şekil 5.40. Sn(II) üzerine Cd(II) eklenmesi

- a) 10 mL 0.2 M HAc
- b) a + 0.1 mL 1×10^{-2} M Sn^{2+}
- c) b + 0.1 mL 1×10^{-3} M Cd^{2+}
- d) c + 0.1 mL 1×10^{-3} M Cd^{2+}
- e) d + 0.1 mL 1×10^{-3} M Cd^{2+}

Cu(II) iyonu etkisi

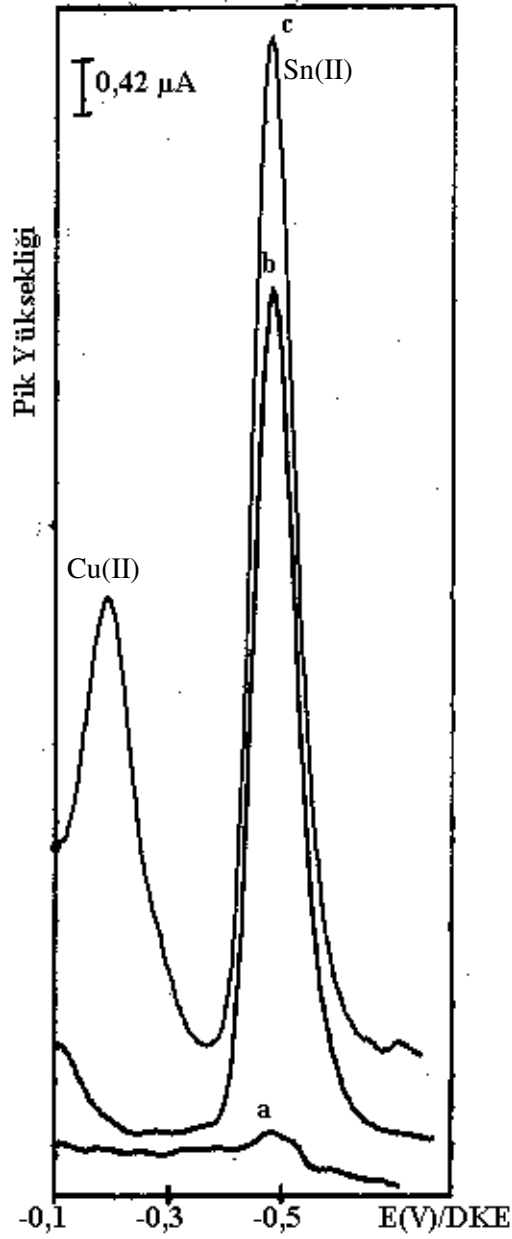
Cu(II) iyonunun bu ortamda -0,20 V ve -0,25 V'ta iki tane piki çıkmaktadır. Pik potansiyellerine bakıldığında Sn(II) iyonu Cu(II) iyonu ile pik olarak

çakışmamaktadır (Şekil 5.41.). Ancak Sn(II) üzerine Cu(II) eklendiğinde Sn(II)'nin ikinci pikinde bir artış olmaktadır (Şekil 5.42.).



Şekil 5.41. HCl elektrolit ortamında Cu(II) iyonunun davranışı

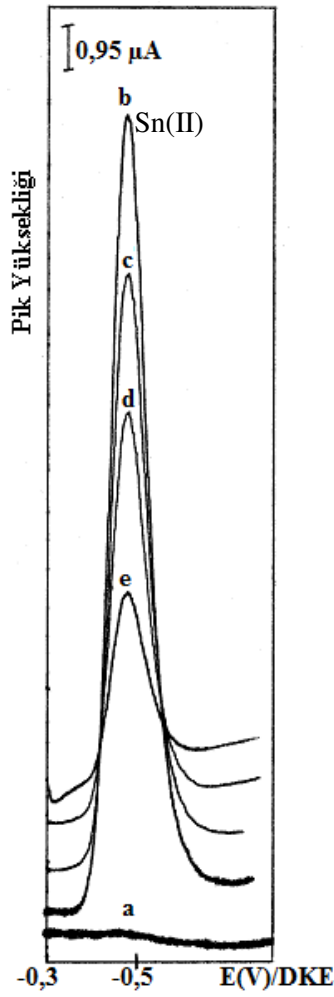
- a) 10 mL saf su + 0,3 mL HCl
- b) a + 0,1 mL 2×10^{-3} M Cu(II)
- c) b + 0,1 mL 2×10^{-3} M Cu(II)
- d) c + 0,1 mL 2×10^{-3} M Cu(II)



Şekil 5.42. Sn(II) iyonuna Cu(II) eklemesi
 a) 10 mL saf su + 0,2 mL HCl
 b) a + 0,03 mL 1×10^{-2} M Sn(II)
 c) b + 0,1 mL 5×10^{-3} M Cu(II)

Şekil 5.42.'de görüldüğü gibi 3×10^{-5} M Sn(II) üzerine daha büyük derişimde (5×10^{-5} M) Cu(II) eklemesi yapıldığında Cu(II)'ye ait olan ikinci pik görülmemektedir ve Sn(II) pikiinde artış olmaktadır.

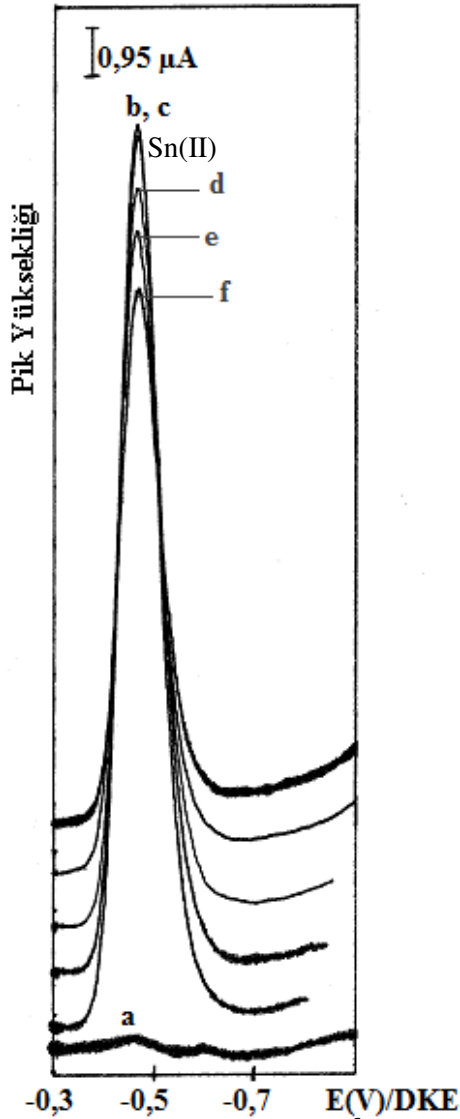
Cu(II)'nin etkisini numune ortamında görmek amacıyla Hg(II) ile Cu(II) iyonlarını içeren değişik oranlarda çözelti hazırlanarak Sn(II) üzerine eklemeler yapılmıştır. Yapılan bu eklemelerle, Hg(II) ile Cu(II) iyonları derişimi eşit olduğunda Cu(II)'nin etkisinin olmadığı görülmüştür (Şekil 5.43.). Cu(II) derişimi Hg(II) derişiminden fazla olduğunda sonuçların hatalı çıkmaya başladığı gözlenmiştir (Şekil 5.44.). Cu(II) derişimi arttıkça hata oranı da artmaktadır.



Şekil 5.43. Sn(II) ile $[2 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} + 2 \times 10^{-3} \text{ M Hg(II)}]$ çözeltisinde Hg(II) tayini

- a) 10 mL saf su + 0,2 mL HCl
- b) a + 0,1 mL $1 \times 10^{-2} \text{ M Sn(II)}$
- c) b + 0,1 mL numune
- d) c + 0,1 mL $2 \times 10^{-3} \text{ M Hg(II)}$
- e) d + 0,1 mL $2 \times 10^{-3} \text{ M Hg(II)}$

Numune: $2 \times 10^{-3} \text{ M [Hg(II) + Cu(II)]}$



Şekil 5.44. Sn(II) ile $[2 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Hg(II)}]$ çözeltisinde Hg(II) tayini

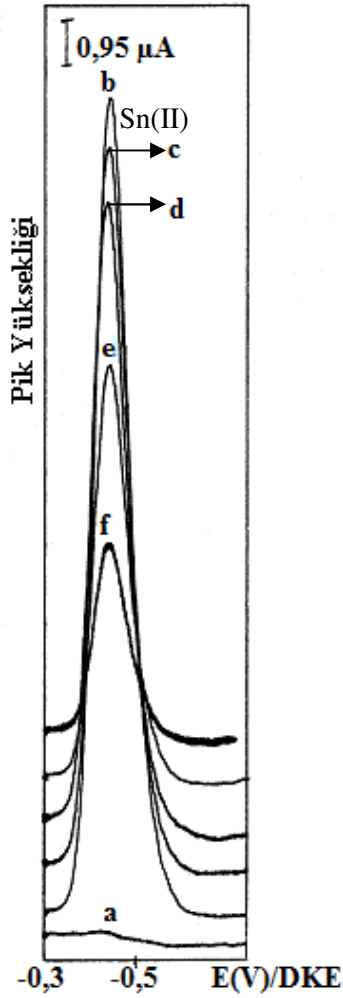
- a) 10 mL saf su + 0,2 mL HCl
- b) a + 0,1 mL $1 \times 10^{-2} \text{ M Sn(II)}$
- c) b + 0,1 mL numune
- d) c + 0,1 mL $1 \times 10^{-3} \text{ M Hg(II)}$
- e) d + 0,1 mL $1 \times 10^{-3} \text{ M Hg(II)}$
- f) e + 0,1 mL $1 \times 10^{-3} \text{ M Hg(II)}$

Numune: $2 \times 10^{-3} \text{ M Cu(II)} + 1 \times 10^{-3} \text{ M Hg(II)}$

5.4.3. Yöntemin sentetik numuneye uygulanması

Sn(II)'nin girişim etkileri incelendikten sonra sentetik numune içindeki Hg(II) tayini yapılmıştır. Şekil 5.45.'te $1 \times 10^{-5} \text{ M Hg(II)}$, Cu(II), Zn(II) ve Fe(III) karışımından

oluşan bir sentetik numune içindeki Hg(II)'nin tayini örnek olarak verilmiştir. Sn(II) iyonu ile Pb(II) iyonu girişim yaptığı için bu numuneye Pb(II) iyonu eklenmemiştir.



Şekil 5.45. Sentetik numunede Hg(II) tayini

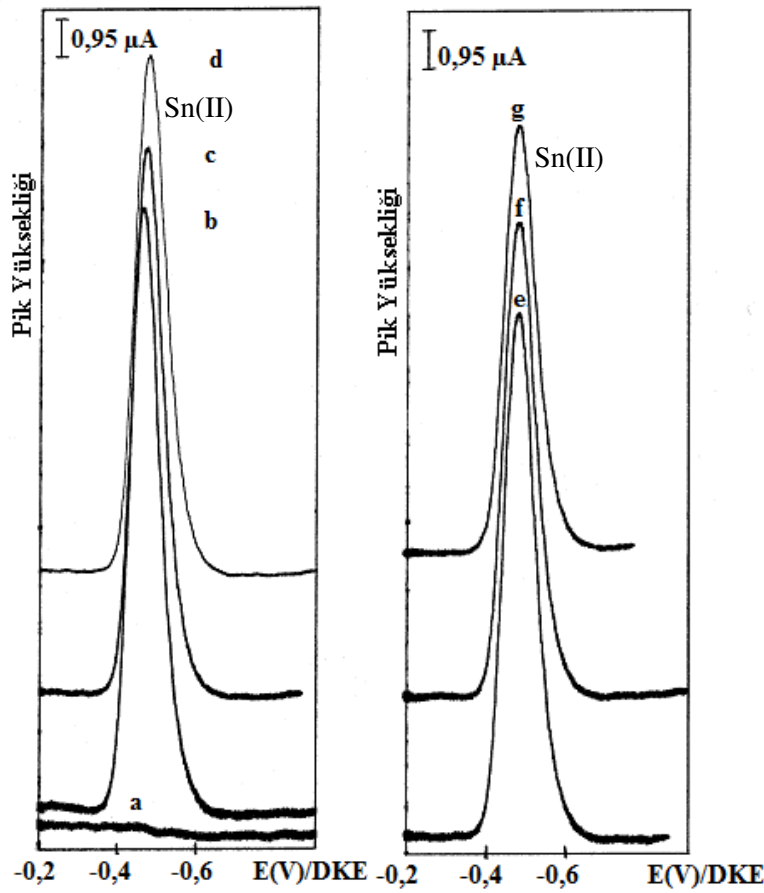
- a) 10 mL 0,5 M HAc
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-2} M Sn(II)
- c) b + 0,1 mL numune
- d) c + 0,1 mL numune
- e) d + 0,1 mL 2×10^{-3} M Hg(II)
- f) e + 0,1 mL 2×10^{-3} M Hg(II)

Numune: 1×10^{-3} M [Hg(II) + Cu(II) + Zn(II) + Fe(III)]

Hücrede bulunan 1×10^{-5} M Hg(II) iyonu $(1,01 \pm 0,19) \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur
 $[N=3, (\bar{X} \pm ts/\sqrt{N})]$.

5.4.4. Yöntemin gerçek numuneye uygulanması

Geliştirilen bu yöntem tuz gölünden alınan ve işlenmemiş olan ham tuz numunesine uygulanmıştır. 3 g tuz, oksijeni uzaklaştırılmış saf su ile çözülerek hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra bu çözeltiden 1 mL polarografi hücresine eklenmiştir. Hücredeki çözelti üzerine 1×10^{-3} M'lık Hg(II) eklemeleri yapılarak numunede bulunan Hg(II) miktarı tayin edilmiştir (Şekil 5.46.). Bu yöntemle tuz gölünden getirilen numunede 60 $\mu\text{g/g}$ Hg(II) olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.46. Tuz numunesinde Hg(II) tayini

- a) 10 mL 0,5 M HAc
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-2} M Sn(II)
- c) b + 0,5 mL numune
- d) c + 0,5 mL numune
- e) d'nin tekrarı
- f) e + 0,1 mL 1×10^{-3} M Hg(II)
- g) f + 0,1 mL 1×10^{-3} M Hg(II)

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tayinleri zor olan iyon ve moleküller için yeni yöntemler geliştirmek oldukça önemlidir. Bu amaçla yaptığımız çalışmadaki sonuç ve öneriler aşağıda verilmiştir.

- İki farklı şarap örneği incelenmiştir. Bunlardan birisi çok bilinen ve pahalı sayılabilecek olan beyaz şarap örneği, diğeri ise halk arasında pek iyi olmadığı bilinen ve ucuz olan kırmızı şaraptır.
- Kırmızı şarapta bulunan Fe(III) miktarı beyaz şarapta bulunan Fe(III) miktarından fazla bulunmuştur.
- Ucuz olan şarapta Pb(II) miktarı iyi olan şaraptakinden daha çoktur. Bunun sebebi, şarabın hazırlanışı sırasında kullanılan malzemelerden kaynaklanmaktadır.
- Şarapta Fe(III) ve Cu(II) iyonları tayini için EDTA'lı ortam kullanılmıştır. Çünkü Fe(III) ve Cu(II) iyonlarının her ikisi de 0,0 V civarında çıkmaktadır. İki iyonu 0,0 V'tan daha negatif potansiyele çekebilmek ve birbirinden ayrılmasını sağlamak amacıyla EDTA ile komplekse alınmışlardır.
- Ürik asit tayini için pH sınır değerleri 10 ile 12 olarak belirlenmiştir. Uygun ortam olarak fosfat tamponu seçilmiştir. Ancak tampon özelliği gerektiren bir durum olmazsa NaAc elektroliti de kullanılabilir.
- Ürik asit tayininde, askorbik asit ve dopamin girişim etkisi göstermektedir. Girişim etkisini yok etmek amacıyla Fe(III) iyonu kullanılmıştır. Fe(III) ile askorbik asit ve dopamin arasındaki reaksiyonun iyi bir şekilde gerçekleşebilmesi için ortamın pH'sının en fazla üç olması gerekmektedir.

- Hg(II) tayini dolaylı yoldan yapılmıştır. Çünkü Hg(II) iyonlarının pikleri DPP yönteminde net olarak görülememektedir. Bu yüzden sülfidit kullanılarak aralarında gerçekleşen reaksiyondan faydalanılmıştır.
- Hg(II) tayini için sülfiditin girişimleri incelenmiştir. Girişimleri incelenen iyonlar; Fe(III), Cu(II), Cd(II), Pb(II) ve Zn(II)'dir.
- Fe(III) iyonlarının derişimi sülfidit derişiminin 1/5'i oluncaya kadar etki göstermemektedir.
- Cu(II) iyonlarının derişimi sülfidit derişiminin 2/5'i olunca 180 mm'lik pikte sadece 5 mm azalmaya sebep olmaktadır.
- Cd(II) iyonlarının miktarı sülfidit miktarının 1/10'u oluncaya kadar bir etki göstermemektedir. Aralarında bir reaksiyon olmamasına rağmen Cd(II) iyonlarının pik potansiyelleri sülfiditin pik potansiyeline yakın çıktığı için girişim etkisi olmaktadır.
- Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının sülfidit ile hiçbir girişimi bulunmamaktadır.
- Sn(II) çözeltisi hazırlanırken oksijenden çok iyi korunmalıdır. Oksijenli ortamda olduğunda çok çabuk yükseltgenmektedir.
- Sn(II) iyonu ile değişik pH'larda çalışılmıştır. Ancak Sn(II) iyonu için en uygun ortamın $\text{pH} \leq 2$ olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada $\text{pH} \leq 2$ 'de HCl ortamında çalışmalar yapılmıştır.
- Düşük pH'da Cu(II) iyonunun iki tane piki görülmektedir. Bu piklerden ikincisi klorürlü ortamda negatif potansiyellere kaymaktadır.

- İyonların Sn(II) ile olan girişim etkileri incelenmiştir. Sn(II) iyonunun Fe(III), Zn(II) ve Cd(II) iyonları ile girişiminin olmadığı tespit edilmiştir. Ancak Cu(II) iyonunun ikinci piki klorürlü ortamda negatif potansiyele kaydığından Sn(II) piki ile çakışmaktadır. Pb(II) ile Sn(II) iyonları arasında pik çakışması olmaktadır.
- Hg(II) tayininde, numunede Cd(II) iyonu varsa Sn(II) ile olan yöntem, Pb(II) iyonu varsa sülfid ile olan yöntem kullanılabilir.
- Hg(II)'nin dolaylı yoldan yapılan her iki tayin yöntemi için en büyük avantajı klorürlü ortamda rahatlıkla tayin yapılabilmesidir.

KAYNAKLAR

1. Iyengar, G. V., Kollmer, W. E., Bowen, H. J. M., "Elemental composition of human tissues and body fluids", *Verlag Chemie*, New York, 183 (1978).
2. Williams, S. R., "On-line complexation/preconcentration system for the determination of lead in wine by inductively coupled plasma-atomission spectrometry with ultrasonic nebulization", *Mosby-Year Book*, Inc., Missouri, USA, 141 (1995).
3. Weisel, C., Demak, M., Marcus, S., Goldstein, B. D., "Soft Plastic Bread Packaging: Lead Content and Reuse by Families" *Am. J. Public Health*, 81 (6):756-758 (1991)
4. Dryhurst, G., Stocker, J. H., "Electrochemistry of biological molecules", *J. Electrochem. Soc.*, 124 (11): 390C (1977).
5. Zen, J. M., Jou, J. J., Ilangoan, G., "Selective voltammetric method for uric acid detection using pre-anodized Nafion-coated glassy carbon electrodes", *Analyst*, 123: 1345-1350 (1998).
6. Wyngaarden, B. J., Kelley, N. W., "Gout and Hyperuricemia", *Grune and Stratton*, New York, 461-465 (1976).
7. Bravo, R., Hsueh, C. C., Jaramillo, A., "Brajter- Toth, A., "Possibilities and limitations in miniaturized sensor design for uric acid", *Analyst*, 123: 1625-1630 (1998).
8. Li, J., Lin, X. Q., "Electrodeposition of gold nanoclusters on overoxidized polypyrrole film modified glassy carbon electrode and its application for the simultaneous determination of epinephrine and uric acid under coexistence of ascorbic acid", *Anal. Chim. Acta*, 596 (2): 222-230 (2007).
9. Lemos, V. A., Guardia, M., Ferreira, S. L. C. , "An on-line system for preconcentration and determination of lead in wine samples by FAAS", *Talanta*, 58 (3): 475-480 (2002).
10. Anjos, M. J., Lopes, R. T. , de Jesus, E. F. O., Moreira, S., Barroso, R. C., Castro, Cr. R. F., "Trace elements determination in red and white wines using total-reflection X-ray fluorescence", *Spectrochim. Acta.*, 58 (12): 2227-2232 (2003).

11. Lara, R., Cerutti, S., Salonia, J. A., Olsina, R. A., Martinez, L.D., "Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES", *Food Chem. Toxicol.*, 43 (2): 293-297 (2005).
12. Mandiwana, K. L., Panichev, N., "Speciation analysis of plants in the determination of V(V) by ETAAS", *Talanta*, 70 (5): 1153-1156 (2006).
13. Jackson, B., Harper, S., Smith, L., Flinn, J., "Elemental mapping and quantitative analysis of Cu, Zn, and Fe in rat brain sections by laser ablation ICP-MS", *Anal. Bioanal. Chem.*, 384 (4): 951-957 (2006).
14. Gomez, M. R., Cerutti, S., Sombra, L. L., Silva, M. F., Martinez, L. D., "Determination of heavy metals for the quality control in argentinian herbal medicines by ETAAS and ICP-OES", *Food Chem. Toxicol.*, 45 (6): 1060-1064 (2007).
15. Economou, A., Voulgaropoulos, A., "On-line stripping voltammetry of trace metals at a flow-through bismuth-film electrode by means of a hybrid flow-injection/sequential-injection system", *Talanta*, 71 (2): 758-765 (2007).
16. Taylor, V. F., Longerich, H. P., Greenough, J. D., "Multi-element analysis of Canadian wines by ICPMS and multivariate statistics", *J. Agric. Food Chem.*, 51: 856-860 (2003).
17. Rodushkin, I., Odman, F., Appelblad, P. K., "Multielement determination and lead isotope ratio measurement in alcoholic beverages by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry", *J. Food Compos. Anal.*, 12 (4): 243-257 (1999).
18. Castineira, M. M., Brandt, R., Von Bohlen, A., Jakubowski, N., "Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP-MS", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 370 (5): 553-558 (2001).
19. Baxter, M. J., Crews, H. M., Dennis, M. J., Goodall, I., Anderson, D., "The determination of the authenticity of wine from its trace element composition", *Food Chem.*, 60 (3): 443-450 (1997).
20. Augagneur, S., Medina, B., Szpunar, J., Lobinski, R., "Determination of rare earth elements in wine by inductively coupled plasma mass spectrometry using a microconcentric nebulizer", *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 11 (9): 713-721 (1996).

21. Latorre, M. J., Garcia- Jares, C., Medina, B., Herrero, C., “Pattern recognition analysis applied to classification of wines from Galicia (Northwestern Spain) with certified brand of origin”, *J. Agric. Food Chem.*, 42 (7):1451–1455 (1994).
22. Thiel, G., Danzer, K., “Direct analysis of mineral components in wine by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES)” *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357:553–557 (1997).
23. Muranyi, Z., Papp, L., ““Enological” metal speciation analysis” *Microchem. J.*, 60:134–142 (1998).
24. Pérez- Jordán, M. Y., Soldevila, J., Salvador, A., Pastor, A., de la Guardia, M., “Inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of wines”, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14:33–39 (1999).
25. Jakubowski, N., Brandt, R., Stuewer, D., Eschnauer, H. R., Görtges, S., “Analysis of wines by ICP-MS: Is the pattern of the Rare Earth Elements a reliable fingerprint for the provenance?”, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364:424–428 (1999).
26. Greenough, J. D., Longerich, H. P., Jackson, S. E., “Element fingerprinting of Okanagan Valley wines using ICP-MS: Relationships between wine composition, vineyard and wine colour”, *Can. J. Appl. Spectrosc.*, 41:76–80 (1996).
27. Stroh, A., Brückner, P., Völlkopf, U., “Multielement analysis of wine samples using ICP-MS”, *At. Spectrosc.*, 15:100–106 (1994).
28. Haswell, S. J., Walmsley, A. D., “Multivariate data visualisation methods based on multi-elemental analysis of wines and coffees”, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13:131–134 (1998).
29. Carvalho, M. L., Barreiros, M. A., Costa, M. M., Ramos, M. T., Marques, M. I., “Study of heavy metals in madeira wine by total reflection X-ray fluorescence analysis”, *X-ray Spectrom.*, 25:29–32 (1996).
30. Oinanva, P. C., Adetola, I. G., Iwegbue, C. M. A., Ojo, M. F., Tella, O. O., “Trace heavy metals composition of some Nigerian beverages and food drinks”, *Food Chem.*, 66 (3): 275-279 (1999).
31. Karadjova, I., Izgi, B., Guçer, Ş., “Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by trapping and graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Spectrochim. Acta B*, 57: 581-590 (2002).
32. Freschi, G., Dakuzaku, C., Moraes, M., Nobrega, J., Gomes Neto, J. A., “Simultaneous determination of cadmium and lead in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Spectrochim. Acta B*, 56: 1987–1993 (2001).

33. Kwan, W-O., Kowalski, B. R., Skogerboe, R. K., "Application of elemental analysis for identification of wine origin" *J. Agric. Food Chem.*, 27:1321–1326 (1979).
34. Wuilloud, R. G., Gonzales, A., Marchevsky, E., Olsina, R. A., Martinez, L. D., "On-Line complexation/preconcentration system for the determination of lead in wine by inductively coupled plasma–atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization", *J. Assoc. Offic. Anal. Chem. Int.*, 84 (5): 1555-1560 (2001).
35. Aceto, M., Abollino, O., Bruzzoniti, M.C., Mentasti, E., Sarzanini, C., Malandrino, M., "Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review", *Food Addit. Contam.*, 19 (2): 126-133 (2002).
36. Ferreira, S. L. C., Souza, A. S., Brandao, G. C., Ferreira, H. S., dos Santos, W. N. L., Pimentel, M. F., Vale, M. G. R., "Direct determination of iron and manganese in wine using the reference element technique and fast sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 74 : 699–702 (2008).
37. Razic, S., Todorovic, M., Holclajtner-Antunovic, I., Stoiljkovic, M., "Determination of metal traces in wine by argon stabilized d.c. arc", *Fresenius J. Anal. Chem.*, 365 :367–370 (1999).
38. Gilmartin, M. A. T., Hart, J. P., Birch, B., "Voltammetric and amperometric behaviour of uric acid at bare and surface-modified screen-printed electrodes: studies towards a disposable uric acid sensor", *Analyst*, 117: 1299-1303 (1992).
39. Gilmartin, M. A. T., Hart, J. P., "Novel, reagentless, amperometric biosensor for uric acid based on a chemically modified screen-printed carbon electrode coated with cellulose acetate and uricase", *Analyst*, 119 (5): 833-873 (1994).
40. Gilmartin, M. A. T., Hart, J. P., Birch, B., "Development of amperometric sensors for uric acid based on chemically modified graphite–epoxy resin and screen-printed electrodes containing cobalt phthalocyanine", *Analyst*, 119: 243-252 (1994).
41. Miland, E., Ordieres, M. J. A., Blanco, T. P., Smyth, N. R., Fagain, C. O., "Poly(oaminophenol)-modified bienzyme carbon paste electrode for the detection of uric acid", *Talanta*, 43 (5): 785-796 (1996).
42. Pilleggi, J.V., Di Diorgio, J., Wybenga, R.D., "A one-tube serum uric acid method using phosphotungstic acid as protein precipitant and color reagent", *Clin. Chim. Acta*, 37: 141-149 (1972).

43. Folin, O., "An improved method for the determination of uric acid in blood", *Biol. Chem.*, 86: 179-187 (1930).
44. Jung, H.D., Parekh, C.A., "An improved reagent system for the measurement of serum uric acid", *Clin. Chem.*, 16: 247-250 (1970).
45. Grabowska, I., Chudy, M., Dybko, A., Brzozka, Z., "Uric acid determination in a miniaturized flow system with dual optical detection", *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 130: 508-513 (2008).
46. Hu, G., Ma, Y., Guo, Y., Shao, S., "Electrocatalytic oxidation and simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid on the gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode", *Elektrochim. Acta*, 53: 6610-6615 (2008).
47. Sanz, V., De Marcos, S., Galban, J., "Uric acid determination using uricase and the autotransducer molecular absorption properties of peroxidase", *Anal. Chim. Acta*, 607: 211-218 (2008).
48. Wu, S., Wang, T., Gao, Z., Xu, H., Zhou, B., Wang, C., "Selective detection of uric acid in the presence of ascorbic acid at physiological pH by using a β -cyclodextrin modified copolymer of sulfanilic acid and *N*-acetylaniline", *Biosensors Bioelectron.*, 23: 1776-1780 (2008).
49. Ross, M. A., "Determination of ascorbic acid and uric acid in plasma by high-performance liquid chromatography", *J. Chromatogr. B*, 657(1): 197-200 (1994).
50. Horwath-Winter, J., Kirchengast, S., Meinitzer, A., Wachswender, C., Faschinger, C., Schmut, O., "Determination of uric acid concentrations in human tear fluid, aqueous humour and serum", *Acta Ophthalmol.*, 87: 188-192 (2009).
51. Beitollahi, H., Ardakani, M. M., Ganjipour, B., Naeimi, H., "Novel 2,2_-[1,2-ethanediylbis(nitriloethylidyne)]-bis-hydroquinone double-wall carbon nanotube paste electrode for simultaneous determination of epinephrine, uric acid and folic acid", *Biosensors Bioelectron.*, 24: 362-368 (2008).
52. Salimi, A., MamKhezri, H., Hallaj, R., "Simultaneous determination of ascorbic acid, uric acid and neurotransmitters with a carbon ceramic electrode prepared by sol-gel technique", *Talanta*, 70:823-832 (2006).
53. Safavi, A., Maleki, N., Moradlou, O., Tajabadi, F., "Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid, and uric acid using carbon ionic liquid electrode", *Anal. Biochem.*, 359: 224-229 (2006).

54. Eswara Dutt, V.V.S., Mottola, H.A., "Determination of uric acid at the microgram level by a kinetic procedure based on a pseudo-induction period", *Anal. Chem.*, 46 (12):1777 – 1781 (1974).
55. Harper, H.A. "Review of Physiological Chemistry, 13th ed.", *Lange Medical Publications*, Los Altos, CA, 406 (1977).
56. Wightman, R. M., May, L. J., Michael, A. C., "Detection of dopamine dynamics in the brain", *Anal. Chem.*, 60: 769A–779A (1988).
57. Nan, H., Dong, Y., Gao, W., Tuomilehto, J., Qiao, Q., "Diabetes associated with a low serum uric acid level in a general Chinese population", *Diabetes Res. Clin. Pract.*, 76: 68–74 (2007).
58. Goldbourt, U., Medalie, J., Herman, J., Neufeld, H., "Serum uric acid: correlation with biochemical, anthropometric, clinical and behavioral parameters in 10,000 Israeli men", *J. Chron. Dis.*, 33: 435–443 (1980).
59. Herman, J. B., Medalie, J. H., Goldbourt, U., "Diabetes, prediabetes and uricaemia", *Diabetologia.*, 12: 47–52 (1976).
60. Boening, D. W., "Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review", *Chemosphere*, 40: 1335 (2000).
61. Downs, S.G., Macleod, C. L., Lester, J. N., "Mercury in Precipitation and Its Relation to Bioaccumulation in Fish: A Literature Review", *Water Air Soil Pollut.*, 108:149 (1998).
62. Boszke, L., Siepak, J., Falandysz, J., "Total mercury contamination of selected organisms in the Puck Bay, Baltic Sea, Poland", *Pol. J. Environ. Stud.*, 12 (3): 275-278 (2003).
63. Namiesnik, J., "Modern trends in monitoring and analysis of environmental pollutants", *Pol. J. Environ. Stud.*, 10 (3): 127-130 (2001).
64. Namiesnik, J., "Trends in environmental analytics and monitoring", *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 30: 221- 225(2000).
65. Kot, A., Namiesnik, J., "The role of speciation in analytical chemistry", *Trends Anal. Chem.*, 19: 69 (2000).
66. Siepak, J., Boszke, L., "Analytical methods in determination of mercury species in environmental samples; an overview", *Acta Toxicologic.*, 12 (2): 85-88 (2004).
67. Boszke, L., Glosinska, G., Siepak, J., "Some aspects of speciation of mercury in a water environment", *Pol. J. Environ. Stud.*, 11 (4): 285-290 (2002).

68. Frank, V., Harangozo, M., "Heavy metals in industrial wastewater determined by radionuclide x-ray fluorescence analysis and their effects on allium cepa root tip cells", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 187 (2):137-141 (1994).
69. Koulouridakis, P. E., Kallithrakas-Kontos, N.G., "Selective Mercury Determination after Membrane Complexation and Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis", *Anal. Chem.*, 76(15):4315 - 4319 (2004).
70. Margui, E., Kregsamer, P., Hidalgo, M., Tapias, J., Queralt, I., Strelcić, C., "Analytical approaches for Hg determination in wastewater samples by means of total reflection X-ray fluorescence spectrometry", *Talanta*, 82: 821–827 (2010).
71. Mokhtar, M. B., Awaluddin, A. B., Wood, A. K., Sim, C. P., "Mercury in Malaysian corals: historical recorders for marine environmental management", *Fresen. Environ. Bull.*, 11:1053 - 1058 (2002).
72. Mahar, M., Tyson, J. F., Neubauer, K., Grosser, Z., "High throughput sample introduction system for the analysis of drinking waters and wastewaters by ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, 23:1204 - 1213 (2008).
73. Li, P. C., Jiang, S. J., "Electrothermal vaporization inductively coupled plasma–mass spectrometry for the determination of Cr, Cu, Cd, Hg and Pb in rice flour", *Anal. Chim. Acta*, 495: 143–150 (2003).
74. Passariello, B., Barbaro, M., Quaresima, S., Casciello, A., Marabini, A., "Determination of mercury by inductively coupled plasma–mass spectrometry", *Microchem. J.*, 54: 348–354 (1996).
75. Wu, L., "Chemical Vapor Generation for Determination of Mercury by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *Appl. Spectrosc. Revs.*, 42: 79–102 (2007).
76. Chang, C. C., Jiang, S. J., "Determination of Hg and Bi by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using vapor generation with in situ preconcentration in a platinum-coated graphite furnace", *Anal. Chim. Acta*, 353: 173–180 (1997).
77. Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., "Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow", *Sci. Total Environ.*, 407 (1): 263-272 (2008).
78. dos Santos, E. J., Herrmann, A. B., Vieira, F., Sato, C. S., Correa, Q. B., Maranhão, T. A., Tormen, L., Curtius, A. J., "Determination of Hg and Pb in compact fluorescent lamp by slurry sampling inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *Microchem. J.*, 96: 27–31 (2010).

79. Duan, T., Song, X., Xu, J., Guo, P., Chen, H., Li, H., “Determination of Hg(II) in waters by on-line preconcentration using cyanex 923 as a sorbent-cold vapor atomic absorption spectrometry”, *Spectrochim. Acta B*, 61: 1069 - 1073 (2006).
80. Shafawi, A., Ebdon, L., Foulkes, M., Stockwell, P., Corns, W., “Determination of total mercury in hydrocarbons and natural gas condensate by atomic fluorescence spectrometry”, *Analyst*, 124: 185–189 (1999).
81. Costley, C.T., Mossop, K.F., Dean, J.R., Garden, L.M., Marshall, J., Carroll, J. “Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation”, *Anal. Chim. Acta*, 405: 179–183 (2000).
82. Hinds, M. W., “Determination of mercury in gold bullion by flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Spectrochim. Acta B*, 53: 1063–1068 (1998).
83. Marcolino-Junior, L. H., Janegitz, B. C., Lourencao, B. C., Fatibello-Filho, O., “Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury in Water Using a Chitosan-Modified Carbon Paste Electrode”, *Anal. Lett.*, 40: 3119–3128 (2007).
84. Allen, R. E., Johnson D.C., “Determination of Hg(II) in acidic media by stripping voltammetry with collection”, *Talanta*, 20 (9) : 799-809 (1973).
85. Vieira, M. A., Ribeiro, S. A., Curtius, A. J., Sturgeon, R. E., “Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation”, *Anal. Bioanal. Chem.*, 388:837–847 (2007).
86. Konieczka, P., Misztal-Szkudlińska, M., Namieśnik, J., Szefer, P., “Determination of Total Mercury in Fish and Cormorant Using Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry”, *Polish J. Environ. Stud.*, 19 (5): 931-936 (2010).
87. Erbil, K. “Laboratuar Testleri ve Klinik Kullanımı”, *GATA Komutanlığı Basımevi Müdürlüğü*, Ankara, 575- 614 (2007).
88. West, P.W., Vick, M.M., Qualitative Analysis and Analytical Chemical Separations, *McMillan Company*, New York, 230-231 (1959).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇALIŞKAN, Ali Cengiz
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 01.06.1977, Kars
 Medeni hali : Evli
 e-mail : acaliskan@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2003
Lisans	Atatürk Üniversitesi/Kimya Eğitimi Bölümü	2000
Lise	Kars Alpaslan Lisesi	1994

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2002-	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

1. Somer, G., Çalışkan, A. C., “Selenium and Trace Element Distribution in Astragalus Plants: Developing a Differential Pulse Polarographic Method for Their Determination ”, *Turk. J. Chem.*, 31 (4):411-422 (2007).
2. Somer, G., Çalışkan, A. C., “A New Method for The Simultaneous Determination of Fe(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II) Cd(II), and Ni(II) in Wine Using Differential Pulse Polarography”, *J. Appl. Electrochem.*, 39: 2027-2033 (2009).