



**DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE ESER MİKTARDA
VANADYUM TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME**

Esen Gül ATEŞ

**YÜKSEK LİSANS
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2015

Esen Gül ATEŞ tarafından hazırlanan “DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE ESER MİKTARDA VANADYUM TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir

Danışman: Prof. Dr. Olcay ŞENDİL

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Başkan: Prof. Dr. Elmas GÖKOĞLU

Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Üye: Prof. Dr. Orhan ACAR

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum

.....

Tez Savunma Tarihi: 08 / 06 / 2015

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....
Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
 - Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,
- bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Esen Gül ATEŞ

08 / 06 / 2015

DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE ESER MİKTARDA VANADYUM TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRME

(Yüksek Lisans Tezi)

Esen Gül ATEŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2015

ÖZET

V^{5+} ve V^{4+} iyonlarının Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) ile tayini pH=4 HCl/ KCl (0,1M), pH=4 H_3PO_4 / KCl (0,1M) ve pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamlarında çalışıldı. Her iki vanadyum iyonu üç ortamda da -1,0 V civarında küçük bir indirgenme pikine, -1,65 V civarında katalitik bir pike sahip olduğu gözlemlendi. -1,0 V'daki indirgenme pikinin iki iyon için her ortamda aynı duyarlılığa sahip olduğu ve bu pikle 10^{-5} M civarında V^{4+} ve V^{5+} derişimlerinin tayin edilebileceği, daha düşük vanadyum derişimlerin tayin edilemeyeceği tespit edildi. -1,65 V'da ortaya çıkan katalitik pikin ise vanadyumun yüküne ve ortama göre büyüklüğünün değiştiği gözlemlendi. Her üç ortamda da akım aralıkları ayarlanarak V^{5+} iyonları 10^{-5} M civarında tayin edilebilirken V^{4+} iyonları daha düşük derişimlerde, 10^{-6} M, tayin edildi. Elektroaktif olan bazı katyonlardan Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} ve Ni^{2+} 'nin girişim etkileri -1,65 V'da çalışıldı. Bu iyonlar 1×10^{-5} M ve daha düşük derişimlerde ortamda bulunduklarında katalitik pik yüksekliğinin birkaç milimetre düşmesine neden oldular. Fakat pik yüksekliğindeki bu azalmanın vanadyum tayinine önemli bir etkisinin olmadığı tespit edildi. Standart çözeltilerden hazırlanan sentetik bir numuneye geliştirilen metot uygulandı ve pH 6'da KCl elektrolit ortamında 1×10^{-5} M V^{5+} % 15, 1×10^{-6} M V^{4+} % 5 bağıl hatayla tayin edildi.

Bilim Kodu : 201.1.004

Anahtar Kelimeler : V^{4+} ve V^{5+} tayini, Diferansiyel Puls Polarografisi, Katalitik Pik

Sayfa Adedi : 94

Danışman : Prof. Dr. Olcay ŞENDİL

METHOD DEVELOPMENT FOR THE DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF
VANADIUM BY DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY

(M. Sc. Thesis)

Esen Gül ATEŞ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2015

ABSTRACT

Determination of V^{5+} and V^{4+} ions with Differential Pulse Polarography (DPP) was studied in the three different electrolyte mediums with pH=4 in HCl/ KCl (0,1M), pH=4 in H_3PO_4 / KCl (0,1M) and pH=6 in KCl (0,1M). It was observed that both vanadium ions had a small reduction peak around -1.0 Volt and a catalytic peak around -1.65 V in the three electrolyte mediums. It was detected that the reduction peaks of two vanadium ions around -1.0 Volt had the same sensitivity. With this reduction peak, V^{4+} and V^{5+} concentrations of 10^{-5} M were determined but concentrations less than 10^{-5} M vanadium could not be determined. Moreover, the catalytic peak around -1.65 V was observed to vary according to the oxidation number of vanadium and the medium. In each medium by setting current range V^{5+} ions were determined around 10^{-5} M and V^{4+} ions were determined at lower concentrations such as 1×10^{-6} M. Interference effects of cations Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} were investigated at -1.65 V. In the presence of these cations at 1×10^{-5} M and lower concentrations the height of catalytic peak was decreased a few millimeters. However this decrease was found not to have a significant impact on the determination of vanadium. The developed method was applied to synthetic sample prepared with standard solutions. 1×10^{-5} M V^{5+} and 1×10^{-6} M V^{4+} were detected with relative errors 15% and 5% respectively, at pH=6 in KCl (0,1M) electrolyte.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Determination of V^{4+} and V^{5+} , Differential Pulse Polarography, Catalytic peak.

Page Number : 94

Supervisor : Prof. Dr. Olcay ŞENDİL

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans süresinde benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, tez aşamasında tezimin yönlendirmesi ve tamamlanmasında büyük yardımı olan, analitik düşünmem için bilgi ve tecrübelerini aktaran, her zaman anlayışlı ve sabırlı olan değerli hocam ve tez danışmanım sayın Prof. Dr. Olcay ŞENDİL' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında bizden yardımlarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan, bildiklerini ve tecrübelerini paylaşan ve bildiklerimizi paylaşmamızı öğreten sayın Prof. Dr. Güler SOMER'e çok teşekkür ediyorum.

Yüksek lisans ve tezimin her aşamasında uzakta da olsa bana desteğiyle güç veren yakın arkadaşım Serap MUTLU YANIÇ'e, aynı zamanda tez yazma süresince yardımını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Şeyma ÖZKAN ve Şeyda ÇABUK'a teşekkürü borç bilirim.

Hayatımın her anında maddi ve manevi yanımda olan fedakarlıktan kaçınmayan babam Yıldırım ATEŞ'e, annem Emine ATEŞ'e, kardeşlerim BURAK ve NURHAK ATEŞ'e çok teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK KISIM	7
2.1. Vanadyumun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	7
2.2. Doğadaki Vanadyum, Elde Edilişi ve Kullanım Alanları	8
2.2.1. Çevreye yayılması.....	9
2.2.2. Besinlerde vanadyum	10
2.2.3. Canlılar ve vanadyum	11
2.3. Voltametrik Yöntemler	12
2.3.1. Voltametrde uyarma sinyalleri.....	12
2.3.2. Voltametrde kullanılan elektrotlar	15
2.3.3. Polarografi.....	18
2.3.4. Polarografide nitel analiz	34
2.3.5. Polarografide nicel analiz.....	35
2.3.6. Polarografik tayinler	36
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	39
3.1. Kullanılan Cihazlar	39
3.2. Elektrotlar.....	40

	Sayfa
3.2.1. Damlayan cıva elektrot	41
3.2.2. Doygun kalomel elektrot.....	41
3.2.3. Karşıt elektrot.....	42
3.3. Azot ve Argon gazı	42
3.4. Kullanılan Çözeltiler	43
4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	45
4.1. DPP ile Farklı Elektrolit Ortamlarda V^{4+} ve V^{5+} İyonlarının Tayini	45
4.1.1. pH 3 ve 4’de HCl/KCl(0,1M); pH 3 ve 4’de H_3PO_4 /KCl(0,1M) ve pH 6’da, KCl (0,1 M) elektrolit ortamlarının DP polarografik davranışları	45
4.1.2. pH=3 ve 4’de HCl/KCl(0,1M) ve pH 3 ve 4’de H_3PO_4 /KCl (0,1M) elektrolit ortamlarında V^{5+} , V^{4+} iyonlarının DP polarografik davranışları	49
4.1.3. pH=4 HCl/KCl (0,1M), pH=4 H_3PO_4 /KCl (0,1M) ve pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamlarında V^{5+} ve V^{4+} iyonlarının DPP ile tayini	62
4.2. pH 4,0 HCl/KCl (0,1M), pH 4,0 H_3PO_4 /KCl (0,1M) ve pH 6,0 KCl (0,1M) Elektrolit Ortamlarında V^{5+} ve V^{4+} İyonlarının DPP ile Tayininde Bazı Katyonların Girişim Etkilerinin Araştırılması	68
4.2.1. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonlarının girişim etkileri	68
4.2.2. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonları karışımının girişim etkileri	71
4.3. Sentetik Numunede V^{4+} ve V^{5+} Tayini	75
4.3.1. pH=4 HCl/KCl (0,1M), pH=4 H_3PO_4 /KCl (0,1M) ve pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamlarında sentetik numunede V^{4+} tayini.....	76
4.3.2. pH=4 HCl/KCl (0,1M), pH=4 H_3PO_4 /KCl (0,1M) ve pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamlarında sentetik numunede V^{5+} Tayini	82
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	85
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	93
DİZİN.....	94

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Farklı potansiyostat akım aralıklarına (CR) karşı yazıcı Y ayarları ile elde edilen pikin 1 cm yüksekliğini oluşturan akım değerleri.	40
Çizelge 4.1. pH=3 ve pH=4, $H_3PO_4/KCl(0,1\text{ M})$ ve $HCl/KCl(0,1\text{ M})$ ortamlarının farklı akım aralıklarındaki katalitik pik yükseklikleri ($X=0,05\text{ V/cm}$; $Y=0,1\text{ V/s}$).....	48
Çizelge 4.2. pH=4 $HCl/KCl(0,1M)$ elektrolit ortamında katalitik pik yüksekliğine V^{4+} ve V^{5+} iyonlarının ve farklı derişimlerinin etkisi. ($X=0,05\text{ V/cm}$; $Y=0,1\text{ V/s}$).....	53
Çizelge 4.3. pH=4 $H_3PO_4/KCl(0,1M)$ elektrolit ortamında katalitik pik yüksekliğine V^{4+} ve V^{5+} iyonlarının ve farklı derişimlerinin etkisi. ($X=0,05\text{ V/cm}$; $Y=0,1\text{ V/s}$).....	58
Çizelge 4.4. pH=6 $KCl(0,1M)$ elektrolit ortamında katalitik pik yüksekliğine V^{4+} ve V^{5+} iyonlarının ve farklı derişimlerinin etkisi. ($X=0,05\text{ V/cm}$; $Y=0,1\text{ V/s}$).....	62
Çizelge 4.5. Standart çözeltide ve sentetik numunede V^{4+} ($\sim 10^{-6}\text{ M}$) tayin sonuçları.....	78
Çizelge 4.6. Standart çözeltide ve sentetik numunede V^{4+} ($\sim 10^{-5}\text{ M}$) tayin sonuçları.....	81
Çizelge 4.7. Standart çözeltide ve sentetik numunede V^{5+} tayin sonuçları.	84

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Vanadyum elementinin farklı iyonlardaki çözeltileri	7
Şekil 2.2. Doğru akımın zamana karşı grafiği	13
Şekil 2.3. Pulsu uyarma sinyali.....	13
Şekil 2.4. Diferansiyel Puls uyarma sinyali	14
Şekil 2.5. Kare dalga uyarma sinyali	14
Şekil 2.6. Üçgen dalga uyarma sinyali.....	15
Şekil 2.7. Bazı mikroeletrotlar. a) Mikrodisk elektrot b) Asılı cıva damlası elektrotu c) Mikrocıva damlalı elektrot	16
Şekil 2.8. Bazı çalışma elektrotlarının çalışma potansiyel aralıkları.	16
Şekil 2.9. Basit bir DCE şeması.....	19
Şekil 2.10. Polarografik akıma damla büyümesinin etkisi (a alanı = b alanıdır, $i_{ort} = 6 / 7 i_{max}$).....	21
Şekil 2.11. Doğrusal tarama ile elde edilen bir polarogram (A) Sadece 1M HCl asit çözeltisinin polarogramı (B) $1 \times 10^{-4}M$ Cd^{2+} iyonunun 1M HCl asit çözeltisindeki polarogramı	22
Şekil 2.12. Polarogramı alınacak maddenin adsorpsiyonu ve meydana getirdiği akım	27
Şekil 2.13. Pulsu uyarma sinyali ve elde edilen polarogram	32
Şekil 2.14. Diferansiyel puls polarografisinde uyarma sinyalleri.....	33
Şekil 2.15. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen bir polarogram	34
Şekil 2.16. Üç farklı derişimdedifüzyon akımının bulunması (A) sınır akımları (B) artık akımlar	37
Şekil 2.17. Konsantrasyon- difüzyon akım grafiği	37
Şekil 3.1. Polarografi sistemi	39
Şekil 3.2. Kalusek (Polarografi) Hücresi	40
Şekil 3.3. Oksijen polarogramı	43
Şekil 4.1. pH=4'de HCl/KCl (0,1 M) elektrolit çözeltisinin farklı akım aralıklarındaki (mA) polarogramları	47

Şekil	Sayfa
Şekil 4.2. pH=4'de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit çözeltisinin farklı akım aralıklarındaki (mA) polarogramları	47
Şekil 4.3. $\text{HCl}/\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında, pH=4'de V^{5+} iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları	50
Şekil 4.4. $\text{HCl}/\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında, pH=4'de V^{4+} iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları	52
Şekil 4.5. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında, pH=4'de V^{5+} iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları	55
Şekil 4.6. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında, pH=4'de V^{4+} iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları	56
Şekil 4.7. $\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında, pH=6'da V^{5+} iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları	59
Şekil 4.8. $\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında, pH=6'da V^{4+} iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları	61
Şekil 4.9. $\text{HCl}/\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında pH=4'de V^{5+} iyonlarının DPP ile tayini. (CR=0,1 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	63
Şekil 4.10. $\text{HCl}/\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında pH=4'de V^{4+} iyonlarının DPP ile tayini. (CR=2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	64
Şekil 4.11. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında pH=4'de V^{5+} iyonlarının DPP ile tayini (CR=0,1 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	65
Şekil 4.12. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında pH=4'de V^{4+} iyonlarının DPP ile tayini. (CR=2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	66
Şekil 4.13. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) $1 \times 10^{-5} \text{ M } \text{V}^{4+}$ 'ün polarogramları. (CR=2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	67
Şekil 4.14. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) $1 \times 10^{-6} \text{ M } \text{V}^{4+}$ 'ün polarogramları. CR=0,1 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	67
Şekil 4.15. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} iyonları varlığında V^{4+} iyonunun polarogramları (CR=0,1 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	69
Şekil 4.16. $\text{HCl}/\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında pH=4'de Zn^{2+} iyonları varlığında V^{4+} iyonunun polarogramları (CR=0,05 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	70
Şekil 4.17. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KCl}(0,1\text{M})$ elektrolit ortamında pH=4'de Pb^{2+} iyonları varlığında V^{4+} iyonunun polarogramları (CR=0,05 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	70

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Se^{4+} iyonları varlığında V^{5+} iyonun polarogramları (CR=0,05 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	71
Şekil 4.19. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonları varlığında V^{4+} iyonlarının polarogramları (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	72
Şekil 4.20. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{4+} iyonlarının polarogramları.(CR=1,0 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s) ..	72
Şekil 4.21. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{4+} iyonlarının polarogramları. (CR=1,0 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	73
Şekil 4.22. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{5+} iyonlarının polarogramları (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	73
Şekil 4.23. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{5+} iyonlarının polarogramları. (CR=0,1 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	74
Şekil 4.24. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{5+} iyonlarının polarogramları. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	74
Şekil 4.25. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-6} M) iyonları varlığında V^{4+} ($\sim 10^{-6}$ M) tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	76
Şekil 4.26. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KCl}$ (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-6} M) iyonları varlığında V^{4+} ($\sim 10^{-6}$ M) tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	77
Şekil 4.27. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-6} M) iyonları varlığında V^{4+} ($\sim 10^{-6}$ M) tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	78
Şekil 4.28. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{4+} ($\sim 10^{-5}$ M) tayini. (CR=2,0 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	79

Şekil	Sayfa
Şekil 4.29. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KCl}$ (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{4+} ($\sim 10^{-5}$ M) tayini. (CR=2,0 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)	80
Şekil 4.30. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{4+} ($\sim 10^{-5}$ M) tayini. (CR=2,0 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s).....	81
Şekil 4.31. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{5+} tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s).....	82
Şekil 4.32. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KCl}$ (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{5+} tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s).....	83
Şekil 4.33. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{5+} tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s).....	84

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
cm	Santimetre
D	Difüzyon katsayısı
E	Potansiyel
E⁰	Standart indirgenme potansiyeli
İd	Difüzyon akımı
m	Damla kütlesi
M	Molarite
mL	Mililitre
mV	Milivolt
s	Saniye
t	Damla kopma zamanı
V	Volt

Kısaltmalar	Açıklamalar
CR	Akım aralığı
DC	Normal Polarografisi
DCE	Damlayan civa elektrot
DKE	Doymuş kalomel elektrot
DPP	Diferansiyel Puls Polarografisi
H₃PO₄	Fosforik asit
HCl	Hidroklorik asit
SCE	Standart hidrojen elektrot

1. GİRİŞ

Analitik kimyada element, bileşik veya kimyasal türlerin doğru ve duyarlı tayini için basit ve hızlı metotlar geliştirmek önemlidir. Bu çalışmada da duyarlılığı ve doğruluğu yüksek, seçici bir elektroanalitik metot olan Diferansiyel Puls Polarografisi ile vanadyum tayini için yeni bir metot geliştirmek amaçlanmıştır.

1970'ler ve öncesinde kolorimetrik teknikler kullanılarak idrarda ve kandaki vanadyum derişimleri ölçülüyordu. Bu ilk çalışmalarda ölçülen vanadyum derişimleri günümüzde ölçülen miktarlarla karşılaştırıldığında oldukça yüksek derişimlerdir [1]. Vanadyumun toksik etkileri ortaya çıktığında analizi daha önem kazanmıştır. İnsanlarda akut vanadyum zehirlenmesinin belirtileri ellerde titreme, gözlerde tahriş ve dilde yeşilimsi renk oluşması olarak bildirilmiştir [2]. Metallerle temasla çalışılan işyerlerinde olduğu gibi vanadyum pentaoksit maruz kalan işyerlerinde vanadyumun izlenmesi önem kazanmıştır ve solunan havadaki miktarları klimalardan alınan örneklerle, biyolojik izlenmesi ise kan, üre gibi örneklerle yapılmıştır [3-4].

Eser miktarda vanadyum tayini için Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GF–AAS), İzotop Seyreltmeli Kütle Spektrometresi (IDMS), Endüktif Eşleşmiş Plazma–Kütle Spektrometresi (ICP–MS) ve Nötron Aktivasyon Analizi (NAA) gibi spektroskopik metotlarla vanadyumun gözlenebilme sınırı (LOD) 10 ng/L ($\sim 2 \times 10^{-10}$ M)'ye düşürülmüştür. Fakat bu metotlarla duyarlı tayinler için mutlaka bir zenginleştirme işlemine gerek görülmüştür. Vanadyumun küçük derişimlerinin direkt tayini mümkün olmamıştır.

Havadaki vanadyum miktarını takip için havadan toplanan veya klimalardan alınan örnekler, biyolojik izlemeler için ise kan, serum, üre gibi örnekler çözüldükten sonra GF–AAS, ICP–AES gibi metotlarla vanadyum tayin edilmiştir[5-9]. 1985 de Fassett & Kingston IDMS metodunun düşük derişimde vanadyum tayinleri için uygun metotlardan biri olduğunu bildirmişler [10]. ICP–MS düşük derişimlerde vanadyum tayini için spektral ve spektral olmayan girişimler nedeniyle kullanılmamıştır [11-12]. Son yıllardaki çalışmalarda ise ekstraksiyon, kromatografi gibi ayırma ve zenginleştirme işlemlerinden sonra vanadyumun eser miktarlarının spektrofotometrik tayinleri yapılmaktadır.

Vanadyumun gözlenebilme sınırı ancak ayırma ve zenginleştirme işlemleriyle iyileştirilebilmiştir.

Coetzee, PP ve arkadaşları (2005), anyon değiştirici kromatografi kullanarak V^{4+} ve V^{5+} 'i EDTA kompleksleri halinde ayırarak bir metot geliştirmiş ve aynı anda ICP-OES ile tayinini yaptıklarını bildirmişler. Makalede V^{4+} için gözlenebilme sınırı $0,02 \text{ mg/L}$ ($0,4 \times 10^{-6} \text{ M}$), V^{5+} için $0,05 \text{ mg/L}$ ($1 \times 10^{-6} \text{ M}$) olarak verilmiştir [13].

Sanchez ve arkadaşları (2014), petrol ve yakıtlarda Ni, Mg ve V tayini için “Torch Integrated Sample Introduction System (hTISIS)” in adapte edildiği ICP-MS kullanmışlar. Vanadyum için LOD’u yaklaşık 80 ng/L ($1,5 \times 10^{-9} \text{ M}$) olarak belirtmişler [14].

Gurkan, R ve arkadaşları (2014), V^{5+} ve V^{4+} tayini için duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği yüksek, miseler sensitize katalitik kinetik spektrofotometri kullanmışlar. Çalışmalarında “Coomassie brilliant blue R250”nin bromatla yükseltgenmesine vanadyumun katalitik etkisini temel almışlar. Makalede vanadyum için gözlenebilme sınırı $3,8 \text{ } \mu\text{g/L}$ ($0,7 \times 10^{-7} \text{ M}$) olarak verilmiş [15].

Zeeb, M ve arkadaşları (2014), su ve yiyeceklerde eser miktarda vanadyum tayini çalışmışlar. Bunun için iyonik sıvı bazlı kombine bir mikro ekstraksiyon sistem kullanarak EAAS ile tayin yapmışlar ve metodun LOD’sini $4,7 \text{ ng/L}$ olarak vermişler [16].

Stefanova ve arkadaşları (2014), 4-(2-piridilazo) rezorsinol (PAR), 2,3,5-trifenil-2H-tetrazolum klorür (TTC) ve V^{5+} ’in üçlü kompleksi ile vanadyum tayini çalışmışlar. Vanadyumun sıvı-sıvı ekstraksiyon ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu için önce optimum şartlar ayarlanmış ve sonra spektrofotometrik tayini yapılmış. Çalışmada LOD $1,95 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($0,5 \times 10^{-5} \text{ M}$) olarak verilmiş [17].

Naeemullah ve arkadaşları (2015), sıvı –sıvı dağılma mikro ekstraksiyon tekniği ile vanadyumun eser miktarlarını su ve yiyecek örneklerinden ayırmışlar ve sonra GFAAS ile tayin etmişler. Bu çalışmada daha ziyade ekstraksiyon metodunun geliştirilmesi üzerinde durulmuş. Çalışmada vanadyum-4-(2-piridiazol)rezorsinol (PAR) şelatı kullanılmış. Vanadyumun gözlenebilme sınırı 18 ng/L ($0,35 \times 10^{-9} \text{ M}$) olarak rapor edilmiş [18].

Santos ve Lemos(2015) V^{5+} ’in zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayinini çalışmışlar.

Zenginleştirme işleminde dispersif çözücü olarak etanol, kompleksleyici olarak 4-(5-bromo-2-piridilazo)-5-(dietilamino)-fenol (Br-PADAP) kullanılmış. Bir dizi işlem sonunda vanadyumun mikro tayini yapılabilmış. Gözlenebilme sınırı $0,57 \mu\text{g/L}$ ($1 \times 10^{-8} \text{ M}$) olarak verilmiş. Metot, deniz ürünlerinden midye, karides ve istiridyeye uygulanmış [19].

Günümüzde voltametrik metotlar da eser miktarlarda vanadyum tayini için spektrofotometrik metotlarla yarışmaktadır. Özellikle biriktirmenin yapılabildiği sıyırma voltametresinin çok tercih edildiği literatürde gözlenmiştir.

Barrado ve arkadaşları (1991) çalışmalarında eser miktarda V^{5+} tayini için katalitik polarografik bir metot geliştirmişler. Asetik asit ortamda kupferron varlığında vanadyumun katalizlenmesi ile bromatın polarografik indirgenmesi reaksiyonunu kullanmışlar. Gözlenebilme sınırı olarak tespit ettikleri $6 \times 10^{-9} \text{ M}$ V^{5+} derişimi ile pik akımının orantılı olduğunu bildirmişler [20].

Yine bir voltametrik çalışmada da (1992) Farias ve Takase, vanadyum için çok duyarlı elektrokimyasal katodik sıyırma prosesi geliştirdiklerini söylemişler. “Vanadyum/solokromviole RS” kompleksi ile sabit civa elektrot üzerinde kontrollü bir adsorpsiyon ile biriktirme yapılmış ve 5 dakika zenginleştirme işlemi ile $1,7 \times 10^{-10} \text{ M}$ gözlenebilme sınırına ulaştıklarını bildirmişler [21].

Rao ve arkadaşları (1997) çeşitli su örneklerinde vanadyum tayini için duyarlı bir voltametrik metot geliştirdiklerini bildirmişler. Metot “Vanadyum(V)2-(5-bromo-2-piridiloz)5-dietilaminofenol (5-Br-PADAP)” kompleksinin zenginleştirilmesi esası üzerine geliştirilmiş ve adsorptif sıyırma diferansiyel puls polarografisi kullanılmış. Metodun LOD’si 20 ng / L ($\sim 0,5 \times 10^{-9} \text{ M}$) olarak verilmiş [22].

S. Puri ve arkadaşları (1998), eser miktarda vanadyumu bir zenginleştirme işleminden sonra polarografik tayini ile ilgili metot geliştirmişler. Destek elektrolit olarak pH=1 de HCl/piridin ve NaOH kullanıldığı ortamda $-0,44 \text{ V}$ ’da çalışmışlar. Gözlenebilme sınırını $0,2 \text{ ppm}$ ($4 \times 10^{-6} \text{ M}$) olarak tespit etmişler [23].

Mazloun ve Ensafi (2001), eser miktarda vanadyum tayini için yüksek duyarlılıkta DPP metot geliştirdiklerini bildirmişler. Çalışmada asidik ortamda, bromat ile Nil mavisinin

yükseltgenmesi üzerine vanadyumun katalitik etkisi temel alınmış. Nil mavisinin yükseltgenme ürünü -0,17 V'da bir polarografik dalga gösterdiği, V^{5+} için gözlenebilme sınırı 5 ng/mL olduğu rapor edilmiş. Metot atık su ve nehir suyu örneklerine uygulanmış [24].

Bobrowski ve arkadaşları (2005), Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) ve Katalitik Adsorptif Sıyırma Voltametrisi (CAdSV) ile V^{5+} tayini için bir metot geliştirmişler. BrO_3^- 'in katalitik tepkimesi kullanılarak asılı civa damla elektrot yüzeyinde vanadyum–kloroanilik asit kompleksi biriktirilmiş. 100 s biriktirme ile DPP de $2,8 \times 10^{-9}$ M, CAdSV ile 9×10^{-12} M gözlenebilme sınırına ulaşılmış. Ayrıca Sb(III), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Fe(III), Bi(III), Sn(II), Sn(IV), U(VI), Mo(VI) iyonlarının girişimleri de çalışılmış [25].

Cobelo ve arkadaşları (2005), katodik sıyırma voltametrisi kullanarak deniz suyunda Cu, Ni ve Vanadyumu birlikte ve direk tayin etmişler. Bunun için bir ligant karışımı (DMG ve katekol) kullanmışlar. Vanadyum için gözlenebilme sınırını 0,3 nM olarak belirtmişler [26].

Li YH ve arkadaşları (2008), vanadyumun adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayininde bir karbon pasta elektrot geliştirmişler. Çalışma V^{5+} 'in alizarin kırmızısı kompleksinin karbon pasta elektrot üzerinde adsorptif biriktirilmesi ile yapılmış. Asetat tampon ve pH 5,1 de çalışmışlar. 2 dakika biriktirme süresi için gözlenebilme sınırını 0,04 μ g/L ($\sim 1 \times 10^{-9}$ M) olarak vermişler [27].

Piech ve arkadaşları (2009) gümüş bazlı, yenilenebilir cıva film elektrot kullanarak diferansiyel puls adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile V^{5+} tayini yapmışlar. Makalede 90 s zenginleştirme süresi için gözlenebilme sınırı 0,5 ng/L (1×10^{-11} M) olarak verilmiş [28].

Deng, PH; Fei, JJ; Feng, YL (2009) çalışmalarında eser miktarda V^{5+} tayini için asetilen siyahı pasta elektrot kullanarak adsorptif sıyırma voltametrisi ile duyarlı ve basit bir metot geliştirdiklerini söylemişler. Bunun için önce birtakım kompleksleştiriciler kullanılarak zenginleştirme işlemleri yapılmış ve 90 saniye biriktirme süresi sonucunda V^{5+} 'in gözlenebilme sınırını 1×10^{-16} M olarak vermişler. Metodu su örneklerine başarılı bir şekilde uygulayabildiklerini söylemişler [29].

Povar ve arkadaşları (2011), vanadyumun 2,3-dihidroksibenzenaldehyt 2,3-dihidroksi benzenaldehyt kompleksinin polarografik davranışları üzerine bromat iyonlarının etkisini incelemişler ve pH 4,7-5,5 asetat tampon ortamında çalışmışlar. Alternatif akım polarografi, kronovoltametri, kare dalga voltametri kullanılmış ve 30 s birikim zamanı için vanadyumun gözlenebilme sınırını 2×10^{-10} M olarak vermişler [30].

Qureshi, MS ve arkadaşları (2015), V^{5+} ve V^{4+} tayini için duyarlı yeni bir elektrokimyasal metot geliştirdiklerini bildirmişler. Kupferron'u (amonyum N-nitrozofenil hidroksilamin) ligand olarak kullanarak DP katodik sıyırma voltametrisi ile vanadyum iyonları tayin edilmiş. pH 4'de her iki iyonu için $1,0 \times 10^{-6}$ M dan daha düşük vanadyumu derişimlerinde vanadyum-kupferron kompleksleri için -0,576 V'da tek bir katodik pik gözlemişler. LOD, 0,09 nM olarak verilmiş [31].

Vanadyumun tayini için metot geliştirmenin yanı sıra bazı yiyeceklerde vanadyum tayini de yapılmış. Miyamoto ve arkadaşları (2000), Nötron Aktivasyon Analiz (NAA), RNAA ve Foton Aktivasyon Analizi (IPAA) ile marketlerden toplanmış, genelde taneli, 18 tür yiyeckte (sarımsak, biber, susam vb.) vanadyum ile birlikte 26 eser elementin analizini yapmışlar. Analiz sonucunda sarımsakta 1,7 ppm; soğanda 0,15 ppm; kırmızıbiberde 4,8-0,14 ppm; hardalda 0,3 ppm; susamda 0,7 ppm; soyada 0,05 ppm, bezelyede 0,5 ppm vanadyum tayin etmişler [32].

Isha ve arkadaşları (2006) V^{5+} tayini için bir kimyasal sensör geliştirmişler. Sensörü polimetilmetakrilat üzerine hidroksamik yağ asidini tutturarak (immobilize ederek) yapmışlar. Vanadyumun gözlenebilme sınırını 0,7 mg/L (1×10^{-5} M) olarak vermişler [33].

Bir başka farklı çalışmada da Novotny ve arkadaşları (2002) kloroanilik asit ve onun vanadyum ve molibden komplekslerinin civa elektrot üzerindeki ara yüzey davranışlarını sabit bir potansiyelde çalışmışlar. 10^{-5} M'dan daha düşük derişimlerde adsorptif voltametrik tayinlerde kullanabilecek güçlü yüzey aktiviteleri tespit etmişler [34].

Vanadyumun kemometrik yöntemle de tayini yapılmış. Ni, YN ve arkadaşları (1999), aynı anda, Pb, Cu, V, Cd ve Ni'in polarografik kemometrik tayinlerini yaptıklarını rapor etmişler [35].

Bu çalışmada da herhangi bir zenginleştirme veya elektrokimyasal biriktirme işlemi yapmadan V^{5+} ve V^{4+} ’ın sırasıyla 1×10^{-5} M ve 1×10^{-6} M derişimlerinin diferansiyel puls polarografisi ile bir katalitik pik kullanarak direkt tayini yapılmıştır. Bu pikin vanadyum derişimine duyarlı olduğu elektroaktif bazı katyonların girişimlerinden pek etkilenmediği tespit edilmiş ve metot sentetik hazırlanan numunelere uygulanmıştır.

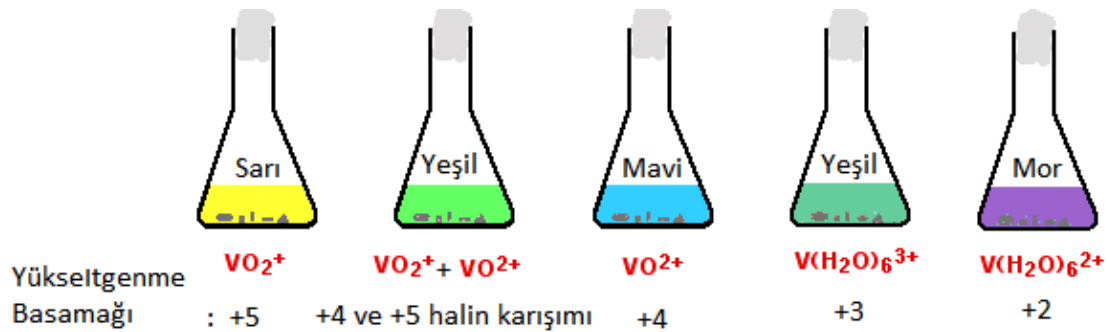
2. TEORİK KISIM

2.1. Vanadyumun Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Vanadyum, periyodik cetvelin VB grubu elementlerinden olup mol kütlesi 51,9 gramdır. 0 ile +5 arasında değişen yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Kolay yükseltgenmeyen, korozyona dayanıklı ve çelik grisi renkte bir geçiş metalidir. Doğada metalik halde bulunmaz ama 65 kadar farklı mineralin içerisinde vanadyum bileşikleri halinde bulunur. Doğal veya sentetik bileşiklerinde en yaygın yükseltgenme basamakları +2, +3, +4 ve +5'tir [3]. Sertlik ve alaşım oluşturma kabiliyeti nedeniyle vanadyum makineler ve araçlarda kullanılan sert çelik (ferrovanadin gibi) malzemelerin üretiminde kullanılır [36].

Ticari olarak vanadil (VO_2^+) tuzları yaygın olarak bulunur. Metavanadat (VO_3^-), ortovanadat (H_2VO_4^-), pirovanadat ($\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$) içeren tuzları da yaygındır. Sulu çözeltilerinde pH 3,5'un altında vanadil (VO_2^+) olarak, bazik ortamda fosfata benzeyen, ortovanadat (VO_4^{3-}) yapısında, nötr ortamlarda ise H_2VO^- yapısında bulunur. Yüksek vanadyum derişimlerinde bir polioksanyon olan $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ küme yapıları oluşturabilir. Bundan başka $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ ve $\text{V}_{15}\text{O}_{42}^{9-}$ gibi polioksanyonları da mevcuttur. Vanadyum başka geçiş metalleriyle beraber fosfat/silikat gibi iyonlarla heteropolioksoanyonik yapılar oluşturduğu bilinir. Vanadyum(III) oksit (V_2O_3) kuvvetli indirgen bir maddedir. V_2O_3 asidik ortamda çözünerek yeşil renkli, düzgün sekizyüzlü akua kompleks iyonunu oluşturur [36, 37].

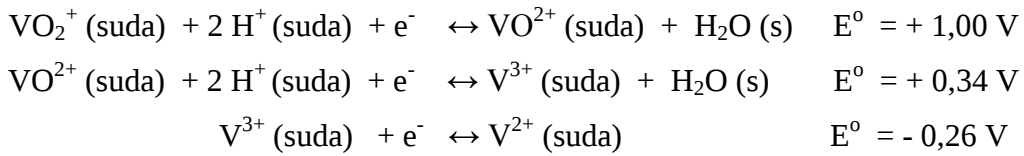
Vanadyumun çeşitli yükseltgenme basamaklarına geçişi sırasında krom gibi renk değişiklikleri meydana getirmesi dikkat çekicidir. En kararlı hali +4 halidir.



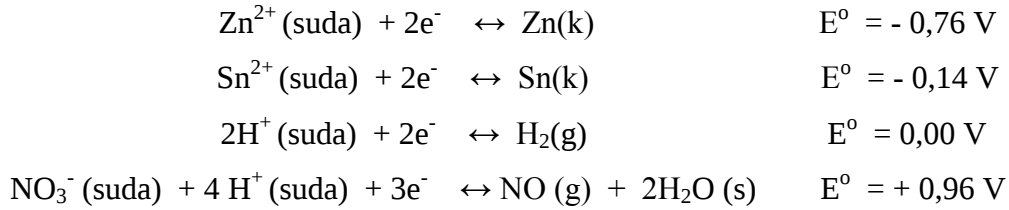
Şekil 2.1. Vanadyum elementinin farklı iyonlardaki çözeltileri

V^{5+} , sulu çözeltilerde, asidik ortamda metalik Zn ile V^{2+} 'ye kadar indirgenebilirken, metalik Sn ile ancak V^{3+} 'e kadar indirgenebilir. V^{2+} ise asidik ortamlarda H^+ nın indirgenmesiyle tekrar V^{3+} 'e kolaylıkla yükseltgenir. V^{2+} ve V^{3+} ise nitrik asitle V^{4+} 'e kadar kolaylıkla yükseltgenebilirken V^{4+} , nitrik asitle V^{5+} 'e yükseltgenemez.

Vanadyumun sulu çözeltilerdeki indirgenme tepkimeleri ve standart elektrot potansiyelleri [38];



Zn^{2+} , Sn^{2+} , H^+ ve NO_3^- 'in indirgenme tepkimeleri ve standart elektrot potansiyelleri;



2.2. Doğadaki Vanadyum, Elde Edilişi ve Kullanım Alanları

Potasyum uranil vanadat ($K_2(UO_2)_2(VO_4) \cdot 3H_2O$, karnotit minerali), vanadyum sülfür (patronit minerali, $(V^{4+}(S_2^{2-})_2)$, roskolit minerali ($K(V^{3+}, Al, Mg) 2AlSi_3O_{10}(OH)_2$) ve vanadit minerali ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) başlıca vanadyum cevherleri olarak sıralanabilir. Vanadyum içeren cevherlerden kalsiyum ile indirgeme, elektroliz, çözücü özütlemesi ve termal bozunma gibi yöntemler kullanılarak metalik vanadyum elde edilir. Bu özütlemelerin bazılarında vanadyumca zengin alaşımlar da (ferrovanadyum gibi) elde edilebilir. Diğer vanadyum kaynakları ise ham petrol yatakları, demir içeren alaşımların üretiminde ve demir içermeyen element (alüminyum, titan ve uranyum) cevherlerinin özütlenmesinde oluşan cüruflardır. Bu cüruflar iyice ezilerek ve kurutularak bir sodyum tuzuyla kavrulduğunda sodyum metavanadat elde edilir. Sodyum metavanadat ile sülfürik asidin karıştırılmasıyla V^{5+} oksit çöker [39].

Çelik ve demir dışı alaşımların üretimi, katalizör olarak sülfürik asit üretimi ve plastik oluşumu için naftalinin ftalik anhidrite dönüştürülmesi, yarı iletkenlerin imalatı, fotoğraf

basımında, renklendirici maddelerde, sarı pigmentlerde ve seramik üretimi gibi endüstriyel alanlarda vanadyum veya vanadyum bileşikleri kullanılır.

300 °C nin üzerindeki sıcaklıklarda, karbon, azot ve oksijen ile kolaylıkla reaksiyona girdiğinden saf vanadyum endüstriyel amaçlı nadiren tercih edilir. Vanadyumun büyük çoğunluğu ferrovanadyum veya yüksek dirençli karbonlu çeliklerin üretiminde vanadyum karbür olarak kullanılır. Vanadyum bileşiklerinin çeliğe eklenmesi çeliğin sertliğini, işlenebilirliğini (yassılaşılabilmek, genleşebilmek, dövülebilme gibi özellikler) ve yorgunluk direncini artırır. Demir içermeyen vanadyum alaşımları nükleer enerji sektörüyle beraber havacılık ve uzay teknolojisinin geliştirilmesinde kullanılmaktadır. Oksitlerin ve vanadatların önemli uygulama alanları kataliz, (özellikle sülfürik asit üretiminde) ham petrolün katma değerli ürünlere dönüştürülmesi, egzoz gazlarının arıtılması ve etanolün oksitlenmesidir [39-41].

2.2.1. Çevreye yayılması

Canlıların vanadyuma maruz kalması genel olarak elektrik ve ısı üretimi sırasında kullanılan petrol, kömür ve ağır yağların yakılmasında oluşan baca gazlarını solumakla olur. Vanadyum ortalama derişimleri kömür, ham petrol ve karbon fosillerinde sırasıyla 100 µg V/g, 600 µg V/g ve 1500 µg V/g'dır. Doğal gazda ise çok az miktarda vanadyum bulunur [49]. Metalürji sektöründe ferrovanadyum alaşımların cüruflarında vanadyum oksitler bulunur. Antropolojik atmosferik vanadyumun yaklaşık üçte ikisi vanadyum oksitlerdir. Atmosferdeki vanadyumun geriye kalan kısmı karasal toz, deniz aerosolü ve az miktarda da volkanik emisyon olarak ortaya çıkar [42].

Vanadyumun hava ve sudaki derişimleri mevsimlere ve coğrafik etmenlere bağlıdır. Bunlar soğuk/sıcak hava, meteorolojik hava akımları, elektrik ve ısı üretimi sırasında petrol ürünleri ve atık yakıt yağların yakılmasının artması/azalması şeklinde sıralanabilir. Örneğin ABD'nin kuzey doğu bölgesinde elektrik ve ısı üretimi için fosil yakıtların aşırı kullanılması sebebiyle havadaki vanadyum derişiminin yüksek olduğu gözlenmiştir. 1973 yılında bu bölgede vanadyum derişiminin ortalama 0,62 µg V/m³ (aralığı 0,15-1,4 µg V/m³), diğer kentsel alanlarda ise ortalama 0,011 µg V/m³ olduğu tespit edilmiştir. Genellikle kırsal alanlardaki vanadyum derişiminin kentsel alanlardakinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir [43].

Yer kabuğunda bolluk açısından yirmi birinci sırada bulunan eser elementlerden birisi olan vanadyum geniş alanlara dağılmış bir şekilde bulunur. Vanadyumun topraktaki miktarı ana kaya türüne bağlıdır. Vanadyum en yüksek derişimde tundra podzol ve killi toprak türlerinde bulunur. Çevredeki vanadyum derişimi artışının sebebi doğal kaynaklardan daha çok antropolojik kaynaklardır. Bu kaynaklardan en önemli iki tanesi tarımda kullanılan süper fosfat gübreler (0,05-2 gV/kg) ve çelik endüstrisinde yan ürün olan bazik cüruflardır (1-2 g V/kg). Ayrıca bazik kayalar nötr ve asidik kayalara göre daha yüksek miktarda vanadyum içerir [44].

İçme suyu 1 µg V/L den daha düşük miktarda vanadyum içerdiğinden dolayı insanlar için ciddi bir vanadyum kaynağı değildir. Toprak erozyonu da bir vanadyum kaynağıdır. İçme suyu kaynaklarının çoğunda vanadyum saptanabilir sınırın altındadır. Saptanabilir miktarda olan içme sularında vanadyum derişiminin genellikle 1-6 µg V/L düzeyinde olduğu tespit edilmiştir, ancak zaman zaman bu değerlerin yaklaşık 20 µg V/L seviyesine kadar çıkabildiği gözlenmiştir. Doğal tatlı sulardaki vanadyum miktarı antropolojik ve endüstriyel kaynaklardan gelen sızıntı ve atık suların etkisiyle coğrafi bölgelere göre farklılık gösterir. Örneğin ABD'nin Colorado eyaletindeki nehirlerde, bu bölgedeki doğal vanadyum ilişkili uranyum cevherlerinden dolayı vanadyum derişimi 220 µg V/L değerine çıkabilmektedir. Flor ve arsenik açısından zengin mineral içeriği olan birçok su numunesinde vanadyum derişimi 10 µg V/L'ye kadar ulaşabilmektedir [45].

2.2.2. Besinlerde vanadyum

Besinler düşük derişimde (<1 ng V/g) vanadyum içerirler. Bilindiği kadarıyla insanların da günlük vanadyum ihtiyacı düşüktür (<10 µg V/gün). Vanadyumca zengin yiyecekler olarak karabiber, dereotu, mantar (0,05-2µg V/g), maydanoz (1,8 µg V/g) ve ıspanak (0,5-0,8 µg V/g) söylenebilir. Karasal hayvansal besinlerle karşılaştırıldığında deniz besinleri daha yüksek derişimlerde vanadyum içerirler. İçecekler, taze meyve ve sebzeler, tahıllar, karaciğer, katı ve sıvı yağlar az miktarda vanadyum (<1-10 ng V/g) içerir. Besinlerin işlenmesi vanadyum derişimlerini yükseltme eğilimindedir. Tütün ve tütün dumanında vanadyum yüksek derişimlerde (1-8 µgV/g) bulunur. Latince ismi *Amanita muscaria* olan gelin ya da sinek mantarı (zehirli bir mantar türü) olarak bilinen bitkide diğer bitkilere göre yaklaşık 100 kat daha fazla vanadyum vardır (100 µg V/g) [46].

2.2.3. Canlılar ve vanadyum

Vanadyum, canlılarda hücre dışı vücut sıvılarında beş değerlikli metavanadat (VO_3^-), hücre içi vücut sıvılarında ise dört değerlikli vanadil (VO_2^+) halinde bulunur. Yiyecekler çok düşük derişimlerde ($<1 \text{ ng/g}$, $\sim 2 \times 10^{-9} \text{ mol/g}$) vanadyum içermesine rağmen, canlılar için önemli bir vanadyum kaynağıdır. Akciğerlerde çözünebilen vanadyum bileşiklerinin iyi absorbe edilmesine karşın vanadyum tuzları mide ve bağırsakta kolay emilime uğramazlar. Vanadyumun insan vücudundan atılışı böbrekler vasıtasıyla gerçekleşir. Biyolojik yarılanma ömürleri 20-40 saattir [47-49].

Vanadyumun temel bir eser element olduğu düşünülmesine karşın vanadyum eksikliğinden dolayı herhangi bir hastalık insanlarda henüz tanımlanmamıştır. *In vitro* (laboratuvar ortamında ya da yapay koşullarda ve hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar, vanadatlar ile diğer vanadyum bileşiklerinin glikoz taşıma aktivitesini ve glikoz metabolizmasını arttırdığını göstermiştir. İnsan vücudu için gerekli vanadyumun günlük 10-60 μg olduğu ve bunun yiyeceklerden sağlandığı bilinmektedir. Vanadyumun insan vücudunda sodyumu kontrol eden enzimleri düzenlediği düşünülmektedir [50-56].

Genel olarak vanadyum bileşiklerinin toksisitesi düşüktür. Beş değerlikli vanadyum bileşikleri en çok zehirli olanlardır ve vanadyum bileşiklerinin toksisitesi genellikle yükseltgenme basamağı arttıkça artar. Asidik ortamda vanadyum bileşiklerinin toksisitesi azalma eğilimindedir [57].

Önceleri sodyum metavanadat gibi vanadyum bileşikleri anemi, tüberküloz, diyabet ve frengi hastalıklarının tedavisinde 1-8 mg kullanılmıştır [48]. Bir çalışmada, 4 hafta boyunca 100 mg $\text{VOSO}_4/\text{gün}$ ve 2 hafta boyunca 125 mg sodyum vanadat/gün insüline bağımlı olmayan diyabetik hastalara uygulanmış ve hafif mide ağrıları dışında herhangi bir olumsuz etki gözlenmemiştir [57]. Yine bir başka bir çalışmada, haftalar boyunca kolesterol düşürücü olarak amonyum vanadil tartarat günlük 50-100 mg dozda verildiğinde yorgunluk hissi verdiği, uyuşukluk yaptığı, karın krampları ve dile yeşil renk verdiği tespit edilmiştir [58].

2.3. Voltametrik Yöntemler

Voltametri, polarografi tekniğine dayanılarak geliştirilmiş elektroanalitik bir metottur. Polarografi 1920’li yılların başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir ve bugün voltametrimin özel bir dalı olarak bilinir. Voltametride, analitin bulunduğu hücreye bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında potansiyel uygulanır ve oluşan akım uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülerek analit hakkında bilgi edinilir. Potansiyel, alanı çok küçük bir çalışma elektrot (mikroelektrot) ile karşılaştırma elektrotu arasına, değeri zamanla değiştirilerek uygulanır ve ölçülen akım çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akımdır. Uygulanan potansiyelin ölçülen akım değerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir.

Voltametrimin diğer elektrokimyasal yöntemlerden önemli bir farkı minimum miktarlarda numune harcanmasıdır. Yani tüketen bir metot değildir.

Voltametrik yöntemler, kalitatif, kantitatif analizlerin yapılması, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin aydınlatılması ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılır.

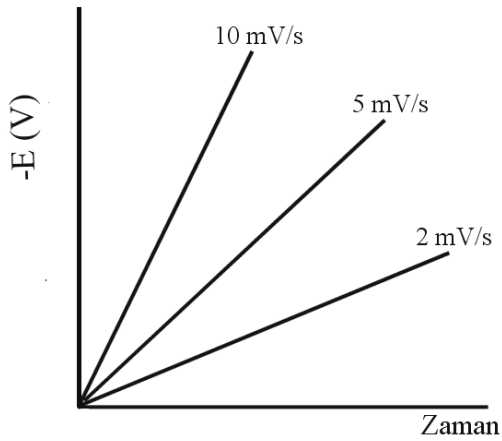
2.3.1. Voltametride uyarma sinyalleri

Voltametride, elektrokimyasal hücrede bir mikro elektrotla zamana göre değişimi farklı potansiyeller uygulanır ve bu voltaj-zaman sinyallerine uyarma sinyalleri denir. Bu uyarma sinyalleri çeşitlidir ve yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Bu uyarma sinyalleri;

- Doğru akım
- Normal puls
- Diferansiyel puls
- Kare dalga
- Üçgen dalga sinyalleridir.

Doğru akım (doğrusal taramalı)

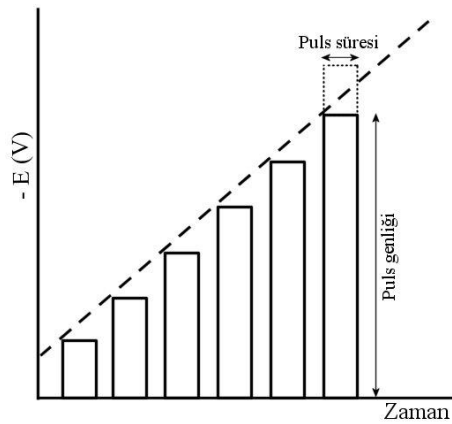
Klasik voltametrik uyarma sinyali Şekil 2.1.'de gösterilen doğrusal taramadır, burada, hücreye uygulanan potansiyel, zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır (genellikle 2, 5 veya 10 mV/s hızla). Bu sırada, hücrede oluşan akım zamanın (ve dolayısıyla uygulanan potansiyelin) fonksiyonu olarak kaydedilir.



Şekil 2.2. Doğru akımın zamana karşı grafiği

Normal puls

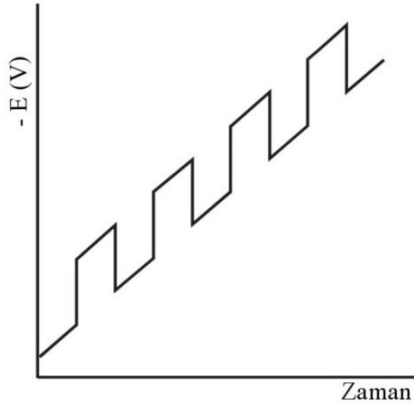
Belli zaman aralıklarında artan genliklerde potansiyeller uygulanır. Akımlar bu pulsların ömrü süresince, çeşitli zamanlarda ölçülür.



Şekil 2.3. Pulsu uyarma sinyali

Diferansiyel puls

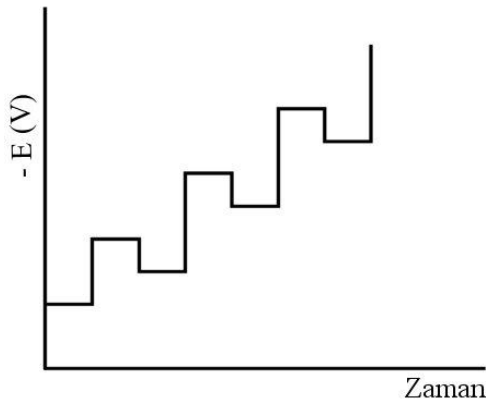
Doğru akım üzerine belli aralıklarla küçük genliklerde (50, 100 mV) potansiyeller uygulanır.



Şekil 2.4. Diferansiyel Puls uyarma sinyali

Kare dalga

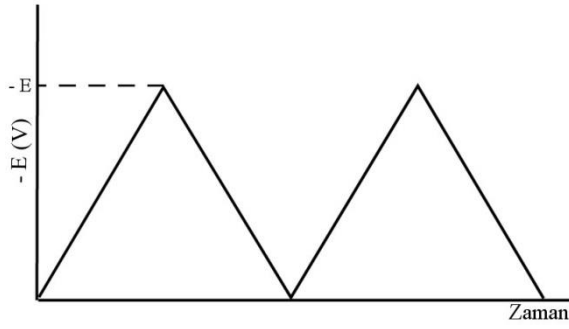
Kademeli artan potansiyel üzerine belli aralıklarda potansiyeller uygulanır.



Şekil 2.5. Kare dalga uyarma sinyali

Üçgen dalga

Potansiyel ileri yönde doğrusal belli bir değere kadar artırıldıktan sonra, yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir. Zamana karşı akım ölçülür.



Şekil 2.6. Üçgen dalga uyarma sinyali

Voltametri tekniğinde kullanılan uyarma sinyalleri ileri bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır.

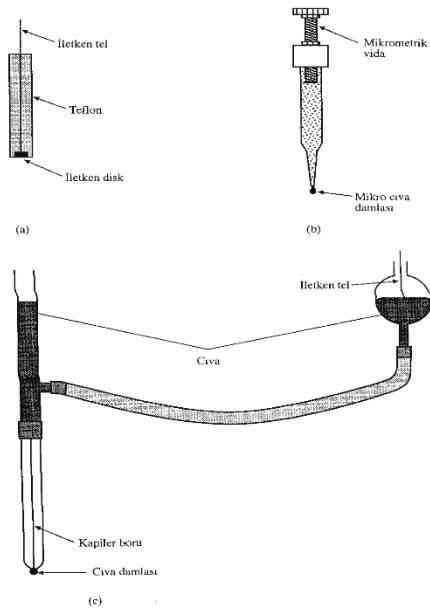
2.3.2. Voltametrizde kullanılan elektrotlar

Bir voltametri sisteminde hazırlanan bir hücrede çeşitli elektrotlar bulunmaktadır. Bu elektrotların çeşidine göre gözlenen olaylar, akım ve potansiyel değişimleri farklı olabilmektedir. Voltametri çalışmalarında üç elektrotlu sistemler kullanılır. Bu elektrotlar;

- Çalışma elektrotu
- Referans elektrot
- Karşıt elektrottur

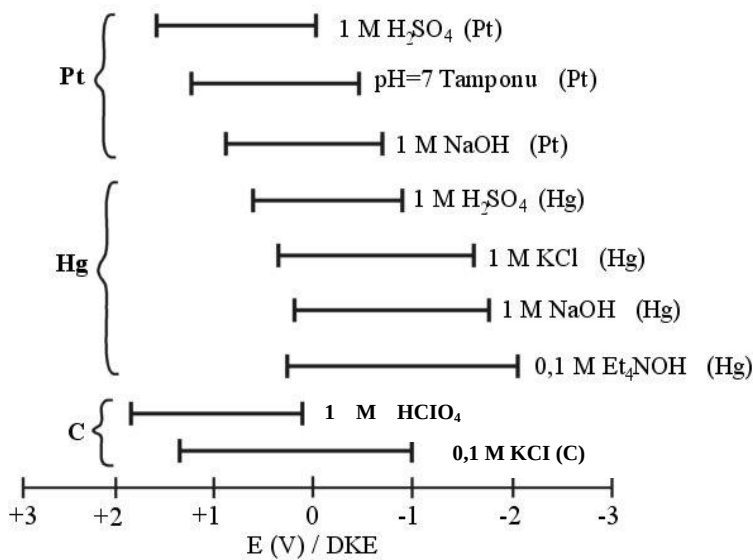
Çalışma elektrotları

Voltametrizde çalışma elektrotu olarak mikroeletrotlar kullanılır. Mikroeletrotlar genel olarak, teflon, Kel-F gibi inert maddeden yapılmış bir çubuğun ucuna yerleştirilmiş iletken maddeden yapılmış çok küçük disklerdir. Ayrıca bu diskler Teflon veya Kel-F çubuğun ortasından geçen iletken bir tele lehimlidirler. Diskler genellikle, altın, platin, pirolitikgarfit, kurşun, camsi karbon, kalay oksit, indiyum oksit veya cıvayla kaplanmış bir metalden yapılırlar.



Şekil 2.7. Bazı mikroelektrotlar. a) Mikrodisk elektrot b) Asılı cıva damlası elektrotu c) Mikro cıva damlalı elektrot

Her elektrot belli bir potansiyel aralığında çalışır. Fakat bu potansiyel aralığı sadece elektrot malzemesine değil, aynı zamanda bu elektrotların daldırıldığı çözeltinin bileşimine de bağlıdır. Elektrotlar için görülen pozitif sınırlar, sudan oksijenin ayrılmaya başladığı, negatif sınırlar ise sudan hidrojenin ayrılmaya başladığı potansiyellerdir.



Şekil 2.8. Bazı çalışma elektrotlarının çalışma potansiyel aralıkları.

Referans elektrotlar:

Elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir ve potansiyeli, incelenen çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır. En çok bilenen ancak pek kullanışlı olmayan Standart Hidrojen Elektrot (SHE) bir referans elektrottur.



Bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, gerilimin sıcaklıkla değişim katsayısı küçük olmalı ve belirli akım aralığında tersinir davranmalı yani içinden küçük akımlar geçtiğinde bile gerilimi sabit kalmalıdır. Referans elektrotlar genellikle bir metal ve metalin az çözünen tuzundan yapılır. En çok kullanılan referans elektrotlar Kalomel elektrot (Hg_2Cl_2/Hg) ve $Ag/AgCl$ elektrotlardır.

Kalomel elektrot

Kalomel elektrot voltametrde sık kullanılan bir referans elektrottur. Bu elektrot, bir tüp içerisine doymuş KCl çözeltisi doldurulup bir tuz köprüsü ile analit çözeltisine bağlanacak şekilde laboratuvarı kolaylıkla hazırlanabilir. İletkenlik, tüpün altına yerleştirilmiş cıva ile temas halinde bulunan bir Pt tel ile sağlanır. Piyasadan ticari olarak hazırlanmış kalomel elektrotları temin etmek mümkündür.

Bu elektrotun potansiyelinin sabit kalması şu şekilde açıklanabilir, kalomel yarı hücresinde elektrot reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



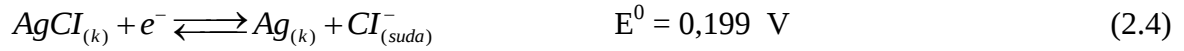
Bu reaksiyon için Nernst eşitliği yazılırsa,

$$E = E^0_{Hg_2Cl_2/Hg} - \frac{0,0592}{2} \log [Cl^-] \quad (2.3)$$

Potansiyelin Cl^- derişimine bağı olduğu görülür, Cl^- derişimi sabit tutulursa E sabit kalır. Hazırlanan KCl çözeltisi doymuş olursa Cl^- derişimi pratikte değişmez ve elektrot potansiyeli sabit kalır.

Ag /AgCl elektrot

Voltametri sisteminde kullanılan diğ er bir referans elektrotta Ag /AgCl elektrotudur. Ag /AgCl elektrotu hem g m     klorür yönünden doygun hem de potasyum klorür yönünden doygun bir    eltiye daldırılmış bir g m     telden meydana gelir. Ag /AgCl h ccresindeki yarı reaksiyon;



$$E = E^0 - 0,0592 \log [Cl^-] \quad (2.5)$$

 eklinededir.

Burada Cl^- derişimi sabit tutulduğunda E potansiyeli sabit kalmış olur.    eltideki diğ er maddeler yani formüldeki diğ er seçeneklerin hepsi sabittir.

Karşıt elektrotlar

Voltametricide en sık kullanılan karşıt elektrot platin elektrottur.

2.3.3. Polarografi

Voltametrinin bir kolu olan polarografinin en önemli farkı çalışma elektrotu olarak damlayan cıva elektrotu kullanılmasıdır. Polarografide konveksiyon olmaması nedeniyle sınır akım yalnızca difüzyon kontrollü olur.

Polarografide  alı ma elektrotu ile referans elektrot arasına uygulanan potansiyelin, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında elde edilen akım grafiğine polarogram denir.

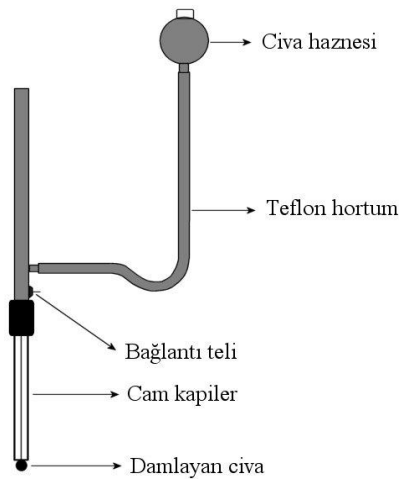
Polarografide  alı ma elektrotuna uygulanan potansiyel sabit bir hızla negatif veya pozitif potansiyel yönünde uygulanır. Potansiyel taraması sonucu oluşan akım elektroaktif türün indirgenmesinden veya yükseltgenmesinden kaynaklanır. Y kseltgenmeden dolayı oluşan akıma anodik akım, indirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım denir.

Genellikle eser elementlerin analizinde kullanılan polarografi tekniği kinetik çalışmalarında da önemli yer tutar. Bu teknikle bilinmeyen maddelerin kalitatif ve kantitatif analizini yapmak ve elektrot reaksiyonunda transfer olan elektron sayısını belirlemek mümkündür. Bu yöntemle çalışma yapılacak maddenin uygun derişimde bir çözeltisinin hazırlanması gerekir. Uygun derişim genellikle $10^{-2} - 10^{-6}M$ 'dır.

Polarografik analizin temelinde analiz edilecek olan çözeltideki indirgen ve yükseltgen maddelerin uygulanan potansiyel taraması karşısında akım değeriindeki değışim vardır. Aynı sistemde hem potansiyel uygulamak hem de oluşan akımı ölçmek için üçlü elektrot sistemi kullanılır. Bunlar;

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

Çalışma elektrotu olarak kullanılan DCE'da 40 – 90 cm yükseklikte cıva haznesi vardır. Bu haznedeki cıva teflon hortumla çalışma hücresine gelir. Hücre içerisinde 0,05 - 0,08 mm iç çaplı kılcal bir cam borudan (kapiler) düşerek damlalar oluşturur. Cıva damlaları kılcal boruda sabit bir hızla dakikada 10-60 kez olmak üzere düşer. Cıva damlalarının büyüklüğü kılcal borunun iç yarıçapına ve hidrostatik basınca (cıva kolunu yüksekliğine) bağlı olarak değışir. Bu yüzden deneysel çalışmalarda tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için cıva kolon yüksekliği aynı tutulmaya çalışılır.



Şekil 2.9. Basit bir DCE şeması

Polarografik sistemde çalışma elektrotu olarak kullanılan cıvanın bazı avantaj ve dezavantajları vardır.

Avantajları;

- 1- Cıva üzerinde hidrojen aşırı geriliminin büyük olması nedeniyle asitli ortamlarda birçok madde hidrojenden önce indirgenir. Bunun bir sonucu olarak, çinko ve kadmiyum iyonları bile asidik ortamda hidrojen gazı çıkmadan indirgenebilir. Hâlbuki termodinamik veriler önce hidrojen gazının çıkması gerektiğini söyler. Bu da tayinlerde çok büyük avantaj sağlar.
- 2- Elektrot yüzeyi pratikte hep aynı kalır. Çünkü cıva damlasının belirli aralıklarla bulunduğu kılcal boru içerisinden düşmesi sağlanır bu da her zaman temiz ve aynı yüzeyi elde etmemizi sağlar.
- 3- Cıva elektrotun pasifleşmesi ve zehirlenmesi gibi olaylar meydana gelmez. Cıva elektrot üzerinde meydana gelen reaksiyonlar tersinirdir.

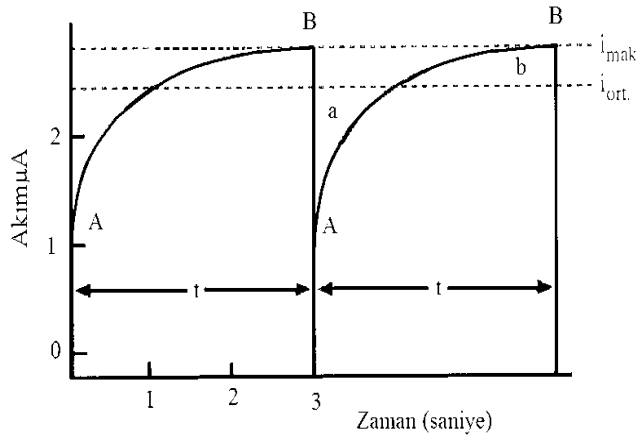
Dezavantajları;

- 1- Kullanılan cıvanın çok saf olması gerekir.
- 2- Cıva elektrot +0,4 voltluk potansiyellerde yükseltgenmeye başlar. Bundan dolayı cıva elektrotu ile + potansiyellerde çok fazla çalışamaz.
- 3- Damlayan cıva elektrotun istenmeyen bir başka yanı, faradayik olmayan artık akım veya yükleme akımı vermesidir. Böyle bir akım, klâsik DC polarografide tayin edilecek madde miktarını 10^{-5} M civarında sınırlar. Bundan daha düşük derişimlerde, difüzyon akımı, artık akımdan genelde küçük kalır. Bu da tayinin yapılamayacağını, yapılsa da çok büyük hatalarla yapılacağını gösterir.
- 4- Damlayan cıva elektrotta bazen kapiler tıkanmaları meydana gelir.

Polarografi voltametrimin en eski ve en önemli bir dalıdır. Voltametri gibi polarografinin de dalları vardır.

Normal polarografi (DC)

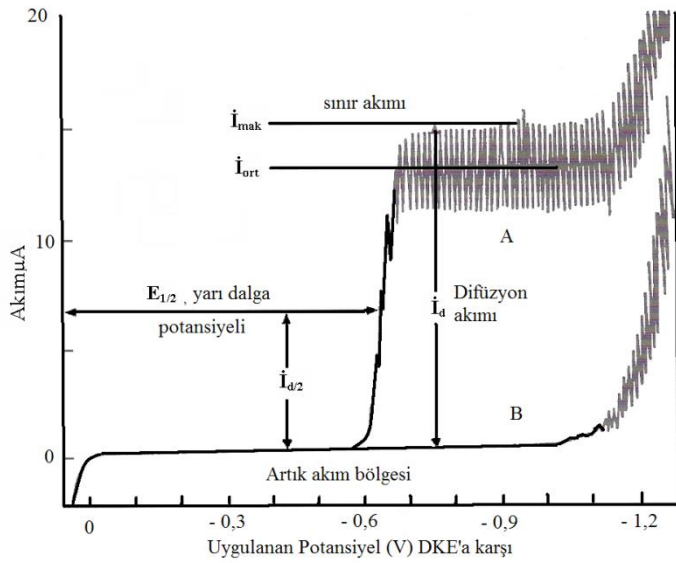
Polarografik akım, damlayan cıva elektrotta (çalışma elektrotu), damlanın meydana gelme ve çözelti içine düşme hızına bağlı olarak yükselir ve alçalır. Yükselip alçalma şöyle açıklanabilir. Damlayan elektrotun ucundan cıva damlasının oluşmaya başlamasıyla, hücreden geçen akım artmaya başlar ve damla kapilerin ucundan koptuğu anda sıfır olur. Damlanın tekrar büyümeye başlamasıyla bir önceki hareket tekrarlanır ve böyle devam eder gider (Şekil 2.9.)



Şekil 2.10. Polarografik akıma damla büyümesinin etkisi (a alanı = b alanıdır, $i_{ort} = 6/7 i_{max}$)

Elektrot yüzeyi büyüdükçe devreden geçen akım da büyür (AB arası). Çünkü yüzey büyüyünce indirgenen madde miktarı artar buda akım artışına sebep olur. Damlanın meydana gelmesi ve kopması arasında geçen akımın şekilde görüldüğü gibi ortalaması alınır. Buradaki ortalama alışık olunan bir ortalama değildir. Damlaların maksimum değerlerinin 6/7'sidir. Bu denel olarak bulunmuştur.

Cihazda elde edilen akım bir yazıcıya aktarıldığında Şekil 2.10.'da verilen polarograma benzer şekiller elde edilir.



Şekil 2.11. Doğrusal tarama ile elde edilen bir polarogram (A) Sadece 1M HCl asit çözeltisinin polarogramı (B) 1×10^{-4} M Cd^{2+} iyonunun 1M HCl asit çözeltisindeki polarogramı

Sınır akım

Polarografide elektrotlar arasına uygulanan potansiyel sonucu ortamda bulunan elektroaktif maddeler indirgenir veya yükseltgenir. Bu olay sonucunda bir akım oluşur. Uygulanan potansiyel daha çok artırılırsa elektrot yüzeyindeki taneciklerin hepsi indirgenir ve akım şiddeti maksimuma ulaşır. Bundan sonra uygulanan potansiyel ne kadar artırılırsa artırılırsın akım şiddeti değişmez. Böyle bir akıma sınır akımı denir.

Sınır akımını başka akımlarda etkiler. Bunlar;

- 1-Göç akımı
- 2-Artık akım
- 3-Kinetik akım
- 4-Adsorpsiyon akımı

Göç akımı

Çözelti içerisinde bulunan iyonların yüklerinden dolayı bir hareketi vardır. Bu hareketli iyonların elektrot yüzeyine gelmesi ile bir akım oluşur. Göç akımı, polarogramı alınacak elektroaktif madde ortamına destek elektrolitin yeterince konmaması sonucu meydana gelir

ve sınır akımını büyük ölçüde etkiler. Destek elektrolitinin az veya hiç konmaması durumunda bir maddenin sınır akımı, normalde bulunması gereken sınır akımından birkaç kat büyük olabilir.

Polarografide maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla gelmesi istendiği için elektroaktif türün taşıma katsayısını düşürmek gerekir. Bunun için çözeltiye yüksek derişimde destek elektroliti ilave edilir. Eğer bir iyonunderişimi C_j , iyonik iletkenlik λ_j , ise akımın bu iyonlar tarafında taşınma kesri t_j ,

$$t_j = \frac{C_j \lambda_j}{\sum C_j \lambda_j} \text{ dir.} \quad (2.6)$$

Örneğin 10^{-3} M PbCl_2 çözeltisinde Pb^{2+} 'nin taşıma katsayısı

$$t_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-}} = 0,48 \quad (2.7)$$

şeklinde yazılabilir.

C = iyon konsantrasyonu

λ = iyonik iletkenlik

t = akımın iyonlar tarafından taşıma kesri

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

$$t_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-} + 0,002 \lambda_{\text{K}^+} + 0,002 \lambda_{\text{Cl}^-}} = 0,25 \text{ olur.} \quad (2.8)$$

KCl derişimi, Pb^{2+} derişiminden 100 kat fazla tutulursa Pb^{2+} 'nin taşıma katsayısı sıfıra yaklaşır. Bu yüzden polarogramı alınacak elektroaktif madde çözeltisinin bulunduğu ortama yeterince destek elektrolit konur (genellikle çözelti destek maddesi bakımından 0,1 M olmalıdır.). Ancak böyle bir ortamda sınır akımı derişimle orantılı olur.

Artık akım

Ortamda henüz ölçülecek elektroaktif bir tür yokken destek elektrolitin polarogramı alındığında çok küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma artık akım denir. Artık akımın nedeni;

- 1- Destek elektrolitinde bulunan safsızlıklar,
- 2- Yüklenme akımıdır.

Destek elektrolitindeki safsızlıklar;

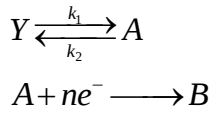
- a-Çözeltide bulunan moleküler oksijen,
- b- Saf suda bulunan ağır metal iyonları,
- c- Destek elektrolit olarak kullanılan tuzdaki safsızlıklar.

Bu kaynaklardan gelen safsızlıkların derişimleri çok küçük olduğundan belirgin dalga vermezler. Kullanılan su ve destek maddesi ne kadar saf olursa, artık akım o kadar az olur.

Yüklenme akımı (kapasitif akım), cıva damlasının çözeltiye karşı yüklü olmasından ileri gelir. Uygulanan potansiyel DKE'a karşı -0,4 volttan büyükse, damlanın yüzeyi çözeltiye karşı negatif yüklenir. Negatif yüklü damlacıklar bir elektrondan diğerine taşındıklarından ve taşıma ardı ardına olduğundan bunun sonucu olarak devamlı ve küçük bir akım geçer. Uygulanan akım -0,4 volttan daha küçükse, cıva damlasının yüzeyi çözeltiye göre pozitif yüklenir. Yani damlanın kopması anında üzerindeki elektronlar kılcal boruda bulunan cıvanın içerisine itilir. Uygulanan potansiyel DKE'akarşı -0,4 volt ise cıva damlasının yüzeyi yüksüz hale gelir.

Kinetik akım

Polarografinin analitik uygulaması sınır akımın difüzyon kontrollü olmasına dayanır. Ancak birçok durumda dalga yüksekliği elektro aktif türün çözelti içerisindeki kimyasal bir reaksiyon oluşturmasıyla kontrol edilir. Sınır akımının kinetik kontrollü olması durumunda polarografinin analitik uygulaması güçleşir. Aşağıda CE mekanizmasıyla yürüyen elektrot reaksiyonunu düşünelim;



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 tamamen kinetik kontrollüdür ve $\dot{I}_s = \dot{I}_k$ 'dir ($\dot{I}_s$ = sınır akımı, $\dot{I}_k$ = kinetik akım).Eğer A'nın denge derişimi yüksek ve k_1 hızlı ise sınır akımı difüzyon kontrollü olur ve $\dot{I}_s = \dot{I}_d$ 'dir ($\dot{I}_d$ = difüzyon akımı). Eğer k_1 orta hızda ise bu durumda sınır akımı difüzyon ve kinetik kontrollü (karışık kontrollü) olacaktır.

Eğer CE mekanizması tamamen kinetik kontrollü ise;

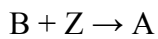
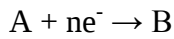
$$\dot{I}_s = \dot{I}_k = 0,493 n D^{1/2} [Y] m^{2/3} t^{2/3} k_1 / (k_2)^{1/2}$$

şeklinde olur.

Yukarıdaki eşitlikte de görüldüğü gibi kinetik kontrollü sınır akımı civa kolon yüksekliğine bağlı olmadığından elektrot reaksiyonun kinetik veya difüzyon kontrollü olup olmadığı kolaylıkla anlaşılabilir.

Katalitik Dalgalar ve Katalitik akım

Katalitik akımlar şu mekanizma üzerinden yürürler.



Z tek başına olduğunda belli bir potansiyelde indirgenmeyen (elektro inaktif) bir madde ve A ise belli bir potansiyelde indirgenebilen (elektro aktif) bir madde ise ikisi bir arada bulunduğu indirgenme ürünü B ile Z'nin tepkimeye girmesiyle bir akım oluşur.

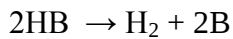
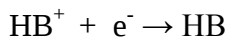
Örneğin NO_3^- iyonu(Z), 0,1 M H_2SO_4 ve 0,2 M Na_2SO_4 içeren elektrolitte indirgenmez ve bir dalga vermez. Mo(VI) ise çift dalga verir. İlk dalga Mo(V)'e indirgenme dalgası, İkinci dalga Mo(III)'e indirgenme dalgasıdır.

Mo(III), asidik ortamda NO_3^- ile hızlı, tam tepkime verir. Mo(VI)'nın 2. Dalgasının platosu üzerinde bir potansiyelde, nitratlı çözeltide, Mo(VI)'nın indirgenme potansiyelinde oluşan Mo(III), nitrata kısmen tekrar yükseltgenir. Yükseltgenmiş Mo türleri damla yüzeyinde tekrar indirgenir ve daha çok Mo(III) oluşturur. Daha fazla Mo(III) nitrata yükseltgemesi sebebiyledir. Böylece nitrat varlığında akım artar. Bu difüzyon akım ve toplam dalga yüksekliği arasındaki fark nitrat varlığında elde edilir. Bu nitrata katalitik akımıdır.

Geçiş metal iyonların birçok karışımında katalitik dalgalar elde edilir. Örneğin tungstat(WO_4^- , $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ vb), vanadat (VO_4^{3-}), molibdat ve titanyum(IV)'ün NO_3^- , H_2O_2 , ClO_4^- , ClO_3^- ve hidroksilamin gibi oksitleyiciler varlığında indirgenmesi çok büyük bir overpotansiyele yol açar.

Bu davranışın önemli taraflarından birisi elektroaktif bir türün çok küçük derişimlerinin tayinini ve tespitini sağlamasıdır. Katalitik dalgaların yüksekliği pH'ya, sıcaklığa ve diğer deneysel şartlara bağlıdır. Analitik amaçlar için katalitik dalgaların yüksek hassasiyete sahip olması birçok avantaj getirir.

Diğer bir önemli katalitik dalga bir B bazı içeren çözeltilerde gözlenir. B indirgenmediği halde protonların indirgenmesini katalizleyebilen bir türse aşağıdaki mekanizma gelişebilir.



HA, bir proton verici veya hidronyum iyonu olabilir. Birçok organik bileşik için bu dalgalar elde edilmiştir. Örneğin aminler, aminoasitler, proteinler, tioller, disülfidler, alkoloidler, fosfinler.

Bazı inorganiklerle de katalitik hidrojen dalgası gözlenir. Se, Mo gibi elementler heteropolikompleksler yapabilir. Bu kompleksler civa damla yüzeyinde hidrojenin indirgenmesini katalizleyerek hidrojen katalitik pik oluştururlar. Kompleks oluşumu elementler arasındaki dengeye bağlıdır. Birini diğerinden çok büyük tutmak gerekebilir. Ortamın pH sına bağlı olarak çoklu dengeler kurulur ve hangi türün (HSeO_3^{2-} , H_2SeO_3^-

gibi) fazla olacağı pH'ya bağlıdır. Hangi tür heteropoli kompleks yapıyorsa o pH'da katalitik pik gözlenir [59].

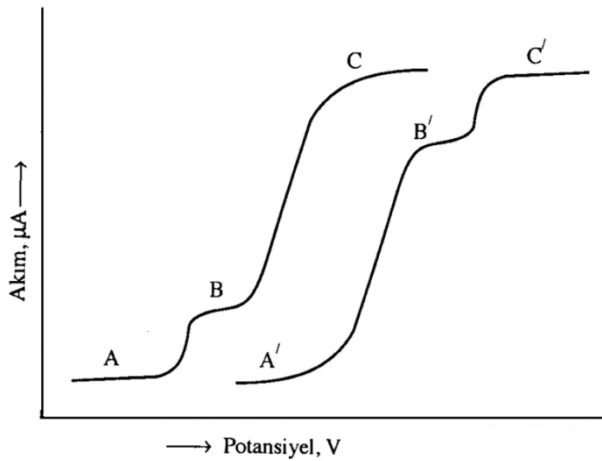
Yukarıda verilen tepkimede $k_1[Z]_{x=0}$ küçükse (B'nin A'ya dönüşüm hızı), çok az miktarda B tekrar A'ya yükseltgenir ve dalga yüksekliği sanki Z yokmuş gibi sadece A'ya bağımlı difüzyon akımı olur. Buna karşılık $k_1[Z]_{x=0}$ büyük ise kimyasal reaksiyon sonucu elektrot yüzeyinde oluşan ve indirgenecek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

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

şeklinde olur. Katalitik akımda, kinetik akım gibi cıva kolon yüksekliği ile değişmez.

Adsorpsiyon akımı

Polarogramı alınmak istenen maddenin yükseltgenmiş veya indirgenmiş halinin elektrot yüzeyinde adsorplanması sonucu elektrotun reaksiyona giren yüzeyi küçülür ve bunun sonucunda beklenenden daha küçük bir dalga meydana gelir. Bu dalgayı meydana getiren akıma adsorpsiyon akımı denir. Meydana gelen bu yeni akım sınır akımını büyük ölçüde etkiler (küçültür).

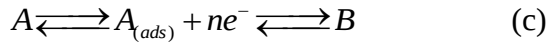
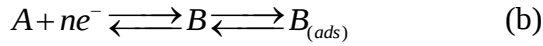


Şekil 2.12. Polarogramı alınacak maddenin adsorpsiyonu ve meydana getirdiği akım

Polarografik akımların Adsorpsiyon tarafından etkilenmesi iki şekilde olur.

- 1- Elektroaktif türler veya elektrot reaksiyonunun ürünü adsorbe olabilir. Bu durumda ayrı bir dalga olan adsorpsiyon dalgası (AB , $B^{\prime}C^{\prime}$) gözlenir.
- 2- Çözeltinin başka bir bileşeni adsorbe olabilir. Elektrot yüzeyinde böyle bir olay elektroliz işlemini etkiler ve polarografik dalgayı kaydırabilir, bozabilir veya bölebilir.

Adsorpsiyon olayını basit bir şekilde açıklamak için aşağıda verilen elektrot reaksiyonlarını düşünelim;



Yukarıdaki reaksiyon (b)'de gösterildiği gibi elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürünün adsorpsiyonu sistemin serbest enerjisini artırır ve A'nın indirgenmesini kolaylaştırır. (c) ile gösterilen reaksiyonda ise A'nın adsorpsiyonu sistemin enerjisini düşürerek $A_{(ads)}$ 'nin indirgenmesini (adsorbe olmamış haline göre) güçleştirir ve indirgenme negatif potansiyellere kayar. Bu da indirgenmenin polarografik dalgaının yarı dalga potansiyelinin ($E_{1/2}$) negatif yönde kayması demektir. (b) denkleminde gösterilen reaksiyonun $E_{1/2}$ 'si ise (a)'da gösterilen normal dalgaya göre daha pozitiftir.

Ürünün adsorbe olduğu durumu (b) düşünürsek, çok düşük A derişimde tek dalda gözlenir ve bu dalgaının sınır akımı difüzyon kontrollüdür. A'nın derişimi arttıkça belirli bir noktada B damla ömrü boyunca tüm cıva yüzeyini kaplar. Daha fazla A ilavesiyle A'nın çözünmüş B'ye indirgenmesi (a), adsorbe B'ye indirgenmesinden daha zor olacağından fazla ilave edilen A'nın indirgenmesi daha negatif potansiyelde ikinci bir dalga oluşturur. Düşük A derişimde elde edilen orijinal dalga difüzyon kontrolünden ziyade adsorpsiyon kontrollü olduğundan bu dalgaının sınır akımı I_d , ikinci veya normal dalgaının elde edildiği A derişimde (aşırı A) bağımsız olur. Bu iki dalgaının toplam yüksekliği elektrot yüzeyine difüzyonla gelen toplam A'nın indirgenmesine karşılık gelir ve difüzyon kontrollüdür.

Yukarıda ürünün adsorpsiyonu (B_{ads}) için yapılan açıklamalara benzer şekil de reaktantın (A_{ads}) adsorpsiyonunda açıklanabilir. Ancak reaktantın adsorsiyonunda (c) düşük a derişimde elde edilen adsorpsiyon dalgası yüksek derişimdeki A'nın normal dalgasından daha negatif potansiyeldedir.

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 olması için ayarlanır. Yani madde aktarımının sadece difüzyonla olması istenir. Plato bölgesinde elektrot aktif tür elektrot yüzeyine gelir gelmez indirgenir veya yükseltgenir. Bu sebeple elektrot yüzeyinin hemen yanındaki tabakada elektroaktif türün derişimi sıfır olur. Bu durumda elektrot yüzeyi ile ana çözelti arasında derişim farkı olacağından difüzyon kuvveti oluşur. Bu şekilde oluşan akıma difüzyon akımı denir.

Çözeltiden geçen akım, elektrot yüzeyine difüzlenen ve burada indirgenen madde miktarı ile doğru orantılıdır. Difüzyon akımı elektrot yüzeyinde derişimgradiyanti ile tayin edilir ve $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ şeklinde gösterilir.

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

$$\dot{I} = nFAD[\partial C/\partial x]_{x=0} \text{ şeklindedir.}$$

Burada n-yük transfer basamağındaki elektron sayısı

F- faraday sabiti

A- elektrot yüzey alanı

D- difüzyon katsayısıdır.

Doğrusal difüzyon için Fick'in II. Kanunu

$[\partial C/\partial t]=D\partial^2 C/\partial x^2$ şeklindedir.

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

$$\dot{I}=nFAq(O-t) \quad (2.10)$$

Burada , (O-t) elektrotun birim yüzeyine t anında gelen madde miktarıdır. Fick kanunları gösterilen diferansiyel denklemlerin büyüyen küresel elektrot için çözülüp q değerinde (2,4)!de yerine konmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\dot{I}=0,732 \text{ nF}(C-C_{x=0}) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.11)$$

Burada,

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

n-aktarılan elektron sayısı,(mol,e)

F-faraday sabiti,(C/eq)

C-ana çözeltideki aktif 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-damlama ömrü,(s)

Eşitlik (2,9) polarogramın her bölgesinde geçerli olup sınır akımı bölgesinde $C_{x=0}$ sıfır olduğundan aşağıdaki eşitliğe indirgenir.

$$\dot{I}=0,732 \text{ nFCD}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.12)$$

Bu eşitlik ilkoviç eşitliği olarak bilinir. Buradaki akım damla ömrü 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.

$$\bar{I}=0,627 \text{ nFCD}^{1/2} \text{ m}^{2/3} t^{1/6} \quad (2.13)$$

Eğer polarografik sistemde kolon yüksekliği sabit tutularak cıva akış hızı (m) ve damla ömrü (t)'de sabit kalırsa, deney sabit sıcaklıkta (Polarografide sıcaklık çok önemli bir faktördür, sıcaklığın 1 derece değişmesi elde edilen sonucun % 2,5 kadar farklı çıkmasına neden olur.) yapıldığında difüzyon katsayısı sabit kalacağından

$\bar{I}_d=k.C$ olur.

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

Puls polarografisi

Pulspolarografisi metotları Barker (Barker,1960) tarafından geliştirilmiştir. DC polarografisinde hücreye sabit bir potansiyel uygulanıp, oluşan akım ölçülürken, puls polarografisinde potansiyel periyodik olarak kısa zaman aralıklarında uygulanmaktadır. İki türlü puls polarografisi vardır,

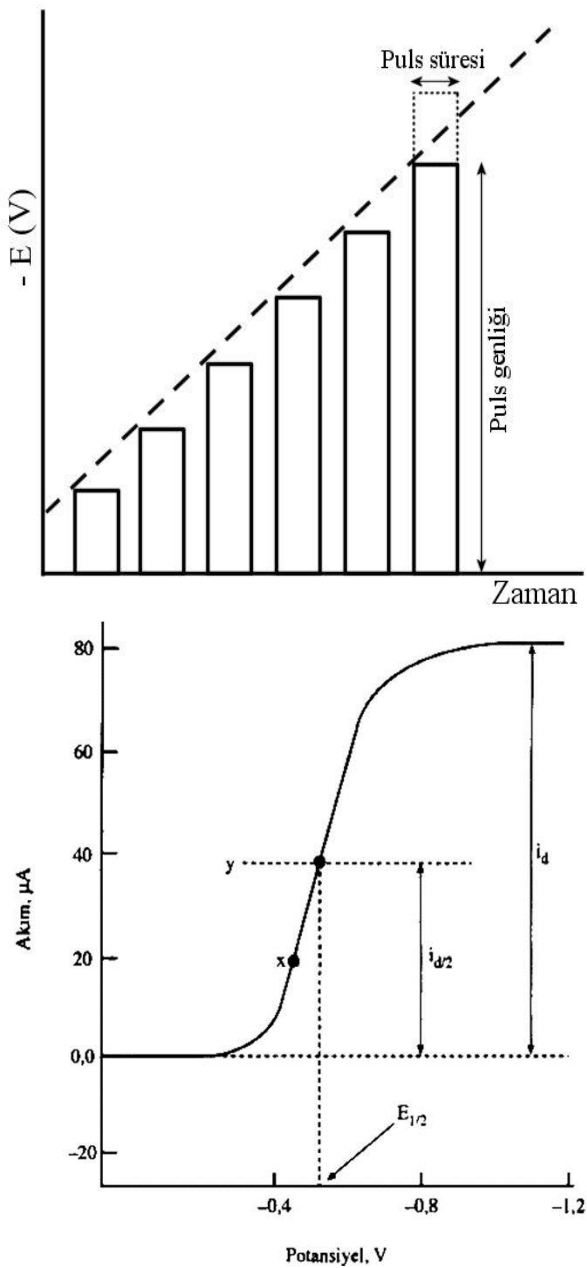
- Normal puls polarografisi
- Diferansiyel puls polarografisi

Normal puls polarografisi

Normal puls polarografisinde zamanla genliği artan pulslar uygulanır. Uygulanan potansiyel pulsları yaklaşık 40-60 s süreyle sınırlıdır ve pulslar arasındaki potansiyel daima başlangıç değerine döner. Damlayan cıva elektrotunda elektrot yüzeyi damla süresi içerisinde değişmesine rağmen, pulslar daima damla sonunda uygulandığından sabit elektrot

yüzeyi korunmuş olur. Akım ölçümü her puls süresinin sonuna doğru yapıldığından kapasitif akımın etkisi minimum olur.

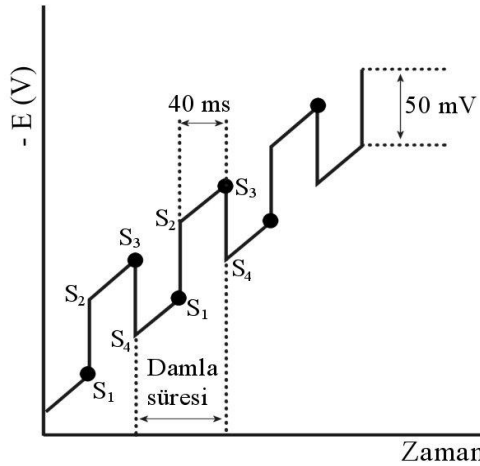
Burada elde edilen polarogramlar normal polarografideki gibi S dalgası şeklindedir. Bunu sebebi; plato bölgesindeki akımın $\dot{I}=0$ ve $\dot{I}=\dot{I}_d$ arasında değişmesi yani alternatif akımın sabit değerler almasıdır. (Potansiyel bu bölgede DC potansiyeli ile pulsla verilen potansiyel arasında değiştiğinden ve uygulanan DC potansiyelinde indirgenme olmadığından akım sıfır ile $\dot{I}_d$ değeri arasında değişir.



Şekil 2.13. Pulslu uyarma sinyali ve elde edilen polarogram

Diferansiyel puls polarografisi

Diferansiyel puls polarografisinde iki doğru akım potansiyeli uygulanır. Uygulanan potansiyellerden biri negatif yönde doğrusal olarak artan D.C. potansiyeli, diğeri ise bu potansiyelin üstüne sabit genlikte pulslar (25, 50, 100 mV) bindirilmesi ile oluşturulan potansiyeldir (Şekil 2,13). S_1 noktasında uygulanan bir potansiyel, toplam potansiyeli S_2 noktasına yükseltir ve belirli bir süre sonra örneğin 40 ms sonra S_3 noktasına gelinir. Bu noktada puls potansiyeli kesilir ve potansiyel S_4 noktasına düşer. Puls potansiyelinin uygulandığı süre kadar (40ms) puls uygulanmaz (bekleme süresi) ve ikinci S_1 noktasına gelinir. S_1 noktasında tekrar aynı potansiyel uygulanır ve doğrusal potansiyelin üzerinde S_2 ve S_3 noktalarına gelinir. Burada puls tekrar kesilerek S_4 noktasına gelinir. Pulslar ve aralıklar böyle devam eder. Burada S_1 uygulanan puls potansiyelinin başını, S_3 ise uygulanan puls potansiyelinin sonunu gösterir.



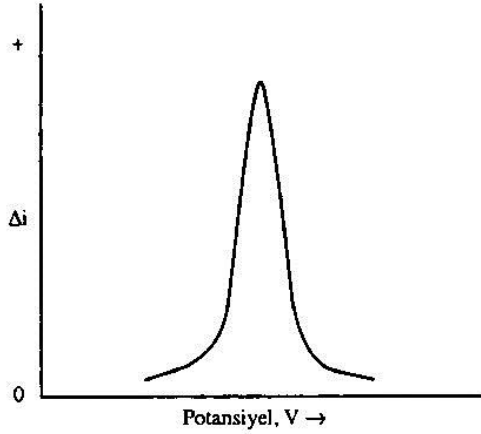
Şekil 2.14. Diferansiyel puls polarografisinde uyarma sinyalleri

Bu teknikte puls uygulanmadan önce (S_1) ve uygulanan puls potansiyeli bitmeden hemen önce (S_3) akım ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark Δ_i ile gösterilir. ($\Delta_i = S_3 - S_1$)

Ölçümün puls uygulanmadan önce ve puls uygulamasının sonuna doğru yapılmasının nedeni faradayik akımın maksimum, kapasitif akımın minimum olduğu damla ömrü sonunda ara yüzeyi puls ile uyarıp hassasiyeti arttırmaktır. Pulsun sonuna doğru kapasitif akım boşalır.

Diferansiyel puls polarografisinde akım potansiyel uygulanmadan önce ve pulsun sonuna doğru ölçülüp ikisi arasındaki fark potansiyelle karşı grafiğe geçirildiğinde pik elde edilir.

Elde edilen pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir (E_p) ve DC polarografisindeki $E_{1/2}$ civarındadır. Pik yüksekliği maddenin derişimi ile orantılıdır. Pik oluşumunun sebebi palto bölgesindeki potansiyelin pulsun alt ve üst sınırında maddeyi indirgeyecek değerde olması bunun sonunda pulstan önce ve sonra $\dot{I}=\dot{I}_d$ bağıntısının bulunmasıdır. Böylece alternatif akım oluşmayacağı için $\dot{I}=0$ olur.



Şekil 2.15. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen bir polarogram

Diferansiyel puls polarografisinin önemli avantajlarından birisi, yarı dalga potansiyelleri arasında 0,05 V (50mV) bir fark olan iyonların bile yan yana polarogramlarının alınabilmesidir. Buna karşılık normal polarografide iki iyonun yan yana polarogramlarının alınabilmesi için yarı dalga potansiyelleri arasında 0,1- 0,2 V'luk (100-200mV) bir farkın olması gerekir. Diferansiyel puls polarografisinin diğer önemli bir avantajı ise bu polarografi dalının normal polarografi dalından yüzlerce kat daha hassas olmasıdır. Yani diferansiyel puls polarografisi ile normal polarografiye göre çok daha düşük derişimleri (10^{-7} M kadar) tayin etmek mümkündür. Bu metotta ölçülen akım nanoamper (nA) veya 10^{-3} μ A kadardır.

2.3.4. Polarografide nitel analiz

Polarografi çalışmalarında uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde elde edilen S-dalgasından nitel analiz yapılır. Dalga yüksekliğinin yarısına karşılık gelen potansiyele ($I_d/2$ 'de oluşan potansiyel) yarı dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Polarogramlarda ölçülen $E_{1/2}$ değerleri belli bir ortamda her elektroaktif madde için belirgin bir özellik olup, her madde için karakteristiktir. Eğer iki ayrı türün $E_{1/2}$ 'leri belli bir ortamda aynı ise destek elektrolit, pH'nın değiştirilmesiyle veya kompleksleştirici

ilavesiyle bu pikler karakterize edilebilir. Akım potansiyel ilişkisi ilk kez Heyrovsky ve Ilkovic tarafından türetilmiştir ve “Heyrovsky-İlkoviç Eşitliği” olarak bilinir. Bu eşitliğe göre;

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (2.14)$$

Burada;

E: Uygulanan potansiyel (mV)

$E_{1/2}$: Yarı dalga potansiyeli (mV)

i: Akım şiddeti (μA)

i_d : Difüzyon akımı (μA)

n: Aktarılan elektron sayısı

F: Faraday sabiti (96500 C/mol)

Ölçülen akım şiddeti i, difüzyon akımının yarısına eşit olduğunda yani $i = i_d / 2$ olduğunda; $\log[(i_d - i) / i] = 0$ olur. Bunun sonucunda da $E = E_{1/2}$ olur. Bu eşitlikten de görüldüğü gibi bir türün yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$; sadece ortamın pH'sına ve destek elektrolitin cinsine bağlıdır. Elektroaktif maddenin derişimine bağlı değildir. İki elektroaktif maddenin birbirinden ayrık polarografik dalga verebilmeleri için bunların $E_{1/2}$ değerleri arasında 100 mV'tan fazla bir farkın olması gerekir. Bu farkın 100 mV'tan daha az olduğu durumlarda iki dalga birbiri ile örtüşür. Örtüşen dalgalar ortamın pH'sını veya destek elektrolit türünü değiştirerek ya da ortama analizi yapılacak maddelerden biri ile kompleks oluşturabilen bir ligand ekleyerek birbirinden ayrılabilir.

2.3.5. Polarografide nicel analiz

Polarografik çalışmalarda difüzyon akımı, sınır akımı ile artık akım arasındaki farktır ve elektroaktif türün derişimi ile doğru orantılıdır. Ayrıca polarografik ve voltametrik analizlerde analitin ihmal edilecek kadar az kısmı indirgendiğinden, madde tüketimi söz konusu değildir. Bu yüzden difüzyon akımı kantitatif analizde kullanılır.

İlkovic difüzyon akımının nelere bağlı olduğunu incelemiş ve

$$I_d = 607 n F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

denklemini vermiştir.

Deneyle aynı cihaz ve sabit şartlarda yapılırsa, derişimden başka bütün değişkenler sabit hale gelir ve denklem aşığıdaki şekli alır.

$$I_d = k \cdot C$$

2.3.6. Polarografik tayinler

Polarografide kantitatif tayinler için başlıca dört metot kullanılır. Bu metotlar:

- Direk karşılaştırma yöntemi,
 - Çalışma grafiği çizilmesi yöntemi,
 - Standart ilave yöntemi,
 - İç standart ilave yöntemi,
- dir.

Direk karşılaştırma yöntemi

Tayini yapılmak istenen analitin bilinen derişimde bir çözeltisi hazırlanır (standart çözeltisi) ve polarogramı alınır. Daha sonra içindeki analit konsantrasyonu hesaplanmak istenen çözeltinin polarogramı alınır. Her iki polarogramdan çözeltilerin difüzyon akımları ölçülür ve

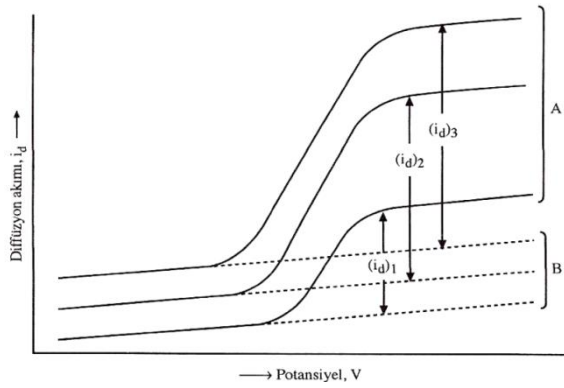
$$\frac{(I_d)_s}{C_s} = \frac{(I_d)_x}{C_x}$$

$$C_x = \frac{(I_d)_x}{(I_d)_s} C_s \quad (2.13)$$

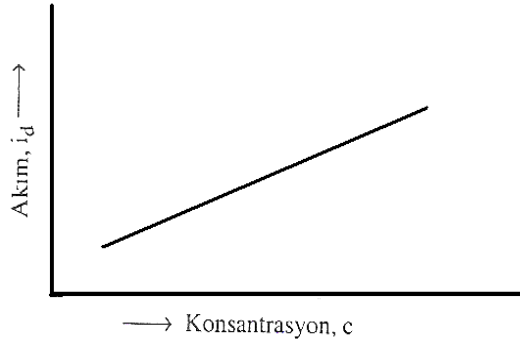
elde edilir. Burada C_x ve $(I_d)_x$ bilinmeyen, C_s ve $(I_d)_s$ ise standardın konsantrasyonu ve difüzyon akımlarıdır. Böylece bilinmeyen çözeltinin konsantrasyonu bulunur.

Çalışma grafiği çizilmesi yöntemi

Tayini yapılmak istenen analitin saf hali alınıp bundan bilinen derişimlerde çözeltiler hazırlanır. Daha sonra her birinin polarogramı alınır ve difüzyon akımları ölçülür. Bu derişimlere karşılık gelen difüzyon akımları grafiğe geçirilerek kalibrasyon doğrusu elde edilir. Bilinmeyen derişimdeki çözeltinin de polarogramı alınarak difüzyon akımı ölçülür, bu akım değerine karşılık gelen derişim kalibrasyon doğrusundan bulunur.



Şekil 2.16. Üç farklı derişimdedifüzyon akımının bulunması (A) sınır akımları (B) artık akımlar



Şekil 2.17. Konsantrasyon- difüzyon akım grafiği

Standart ilave yöntemi

Tayini yapılmak istenen analit çözeltisinin polarogramı alınıp difüzyon akımı ölçülür. Daha sonra bu analit çözeltisine, aynı maddenin bilinen derişimdeki çözeltisinden bilinen hacimlerde ilaveler yapılarak her ilaveden sonra polarogramlar alınarak difüzyon akımı bulunur. Bunlardan yararlanarak bilinmeyenin C_x derişimi hesaplanır. Veriler şöyledir:

C_x , tayini yapılacak maddenin konsantrasyonu,

I_x , tayini yapılacak maddenin difüzyon akımı,

V , tayini yapılacak madde çözeltisinin hacmi,

C_s , standart çözeltinin derişimi

v , ilave edilen standart çözeltinin hacmi.

I_t , standart ilave edilmiş tayini yapılacak madde çözeltisinin toplam difüzyon akımı

Bu veriler arasında şu bağıntılar kurulur.

$$I_x = k.C_x$$

$$I_t = kC_x \left(\frac{V}{V+v} \right) + kC_s \left(\frac{v}{v+V} \right)$$

$$C_x = \frac{vC_s I_x}{i_t (V+v) - I_x V} \quad (2.15)$$

İç standart ilave yöntemi

İç standart ilavesi en az kullanılan metotlardan biridir. Bu metotta tayini yapılacak maddenin çözeltisine derişimive yarı dalga potansiyeli bilinen bir başka madde ilave edilir. İlave edilen bu maddeye iç standart veya pilot denir. Bu yöntemle hem sistematik hem de rastgele hataların giderilmesi mümkündür. İç standart maddenin yarı dalga potansiyeli ile tayini yapılacak maddenin yarı dalga potansiyeli arasında en az 0,2 V fark olması gerekir. Maddenin tayini yapılırken iç standart ilave edilmiş maddenin polarogramı alınır. Polarogramdan birbirini etkilemeyen iki yarı dalga potansiyeli ve iki difüzyon akımı, bulunur. Difüzyon akımlarından yararlanarak (ilkoviç denklemi) bilinmeyen derişimitayin edilir.

Polarografi sistemi, pek çok organik ve inorganik maddelerin analizinde kullanılmaktadır.

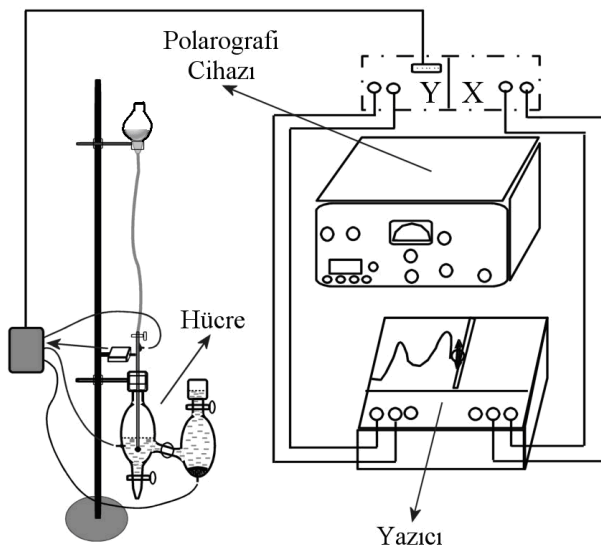
3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada V^{4+} ve V^{5+} iyonlarının Diferansiyel Puls Polarografisi ile eser miktarlarının tayini için bir metot geliştirildi. Bunun için;

- Farklı elektrolitler denenerek çalışılacak ortamlar belirlendi,
- Her iki vanadyum iyonunun bu ortamlardaki polarografik davranışları ayrı ayrı incelendi ve çalışılacak potansiyeller tespit edildi,
- En uygun çalışma şartları belirlendi,
- Belirlenen şartlarda standart ekleme metodu ile vanadyum iyonlarının tayinleri yapıldı,
- Elektroaktif bazı katyonların girişim etkileri çalışıldı,
- Sentetik numunede vanadyum iyonlarının tayini yapıldı.

3.1. Kullanılan Cihazlar

Çalışmalarda kullanılan Diferansiyel Puls Polarografi (DPP) cihazı, yazıcı, çalışma hücresi, damlayan cıva elektrotu ve zaman ayarlı damla düşürücüden oluşmaktadır. Kullanılan DPP sistemi; PAR model 174A polarografik analizör şeması esas alınarak ve bazı elektronik devrelerinde değişiklik yapılarak Türkiye’de imal edilmiştir. X-Y yazıcı tipi, Linseis LY 1600’dür.



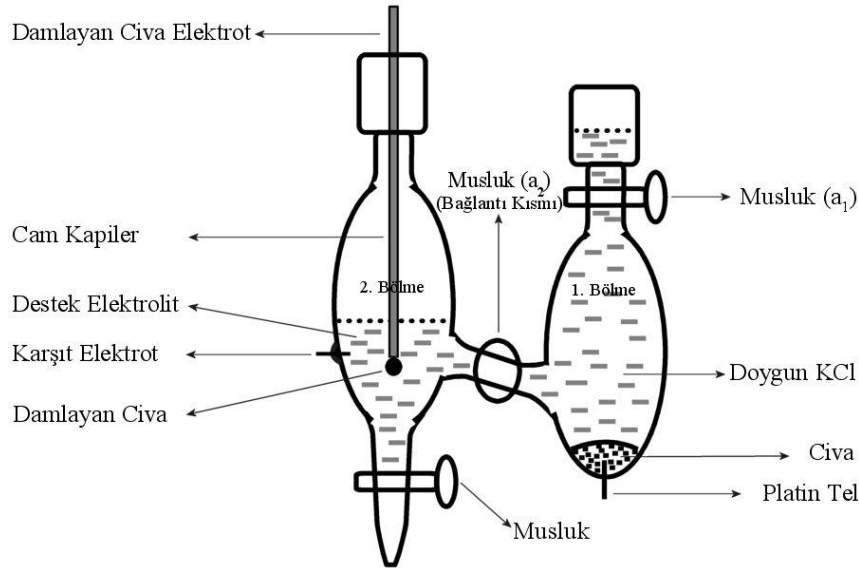
Şekil 3.1. Polarografi sistemi

Yazıcının farklı Y ayarlarına karşı potansiyostatın farklı akım aralığı(CR) ayarları ile elde edilen polarogramlardaki pik yüksekliğinin 1 cm'sini oluşturan akım değerleri Çizelge 3.1 de verildi.

Çizelge 3.1. Farklı potansiyostat akım aralıklarına (CR) karşı yazıcı Y ayarları ile elde edilen pikin 1 cm yüksekliğini oluşturan akım değerleri.

Y (mV)	Pik yüksekliğine karşı gelen akım değerleri, $\mu\text{A/cm}$			
	CR:0,1mA	CR:0,2 mA	CR:0,5 mA	CR:1,0 mA
5	0,05	0,1	0,25	0,5
10	0,1	0,2	0,5	1,0
20	0,2	0,4	1,0	2,0
50	0,5	1,0	2,5	5,0
100	1,0	2,0	5,0	10,0

Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan bir kalusek polarografi hücresinin şeması Şekil 3.2.'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Kalusek (Polarografi) Hücresi

3.2. Elektrotlar

Çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bunlar;

- Çalışma elektrotu olarak damlayan civa elektrotu (DCE)
- Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (DKE) ve Ag/AgCl elektrot.
- Karşıt elektrot olarak platin tel elektrot.

3.2.1. Damlayan cıva elektrot

Çalışma elektrotu olarak kullanılan damlayan cıva elektrot (DCE) polarografi hücresinin içine Şekil 3.2.'deki gibi yerleştirilmiştir. Damlayan cıva elektrot da damla büyüklüğü, cıva hazne yüksekliği ve kılcal borunun (kapiler) çapına bağlı olduğundan, damla hızı zaman ayarlı mekanik bir vurucu ile ve 0,5; 1 veya 2 saniyede bir damla oluşturacak biçimde ayarlanarak sabitlenmiştir. Tüm çalışmalarda cıva haznesi belli bir yükseklikte tutulmuştur. Böylece hidrostatik basınç değişikliği nedeniyle cıva damlasının büyüklüğünün değişmesi engellenmiştir.

Cıvanın temizlenmesi

Damlayan cıva elektrotunda kullanılan cıva proanaliz tipi olup Merck'ten sağlanmıştır. Diferansiyel Puls Polarografisi tekniği ile 1×10^{-6} - 1×10^{-7} M madde tayini yapılabildiğinden kullanılan cıvanın oldukça saf olması gerekmektedir. Kirlenen cıva aşağıda açıklandığı gibi temizlenerek tekrar kullanılabilecek saflığa getirilmiştir.

Kirlenen cıva önce bir beherde toplanmış ve bagetle karıştırılarak bir süre çeşme suyu ile yıkanmıştır. Sonra üzerine platin bir tel süzgeç tutturulan 1L'lik bir cam mezüre çeşme suyu doldurulmuş ve cıva bu süzgeçten geçirilmiştir. Bu şekilde ince zerrecikler halinde süzülen cıvanın çeşme suyu ile yıkanması işlemi 4–5 defa tekrarlanmıştır. Daha sonra çeşme suyu yerine derişik HNO_3 çözeltisi kullanılarak 1:5 oranında ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$) hazırlanan seyreltik HNO_3 (3M) çözeltisi mezüre doldurulmuş ve cıvayı yıkamaya devam edilmiştir. Asit ile yıkama işlemi de 4 – 5 kez tekrarlanmıştır. Cıvanın asitten temizlenmesi için de aynı işlemler bir de saf su ile asitlik tamamen gidene kadar tekrarlanmıştır. Asitten temizlenen cıva bir behere alınmış ve kaba süzgeç kâğıdı ile iyice kurutulmuştur. Kurutulan cıva, Polarografi sistemindeki cıva haznesine doldurulduktan sonra herhangi bir safsızlık içerip içermediği alınan polarogramlar incelenerek kontrol edilmiştir.

3.2.2. Doygun kalomel elektrot

Doygun kalomel elektrot polarografi çalışmalarında referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kalomel elektrotu hazırlamak için Polarografi hücresine (Şekil 3.2.) 1 numaralı cam bölmedeki a_1 musluğundan bir miktar temiz cıva konmuş ve üzerine sıcak suda çözülerek

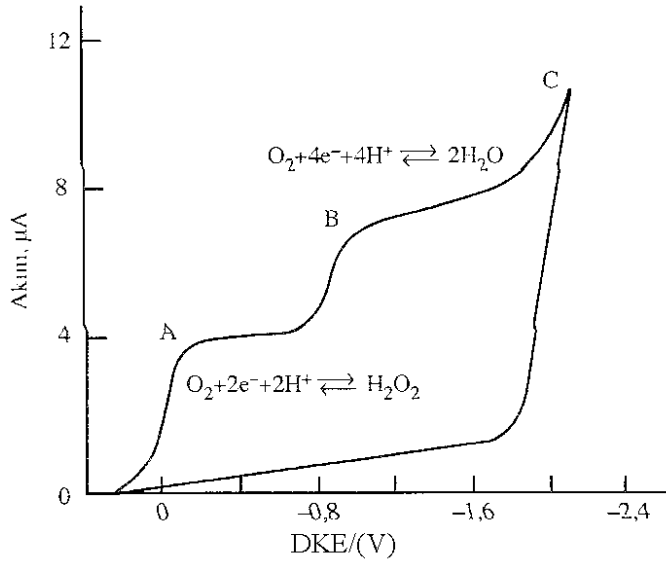
hazırlanmış ve soğutulmuş doygun KCl çözeltisi ilave edilmiştir. Doygun KCl çözeltisi (1) nolu cam bölmenin alt yüzeyini örtecek kadar konulan cıva üzerine cam bölmeyi tamamen dolduracak şekilde ilave edilmiştir. Bu ilave sırasında a_2 bağlantı musluğu açık tutulmuş ve 1 numaralı cam bölme doldurulduktan sonra a_1 ve a_2 muslukları kapatılmıştır. a_2 musluğu sık sık açılıp kapatılarak musluğun çevresinde KCl film tabakasının oluşması sağlanır. DKE'un hacmi 30 mL, a_1 musluğunun çapı 17 mm'dir, doymuş kalomel elektrotu numuneden ayıran ve tuz köprüsü görevini yapan a_2 bağlantı musluğunun çapı ise 16 mm'dir. DKE'nin elektrik bağlantısı, alt kısmından uzanan ve cıva ile temasta olan platin tel ile sağlanmıştır. Polarogramı alınacak çözeltinin konulduğu, 10–20 mL arasında çözelti ile çalışılabilen numune kabının (2. bölme) toplam hacmi 50 mL ve a_3 musluğunun çapı ise 14 mm'dir.

3.2.3. Karşıt elektrot

Karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmış ve polarografi hücresinde bulunan çalışma çözeltisi ile temas edecek şekilde hücreye bağlanmıştır (Şekil 3.2.).

3.3. Azot ve Argon gazı

Normal şartlarda havayla dengede bulunan bir çözeltideki oksijen derişimi $2 \times 10^{-4} M$ 'dir. Bu derişimdeki oksijen, DPP sisteminde çalışıldığında oldukça belirgin bir pik vermektedir. Çözünmüş oksijen cıva üzerinde indirgenir ve oluşan indirgenme dalgaları analiz edilecek olan maddenin dalgalarını örter veya girişim yapar. Bundan dolayı polarogram alınmadan önce, ortamda çözünmüş olan oksijenin uzaklaştırılması gerekir. Çözeltiden oksijen gazı uzaklaştırılmadığında oksijenin indirgenmesine ait iki dalga görülür. Bunlardan birincisi yaklaşık -0,4 V civarında, İkinci dalga ise - 1,0 V civarındadır.



Şekil 3.3. Oksijen polarogramı

Çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için çözeltilerden azot, argon gibi inert bir gaz geçirilir. İnert gaz numune hücresinden geçirilmeden önce içinde damıtık su bulunan yıkama şişesinden geçirilerek nemlendirilir ve hücreden geçirilir. Hücreden çıkan azot gazı tekrar su tuzağından geçirilir. Böylece oksijenin çözelti ortamına dönmesi engellenir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için azot gazı hücreden belli bir hızla geçirilmelidir. Ancak gaz geçirme işlemi hücreye potansiyel uygulanmadan önce yapılır. Yani çekim alınırken gaz geçirilmez.

3.4. Kullanılan Çözeltiler

0,1 M Zn^{2+} çözeltisi: 0,48 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 10 -15 mL kadar saf su içerisinde tamamen çözüldü ve çözeltinin hacmi saf su ile 25,0 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Cd^{2+} çözeltisi: 0,78 g $Cd(NO_3)_2$ yaklaşık 20 mL saf suda biraz ısıtılarak tamamen çözünmesi sağlandı. Soğuduktan sonra çözelti hacmi saf su ile 25,0 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Se^{4+} çözeltisi: 0,28 g SeO_2 20 mL saf su içerisinde tamamen çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 25,0 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Cu^{2+} çözeltisi: 0,62 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, yaklaşık 20 mL saf su içerisinde tamamen çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 25,0 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Ni^{2+} çözeltisi: 0,65 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, yaklaşık 20 mL saf su içerisinde çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 25,0 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Fe^{3+} çözeltisi: 0,68 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ üzerine 3 M'lık nitrik asit damla damla ilave edilerek çözüldü ve çözelti hacmi saf su ile 25,0 mL'ye tamamladı.

0,1 M Pb^{2+} çözeltisi: 0,83 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, yaklaşık 20 mL saf suda tamamen çözüldükten sonra çözelti hacmi saf su ile 25,0 mL'ye tamamlandı.

0,1 M V^{5+} çözeltisi: 0,455 g V_2O_5 üzerine derişik HCl damla damla ilave edilerek çözüldü ve çözelti hacmi saf su ile 25,0 mL'ye tamamlandı.

0,02 M VOSO_4 çözeltisi: 0,163 g VOSO_4 , yaklaşık 30 mL saf suda tamamen çözüldükten sonra hacmi saf su ile 50,0 mL'ye tamamlandı.

0,1 M KCl çözeltisi: 3,725 g KCl yaklaşık 200 mL suda tamamen çözüldü sonra çözelti hacmi saf su ile 500,0 mL'ye tamamlandı.

pH=4,0 HCl/KCl çözeltisi: 0,1 M KCl çözeltisinin üzerine HCl (%37, $d=1,19$ kg/L) çözeltisinden ilave edilerek bir pH metre ile çözelti pH'sı 4'e ayarlandı.

pH=4,0 H_3PO_4 /KCl çözeltisi: 0,1 M KCl çözeltisinin üzerine H_3PO_4 (%85, $d=1,71$ kg/L) çözeltisinden ilave edilerek bir pH metre ile çözelti pH'sı 4'e ayarlandı.

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. DPP ile Farklı Elektrolit Ortamlarda V^{4+} ve V^{5+} İyonlarının Tayini

V^{5+} ve V^{4+} iyonlarının DP Polarografik tayini için 0,1 M KCl; HCl/KCl; H_3PO_4 /KCl; HAc/Ac; NH_3/NH_4Cl ; BR tamponu elektrolit ortamlarında pH:2-8 arasında farklı pH larda çalışmalar yapıldı. 0,1 M KCl; HCl/KCl; H_3PO_4 /KCl ortamlarından alınan polarogramlarda her iki vanadyum iyonu içinde duyarlılıkları farklı -1,0 V ve -1,65 V civarında tekrarlanabilirliği iyi, vanadyum derişimine duyarlı iki pik gözlemlendi. -1,0 V civarındaki pikin daha küçük -1,65 V civarındaki pikin ise oldukça büyük olduğu gözlemlendi. DPP çalışmalarında -1,65 V veya daha negatif potansiyellerde gözlenen büyük akımın hidrojen indirgenmesine ait olduğu bilinmektedir. Bu çalışmada ilgi çekici olan hidrojen çıkışı olduğu bilinen bu potansiyelde oldukça büyük bir pik gözlenmesi ve bu pikin vanadyum derişimine duyarlı olmasıdır. Bu nedenle, vanadyum iyonlarının daha duyarlı tayini için bir katalitik pik olduğunu düşündüğümüz -1,65 V civarındaki ikinci pik üzerinde çalışmalar yoğunlaştırıldı.

HAc/Ac; NH_3/NH_4Cl ; BR tamponu (pH= 4, 5, 6, 8) ortamlarında yaptığımız çalışmalarda değerlendirilebilir polarogramlar elde edilmedi.

4.1.1. pH 3 ve 4'de HCl/KCl(0,1M); pH 3 ve 4'de H_3PO_4 /KCl(0,1M) ve pH 6'da, KCl (0,1 M) elektrolit ortamlarının DP polarografik davranışları

Ön çalışmalarımızda, -1,65 V civarındaki pik, ortamda vanadyum iyonları olmadığında da HCl/KCl(0,1M); H_3PO_4 /KCl(0,1M) elektrolitlerinin polarogramlarında gözlenirken sadece 0,1 M KCl elektrolit çözeltisinin polarogramlarında gözlenmedi. Bu nedenle önce vanadyum iyonları ortamda yokken, bu pikin varlığının ve yüksekliğinin ortama ve pH ya ne kadar bağlı olduğu ve hangi akım aralıklarında çalışıldığında ortaya çıktığı veya tespit edilebildiği araştırıldı.

Bunun için pH=3,0 ve pH=4,0'de HCl/KCl ve H_3PO_4 /KCl çözeltileri ile pH=6'da 0,1 M KCl elektrolit çözeltisi ile ayrı ayrı çalışıldı;

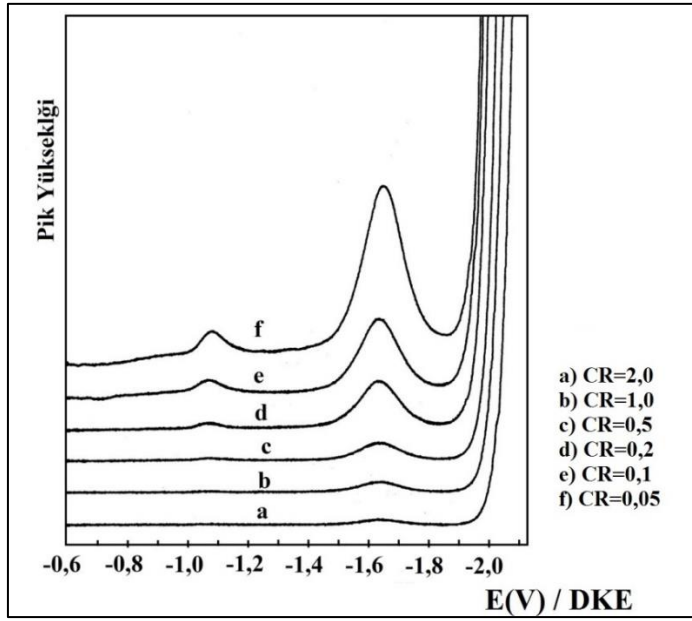
- Elektrolitten polarografi hücresine belli hacimde (10,0 mL) alındı. Hücreden ve

çözeltiden 10-15 dakika kadar azot gazı geçirilerek oksijen uzaklaştırıldı.

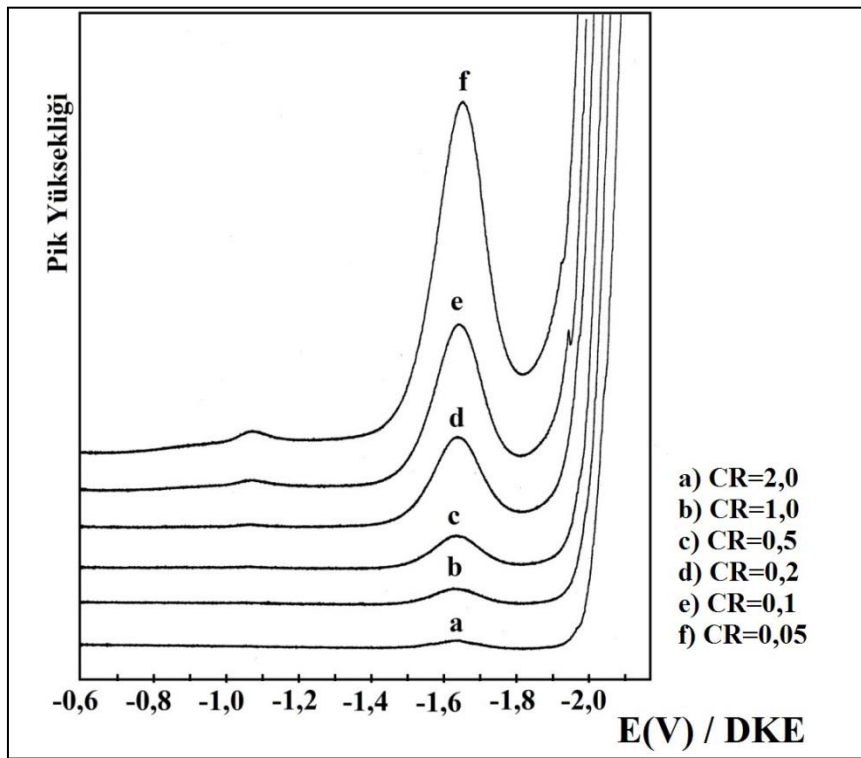
- Potansiyostat, istenilen akım aralığına (CR) ayarlandı ve 0,0 V'dan başlayarak hidrojen çıkışının olduğu potansiyele kadar negatif yönde potansiyel taraması yapıldı. (Akım Aralığı büyüdükçe pik yükseklikleri küçülmektedir, akım duyarlılığı azalmaktadır).
- Tüm şartlar sabit tutulup sadece akım aralığı değiştirilerek potansiyel taramaları tekrarlandı. Her akım aralığı için polarogramlar elde edildi.

HCl/KCl ve H₃PO₄/KCl elektrolit çözeltileri ile yapılan çalışmalarda, hidrojen çıkışı olduğu bilinen -1,65 V civarındaki akım artışı, akım aralığının büyük tutulduğu polarogramlarda bir pik olarak tespit edildi. Akım aralığı daha küçük tutulan çalışmalarda ise bu potansiyelde difüzyon akım çok büyük olduğundan akımdaki artış ölçüm sınırlarının dışına çıktı (overpotential) ve bir pik olarak gözlenemedi (Şekil 4.1, 4.2). pH 6, KCl (0,1 M) elektrolit ortamının polarogramlarında ise akım aralığı ne kadar büyütülse de her hangi bir pik tespit edilmedi. KCl çözeltisinin polarogramları -2,0 V civarındaki hidrojen çıkışı ile tamamlandı.

pH 3 ve pH 4 için HCl/KCl(0,1 M) ve H₃PO₄/KCl(0,1 M) çözeltilerinden birbirine benzeyen sadece pik yükseklikleri farklı olan polarogramlar elde edildi. Bu nedenle pik yüksekliğinin daha küçük olduğu pH 4'deki potansiyel taramaları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verildi. Elektrolit ortama, pH'ya ve akım aralığına bağlı olarak değişen -1,65 V'daki pik yükseklikleri ise Çizelge 4.1'de verildi.



Şekil 4.1. pH=4'de HCl/KCl (0,1 M) elektrolit çözeltisinin farklı akım aralıklarındaki (mA) polarogramları



Şekil 4.2. pH=4'de H₃PO₄/KCl(0,1M) elektrolit çözeltisinin farklı akım aralıklarındaki (mA) polarogramları

Çizelge 4.1. pH=3 ve pH=4, H₃PO₄/KCl(0,1 M) ve HCl/KCl(0,1 M) ortamlarının farklı akım aralıklarındaki katalitik pik yükseklikleri (X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

Akım Aralığı (CR: mA)	Pik yüksekliği (mm) ± standart sapma* (-1,65 V)			
	Elektrolit Ortam			
	H ₃ PO ₄ (1×10 ⁻⁴ M) / KCl (0,1 M)		HCl / KCl(0,1 M)	
	pH = 4	pH= 3	pH= 4	pH = 3
2	1,2 ± 1,1	30	2,3 ± 0,6	30
1	3,8 ± 0,5	60	5,2 ± 1,2	60
0,5	6,3 ± 1,3	120	9,2 ± 1,4	120
0,2	17,9 ± 2,1	çok büyük	24 ± 0,8	çok büyük
0,1	37,4 ± 5,1	çok büyük	45,3 ± 0,5	çok büyük
0,05	75,0 ± 4,1	çok büyük	78,6 ± 7,8	çok büyük

* N=5

pH=4,0 HCl/KCl (0,1 M) ve pH=4,0 H₃PO₄/KCl(0,1 M) ortamlarının polarogramlarına ve pik yüksekliklerine bakıldığında -1,65 V'daki pik akım aralığı 2 – 0,05 mA arasında gözlenebilmektedir. Fakat sistemin duyarlılığı azaldıkça yani CR=0,05 mA'den 2,0 mA'e doğru gidildikçe pik küçülmekte dolayısıyla hata büyümektedir. Ortam pikini görmek istemiyorsak ve duyarlılıktan feda edebiliyorsak CR=2 veya 1 mA'de çalışmak, duyarlılık daha iyi olsun istiyorsak CR=0,1 veya 0,2 mA'de çalışmak en uygun görülmektedir. CR=0,05 mA'de ise elektrolit ortamın -1,65 V'daki pik yüksekliği hemen hemen yazıcının maksimum kayıt ayarlarına ulaştığı için vanadyum ilavelerinde bu pikin ne kadar büyüdüğü tespit edilemeyecektir (Çizelge 4.1).

pH=3,0 HCl/KCl (0,1 M) ve pH=3,0 H₃PO₄/KCl(0,1 M) ortamlarının -1,65 V'da oluşturduğu pikin yüksekliği ise pH 4'dekinin hemen hemen 20 katıdır. Bu ortamda çalışmak için duyarlılığın en az olduğu CR=2 mA veya CR=1 mA tercih edilmelidir. Tezin amacı vanadyumu daha duyarlı tayin etmek için bir metot geliştirmek olduğundan HCl/KCl ve H₃PO₄/KCl elektrolit ortamlarında pH 4'de çalışıldı.

4.1.2. pH=3 ve 4'de HCl/KCl(0,1M) ve pH 3 ve 4'de H₃PO₄/KCl (0,1M) elektrolit ortamlarında V⁵⁺, V⁴⁺ iyonlarının DP polarografik davranışları

Bu elektrolit ortamlarda ortaya çıkan -1,65 V'daki pikin vanadyum iyonları varlığında davranışlarını belirlemek amacıyla çalışmalar her ortam ve her pH için ayrı ayrı yapıldı.

pH=3 ve pH= 4 HCl/KCl(0,1M) ve H₃PO₄/KCl(0,1M) elektrolit ortamlarına V⁵⁺ ve V⁴⁺ iyonları ilave edildiğinde -1,65 V civarında gözlenen katalitik pikin vanadyum derişimine bağılı büyüdüğü gözlemlendi.

Vanadyum derişimine duyarlı potansiyel tarama şartlarını belirlemek için hücredeki elektrolit çözelti (10 mL) üzerine 1×10^{-3} M V⁵⁺ ve 1×10^{-3} M V⁴⁺ standart çözeltilerinden belli hacimlerde ilaveler yapıldı. Farklı akım aralıkları için her ilaveden sonra potansiyel taraması yapıldı. Elde edilen polarogramlardan vanadyum ilavelerine karşılık -1,65 V'daki pik yüksekliğindeki artışlar ölçüldü (Çizelge 4.2 ve 4.3).

pH 3'de yapılan çalışmalarda elde edilen piklerin yüksekliklerinin pH 4 ortamına göre oldukça yüksek olduğu gözlemlendi. Buda pH 3'de çalışma şartlarını kısıtlamış sadece yüksek akım aralıklarında veya daha düşük derişimlerde çalışmayı gerektirmiştir. Fakat CR yüksek tutulduğunda da düşük derişimlerde vanadyum iyonlarının -1,65 V'daki katalitik pike etkisi yeterli duyarlılıkla ve tekrarlanabilirlikle elde edilemedi. Bu nedenle çalışmalar pH 4 de yoğunlaştırıldı ve bu ortamın sonuçları verildi.

pH=4 HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında V⁵⁺ iyonunun DP polarografik davranışları

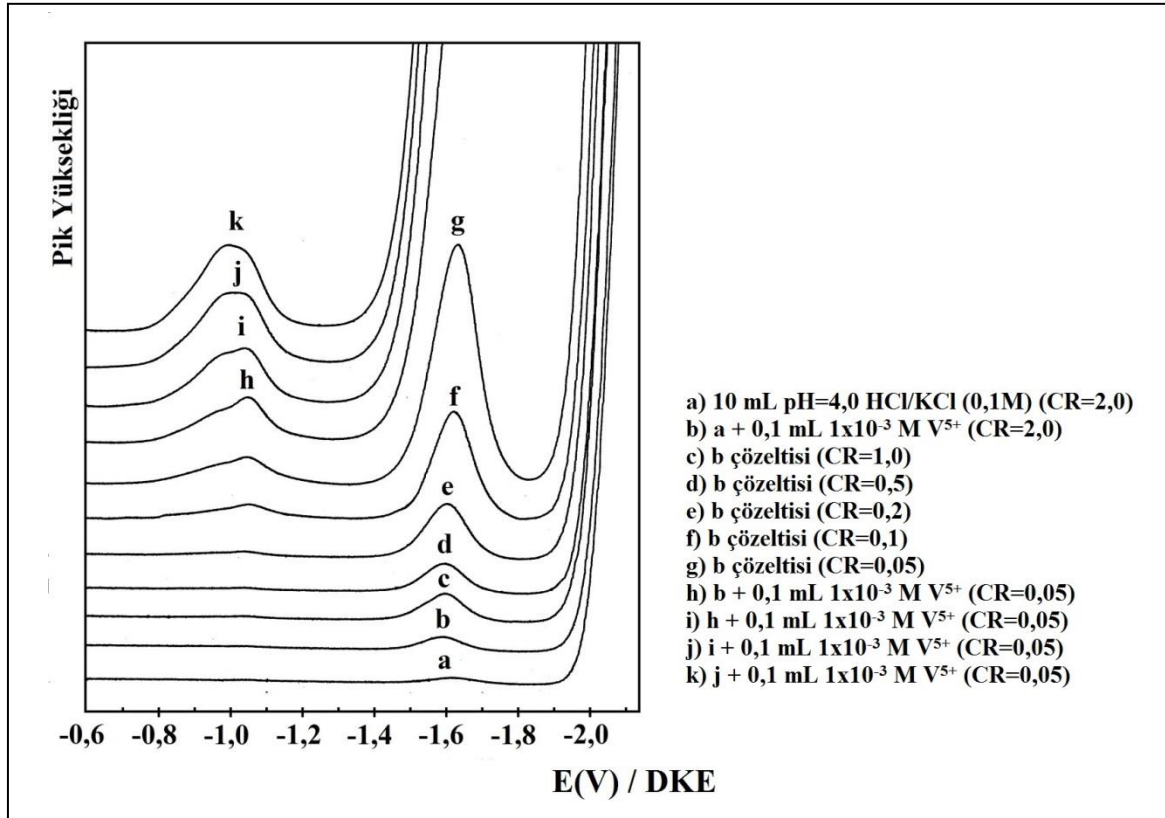
Çalışılacak elektrolit olarak seçtiğimiz pH=4,0 HCl/KCl(0,1 M) çözeltisinden hücreye 10 mL alındı ve önce duyarlılığın düşük olduğu CR=2 mA'de 0,0 Volttan başlayarak negatif potansiyel taraması yapıldı. -2,0 V civarında hidrojen çıkışı ile tarama tamamlandı. Bu şartlarda elektrolitlerden beklendiği gibi bir pik gözlenmedi (Şekil 4.3, polarogram: a).

- Daha sonra elektrolit üzerine 0,1 ml 1×10^{-3} M V⁵⁺ çözeltisinden eklendi ve aynı şartlarda potansiyel taraması yapıldı. V⁵⁺ derişiminin 1×10^{-5} M olduğu Şekil 4.3, (b) polarogramına bakıldığında -1,65 V'da küçük bir pik gözlemlendi.
- Potansiyostat CR: 1,0; 0,5; 0,2; 0,1 ve 0,05 mA'e ayarlanarak daha yüksek

duyarlılıklarda taramalar tekrarlandı (Şekil 4.3, polarogram: c-g). -1,65 V'daki pik orantılı olarak büyürken -1,0 V'da V^{5+} iyonuna ait pikin ancak CR=0,1 mA'de belirginleşmeğe başladığı gözlemlendi.

- CR=0,05 de vanadyum derişimi 2, 3, 4 ve 5 katına çıkarıldığında (Şekil 4.3, polarogram: h-k) -1,0 V'daki pikin daha belirginleştiği, pik yüksekliğinin vanadyum derişimi ile fazla artmasa da orantılı büyüdüğü tespit edildi. -1,65 V'daki pik ise çok büyüdüğünden ölçülemedi.

Vanadyuma ait -1,0 V da pikin çalışılacağı en iyi aletsel duyarlılığın CR= 0,05 mA olduğu, 1×10^{-5} M'dan daha düşük derişimlerde bu pikle V^{5+} tayini yapılamayacağı gözlemlendi. -1,65 V'daki katalitik pik ile de V^{5+} tayininin yapılabileceği, derişim 1×10^{-5} M veya daha büyük olduğunda CR>0,05 mA olması gerektiği tespit edildi. Bu verilere göre her iki potansiyelde de V^{5+} tayini yapılabileceği ama çalışma şartlarının farklı olması gerektiği, 1×10^{-5} M ve daha büyük V^{5+} derişimleri için -1,0 V'daki pik ile daha düşük derişimler için -1,65 V'daki pik ile çalışmanın daha uygun olacağı sonucuna varıldı.



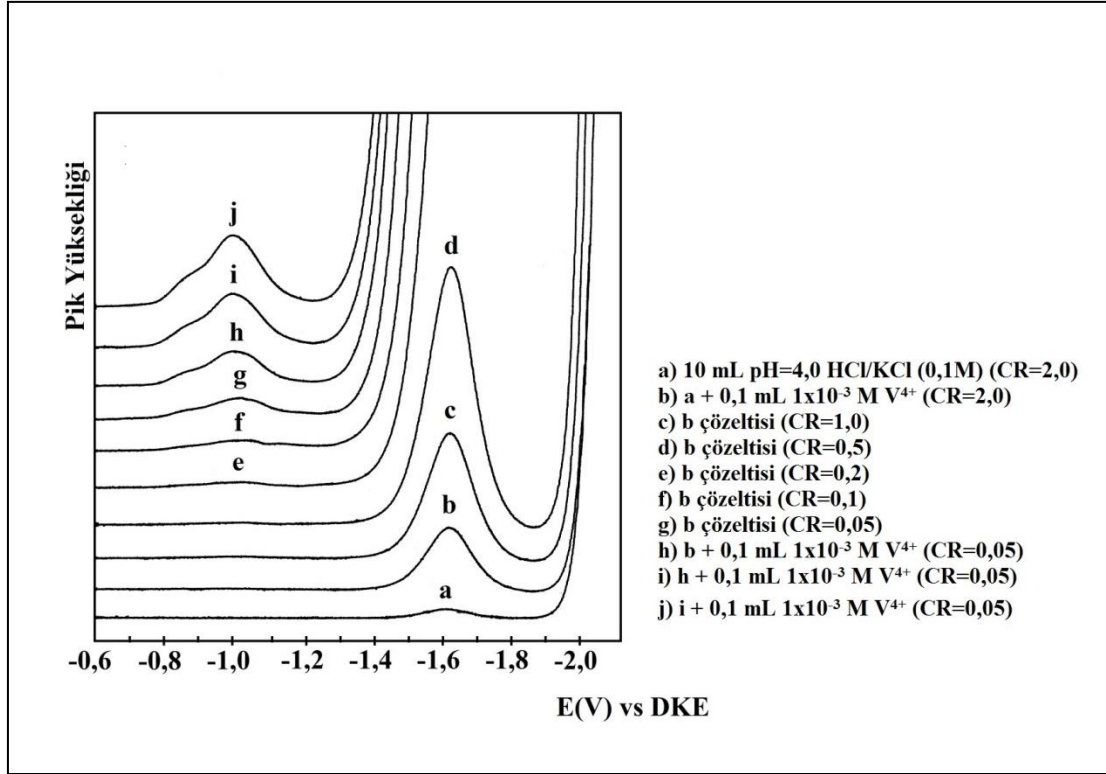
Şekil 4.3. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında, pH=4'de V^{5+} iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları

pH=4 HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında V^{4+} iyonunun DP polarografik davranışları

- pH=4,0 HCl/KCl (0,1M) çözeltisinden hücreye 10,0 mL alındı ve azot gazı geçirilerek çözünmüş oksijen uzaklaştırıldı. Önce duyarlılığın düşük olduğu CR=2,0 mA'de 0,0 V'dan başlayarak elektrolitin potansiyel taraması yapıldı. -2,0 V civarında hidrojen çıkışı ile tarama tamamlandı. CR=2,0 mA'de elektrolitten beklendiği gibi bir pik gözlenmedi (Şekil 4.4, polarogram: a).
- Daha sonra elektrolit üzerine 0,1mL 1×10^{-3} M V^{4+} çözeltisinden eklendi ve aynı şartlarda potansiyel taraması yapıldı. V^{4+} derişiminin 1×10^{-5} M olduğu (b) polarograma bakıldığında -1,68 V'da belirgin bir pik gözlendi.
- Potansiyostat CR: 1,0; 0,5; 0,2; 0,1 ve 0,05 mA'e ayarlanarak daha yüksek duyarlılıklarda taramalar tekrarlandı (Şekil 4, polarogram: c-g). V^{4+} 'ün indirgenmesine ait pikin -0,90 V civarında ancak CR=0,1 mA olduğunda belirginleştiği gözlendi. -1,68 V'daki pik ise duyarlılık artıkça orantılı olarak büyüdü.
- CR=0,05 mA'de vanadyum derişimi 2, 3, 4 ve 5 katına çıkarıldığında (Şekil 4.4, polarogram: h-j) -0,90 V'daki pikin daha belirginleştiği, pik yüksekliğindeki artışların vanadyum derişimi ile fazla büyümesede orantılı büyüdüğü tespit edildi. -1,68 V'daki katalitik pik ise CR= 0,2 mA'den sonra çok büyüdüğünden ölçülemedi.

V^{4+} 'e ait -0,90 V'da pikin çalışılacağı en düşük aletsel duyarlılığın CR=0,05 mA olduğu, 1×10^{-5} M dan daha düşük derişimlerde bu pikle çalışılamayacağı; -1,68 V'daki pik ile vanadyum derişimi 1×10^{-5} M'dan daha küçük derişimlerde tayin yapılabileceği gözlendi.

Bu verilere göre her iki potansiyelde de V^{4+} tayini yapılabileceği ama çalışma şartlarının farklı olması gerektiği, 1×10^{-5} M ve daha büyük V^{4+} derişimleri için -0,90 V'daki pik ile daha düşük derişimler için -1,68 V'daki pik ile çalışmanın daha uygun olacağı sonucuna varıldı.



Şekil 4.4. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında, pH=4'de V^{4+} iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları

pH=4 HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında V^{5+} ve V^{4+} iyonlarının DP polarografik davranışlarının karşılaştırılması

Bu ortamda her iki iyonunda polarogramları benzerdir. -1,0 V civarında küçük bir indirgenme piki, -1,65 V civarında ortama bağlı oldukça büyük bir katalitik pike sahiptirler (Şekil 2 ve 3).

Vanadyumun indirgenmesine ait -1,0 V civarındaki pik, iki iyon içinde hemen hemen aynı duyarlılığa sahiptir. 1×10^{-5} M veya daha büyük V^{4+} ve V^{5+} iyonlarının derişimlerinde bu pikle çalışılabilir.

Çizelge 2'den görüldüğü gibi V^{4+} ve V^{5+} iyonları, -1,65 V'daki katalitik piki büyötmektedir. Pik büyümesine V^{4+} 'ün etkisi V^{5+} 'e göre oldukça fazladır yani bu pik V^{4+} ve V^{5+} için farklı duyarlılığa sahiptir. Bu potansiyelde V^{4+} 'ün sebep olduğı pik yükselmesi V^{5+} 'in sebep olduğundan 4-5 kat daha büyüktür.

Pik büyümesi vanadyum iyonlarının derişimine de bağıdır. 1×10^{-5} M V^{4+} ve V^{5+} varlığında katalitik pik büyümüştür. Fakat pik, 1×10^{-6} M V^{4+} varlığından etkilenirken 1×10^{-6} M V^{5+} iyonları varlığından etkilenmemiştir.

Potansiyostat'ın akım aralığı değiştirilerek katalitik pikin vanadyum derişimine bağı ne kadar büyüdüğü tespit edilmiş ve tayin için en iyi şartlar belirlenmiştir.

Katalitik pik, V^{4+} derişimi 1×10^{-5} M olduğunda aletsel duyarlılığın daha düşük olduğu akım aralıklarında (CR=2,0; 1,0 mA) gözlenebilirken duyarlılığın daha yüksek olduğu akım aralıklarında (CR=0,2; 0,1 mA) çok büyüdüğünden tespit edilememiştir. Bu durum, V^{4+} iyonlarının 1×10^{-5} M civarındaki derişimlerde tayin edilebilmesi için akım aralığının yüksek tutulması gerektiğini, yani aletsel duyarlılığın azaltılması gerektiğini göstermiştir.

V^{4+} derişimi 1×10^{-6} M olduğunda CR= 0,2 ve 0,1'de pik yüksekliğindeki artışlar yeterli duyarlılıkta elde edilmiştir. Aynı çalışmalar 10^{-7} M V^{4+} derişimleri için de yapılmış fakat bu derişimlerin katalitik pike bir etkisi gözlenememiştir.

Ortamda 1×10^{-5} M V^{5+} bulunduğunda ise CR=0,1 mA veya 0,2 mA'e ayarlandığında pik yüksekliğindeki artışlar yeterli duyarlılıkla elde edilebilirken derişim 1×10^{-6} M V^{5+} olduğunda ise katalitik pikin etkilenmediği gözlenmiştir.

Bu değerlendirmeler dikkate alındığında -1,65 V'daki katalitik pik ile V^{5+} iyonlarının 10^{-5} M civarında, V^{4+} iyonlarının 10^{-6} M civarında tayin edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.2. pH=4 HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında katalitik pikin yüksekliğine V^{4+} ve V^{5+} iyonlarının ve farklı derişimlerinin etkisi. (X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

CR	Elektrolit Ortam Pik yüksekliği (mm) $\pm s$ (-1,65 V)	Pik yüksekliğindeki artış (mm) $\pm s$ (-1,65 V)			
		V^{4+}		V^{5+}	
		1×10^{-5} M	1×10^{-6} M	1×10^{-5} M	1×10^{-6} M
2,0	$2,3 \pm 0,6$	19 ± 1	0	2	0
1,0	$5,2 \pm 1,0$	44 ± 6	0	4	0
0,2	$24 \pm 0,8$	Çok Büyük	$21,8 \pm 1,6$	13	0
0,1	$45,3 \pm 0,5$	Çok büyük	$43 \pm 3,8$	31	Çok küçük

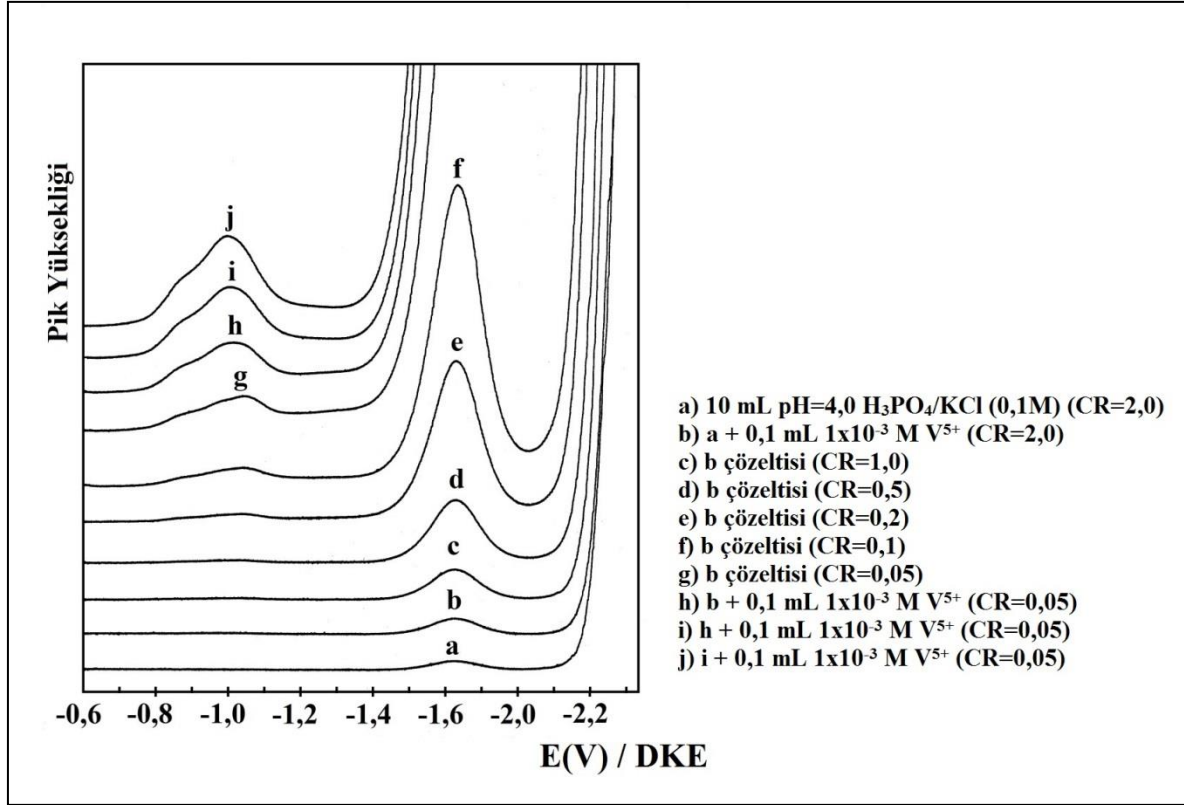
*standart sapma

pH=4 H₃PO₄/KCl (0,1M) elektrolit ortamında V⁵⁺ iyonlarının DP polarografik davranışları

- pH=4,0 H₃PO₄/KCl (0,1M) çözeltisinden polarografi hücresine 10 mL alındı ve önce duyarlılığın düşük olduğu CR=2 mA'de 0,0 V'dan başlayarak negatif yönde potansiyel taraması yapıldı. -2,2 V civarında hidrojen çıkışı ile tarama tamamlandı. Bu şartlarda elektrolitten beklendiği gibi bir pik gözlenmedi (Şekil 4.5, polarogram: a).
- Daha sonra elektrolit üzerine 0,1 ml 1×10^{-3} M V⁵⁺ çözeltisinden eklendi ve aynı şartlarda potansiyel taraması yapıldı. V⁵⁺ derişiminin 1×10^{-5} M olduğu polarograma (Şekil 4.5, polarogram b) bakıldığında -1,65 V'da küçük bir pik gözlemlendi.
- Potansiyostat CR: 1,0; 0,5; 0,2; 0,1 ve 0,05 mA'e ayarlanarak daha yüksek duyarlılıklarda taramalar tekrarlandı (Şekil 4.5, polarogram: c-g). -1,65 V'daki pik orantılı olarak büyürken -1,0 V'da V⁵⁺'e ait pikin ancak CR: 0,1 mA'de belirginleşmeğe başladığı gözlemlendi.
- CR=0,05 mA'de vanadyum derişimi 2, 3, 4 ve 5 katına çıkarıldığında (Şekil 4.5, polarogram: h-j) -1,0 V'daki pikin daha belirginleştiği, pik yüksekliğindeki artışların vanadyum derişimi ile fazla büyümesede orantılı olduğu gözlemlendi. -1,65 V'daki pik ise çok büyüdüğünden ölçülemedi.

Vanadyuma ait -1,0 V'da pikin çalışılacağı en düşük aletsel duyarlılığın CR=0,05 mA olduğu, 1×10^{-5} M'dan daha düşük vanadyum derişimlerde bu pikle çalışılamayacağı; -1,65 V'daki katalitik pik ile vanadyum derişimi 1×10^{-5} M veya daha büyük olduğunda çalışılabileceği fakat pik çok büyüdüğünden aletsel duyarlılığın (CR=0,05 mA) düşürülmesi gerektiği gözlemlendi.

Bu verilere göre her iki potansiyelde de V⁵⁺ tayini yapılabileceği ama çalışma şartlarının farklı olması gerektiği, 1×10^{-5} M ve daha büyük V⁵⁺ derişimleri için -1,0 V'daki pik ile daha duyarlı sonuçlar için -1,65 V'daki pik ile çalışmanın daha uygun olacağı sonucuna varıldı.



Şekil 4.5. H₃PO₄/KCl (0,1M) elektrolit ortamında, pH=4’de V⁵⁺ iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları

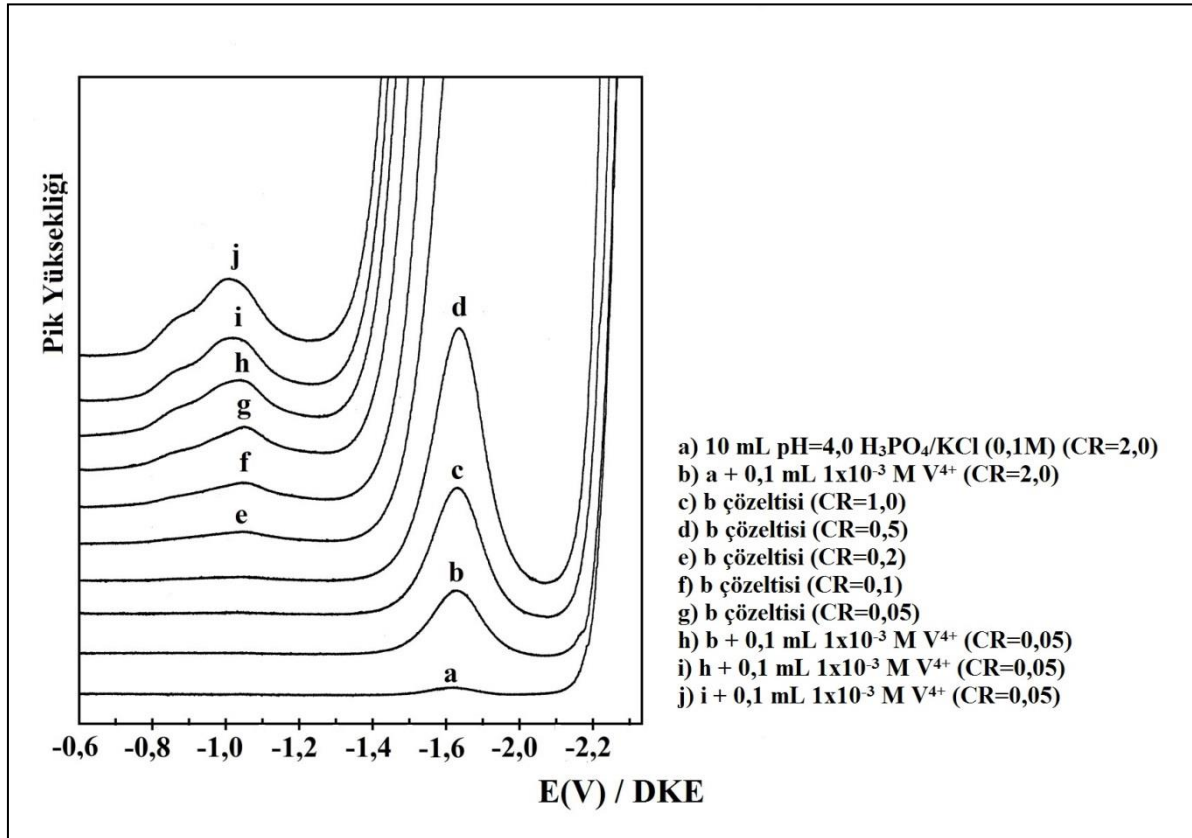
pH=4 H₃PO₄/KCl(0,1M) elektrolit ortamında V⁴⁺ iyonlarının DP polarografik davranışları

- Önce aletsel duyarlılığın düşük olduğu CR=2 mA’de polarografi hücresindeki 10 mL pH=4 H₃PO₄/KCl(0,1M) çözeltisinin 0,0 V’den başlayarak negatif potansiyel taraması yapıldı. -2,2 V civarında hidrojen çıkışı ile tarama tamamlandı. Bu şartlarda -1,65 V’daki katalitik pik gözlenmedi (Şekil 4.6, polarogram: a).
- Elektrolit üzerine 0,1 mL 1x10⁻³ M V⁴⁺ çözeltisinden eklendi ve yine CR=2 mA’de potansiyel taraması yapıldı. -1,64 V’daki katalitik pik, V⁴⁺ derişiminin 1x10⁻⁵ M olduğu polarogramda (Şekil 4.6, polarogram b) gözlemlendi.
- Akım Aralıkları (CR) 1,0; 0,5; 0,2; 0,1 ve 0,05 mA’e ayarlandığında (Şekil 6, polarogram: c-g). V⁴⁺’ün indirgenmesine ait -1,0 V civarındaki pik ancak CR: 0,1 olduğunda belirginleşmeğe başladı. -1,64 V’daki pik ise duyarlılık artıkça orantılı olarak büyüdü.

- CR=0,05 mA'de vanadyum derişimi 2, 3 ve 4 katına çıkarıldığında (Şekil 4.6, polarogram: h-j) Her iki pikin yüksekliğinin vanadyum derişimi ile orantılı büyüdüğü tespit edildi. -1,64 V'daki katalitik pik çok büyüdüğünden CR= 0,2 mA'den sonra ölçülemedi.

V^{4+} 'e ait -1,0 V'daki pikin çalışılacağı en düşük aletsel duyarlılığın CR: 0,05 mA olduğu, 1×10^{-5} M'dan daha düşük derişimlerde bu pikle çalışamayacağı; -1,64 V'daki pikin ise vanadyum derişimi 1×10^{-5} M'dan büyük olduğunda CR= 0,5'den daha duyarlı taramalarla çalışamayacağı gözlemlendi.

Bu verilere göre her iki potansiyelde de V^{4+} tayini yapabileceği ama çalışma şartlarının farklı olması gerektiği, 1×10^{-5} M ve daha büyük V^{4+} derişimleri için -1,0 V'daki pik ile daha düşük derişimler için -1,65 V'daki pik ile çalışmanın daha uygun olacağı sonucuna varıldı.



Şekil 4.6. H_3PO_4/KCl (0,1M) elektrolit ortamında, pH=4'de V^{4+} iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları

pH=4H₃PO₄/KCl (0,1M) elektrolit ortamında V⁴⁺ ve V⁵⁺ iyonlarının DP Polarografik davranışlarının karşılaştırılması

pH=4,0 H₃PO₄/KCl (0,1M) elektrolit ortamında her iki vanadyum iyonunun polarogramları benzerdir. Yani her ikisi de -1,0 V civarında küçük bir indirgenme pikine, -1,65 V civarında oldukça büyük bir katalitik pike sahiptirler (Şekil 4.5-4.6).

Vanadyumun indirgenmesine ait -1,0 V civarındaki küçük pik, iki iyon içinde hemen hemen aynı duyarlılığa sahiptir. Vanadyum ilavesi ile pik yüksekliğindeki artışlar (birkaç mm) küçüktür. Sistemin ayarları değiştirilerek pik biraz daha büyütülebilir fakat bu verilere göre 10⁻⁵ M veya daha büyük V⁴⁺ ve V⁵⁺ derişimlerinde -1,0 V'daki pikle çalışılabileceği, daha düşük derişimlerde ise yeterli duyarlılıkla çalışılamayacağı gözlenmiştir.

Çizelge 4.3'den görüldüğü gibi V⁴⁺ ve V⁵⁺ iyonları -1,65 V'daki katalitik piki büyötmektedir. Fakat pik büyümesine V⁴⁺'ün etkisi V⁵⁺'e göre 6-7 kat daha fazladır. Pik büyümesi aynı zamanda V⁴⁺ ve V⁵⁺ iyonlarının derişimine bağılı değışmektedir. 1×10⁻⁵ M V⁴⁺ veya 1×10⁻⁵ M V⁵⁺ varlığında katalitik pik farklı da olsa büyümüştür. Daha düşük derişimlerde ise pik V⁴⁺ (1×10⁻⁶ M) varlığından etkilenirken V⁵⁺ (1×10⁻⁶ M) iyonlarından etkilenmemiştir. Bu durum, V⁴⁺ iyonlarının 1×10⁻⁵ M'dan daha düşük derişimlerde tayin edilebileceğini göstermiştir.

Potansiyostat'ın akım aralığı değıştirilerek vanadyum derişimine bağılı büyüyen katalitik pikin tespit edilebildiğı yani gözlenebildiğı şartlar belirlenmiş ve Çizelge 4.3'de verilmiştir. DPP ile analizlerde genelde aletsel duyarlılığın daha yüksek olduğı yani küçük akımların kaydedilebileceğı düşük akım aralıklarında (CR) çalışmak tercih edilir.

Çizelge 4.3'den görüldüğü gibi, CR 2 veya 1 mA'e ayarlandığında ve V⁴⁺ derişimi 1×10⁻⁵ M olduğunda katalitik pik gözlenebilirken, düşük akım aralıklarında yani CR: 0,2 veya 0,1 mA'de tutulduğunda pik çok büyödüğünden gözlenememiştir. Buda -1,65 V'daki katalitik pikin V⁴⁺'ün 1×10⁻⁵ M'den daha düşük derişimlerinin tayini için uygun bir pik olması demektir.

V⁴⁺ derişimi 1×10⁻⁶ M olduğunda ise tercih edilen düşük akım aralıklarında (CR= 0,2 mA ve CR=0,1 mA) pik yüksekliğindeki artışlar yeterli duyarlılıkta elde edilmiştir. Aynı

çalışmalar 10^{-7} M V^{4+} derişimleri için de yapılmış fakat bu derişimlerin katalitik pike bir etkisi gözlenememiştir.

Ortamda 1×10^{-5} M V^{5+} bulunduğunda ise CR: 0,1 veya 0,2 mA'e ayarlandığında pik yüksekliğindeki artışlar yeterli duyarlılıkla elde edilebilirken derişim 1×10^{-6} M V^{5+} olduğunda ise katalitik pik etkilenmemiştir.

Bu değerlendirmeler dikkate alındığında -1,65 V'daki katalitik pik ile V^{5+} iyonunun 10^{-5} M civarında, V^{4+} iyonunun 10^{-6} M civarında tayin edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.3. pH=4 H_3PO_4/KCl (0,1M) elektrolit ortamında katalitik pik yüksekliğine V^{4+} ve V^{5+} iyonlarının ve farklı derişimlerinin etkisi. (X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

CR	Elektrolit Ortam Pik yüksekliği (mm) $\pm *s$ (-1,65 V)	Pik yüksekliğindeki artış (mm) $\pm *s$ (-1,65 V)			
		V^{4+}		V^{5+}	
		1×10^{-5} M	1×10^{-6} M	1×10^{-5} M	1×10^{-6} M
2,0	$1,2 \pm 1,1$	$19 \pm 0,5$	0	$2,3 \pm 0,5$	0
1,0	$3,8 \pm 0,5$	$39 \pm$	0	$5,1 \pm 0,5$	0
0,2	$17,9 \pm 2,1$	Çok Büyük	$19,3 \pm 1,2$	$24 \pm$	0
0,1	$37,4 \pm 5,1$	Çok büyük	$39 \pm$	$40 \pm 3,2$	0

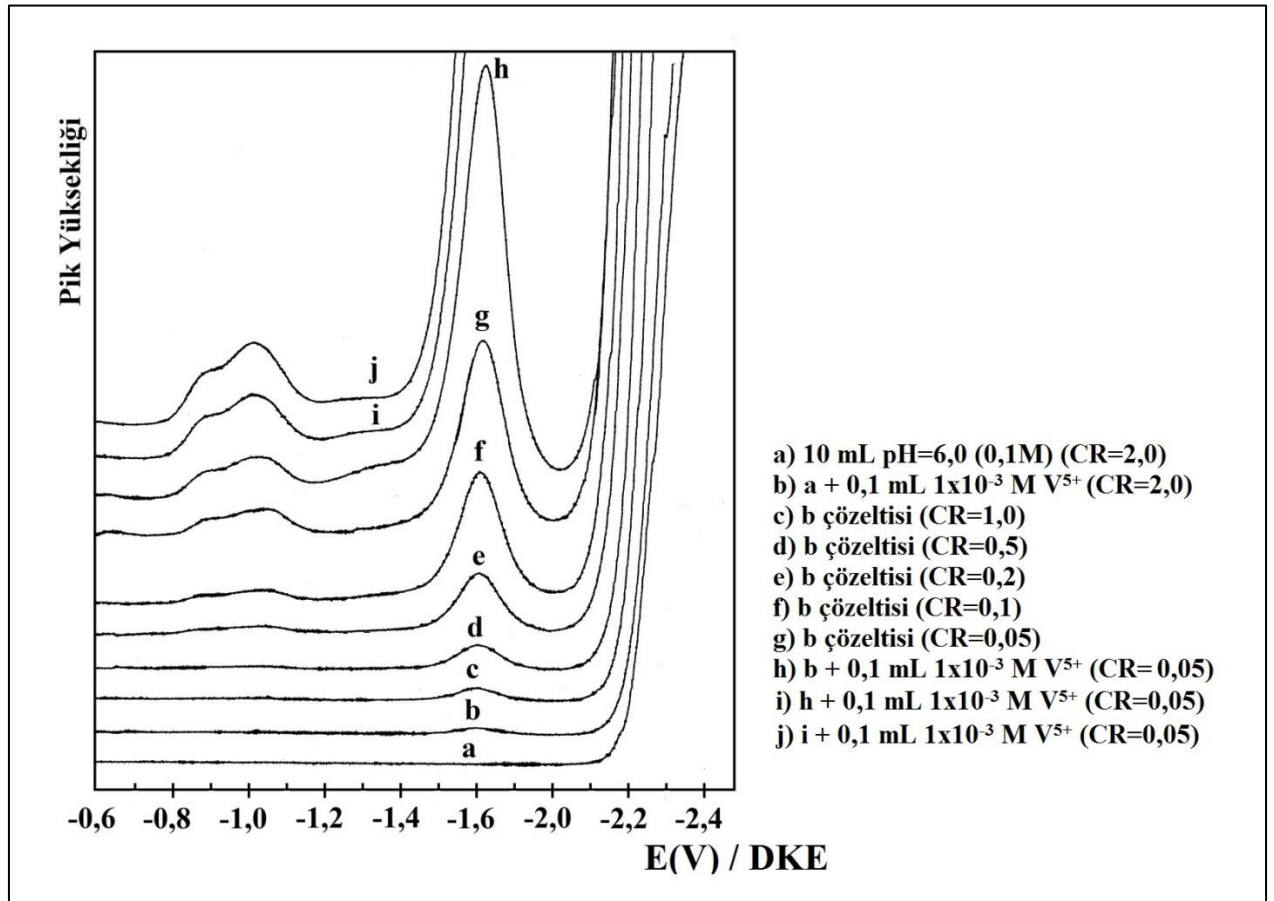
*Standart sapma

pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamında V^{5+} iyonlarının DP polarografik davranışları

- İyon şiddetini sabitlemek için tüm çalışmalarda kullandığımız ve laboratuvarında hazırladığımız 0,1M KCl çözeltisinin pH'sı 6 olarak ölçüldü.
- Hücreye 10,0 mL alınan 0,1M KCl çözeltisinin 0,0 V'dan başlayarak hidrojen çıkışının olduğu -2 V civarına kadar farklı akım aralıklarında negatif potansiyel taraması yapıldı. Tüm taramalarda herhangi bir potansiyelde ve -1,65 V'da ortaya ait bir pik gözlenmedi (Şekil 4.7, polarogram: a).
- Hücredeki elektrolit üzerine V^{5+} standart çözeltisinden derişim 1×10^{-5} M olacak şekilde ilave yapıldı. Vanadyum iyonu içeren bu elektrolit çözeltinin farklı akım aralıklarında potansiyel taramaları yapıldı. Yine $CR \leq 0,1$ mA olduğunda -1,0 V

civarında küçük bir indirgenme piki, $CR \leq 1,0$ mA olduğunda -1,68V civarında büyük bir katalitik pik gözlemlendi (Şekil 4.7).

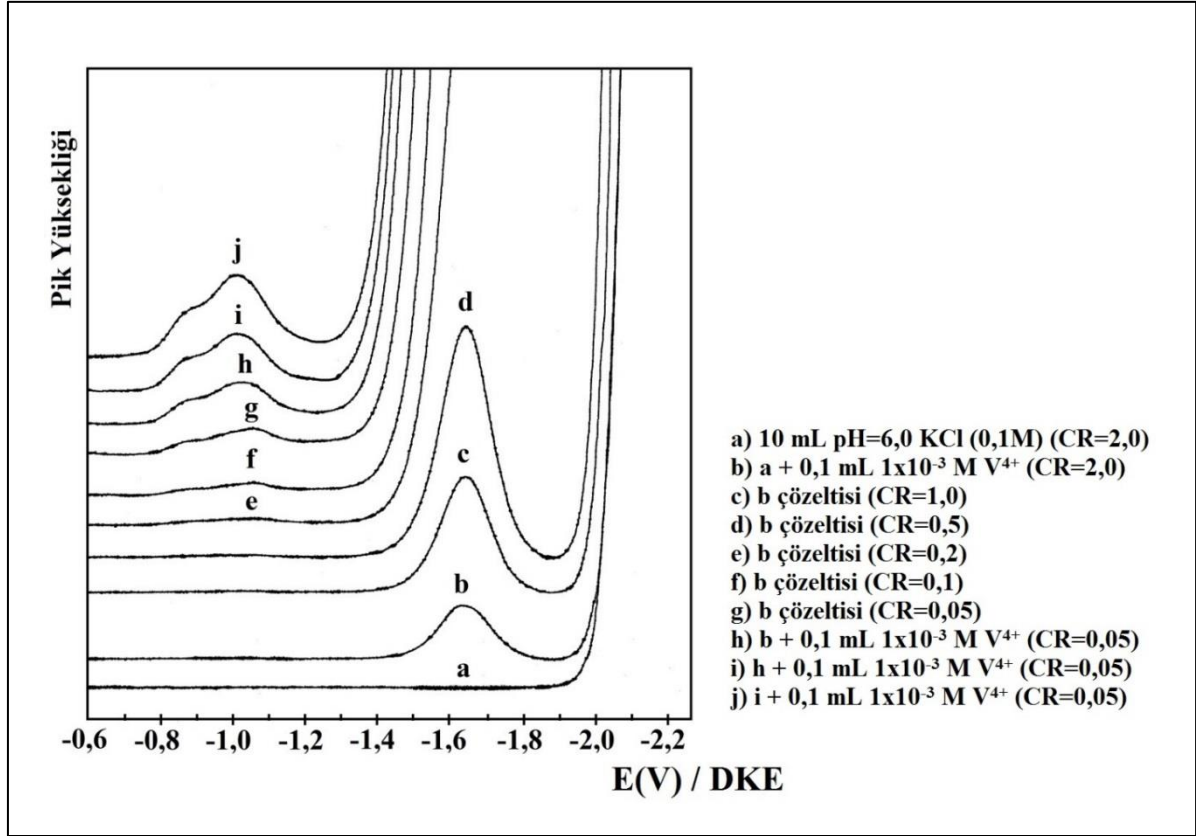
- Duyarlılığın yüksek olduğu $CR=0,05$ mA'de vanadyum derişimi 2, 3 ve 4 katına çıkarıldığında (Şekil 4.7, polarogram: h-j) her iki potansiyelde de pik yüksekliğinin V^{5+} derişimi ile orantılı fakat -1,65 V'daki katalitik pikin -1,0 V'daki pike göre çok daha şiddetli büyüdüğü gözlemlendi.
- V^{5+} derişimi 2×10^{-5} M'den daha büyük olan çözeltilerde (şekil 4.7, polarogram h-J) $CR=0,05$ mA aralığında katalitik pik ölçülemeyecek boyutlara ulaştı.



Şekil 4.7. KCl (0,1M) elektrolit ortamında, pH=6'da V^{5+} iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları

pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamında V^{4+} iyonlarının DP polarografik davranışları

- Polarografi hücresine alınan 10,0 mL pH 6, 0,1M KCl çözeltisinin potansiyel taraması Şekil 8, polarogram: a'da görüldüğü gibi -2 V'da hidrojen çıkışı ile tamamlandı. Beklendiği gibi ortama ait bir pik gözlenmedi.
- Hücredeki elektrolit üzerine V^{4+} standart çözeltisinden derişim 1×10^{-5} M olacak şekilde ilave edilip çözeltinin farklı akım aralıklarında potansiyel taramaları yapıldı. - 1,0 V civarındaki indirgenme piki CR ancak 0,05 mA olduğunda (Şekil 4.8, polarogram g) gözlenebilirken -1,68V civarındaki büyük katalitik pik CR 2,0 mA olduğunda bile gözlenebildi (Şekil 4.8, polarogram b).
- Duyarlılığın yüksek olduğu CR=0,05 mA'de vanadyum derişimi 2, 3 ve 4 katına çıkarıldığında (Şekil 8, polarogram: h-j) her iki potansiyelde de pik yüksekliğinin V^{4+} derişimi ile orantılı fakat -1,65 V'daki katalitik pikin -1,0 V'daki pike göre çok daha şiddetli büyüdüğü gözlemlendi.
- V^{4+} derişimi 1×10^{-5} M olan çözeltide bile CR=0,2 mA (şekil 4.8, polarogram e) aralığında tutulduğunda katalitik pik ölçülemeyecek boyutlara ulaştı.



Şekil 4.8. KCl (0,1M) elektrolit ortamında, pH=6'da V^{4+} iyonlarının farklı akım aralıklarında (mA) alınan polarogramları

pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamında V^{5+} ve V^{4+} iyonlarının DP polarografik davranışlarının karşılaştırılması

- Diğer çalışılan pH 4 ortamlarında olduğu gibi her iki potansiyelde de (-1,0 ve -1,65 V) pik yüksekliğinin V^{4+} ve V^{5+} derişimi ile orantılı büyüdüğü gözlenmiştir. Yine bu ortamda da -1,0 V'daki indirgenme pikinin şekli ve yüksekliği V^{4+} ve V^{5+} iyonları için hemen hemen aynı gözlenirken -1,65 V'daki katalitik pikin yüksekliğinin V^{4+} ve V^{5+} iyonlarından farklı etkilendiği gözlenmiştir.
- Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi V^{4+} iyonlarının varlığında -1,64 V'da gözlenen pik yüksekliği V^{5+} 'in 8-10 katı kadardır. CR<0,2 mA'de tutulduğunda, 10^{-5} M civarında V^{4+} varlığında katalitik pik ölçülemeyecek kadar büyürken 10^{-5} M civarında V^{5+} varlığında bu pik ancak ölçülebilecek boyutlarda büyümüştür.

- 10^{-6} M derişimlerde ise V^{4+} iyonları varlığında, duyarlılığın iyi olduğu akım aralıklarında (CR: 0,2; 0,1) çalışılabilir bir katalitik pik elde edilmiştir. V^{5+} iyonunun 10^{-6} M düşük derişimleri ise katalitik pik gözlenememiştir.
- Bu verilere göre pH 6, KCl (0,1M) ortamında V^{5+} iyonunun 10^{-5} M; V^{4+} 'ün 10^{-6} M derişimlerinin -1,65 V'daki katalitik pik ile tayin edilebileceğı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.4. pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamında katalitik pik yüksekliğine V^{4+} ve V^{5+} iyonlarının ve farklı derişimlerinin etkisi. (X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

CR	Elektrolit Ortamın Pik yüksekliği (mm)	Pik yüksekliğindeki artış (mm)			
		V^{4+}		V^{5+}	
		1×10^{-5} M	1×10^{-6} M	1×10^{-5} M	1×10^{-6} M
2,0	0	16	Çok küçük	Çok küçük	0
1,0	0	33	3	4	0
0,2	0	Çok büyük	34	32	0
0,1	0	Çok büyük	66	56	0

4.1.3. pH=4 HCl/KCl (0,1M), pH=4 H_3PO_4 /KCl (0,1M) ve pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamlarında V^{5+} ve V^{4+} iyonlarının DPP ile tayini

DPP ile element tayinlerinde standart ekleme yöntemi tercih edildiğinden bu çalışmada V^{5+} ve V^{4+} 'ün tayini için uygun şartlar ve derişimler belirlendikten sonra standart ekleme ile polarogramlar elde edildi. Bunun için her çalışma için aşağıdaki yol izlendi.

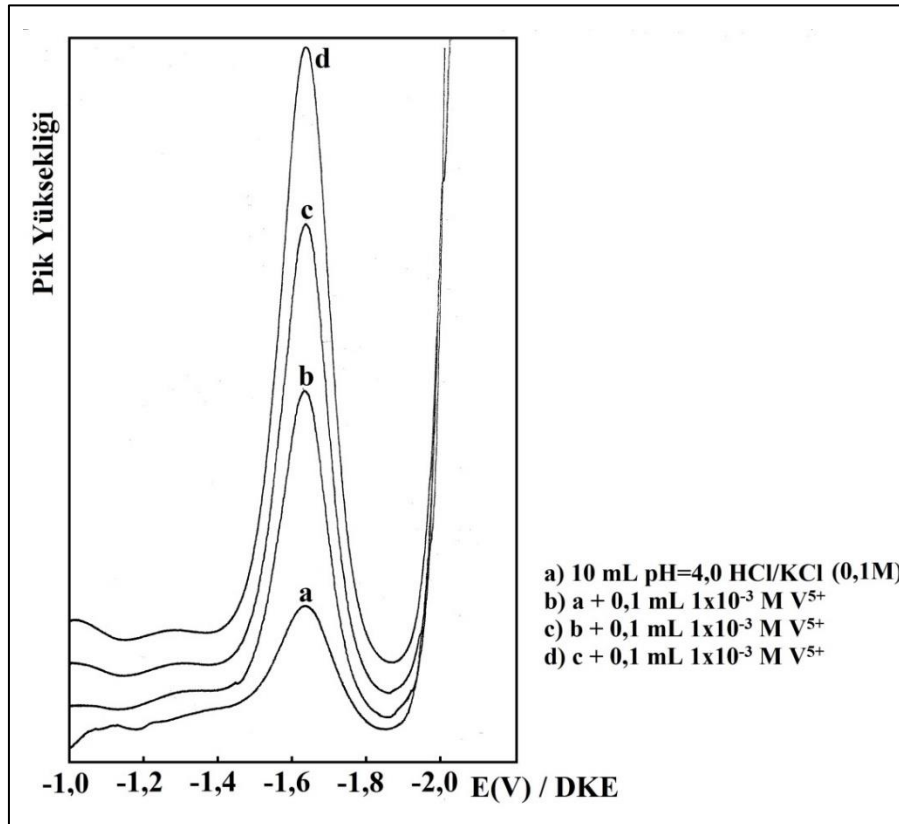
- Elektrolit çözeltisinden 10,0 mL polarografi hücresine alındı ve çözeltiden 10-15 dakika azot gazı geçirilerek çözünmüş oksijen uzaklaştırıldı. Potansiyostat'ın akım aralığı katalitik pikin gözlenebileceğı önceden tespit ettiğimiz mA'e ayarlandı ve -1,0 V'dan başlayarak elektrolit ortamın potansiyel taraması yapıldı.
- Hücredeki 10,0 mL elektrolit çözelti üzerine 1×10^{-3} M veya 1×10^{-4} M standart V^{4+} ve V^{5+} çözeltisinden belli bir hacimde (0,1; 0,05 mL) eklenerek hücredeki vanadyum derişimi ayarlandı. 1-2 dakika daha azot gazı geçirildikten sonra çözeltinin potansiyel taraması yapıldı. Standart ilavesi ve tarama işlemi toplam 2-4 kez tekrarlandı. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.9-4.14 de verildi.

- Daha önce belirlendiği gibi $-1,65$ V'da gözlenen katalitik pik vanadyum derişimi ile orantılı büyüdü. Pik yükseklikleri ölçüldü ve aralarındaki fark (mm veya cm) hesaplandı. Pik yükseklikleri arasındaki bu fark ilave edilen vanadyum mol sayısına karşılık gelen büyüme olarak tespit edildi.

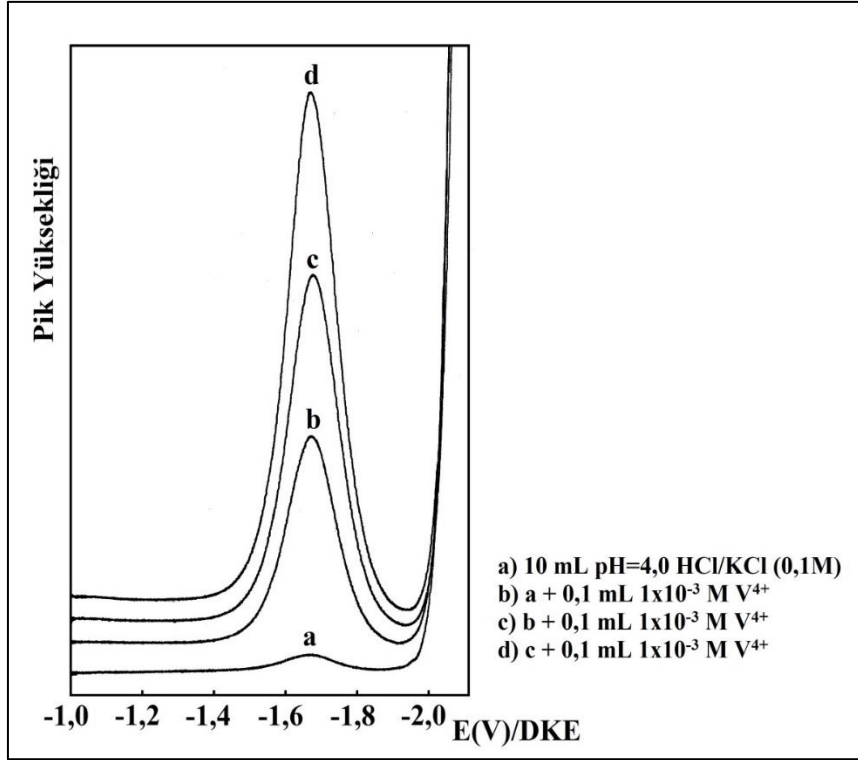
pH=4 HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında V^{5+} ve V^{4+} iyonlarının tayini

1×10^{-5} M V^{5+} tayini için CR=0,1 mA'de çalışıldı ve elde edilen polarogramlar Şekil 9'da verildi. Şekilde görüldüğü gibi $-1,65$ V'da 1×10^{-5} M V^{5+} derişimine karşılık gelen pikler arasındaki farkın tekrarlanabilirliğinin yüksek ve tayin için yeterli olduğu tespit edildi.

Benzer çalışma 1×10^{-5} M V^{4+} tayini için yapıldı fakat V^{4+} katalitik piki çok büyüttüğünden CR= 2 mA'de çalışıldı. Elde edilen polarogramlar Şekil 10'da verildi. Şekilde de görüldüğü gibi $-1,65$ V'da 1×10^{-5} M V^{4+} derişimine karşılık gelen pikler arasındaki fark oldukça büyük, tekrarlanabilirliği yüksek ve tayin için yeterli duyarlılıktadır.



Şekil 4.9. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de V^{5+} iyonlarının DPP ile tayini. (CR=0,1 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

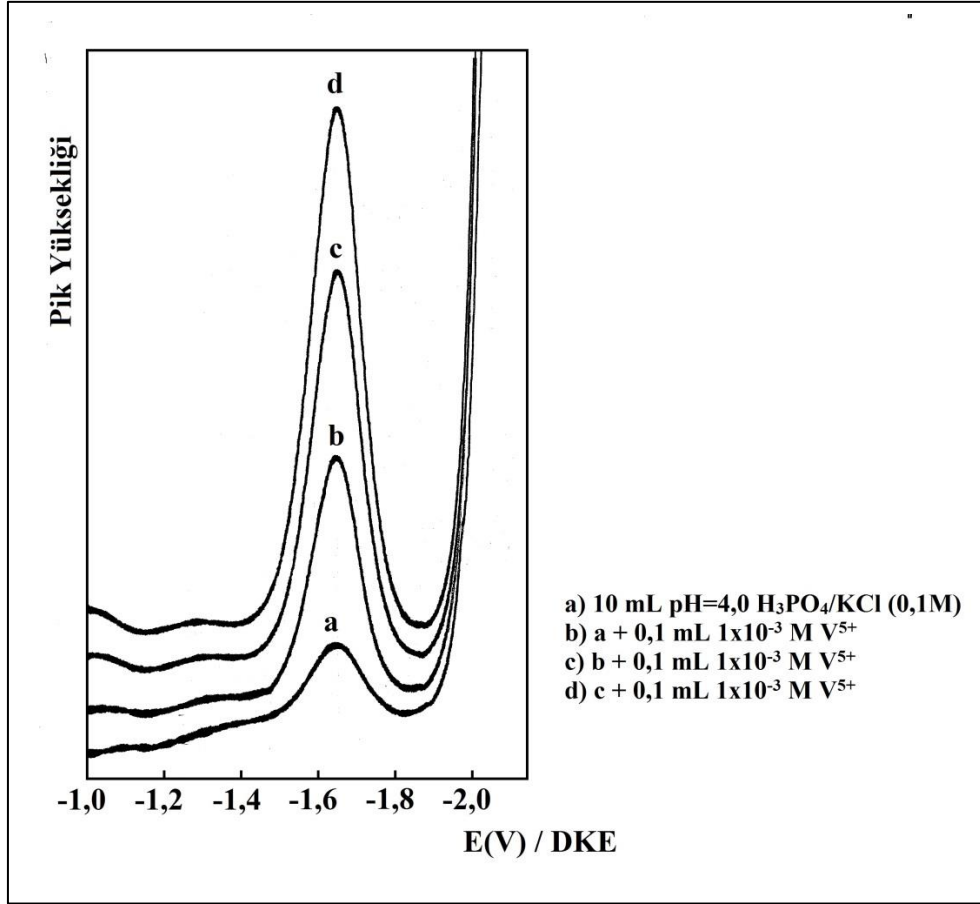


Şekil 4.10. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4’de V^{4+} iyonlarının DPP ile tayini. (CR=2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

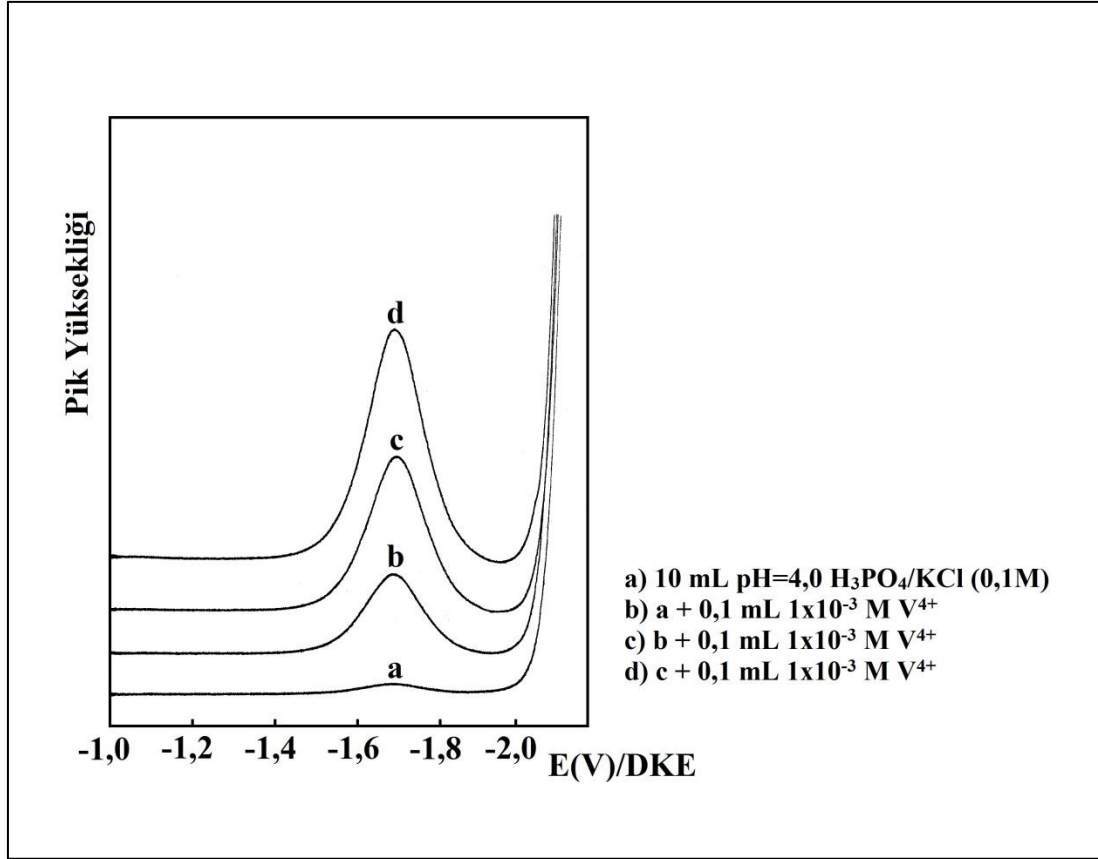
pH=4 H_3PO_4 /KCl (0,1M) elektrolit ortamında V^{5+} ve V^{4+} iyonlarının tayini

1×10^{-5} M V^{5+} tayini için bu ortamda da CR= 0,1 mA’de çalışıldı ve elde edilen polarogramlar Şekil 11’de verildi. Şekilde de görüldüğü gibi -1,65 V’da 1×10^{-5} M V^{5+} derişimine karşılık gelen pikler arasındaki farkın tekrarlanabilirliğinin yüksek ve tayin için yeterli olduğu tespit edildi.

Benzer çalışma 1×10^{-5} M V^{4+} tayini için CR=2 mA’de yapıldı. Elde edilen polarogramlar Şekil 12’de verildi. Şekilde de görüldüğü gibi -1,65 V’da 1×10^{-5} M V^{4+} derişimine karşılık gelen pikler arasındaki fark oldukça büyük, tekrarlanabilirliği yüksek ve tayin için yeterli duyarlılıktadır.



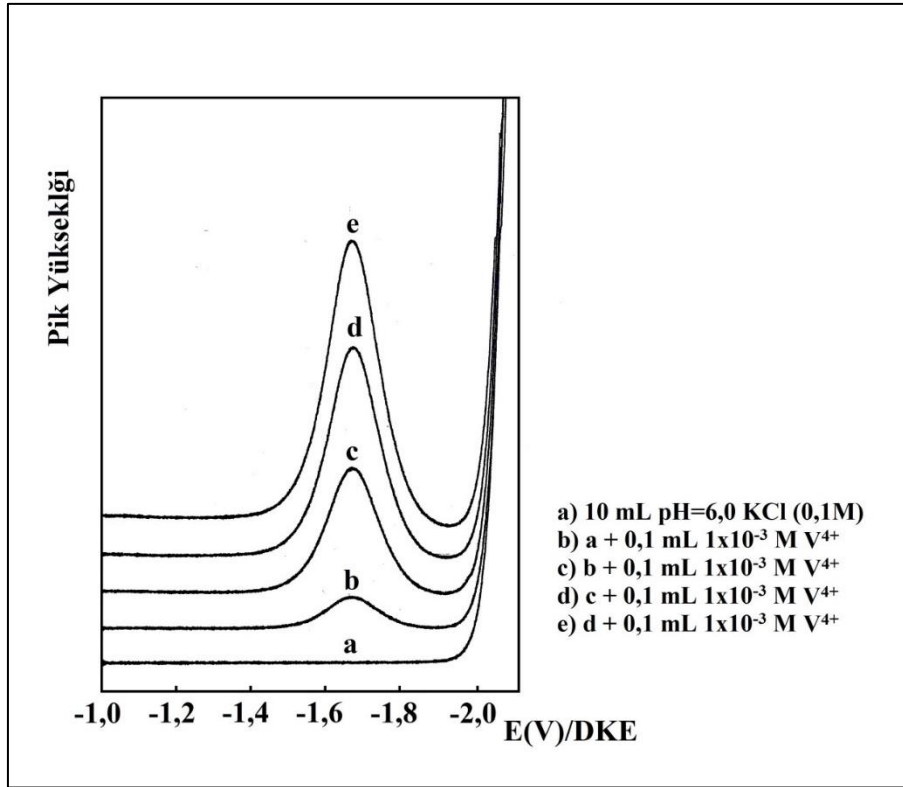
Şekil 4.11. H₃PO₄/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de V⁵⁺ iyonlarının DPP ile tayini (CR=0,1 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s).



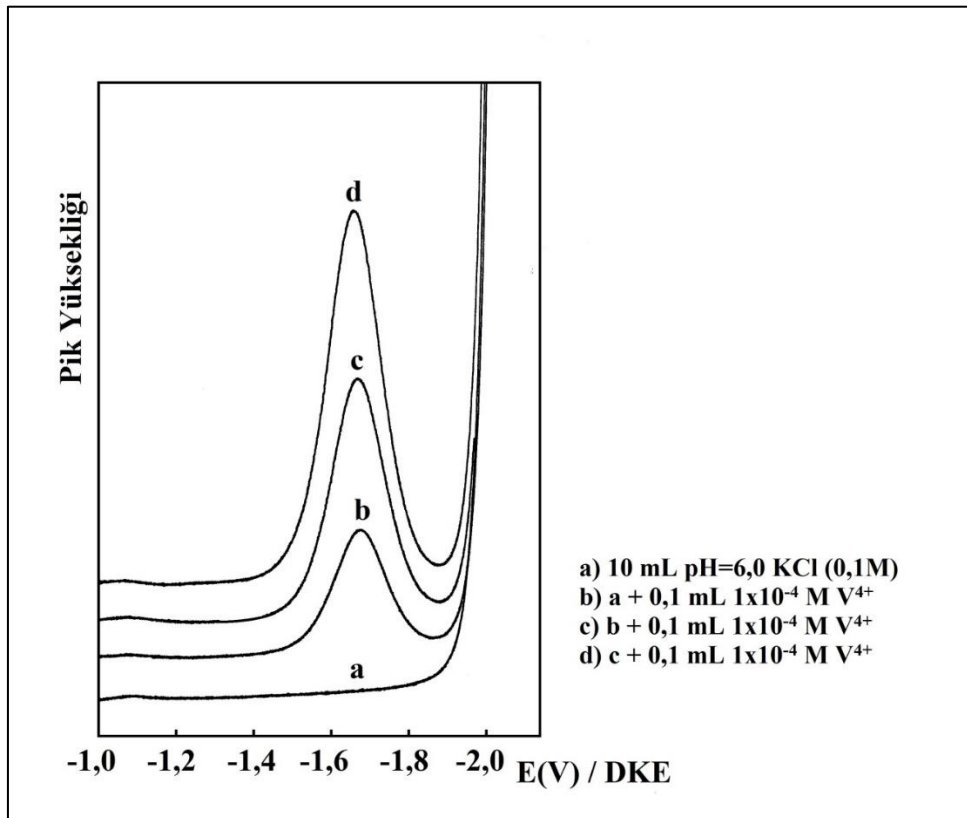
Şekil 4.12. H₃PO₄/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4’de V⁴⁺ iyonlarının DPP ile tayini. (CR=2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamında V⁵⁺ ve V⁴⁺ iyonlarının tayini

Diğer iki ortama göre daha yüksek bir pH’ya sahip ve bir katalitik piki olmayan bu ortamda 1×10⁻⁵ M V⁵⁺ tayini için CR=0,1 mA’de 1×10⁻⁵ M V⁴⁺ tayini için CR=2 mA’de çalışıldı. Elde edilen polarogramlar Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verildi. Şekilde de görüldüğü gibi pikler sadece vanadyum iyonlarına aittir. Polarogramlar değerlendirildiğinde ayarlanan ölçüm şartlarında, -1,65 V’da 1×10⁻⁵ M V⁵⁺ veya V⁴⁺ derişimine karşılık gelen pikler arasındaki farkın tekrarlanabilirliğinin yüksek ve tayin için yeterli olduğu tespit edildi.



Şekil 4.13. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) 1×10^{-5} M V^{4+} 'ün polarogramları. (CR=2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



Şekil 4.14. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) 1×10^{-6} M V^{4+} 'ün polarogramları. CR=0,1 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

4.2. pH 4,0 HCl/KCl (0,1M), pH 4,0 H₃PO₄/KCl (0,1M) ve pH 6,0 KCl (0,1M)

Elektrolit Ortamlarında V⁵⁺ ve V⁴⁺ İyonlarının DPP ile Tayininde Bazı

Katyonların Girişim Etkilerinin Araştırılması

DPP ile analizlerde özellikle katyonların girişim etkileri önemlidir. Elektro aktif katyonların indirgenme potansiyelleri çakışabildiği gibi ortama bağlı olarak intermetalik bileşiklerin oluşabilmesivs tayin şartlarını bozabilir veya değiştirebilir. Bu çalışmada da elektro aktif iyonlardan Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ iyonlarının geliştirilen vanadyum tayinine etkisi araştırıldı.

Bunun için;

Öncelikle seçilen iyonların, V⁴⁺ ve V⁵⁺'in tayin şartlarında, ortamda vanadyum iyonları yokken, bir katalitik pik oluşturup oluşturmadığına ve -1,65 V'da pH 4'de gözlenen ortamın katalitik pikine etkileri olup olmadığına bakıldı.

Daha sonra her üç elektrolit ortamda bu katyonların vanadyum iyonlarının tayinine bir girişimleri olup olmadığı araştırıldı. Bunun için iki farklı yol izlendi.

- Her bir katyonun girişimi tek tek çalışıldı.
- Katyonların bir karışımının girişimi çalışıldı.

4.2.1. Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ iyonlarının girişim etkileri

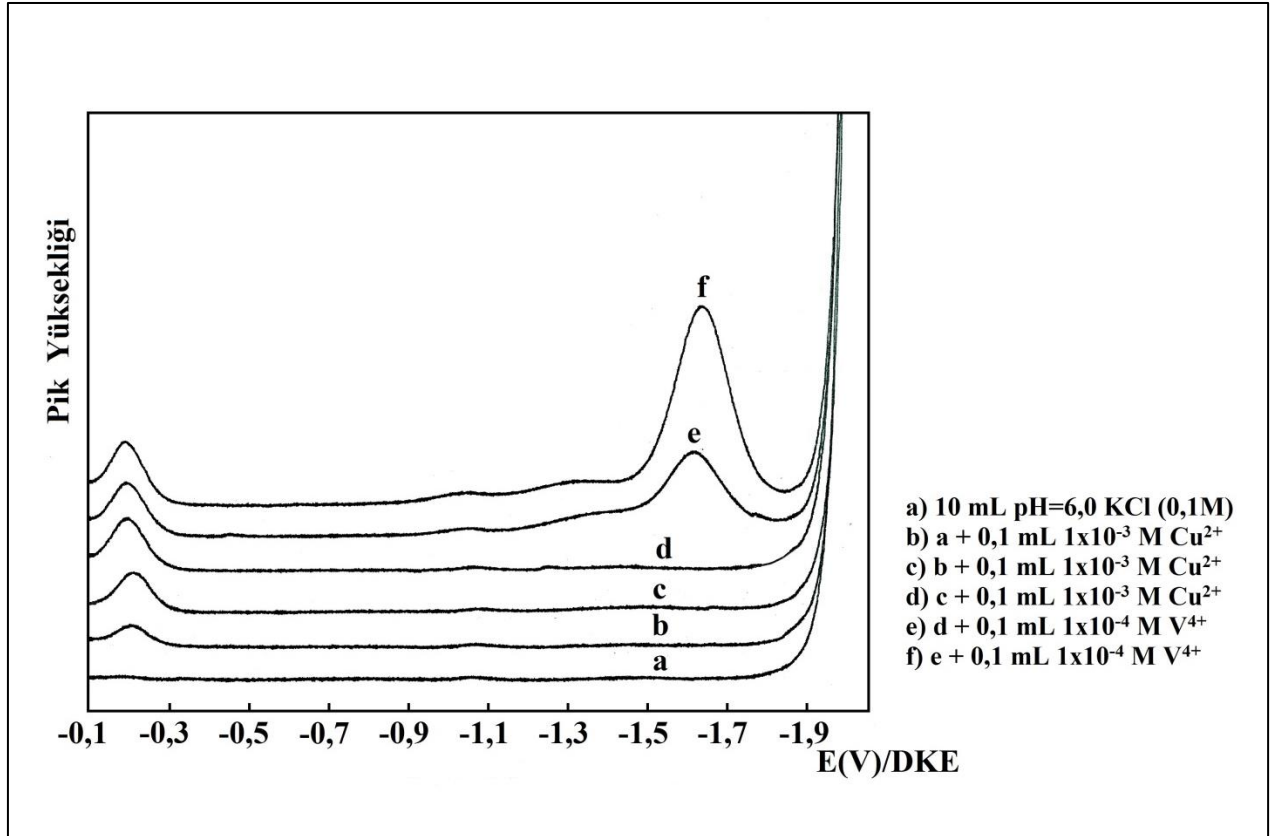
Çalışılan iyonun standart çözeltisinden belirli derişimlerde hücreye alındı ve her üç elektrolit ortamda polarogramları çekildi. Üzerine V⁴⁺ ve V⁵⁺ iyonlarından yine belli derişimlerde ilave edildi ve tekrar polarogramları alındı.

Tüm polarogramlar incelendiğinde ve karşılaştırıldığında birbirine benzer etkiler tespit edildi. pH 4 HCl ve H₃PO₄ ortamında 1×10⁻⁵ M katyon varlığının ortamın katalitik pikini birkaç mm düşürdüğü fakat iyonların daha fazla ilavesinde bu azalmanın devam etmediği gözlemlendi. pH 6 KCl ortamında ise herhangi bir katalitik pik oluşmadı.

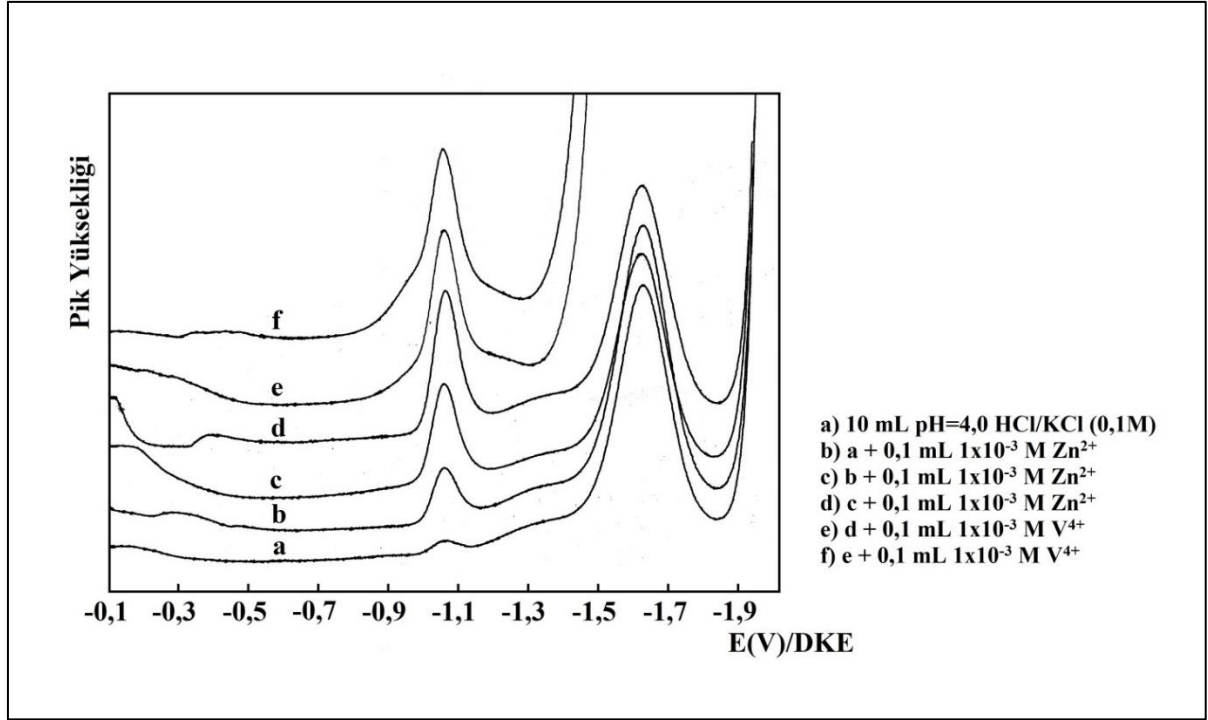
Her üç elektrolit ortamda bu iyonların varlığında ortama V⁴⁺ ve V⁵⁺ ilave edildiğinde yine

beklenen -1,65 V'daki vanadyum iyonlarının katalitik piki oluştu. Buna göre ortamda bulunabilecek bu katyonların vanadyum iyonlarının katalitik pikini baskılamadığı sonucuna varıldı. Fakat bu katyonlardan Zn iyonlarının indirgenme piki ile vanadyum iyonlarının -1,0 V'daki piklerinin çakıştığı gözlemlendi (Şekil 4.18).

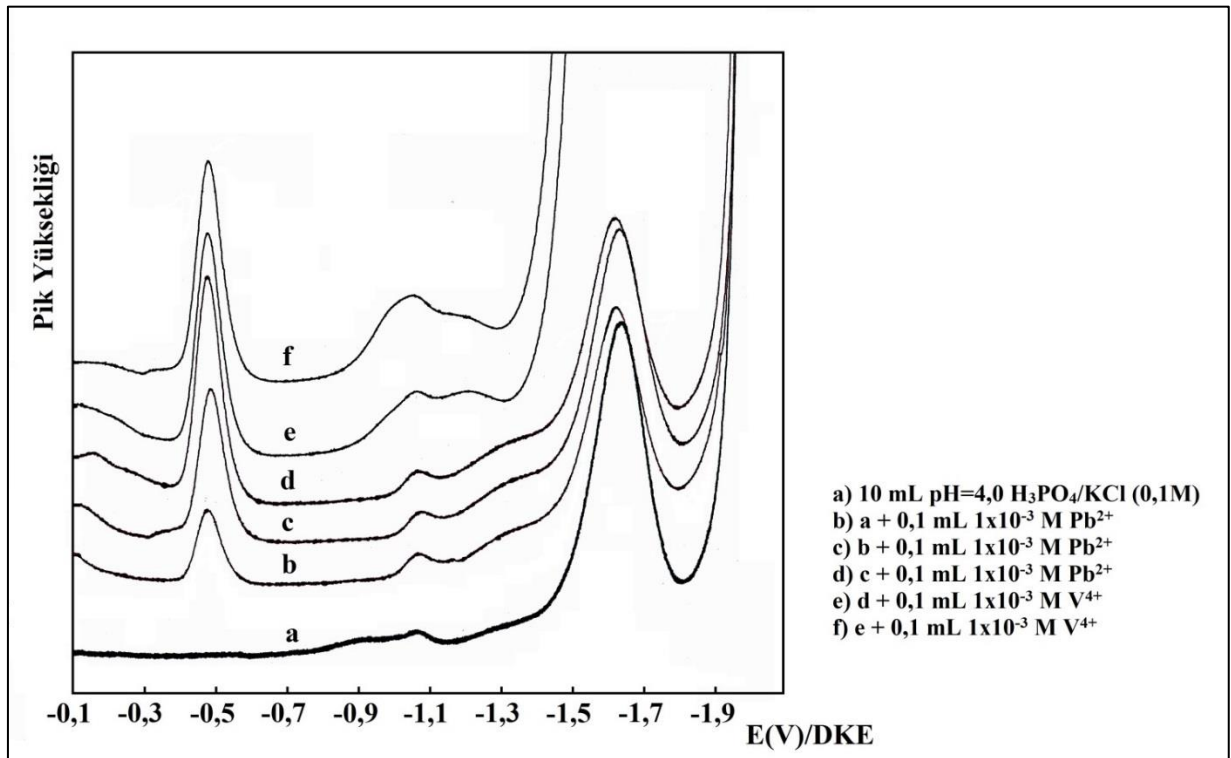
1×10^{-5} M ve 1×10^{-6} M V^{4+} çözeltisi üzerine aynı derişimde iyon ilaveleri yapıldığında -1,65 V'daki pikte yine birkaç mm küçülme gözlemlendi. Vanadyumun derişiminden daha düşük derişimlerde katyon varlığında ise bir etki gözlenmedi. Bu sonuçlara göre, iyonların katalitik piki baskılayıcı etkisi küçük, katalitik pik de çok büyük olduğundan bu etkinin iyon derişimi sabit kaldığı sürece vanadyum iyonlarının tayin duyarlılığını ve doğruluğunu etkilemeyeceği sonucuna varıldı



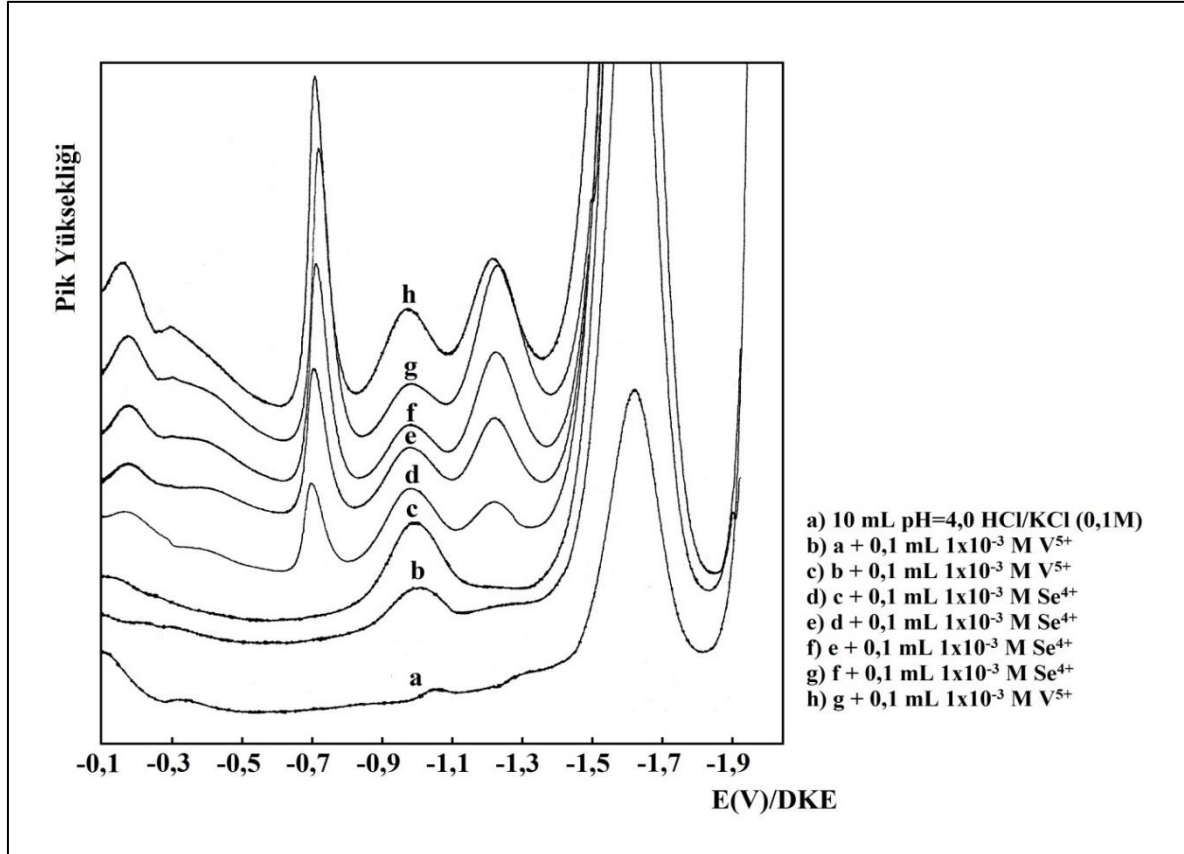
Şekil 4.15. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} iyonları varlığında V^{4+} iyonunun polarogramları (CR=0,1 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



Şekil 4.16. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4’de Zn^{2+} iyonları varlığında V^{4+} iyonunun polarogramları (CR=0,05 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



Şekil 4.17. $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{KCl}$ (0,1M) elektrolit ortamında pH=4’de Pb^{2+} iyonları varlığında V^{4+} iyonunun polarogramları (CR=0,05 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

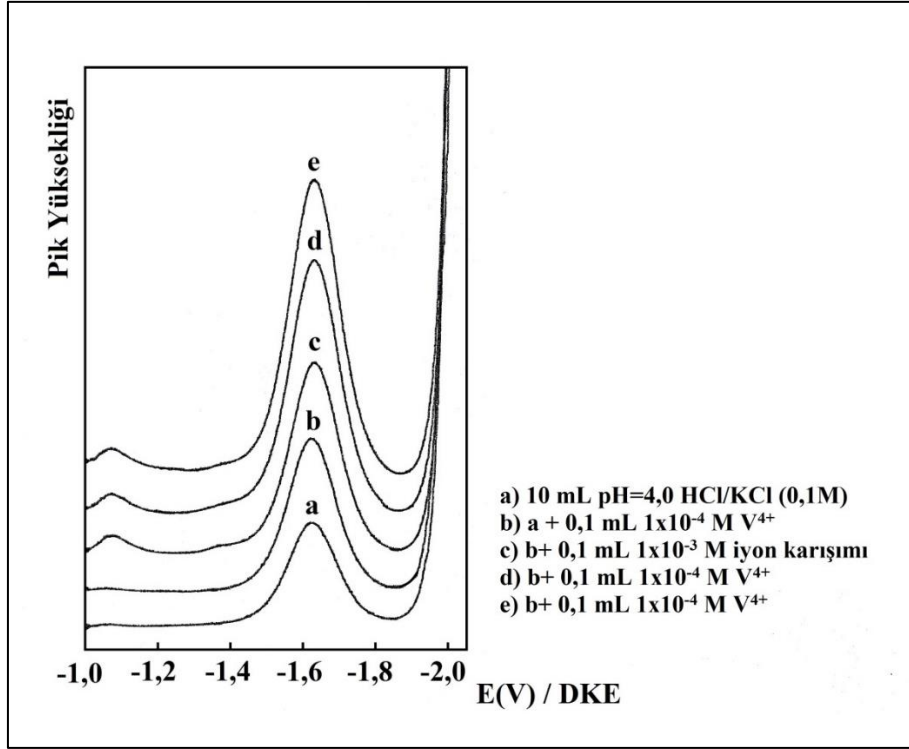


Şekil 4.18. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Se^{4+} iyonları varlığında V^{5+} iyonun polarogramları (CR=0,05 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

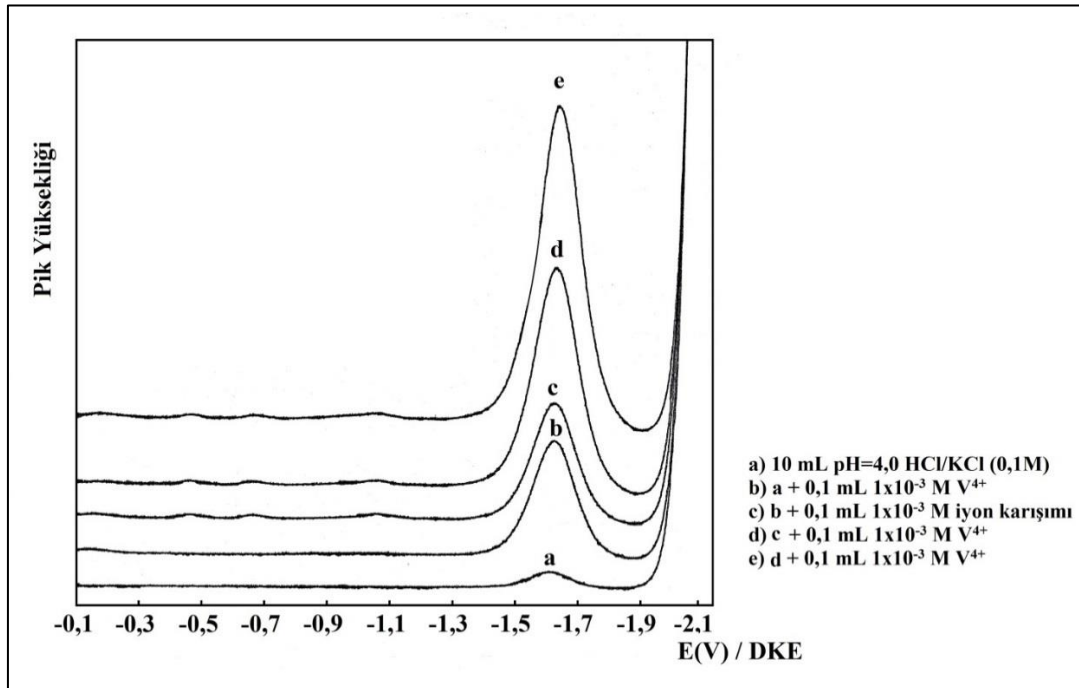
4.2.2. Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonları karışımının girişim etkileri

Bu çalışmada Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonları karışımı 10^{-3} M olacak şekilde standart çözelti hazırlandı. Çalışılan her üç elektrolit ortamı için belirli derişimlerde V^{4+} , V^{5+} ve iyon karışımından ilaveler yapılarak uygun şartlarda polarogramlar çekildi.

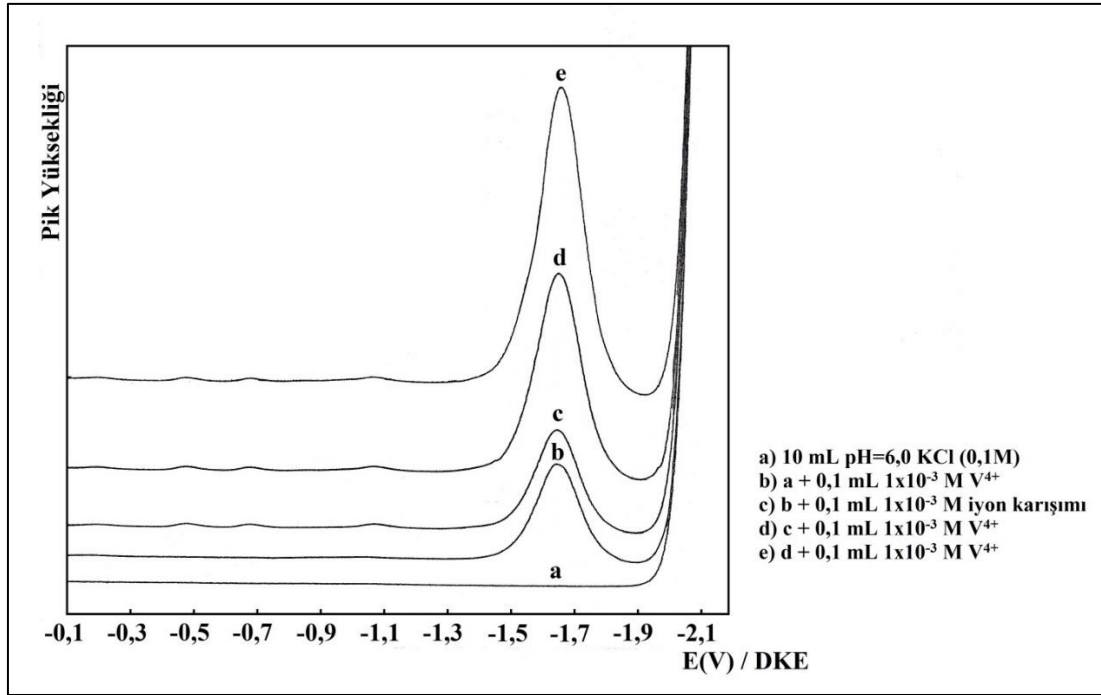
Polarogramların hepsi incelendiğinde 0,1M KCl, pH=4 HCl ve H_3PO_4 ortamlarında V^{4+} ve V^{5+} ilavesinden sonra 10^{-5} M iyon karışımı -1,65 V'daki ortamın katalitik pikini birkaç mm düşürdüğü gözlemlendi. Hücrenin içerisine tekrar V^{4+} ve V^{5+} iyonlarının belirli derişimlerinin ilaveleri ile ortamdaki katalitik pik orantılı olarak büyüdü. İyon karışımının etkisi V^{4+} ve V^{5+} iyonlarının katalitik pikini baskılamadığı sonucuna varıldı.



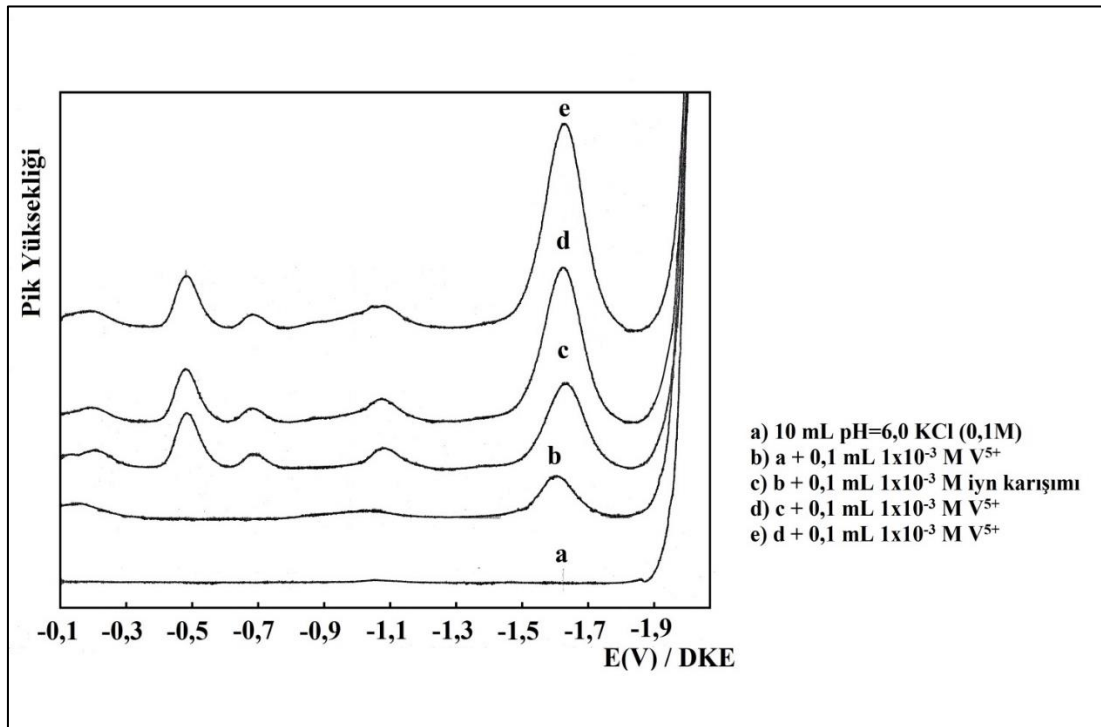
Şekil 4.19. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonları varlığında V^{4+} iyonlarının polarogramları (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



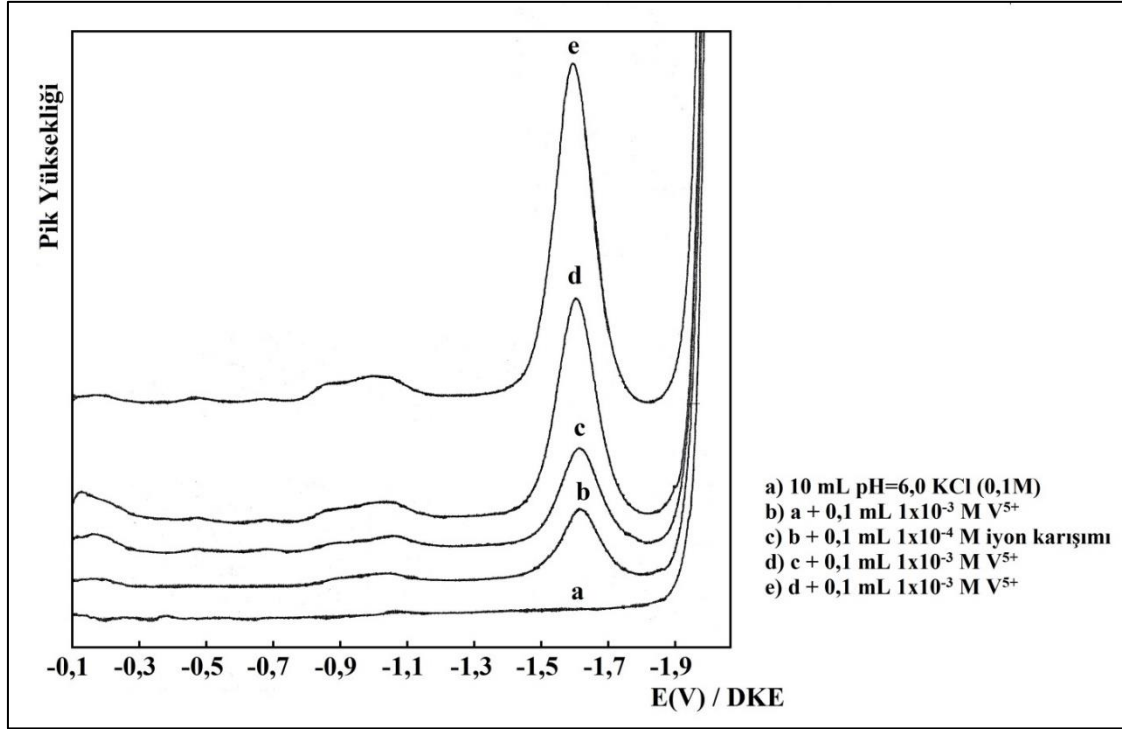
Şekil 4.20. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{4+} iyonlarının polarogramları.(CR=1,0 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



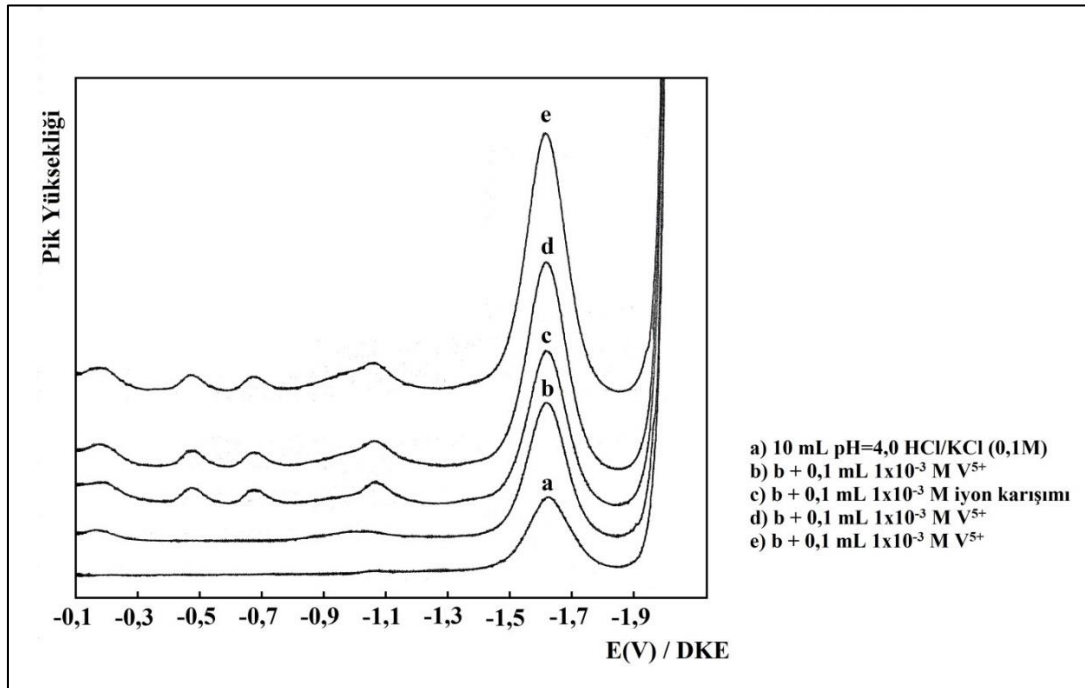
Şekil 4.21. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{4+} iyonlarının polarogramları. (CR=1,0 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



Şekil 4.22. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{5+} iyonlarının polarogramları (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



Şekil 4.23. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{5+} iyonlarının polarogramları. (CR=0,1 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



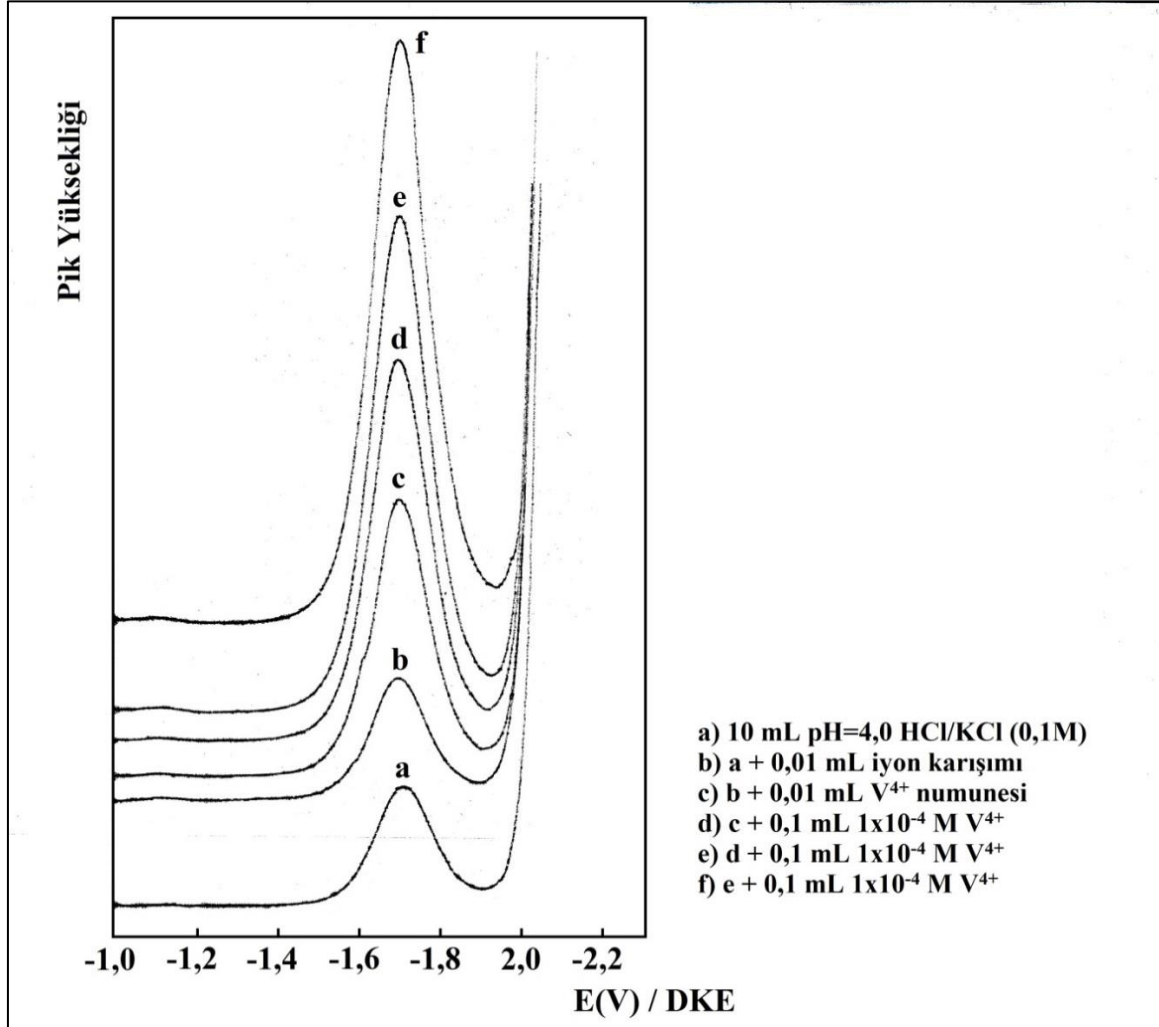
Şekil 4.24. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{5+} iyonlarının polarogramları. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

4.3. Sentetik Numunede V^{4+} ve V^{5+} Tayini

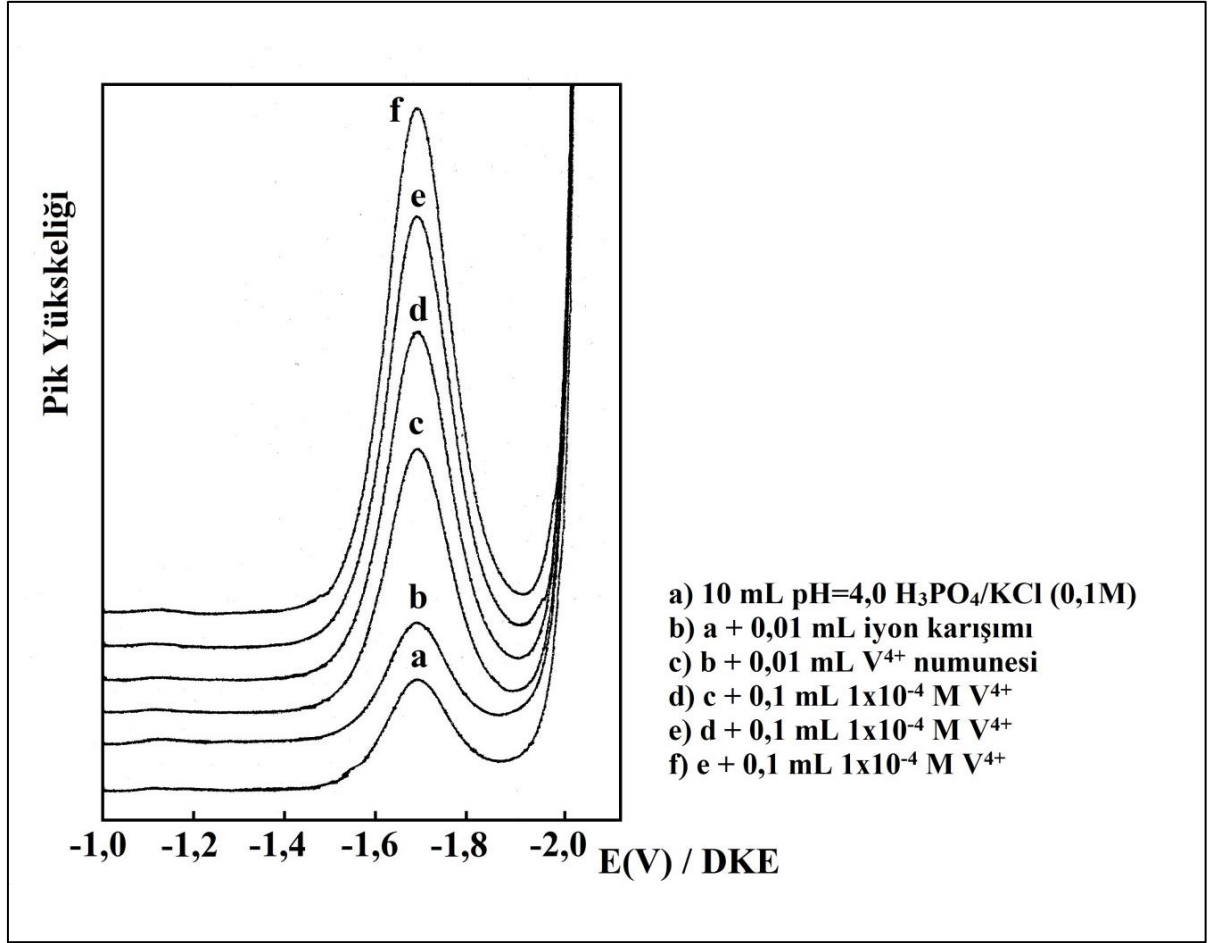
Bu çalışmada geliştirilen metotla Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonları varlığında, V^{4+} ve V^{5+} tayini amaçlandı. Vanadyumun bulunduğu sentetik çözelti ortamı hücre içinde hazırlandı. Bunun için;

- Girişimleri çalışılan katyonların her birinden 1×10^{-3} M içeren bir karışım çözelti hazırlandı. Polarografi hücresindeki 10 mL elektrolit üzerine bu çözeltiden her bir iyonun derişimi 1×10^{-6} M, ikinci bir çalışmada 1×10^{-5} M olacak şekilde belli hacimlerde eklendi. Bu karışımın polarogramı çekildi.
- İyon karışımı içeren hücredeki çözelti üzerine standart vanadyum çözeltisinden hazırlanan vanadyum numunesinden 0,01 mL eklendi. Tekrar polarogram çekildi.
- Standart eklemeler yapılarak çalışma tamamlandı.
- Her üç elektrolit ortam için elde edilen polarogramlar düşük derişimde ($\sim 10^{-6}$ M) V^{4+} iyonu için Şekil 4.25- 4.27'de; daha yüksek V^{4+} derişimi ($\sim 10^{-5}$ M) için Şekil 4.28- 4.30'da verildi. V^{4+} için yapılan çalışmalar ise Şekil 4.31-4.33'de verildi.
- Her bir polarogramın -1,65 V'daki pik yükseklikleri ölçülerek vanadyumun derişimi hesaplandı. Her çalışma 3 kez tekrarlandı. Bulunan sonuçlar hata hesaplamalarıyla birlikte Çizelge 4.5-4.7'de verildi.

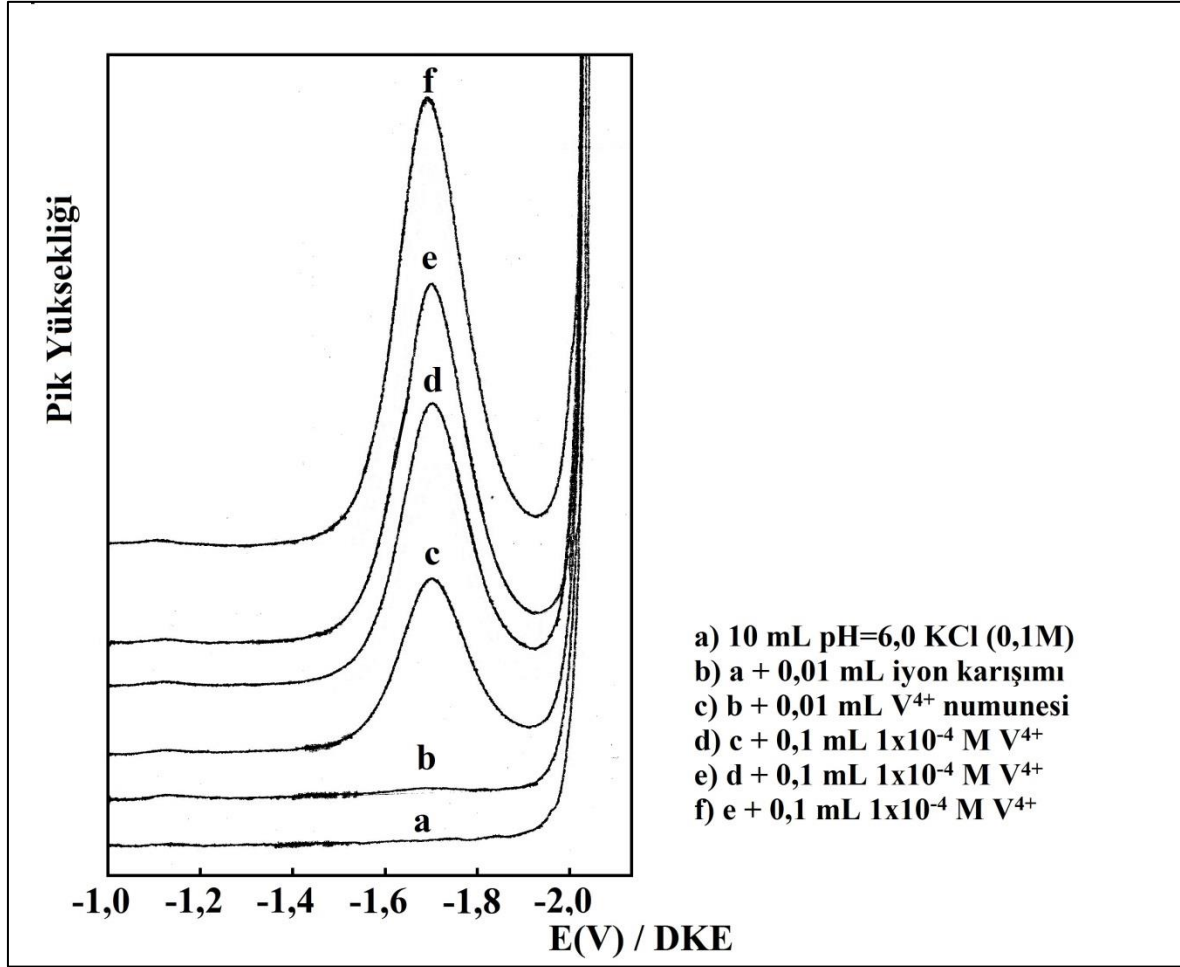
**4.3.1. pH=4 HCl/KCl (0,1M), pH=4 H₃PO₄/KCl (0,1M) ve pH=6 KCl (0,1M)
elektrolit ortamlarında sentetik numunede V⁴⁺ tayini**



Şekil 4.25. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ (1x10⁻⁶M) iyonları varlığında V⁴⁺ (~10⁻⁶ M) tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



Şekil 4.26. H₃PO₄/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4’de Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ (1×10⁻⁶ M) iyonları varlığında V⁴⁺ (~10⁻⁶ M) tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

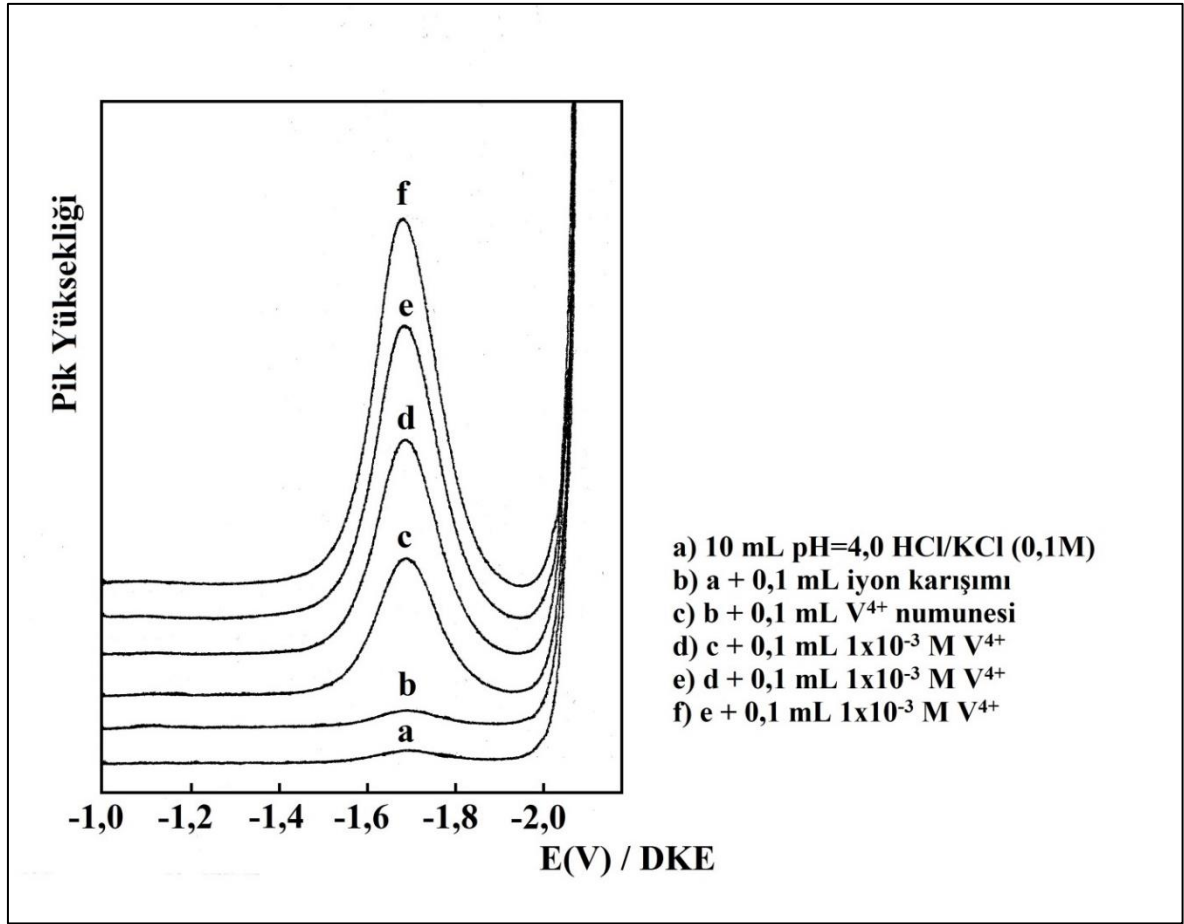


Şekil 4.27. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ (1×10⁻⁶M) iyonları varlığında V⁴⁺ (~10⁻⁶ M) tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

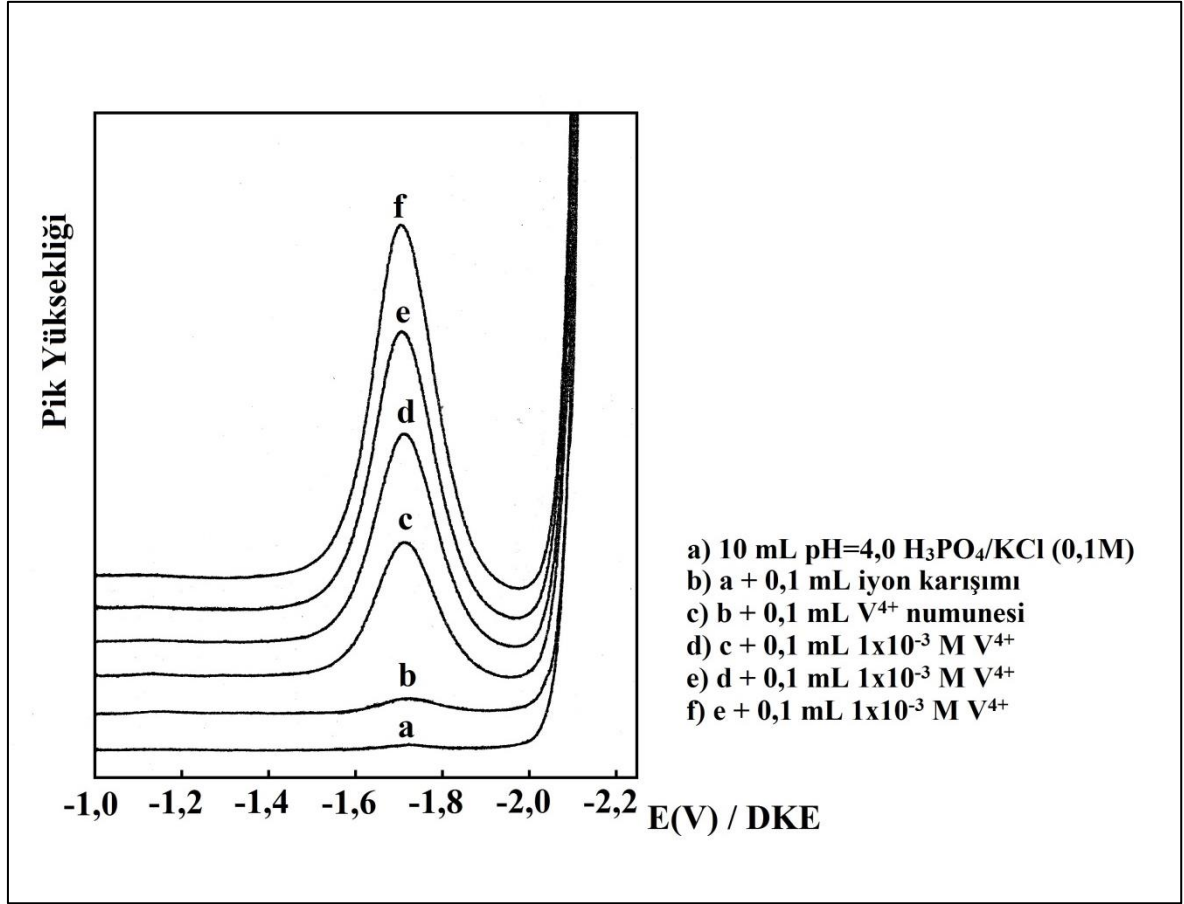
Çizelge 4.5. Standart çözeltide ve sentetik numunede V⁴⁺ (~10⁻⁶ M) tayin sonuçları.

Elektrolit Ortam	1,60×10 ⁻⁶ M V ⁴⁺		1,60×10 ⁻⁶ M V ⁴⁺ + *İyon karışımı	
	Bulunan V ⁴⁺ (mol/L)	Hata (mol/L)	Bulunan V ⁴⁺ (mol/L)	Hata (mol/L)
pH=4 H ₃ PO ₄ / KCl(0,1M)	1,54×10 ⁻⁶	-0,06×10 ⁻⁶	1,77×10 ⁻⁶	+0,17×10 ⁻⁶
pH=4 HCl/ KCl (0,1M)	1,59×10 ⁻⁶	-0,01×10 ⁻⁶	1,51×10 ⁻⁶	-0,09×10 ⁻⁶
pH=6 KCl (0,1M)	1,13×10 ⁻⁶	-0,47×10 ⁻⁶	1,51×10 ⁻⁶	-0,09×10 ⁻⁶

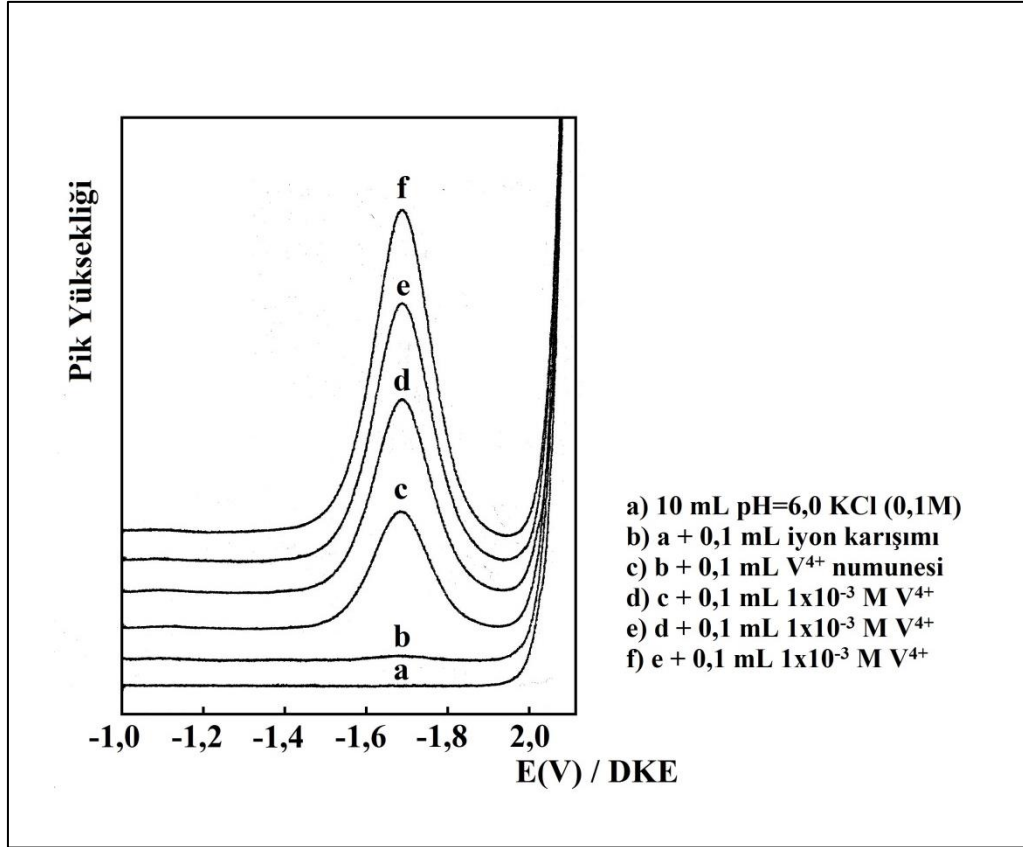
*İyon karışımı: 1×10⁻⁶ M, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Ni²⁺



Şekil 4.28. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{4+} ($\sim 10^{-5}$ M) tayini. (CR=2,0 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



Şekil 4.29. H₃PO₄/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ (1×10⁻⁵ M) iyonları varlığında V⁴⁺ (~10⁻⁵ M) tayini. (CR=2,0 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



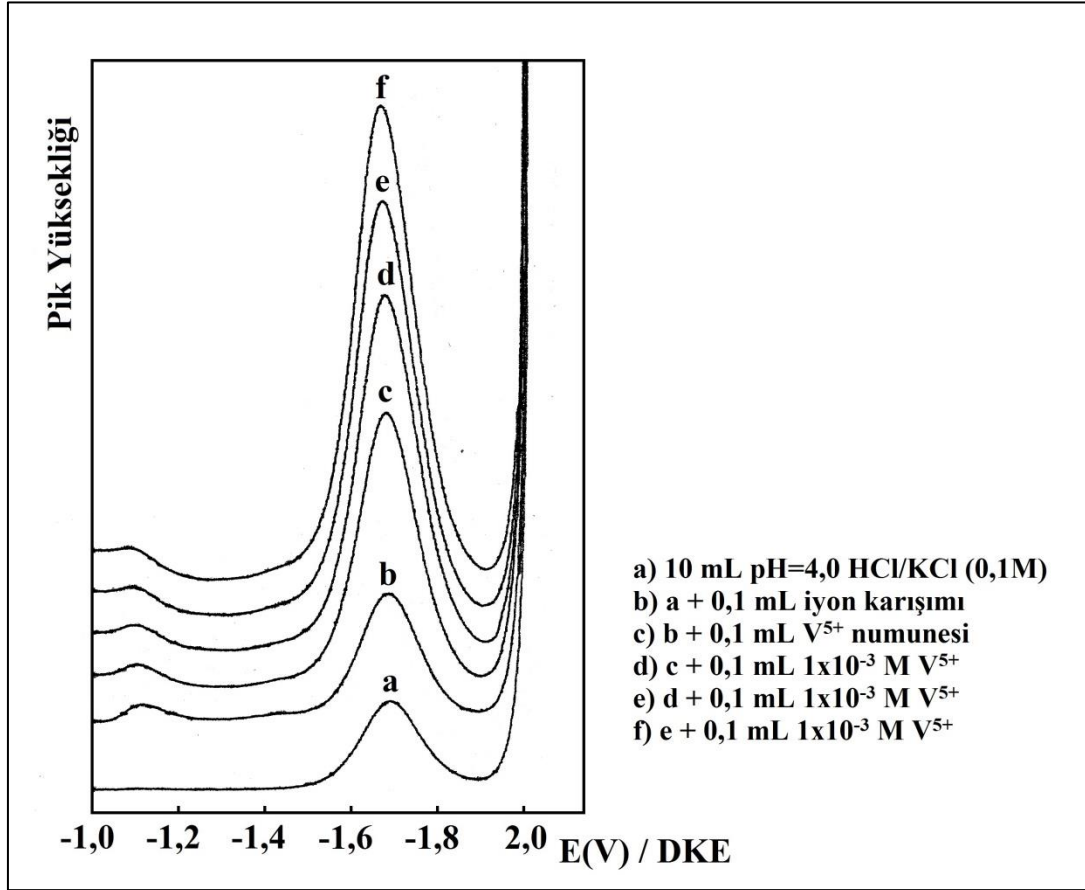
Şekil 4.30. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} (1×10^{-5} M) iyonları varlığında V^{4+} ($\sim 10^{-5}$ M) tayini. (CR=2,0 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

Çizelge 4.6. Standart çözeltide ve sentetik numunede V^{4+} ($\sim 10^{-5}$ M) tayin sonuçları.

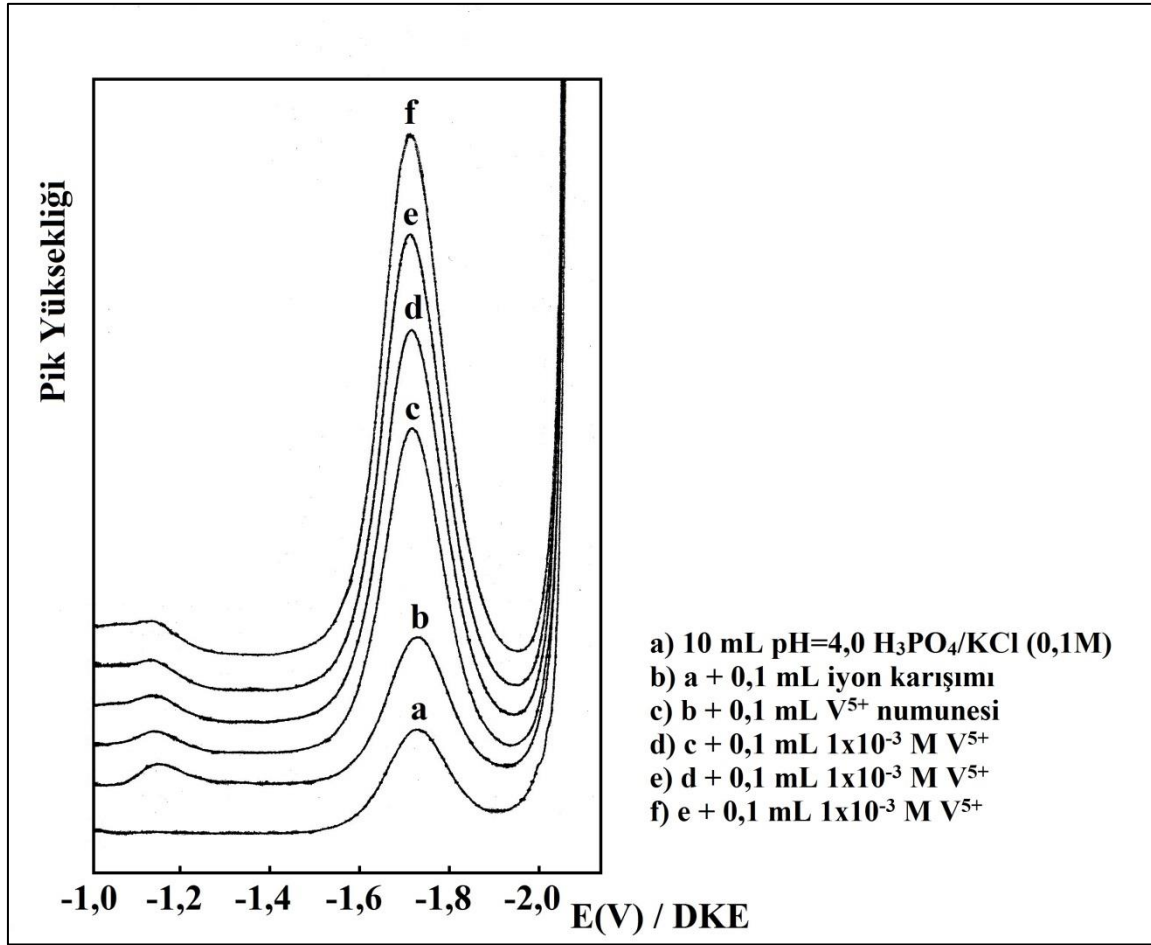
Elektrolit Ortam	$1,60 \times 10^{-5}$ M V^{4+}		$1,60 \times 10^{-5}$ M V^{4+} + *İyon karışımı	
	Bulunan V^{4+} (mol/L)	Hata (mol/L)	Bulunan V^{4+} (mol/L)	Hata (mol/L)
pH=4 $H_3PO_4/KCl(0,1M)$	$1,55 \times 10^{-5}$	$-0,05 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-5}$	$-0,09 \times 10^{-5}$
pH=4 $HCl/KCl(0,1M)$	$1,52 \times 10^{-5}$	$-0,08 \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$-0,11 \times 10^{-5}$
pH=6 KCl (0,1M)	$1,52 \times 10^{-5}$	$-0,08 \times 10^{-5}$	$1,63 \times 10^{-5}$	$+0,03 \times 10^{-5}$

*İyon karışımı: 1×10^{-5} M, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}

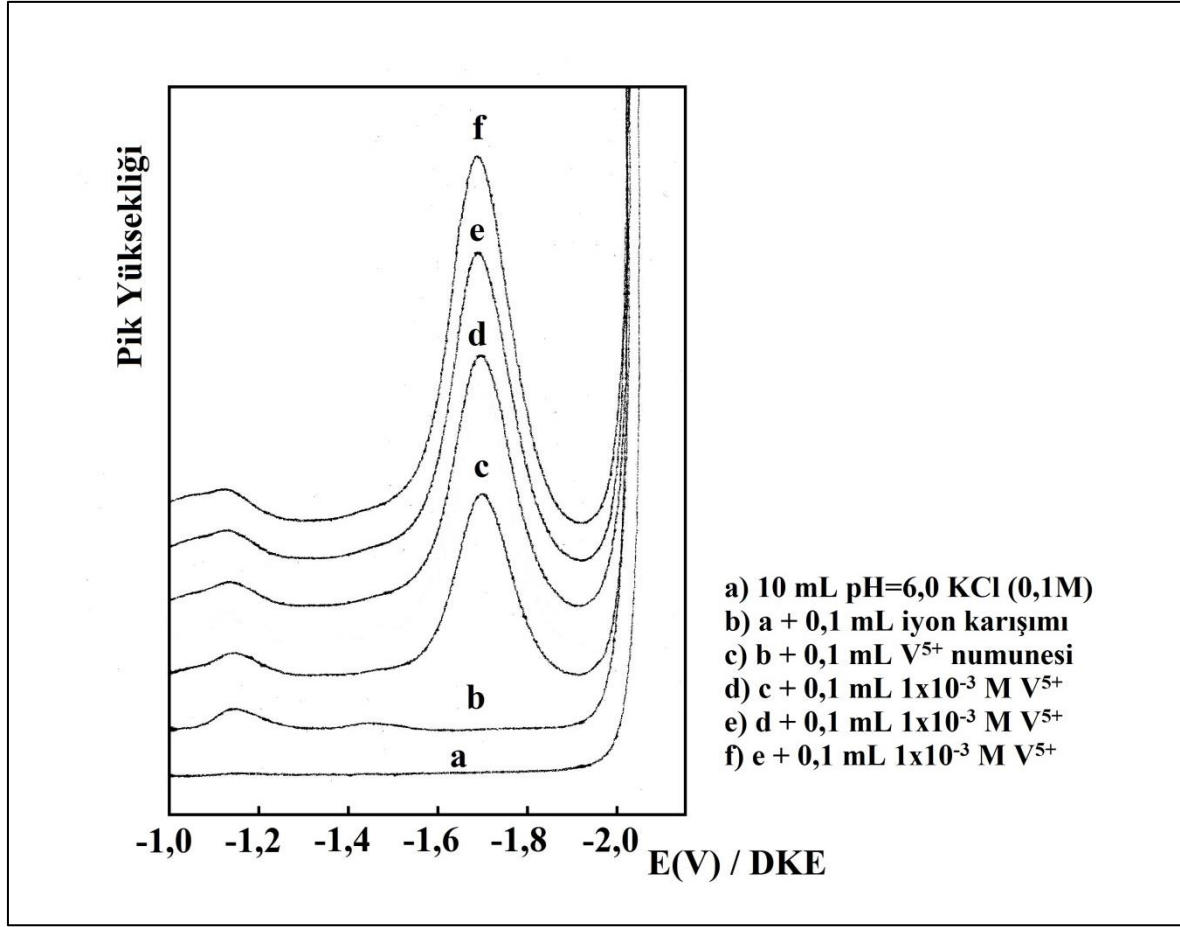
4.3.2. pH=4 HCl/KCl (0,1M), pH=4 H₃PO₄/KCl (0,1M) ve pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamlarında sentetik numunede V⁵⁺ Tayini



Şekil 4.31. HCl/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4'de Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ (1×10⁻⁵ M) iyonları varlığında V⁵⁺ tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



Şekil 4.32. H₃PO₄/KCl (0,1M) elektrolit ortamında pH=4’de Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ (1×10⁻⁵ M) iyonları varlığında V⁵⁺ tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)



Şekil 4.33. 0,1M KCl elektrolit ortamında (pH=6) Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Ni²⁺ (1x10⁻⁵ M) iyonları varlığında V⁵⁺ tayini. (CR=0,2 mA; X=0,05 V/cm; Y=0,1 V/s)

Çizelge 4.7. Standart çözeltide ve sentetik numunede V⁵⁺ tayin sonuçları.

Elektrolit Ortam	1,0x10 ⁻⁵ M V ⁵⁺		1,0x10 ⁻⁵ M V ⁵⁺ + *İyon karışımı	
	Bulunan V ⁵⁺ (mol/L)	Hata (mol/L)	Bulunan V ⁵⁺ (mol/L)	Hata (mol/L)
pH=4 H ₃ PO ₄ /KCl (0,1M)	0,97x10 ⁻⁵	-0,03x10 ⁻⁵	1,20x10 ⁻⁵	+0,2x10 ⁻⁵
pH=4 HCl/ KCl (0,1M)	1,10x10 ⁻⁵	-0,10x10 ⁻⁵	1,15 x10 ⁻⁵	+0,15x10 ⁻⁵
pH=6 KCl (0,1M)	1,13x10 ⁻⁵	-0,13x10 ⁻⁵	1,12x10 ⁻⁵	+0,12x10 ⁻⁵

*İyon karışımı: 1x10⁻⁵ M, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Ni²⁺

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1. V^{5+} ve V^{4+} iyonlarının pH=4 HCl/KCl (0,1M), pH=4 H_3PO_4 /KCl (0,1M) ve pH=6 KCl (0,1M) elektrolit ortamlarında polarografik davranışları benzerdir. Her iki iyonunda -1,0 V civarında küçük bir indirgenme pikine -1,65 V civarında oldukça büyük katalitik bir pike sahiptirler.
2. V^{5+} ve V^{4+} iyonlarının -1,0 V daki indirgenme pik yüksekliği hemen hemen aynı iken -1,65 V'daki katalitik pik yükseklikleri farklıdır. V^{4+} 'ün pik yüksekliği V^{5+} 'in on katı kadardır.
3. -1,0 V civarındaki indirgenme pikinin yüksekliği pH ya bağlı olarak değişmezken -1,65 V civarındaki katalitik pikin yüksekliği pH küçüldükçe büyümektedir. Katalitik pik pH=3'de bile 10^{-5} M vanadyum iyonları varlığında ölçülemeyecek boyutlara ulaşmaktadır.
4. -1,0 V'daki indirgenme piki iki iyon içinde her ortamda aynı duyarlılığa sahiptir. Bu pikle 10^{-5} M V^{5+} ve V^{4+} derişimleri tayin edilebilirken daha düşük derişimler ($\sim 10^{-6}$ M) tayin edilememektedir.
5. -1,65 V'daki katalitik pik ile her üç ortamda da akım aralıkları ayarlanarak V^{5+} iyonları 10^{-5} M civarında tayin edilebilirken 10^{-6} M V^{4+} iyonları tayin edilebilmektedir.
6. Katalitik pik yüksekliğinin çok büyük olması 10^{-6} M'dan da daha düşük derişimlerde tayin yapılabileceği öngörüsünü oluşturmuştur. Fakat yapılan denemelerde en düşük 5×10^{-7} M V^{4+} derişimi tayin edilmiştir. Bu sonuçlara göre katalitik pikin oluşması veya büyümesi için vanadyum iyonlarının derişiminin belli bir değerde olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Sonraki çalışmalarda katalitik pikin oluşum şartları daha detaylı çalışmalarla belirlenerek daha düşük vanadyum derişimlerinin tayini gerçekleştirilebilir.
7. V^{5+} ve V^{4+} tayininde Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonları vanadyumla aynı derişimde veya daha düşük derişimlerde ortamda bulunduğunda önemli bir girişimleri olmamıştır. Fakat Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} iyonları karışımında V^{5+} ve V^{4+} iyonları tayininde hata yüzdesi artmıştır.

KAYNAKLAR

1. Owens, G. (2008). Trends in speciation analysis of vanadium in environmental samples and biological fluids—a review. *Analytica chimica acta*, 607(1), 1-14.
2. Lagerkvist, B., Nordberg, G.F. and Vouk, V. (1986). Vanadium. In: Friberg, L., Nordberg, G.F. & Vouk, V.B., eds, *Handbook on the Toxicology of Metals, Specific Metals*, 2nd Ed Amsterdam, Elsevier, II, 638–663.
3. Minoia, C., Pietra, R., Sabbioni, E., Ronchi, A., Gatti, A., Cavalleri, A. and Manzo, L. (1992). Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European Community. III. The control of preanalytical factors in the biomonitoring of trace elements in biological fluids. *Sci.total Environ.*, (120), 63–79.
4. Sabbioni, E., Kucera, J., Pietra, R. and Vesterberg, O. (1996). A critical review on normal concentrations of vanadium in human blood, serum, and urine. *Sci. total Environ.*, (188), 49–58.
5. Gylseth, B., Leira, H.L., Steinnes, E. and Thomassen, Y. (1979). Vanadium in the blood and urine of workers in a ferroalloy plant. *Scand. J. Work Environ. Health*, (5), 188–194.
6. Kiviluoto, M., Pyy, L. and Pakarinen, A. (1981). Serum and urinary vanadium of workers processing vanadium pentoxide. *Int. Arch. occup. environ. Health*, (48), 251–256.
7. Kawai, T., Seiji, K., Watanabe, T., Nakatsuka, H. and Ikeda, M. (1989). Urinary vanadium as a biological indicator of exposure to vanadium. *Int. Arch. occup. environ. Health*, (61), 283–287.
8. Ishida, O., Kihira, K., Tsukamoto, Y. and Marumo, F. (1989). Improved determination of vanadium in biological fluids by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Clin. Chem.*, (35), 127–130.
9. Pyy, L., Hakala, E. and Lajunen, L.J. (1984). Screening for vanadium in urine and blood serum by electrothermal atomic absorption spectrometry and d.c. plasma atomic emission spectrometry. *Anal. chim. Acta*, (158), 297–303.
10. Fassett, J.D. and Kingston, H.M. (1985). Determination of nanogram quantities of vanadium in biological material by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry with ion counting detection. *Anal. Chem.*, (57), 2474–2478.
11. Moens, L. and Dams, R. (1995). NAA & ICP-MS: A comparison between two methods for trace and ultra-trace element analysis. *J. radioanal. nucl. Chem.*, (192), 29–38.
12. Moens, L., Verrept, P., Dams, R., Greb, U., Jung, G. and Laser, B. (1994). New high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry technology applied for the determination of V, Fe, Cu, Zn and Ag in human serum. *J. anal. Atom. Spectr.* (9), 1075–1078.

13. Coetzee, PP., Fischer, JL. and Hu, MS. (2002). "The separation and simultaneous determination of V(IV) and V(V) species complexed with EDTA by IC-ICP-OES" *WATER SA*, 28(1), 37-44.
14. Sanchez, R., Sanchez, C., Todoli, JL., Lienemann, CP. (2002). Mermet, JM. "Quantification of nickel, vanadium and manganese in petroleum products and biofuels through inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with a high temperature single pass spray chamber" *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 29(2), 242-248.
15. Gurkan, R. and Emektas, C. (2014). "Micellar sensitized catalytic kinetic spectrophotometry for highly accurate and reproducible determination of V(IV) and V(V)" *Rare Metals*, 33(4), 466-478.
16. Zeeb, M., Mirza, B., Zare-Dorabei, R. and Farahani, H. (2014). "Ionic Liquid-based Ultrasound-Assisted In Situ Solvent Formation Microextraction Combined with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry as a Practical Method for Preconcentration and Trace Determination of Vanadium in Water and Food Samples" *Food Analytical Methods*, 7(9), 1783-1790.
17. Stefanova, TS. Simitchiev, KK. and Gavazov, KB. (2015). "Liquid-liquid extraction and cloud point extraction for spectrophotometric determination of vanadium using 4-(2-pyridylazo) resorcinol" *Chemical Papers* 69(4), 495-503.
18. Naeemullah, K.TG. and Tuzen, M. (2015). "Magnetic stirrer induced dispersive ionic-liquid microextraction for the determination of vanadium in water and food samples prior to graphite furnace atomic absorption spectrometry" *Food Chemistry*, (172),161-165.
19. Santos, AP. and Lemos, VA. (2015). "Determination of Vanadium Levels in Seafood Using Dispersive Liquid-Liquid Micro extraction and Optical Sensors" *Water Air And Soil Pollution* 226(3), 60.
20. Barrado, E., Alvarez, V., Pardo, R., and Batanero, P. S. (1991). Vanadium (V) determination through a catalytic polarographic method. *Electroanalysis*, 3(7), 715-719.
21. Farias, P. A. and Takase, I. (1992). Cathodic stripping voltammetry of vanadium based on adsorptive accumulation of its solochrome violet RS complex at the static mercury drop electrode. *Electroanalysis*, 4(8), 823-828.
22. Rao, K. S., Palrecha, M. M. and Dhaneshwar, R. G. (1997). Determination of trace vanadium in various waters by differential pulse adsorptive stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 9(10), 804-806.
23. Puri, S., Dubey, R. K., Gupta, M. K., and Puri, B. K. (1998). Differential pulse polarographic determination of trace amounts of vanadium and molybdenum in various standard alloys and environmental samples after preconcentration of their morpholine-4-carbodithioates on microcrystalline naphthalene or morpholine-4-dithiocarbamate cetyltrimethyl-ammonium bromide-naphthalene adsorbent. *Talanta*, 46(4), 655-664.

24. Ardakany, M. M., and Ensafi, A. A. (2001). Highly selective catalytic differential pulse polarographic method for determination of vanadium. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 81(2), 117-125.
25. Bobrowski, A., Nowak, K., and Zarebski, J. (2005). Novel voltammetric methods for vanadium determination by exploitation of catalytic adsorptive vanadium–chloranilic acid–bromate system. *Analytica chimica acta*, 543(1), 150-155.
26. Cobelo-García, A., Santos-Echeandía, J., Prego, R., and Nieto, O. (2005). Direct simultaneous determination of Cu, Ni and V in seawater using adsorptive cathodic stripping voltammetry with mixed ligands. *Electroanalysis*, 17(10), 906-911.
27. Li, Y. H., Wang, Y. X., and Huang, M. H. (2008). Determination of trace vanadium by adsorptive stripping voltammetry at a carbon paste electrode. *Electroanalysis*, 20(13), 1440-1444.
28. Piech, R., Baś, B., Paczosa-Bator, B. and Kubiak, W. W. (2009). Adsorptive stripping voltammetric determination of vanadium (V) with chloranilic acid using cyclic renewable mercury film silver based electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633(2), 333-338.
29. Deng, P. H., Fei, J. J. and Feng, Y. L. (2010). Determination of trace vanadium (V) by adsorptive anodic stripping voltammetry on an acetylene black paste electrode in the presence of alizarin violet. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 648(2), 85-91.
30. Povar, I., Cazac, T., Chiriac, L. and Sandulescu, R. (2011). Catalytic-adsorptive determination of vanadium in solutions of 2, 3-dihydroxybenzaldehyde and bromate ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661(2), 275-279.
31. Qureshi, M. S., bin Mohd Yusoff, A. R., Shah, A. and Nafady, A. (2015). A new sensitive electrochemical method for the determination of vanadium (IV) and vanadium (V) in Benfield sample. *Talanta*, 132, 541-547.
32. Miyamoto, Y., Kajikawa, A., Zaidi, J. H., Nakanishi, T. and Sakamoto, K. (2000). Minor and trace element determination of food spices and pulses of different origins by NAA and PAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 243(3), 747-765.
33. Isha, A., Yusof, N. A., Ahmad, M., Suhendra, D., Yunus, W. M. Z. W. and Zainal, Z. (2006). A chemical sensor for trace V (V) ion determination based on fatty hydroxamic acid immobilized in polymethylmethacrylate. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114(1), 344-349.
34. Novotný, L., Navrátil, T., Sander, S. and Bašová, P. (2002). Nonmonotonous interfacial behavior of chloranilic acid and its voltammetrically active complexes with V and Mo on mercury electrode. *Electroanalysis*, 14(15-16), 1105-1109.
35. Ni, Y. and Jin, L. (1999). Simultaneous polarographic chemometric determination of lead, copper, vanadium, cadmium and nickel. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 45(1), 105-111.

36. Bauer, G., Güther, V., Hess, H., Otto, A., Roidl, O., Roller, H. and Sattelberger, S. (1996). Vanadium and vanadium compounds. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*.
37. Yamaki, R. T., Paniago, E. B., Carvalho, S., Howarth, O. W. and Kam, W. (1997). Interaction of N-hydroxyacetamide with vanadate in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (24), 4817-4822.
38. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J. and Crouch S.R. (2004) *Analytical Chemistry*, Thomson, Eighth Ed.
39. Moskalyk, R. R. and Alfantazi, A. M. (2003). Processing of vanadium: a review. *Minerals Engineering*, 16(9), 793-805.
40. Oyama, S. T. and Somorjai, G. A. (1990). Effect of structure in selective oxide catalysis: oxidation reactions of ethanol and ethane on vanadium oxide. *Journal of Physical Chemistry*, 94(12), 5022-5028.
41. Bartholic, D. B. (1981). *U.S. Patent No. 4,243,514*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
42. Arimoto, R., Duce, R. A., Ray, B. J., Ellis, W. G., Cullen, J. D. and Merrill, J. T. (1995). Trace elements in the atmosphere over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 100(D1), 1199-1213.
43. Barceloux, D. G. and Barceloux, D. (1999). Vanadium. *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 37(2), 265-278.
44. Stoecker, B. J. and Hopkins, L. L. (1984). Vanadium. In *Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements* (pp. 239-255). Springer US.
45. Nielsen, F. H. (1991). Nutritional requirements for boron, silicon, vanadium, nickel, and arsenic: current knowledge and speculation. *The FASEB journal*, 5(12), 2661-2667.
46. Zhang, G., Zhao, Y., Liu, F., Ling, J., Lin, J. and Zhang, C. (2013). Determination of essential and toxic elements in *Cordyceps kyushuensis* Kawam by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 72, 172-176.
47. Goldfine, A. B., Simonson, D. C., Folli, F. R. A. N. C., Patti, M. E. and Kahn, C. R. (1995). Metabolic effects of sodium metavanadate in humans with insulin-dependent and noninsulin-dependent diabetes mellitus in vivo and in vitro studies. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 80(11), 3311-3320.
48. Meisch, H. U. and Bieling, H. J. (1980). Chemistry and biochemistry of vanadium. *Basic research in cardiology*, 75(3), 413-417.
49. Rehder, D. (1992). Structure and function of vanadium compounds in living organisms. *Biometals*, 5(1), 3-12.

50. Mukherjee, B., Patra, B., Mahapatra, S., Banerjee, P., Tiwari, A. and Chatterjee, M. (2004). Vanadium—an element of atypical biological significance. *Toxicology letters*, 150(2), 135-143.
51. Crans, D. C., Smee, J. J., Gaidamauskas, E. and Yang, L. (2004). The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds. *Chemical reviews*, 104(2), 849-902.
52. Gummow, B., (2011), Vanadium: environmental pollution and health effects, In: *Nriagu, J. O., (ed.) Encyclopedia of Environmental Health*, 628-636.
53. Fine, S. A. and Kinsella, K. J. (2005). *U.S. Patent No. 6,852,760*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
54. Hodgson, A. B., Baskerville, R., Burke, L. M., Stear, S. J. and Castell, L. M. (2013). A–Z of nutritional supplements: dietary supplements, sports nutrition foods and ergogenic aids for health and performance: Part 42. *British journal of sports medicine*, 47(4), 247-248.
55. Harland, B. F. and Harden-Williams, B. A. (1994). Is vanadium of human nutritional importance yet?. *Journal of the American Dietetic Association*, 94(8), 891-894.
56. Goyer, R. A. and Clarkson, T. W. (1996). Toxic effects of metals. *Casarett & Doull's Toxicology. The Basic Science of Poisons, Fifth Edition, Klaassen, CD [Ed]. McGraw-Hill Health Professions Division*, 71054766.
57. Boden, G., Chen, X., Ruiz, J., van Rossum, G. D. and Turco, S. (1996). Effects of vanadyl sulfate on carbohydrate and lipid metabolism in patients with non—insulin-dependent diabetes mellitus. *Metabolism*, 45(9), 1130-1135.
58. Diamond, E. G., Caravaca, J. and Benchimol, A. (1963). Vanadium excretion, toxicity, lipid effect in man. *The American journal of clinical nutrition*, 12(1), 49-53.
59. Meites, L. and Delahay, P. (1966). Polarographic techniques. *Journal of The Electrochemical Society*, 113(5), 124C-124C.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı,adı : ATEŞ, Esen Gül
Uyruğu : T.C.
Doğumtarhiveyeri : 08.08.1985, ELAZIĞ
Medenihali : Bekar
Telefon : 0 (554) 3270527
E-Posta : esengulates@windowlive.com



Eğitim

Derece	Okul/Program	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Bölümü	2015
Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Kimya Bölümü	2009
Lise	Beypazarı Lisesi	2002

İşDeneyimi

Yıl	Çalıştığı Yer	Görev
2009- 2010	Sınav Dergisi Dershanesi	Stajyer
2011-2013	Birey Dershanesi	Uzman Öğretici
2013-2014	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı
2014-2015	Final Dergisi Dershanesi	Uzman Öğretici

YabancıDil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak

DİZİN

A

Adsorpsiyon akımı · 22

Argon gazı · 41

C

Civa · 19

D

Doğru Akım · 12

Diferansiyel Puls · 13

E

Elektrot Potansiyeli · 16

Elektrot yüzey · 22

İ

İn vitro · 10

J

JaroslavHeyrovsky · 11

K

Kalomel elektrot · 18

P

Polarografi · 19

S

Sınır Akım · 22

SHE · 16

V

Vanadyum · 1

Vanadil · 6



GAZİ GELECEKTİR...