

T.C
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BİZMUT-FİLM ELEKTROT ÜZERİNDE SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE KURŞUN
METALİNİN ANALİZİ VE VAN YÖRESİNDEKİ SU ÖRNEKLERİNDE UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Güler YAVUZ

DANIŞMAN : Prof. Dr. Zühre ŞENTÜRK

: Doç. Dr. Fevzi KILIÇEL

VAN-2010

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BİZMUT-FİLM ELEKTROT ÜZERİNDE SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE KURŞUN
METALİNİN ANALİZİ VE VAN YÖRESİNDEKİ SU ÖRNEKLERİNDE UYGULAMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Güler YAVUZ

VAN-2010

Bu alışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **2008-FBE-YL139** nolu **Yüksek Lisans Tez Projesi** olarak desteklenmiştir.

KABUL VE ONAY SAYFASI

Prof. Dr. Zühre ŞENTÜRK ve Doç. Dr. Fevzi KILIÇEL danışmanlığında, Güler YAVUZ tarafından hazırlanan “Bizmut-film elektrot üzerinde sıyırma voltametrisi ile kurşun metalinin analizi ve Van yöresindeki su örneklerine uygulanması” isimli bu çalışma 17 / 02 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı ‘nda Yüksek lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Zühre ŞENTÜRK

İmza:

Üye: Prof. Dr. Nafi ÇOKSÖYLER

İmza:

Üye: Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir LEVENT

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/..... Gün ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Nahit AKTAŞ

Enstitü Müdürü

ÖZET

BİZMUT-FİLM ELEKTROT ÜZERİNDE SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE KURŞUN METALİNİN ANALİZİ VE VAN YÖRESİNDEKİ SU ÖRNEKLERİNDE UYGULAMASI

YAVUZ Güler

Yüksek lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Zühre ŞENTÜRK

Doç. Dr. Fevzi KILIÇEL

ŞUBAT 2010, 88 Sayfa

Bu çalışma in-situ kaplanmış bizmut-film elektrotu (BFE) üzerinde anodik sıyırma voltametrisi ile düşük derişim düzeylerinde Pb(II)'nın tayinini sunar. Metal iyonu ve bizmut, camısı karbon disk elektrot üzerinde -1.4 V'da aynı anda toplanır. Pb metalinin yükseltgenmesinden kaynaklanan sıyırma akımı, örnekteki bu metalin derişimiyle orantılıdır. Sıyırma basamakları ve ön-zenginleştirme üzerinde; çözelti bileşimi, pH, iyon şiddeti, sıyırma teknikleri (dönüşümlü, doğrusal taramalı, diferansiyel puls ve kare-dalga voltametrisi), bizmut derişimi, biriktirme değişkenleri, kare-dalga parametreleri, Cd(II), Zn(II) ve potansiyel enterferanslar (non-iyonik, katyonik ve anyonik yüzey aktif maddeler) dikkatli olarak incelenmiştir. Kare-dalga sıyırma sinyali kullanılarak karışan asetik asit çözeltisinde (0.1 M, pH 4.7) aşağıdaki koşulları kullanarak kalibrasyon gerçekleştirilmiştir. Bizmut derişimi: 0.5 mg/L, biriktirme potansiyeli: -1.4 V; biriktirme süresi: 150 s; frekans: 60 Hz; puls amplitüdü: 40 mV; gerilim adımı: 4 mV; karıştırma hızı: 800 rpm. Optimum koşullarda 5 µg/L-15 µg/L aralığında gözlenebilirlik sınırı 1.38 µg/L (6.7×10^{-9} M) olan doğrusallık elde edilmiştir. Son olarak BFE Van yöresindeki su örneklerinden Pb'un tayinine başarıyla uygulanmıştır. Önerilen yöntemle elde edilen sonuçlar istatistik olarak valide edilmiş ve alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi ile kıyaslanmıştır.

Anahtar kelimeler: Bizmut-film elektrot, sıyırma voltametrisi, atomik absorpsiyon spektrometrisi, kurşun analizi, su örnekleri.

ABSTRACT

DETRMINATION OF LEAD BY STRIPPING VOLTAMMETRY ON BISMUTH-FILM ELECTRODE AND ITS APPLICATION IN WATER SAMPLAES IN VAN REGION

YAVUZ Güler

MSc, Chemistry Science

Supervisors: Prof. Dr. Zühre ŞENTÜRK

Doç. Dr. Fevzi KILIÇEL

February 2010, 87 pages

This work reports the determination of Pb(II) at the low concentration level by anodic stripping voltammetry on a bismuth-film electrode (BFE) plated in-situ. The metal ion and bismuth were simultaneously deposited at -1.4 V on glassy carbon disc electrode. The stripping current arising from the oxidation of Pb metal was related to the concentration of this metal in the sample. The key parameters including solution composition, pH and ionic strength, stripping techniques (cyclic, linear sweep, differential pulse and square-wave voltammetry), bismuth concentration, accumulation variables, square-wave parameters, presence of Cd(II) and Zn(II), potential interferences (non-ionic, cationic and anionic surfactants) were carefully examined for their effects in the pre-concentration and stripping steps. By square-wave stripping mode, calibration was performed in stirred acetate buffer (0.1 M, pH 4.7) using the following conditions: bismuth concentration: 0.5 mg/L, deposition potential: -1.4 V; deposition time: 150 s; frequency: 60 Hz; pulse amplitude: 40 mV; step potential: 4 mV; rotation speed: 800 rpm. Under the optimum coditions, linearity was obeyed in the concentration ranges 5 µg/L-15 µg/L with a detection limit of 1.38 µg/L (6.7×10^{-9} M). Finally, BFE was successfully applied to the determination of Pb in water samples in Van region. The results obtained by proposed methods were statistically validated and compared with flame atomic absorption spectrometry.

Keywords: Bismuth-film electrode, stripping voltammetry, atomic absorption spectrometry, lead determination, water samples.

ÖN SÖZ

Bilim insanı olmanın gerektirdiği sorumluluğun bilincinde olan, bir yaşamı bu uğurda şekillendiren, mücadeleyi yaşam felsefesi haline getirmiş olan ve her koşulda dimdik durabilen bilim emekçisi sayın hocam Prof. Dr. Zühre ŞENTÜRK, yaşamımda kelimelerle ifade edilmesi güç olan bir etki bırakmıştır işte hem bu nedenle hem de tezimin her aşamasına olan katkısından dolayı ona sonsuz teşekkür ederim.

Hem tezimle ilgili sıkıntılarında hem de yaşamımın tüm sorunlu zamanlarında desteğini hiç esirgemeyen ve hayatımda özel bir yeri olan Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Necla ÇALIŞKAN' a sonsuz teşekkür ederim.

Kendine has bilimsel anlayışıyla bana Atomik kısmında bildiği her şeyi aktarmaktan bir kere bile tereddüt etmeyen sayın hocam Doç. Dr. Fevzi KILIÇEL' e, aklıma bir şey takıldığında bilgilerini benimle paylaşan ve BAS' ı öğrenmemde büyük katkıları olan Araş. Gör. Pınar TALAY PINAR' a, çalışmanın teorisindeki fikirleriyle ve sıra dışı düşünce yapısıyla katkılarını esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Yavuz YARDIM' a, deneylerimde yaşadığım en küçük bir sorunda kapısını tereddüt etmeksizin çalabildiğim Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir LEVENT' e çok teşekkür ederim.

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilim Uygulama ve Araştırma Laborantları Cengiz DEMİR' e ve Yunus GÜLTAKTI' ya, araştırma laboratuvarlarında çalışmamıza imkan sağlamış olan Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hasan CEYLAN' a, tez projesine olan katkılarından dolayı Yüzüncü Yıl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na, ve proje boyunca sorularımın hiçbirini yanıtsız bırakmayan proje çalışanlarına ve özellikle Hasan GÜLMEZ' e sonsuz teşekkür ederim.

Yaşamımda özel bir yeri olan dayım Kemal YUMUŞAK ve ailesine, çalışmalarımın her aşamasında katkıları olan Selim GÜN ve ailesine, desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen ve aldığım her kararın arkasında tereddütsüz duran babama, anneme ve tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

Güler YAVUZ

Şubat /2010/VAN

İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	Vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	Xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	Xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	3
2.1. Ağır Metaller	3
2.1.1. Kurşun (Pb) Kirliliği	4
2.1.2. Van Yöresi Ve Ağır Metal Kirliliği	6
2.1.3. Ağır Metal Analiz Yöntemleri	7
2.1.3.1. Kurşun Analiz Yöntemleri	8
2.2. Elektroanalitik Yöntemler	8
2.2.1. Voltametri	9
2.2.1.1. Voltametrinin Çalışma İlkeleri	10
2.2.1.2. Voltametride Uyarma Sinyalleri	11
2.2.1.3. Sıyırma Teknikleri	12
2.2.1.3.1. Anodik Sıyırma Voltametrisi	14
2.2.1.4. Voltametride Kullanılan Elektrotlar	17
2.2.1.4.1. Camsı Karbon Elektrot	19
2.2.1.4.2. Civa Elektrot	20
2.2.1.4.3. Bizmut-film Elektrot	23
2.2.1.4.3.1. Bizmut-filmin Hazırlanması, Yüzeyi Ve Temizlenmesi	23
2.2.1.4.3.2. Bizmut-film Elektrot Tasarımı	25
2.2.1.4.3.3. Bizmut-film Elektrotların Sıyırma Performansları	26
2.2.1.4.3.4. Bizmut-film Elektrotun Uygulamaları	27

2.3. Spektroskopik Yöntemler	32
2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	32
2.3.1.1. FAAS İle Kurşun Tayini	35
3. MATERYAL ve YÖNTEM	38
3.1. Materyal	38
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler	38
3.1.1.1. Voltametrik Düzenek	40
3.1.1.1.1. Deney hücresi ve deney elektrotları	40
3.1.1.1.2. Camsı Karbon Destek Elektrotun Ön İşlemi	42
3.1.1.2. Spektroskopik Düzenek	43
3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler	43
3.1.2.1. Çözeltilerin Hazırlanması	44
3.2. Voltametrik Yöntem	45
3.2.1. Bizmut-film Kaplama Koşullarının Araştırılması	45
3.2.2. Voltametrik Yöntemin Optimum Koşullarının Araştırılması	46
3.2.3. Voltametrik Yöntemin Analitik Performans Koşullarının Araştırılması	47
3.3. Su Örneklerinde Uygulama	47
3.3.1. Örnek Toplama	47
3.3.2. Voltametrik Yöntemin Su Örneklerine Uygulanması	47
3.3.3. Karşılaştırma Yönteminin Su Örneklerine Uygulanması	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
4.1. Bizmut-film Kaplama koşullarına İlişkin Bulgular	51
4.2. Voltametrik Yöntemin Optimizasyonuna İlişkin Bulgular	53
4.2.1. Destek Elektroliti Bileşimi Ve pH Değişiminin Etkisi	53
4.2.2. İyon Şiddetinin Etkisi	57
4.2.3. Bi^{3+} Derişiminin Etkisi	58
4.2.4. Biriktirme Potansiyeli Ve Sürenin Etkisi	59
4.2.5. Karıştırma Hızının Etkisi	61
4.2.6. Voltametrik Sıyırma Tekniğinin Etkisi	62
4.2.6.1. Kare Dalga Değişkenlerinin Etkisi	63
4.3. Kurşun Tayininde Kullanılan Voltametrik Yöntemin Validasyonu	66
4.3.1. Voltametrik Yöntemin Analitik Performans Özellikleri	66
4.3.2. Bizmut-film Elektrotun Sıyırma Performansı	68

4.3.2.1. Potansiyel Penceresi	68
4.3.2.2. Çözünmüş Oksijen Etkisi	70
4.3.2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi	70
4.4. Analitik Uygulama	71
5. SONUÇ	77
KAYNAKLAR	80
ÖZ GEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa	
Şekil 2.1.	Voltametrde üç elektrotlu potansiyostatik sistem diyagramı	10
Şekil 2.2.	Anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma basamağı	15
Şekil 2.3.	Camsı karbon elektrotun aromatik yapısı	19
Şekil 2.4.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Başlıca Kısımları	33
Şekil 2.5.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Kullanılan Lambalar	34
Şekil 2.6.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı	36
Şekil 3.1.	100B/W BAS üç elektrotlu elektrokimyasal analiz cihazı	39
Şekil 3.2.	Deney hücreleri	40
Şekil 3.3.	Camsı karbon disk elektrotu.	41
Şekil 3.4.	Karşılaştırma elektrotu	41
Şekil 3.5.	Yardımcı elektrot	41
Şekil 3.6.	Camsı karbon destek elektrotunun ön işlemi.	42
Şekil 3.7.	FAAS' nin Çalışma Düzenneği	42
Şekil 3.7.	Kurşunun Bizmut-film Elektrot İle İn-sitü Tayin İşlemi	45
Şekil 4.1.	Camsı karbon elektrot üzerinde asetat tamponu(0.1 M, pH: 4.5) voltamogramı. Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 500 rpm, SWV koşulları: frekans 25 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.	50
Şekil 4.2.	Camsı karbon elektrot üzerinde bizmut (20mg/L) voltamogramı. Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 500 rpm, SWV koşulları: frekans 25 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.	50
Şekil 4.3.	Camsı karbon elektrot üzerinde kurşun (20µ/L) voltamogramı. Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 500 rpm, SWV koşulları: frekans 25 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 Mv.	51
Şekil 4.4.	Ex-sitü tekniğiyle kaplanmış bizmut-film elektrot üzerinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı.	52
Şekil 4.5.	İn-sitü tekniğiyle kaplanmış bizmut-film elektrot üzerinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı. . A: Sadece bizmut, B: Bizmut ve kurşun birlikte.	53

Şekil 4.6.	Farklı pH değerlerindeki 0.2 M fosfat tamponu içerisinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı. (a) pH 2, (b) pH 3, (c) pH 4. Bi^{3+} : 100 mg/L, Pb^{2+} : 5 mg/L, Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 500 rpm SWV koşulları: frekans 25 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.	54
Şekil 4.7.	BR tamponu (0.4 M, pH 2) içerisinde kurşunun anodik sıyırma Voltamogramı. Bi^{3+} : 100 mg/L, Pb^{2+} : 5 mg/L, Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 500 rpm SWV koşulları: frekans 25 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.	54
Şekil 4.8.	Farklı pH değerlerindeki (pH 4, 4.5, 4.7) 0.1 M asetat tamponu içerisinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı. Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.1 mg/L, Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 800 rpm SWV koşulları: frekans 30 Hz, puls amplitüd 50 mV, gerilim adımı 4 mV.	54
Şekil 4.9.	Farklı pH değerlerindeki (4.7, 5, 5.5, 6) 0.1 M asetat tamponu içerisinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı. Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.1 mg/L, Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 800 rpm SWV koşulları: frekans 30 Hz, puls amplitüd 50 mV, gerilim adımı 4 mV.	56
Şekil 4.10.	Farklı derişimlerdeki asetat tamponu pH 4.7 içerisinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı. Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.1 mg/L Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 800 rpm SWV koşulları: frekans 30 Hz, puls amplitüd 50 mV, gerilim adımı 4 mV.	57
Şekil 4.11.	Kurşunun pik akımı üzerine Bi^{3+} iyonu derişiminin etkisi. Pb^{2+} : 0.02 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7) Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 800 rpm SWV koşulları: frekans 30 Hz, puls amplitüd 50 mV, gerilim adımı 4 mV.	58
Şekil 4.12.	Farklı biriktirme gerilimlerinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramları. Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.02 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7), Biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm, SWV koşulları: frekans 50 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.	59
Şekil 4.13.	Farklı biriktirme sürelerinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramları. Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.02 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7) Biriktirme gerilimi: -1.4 V, karıştırma hızı: 800 rpm SWV koşulları: frekans 50 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.	60
Şekil 4.14.	Farklı karıştırma hızlarında kurşunun anodik sıyırma voltamogramları. Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.1 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7), Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s	61

SWV koşulları: frekans 30 Hz, puls amplitüd 50 mV, gerilim adımı 4 mV

- 63
- Şekil 4.15. Farklı sıyırma teknikleri ile kurşun ve bizmutun sıyırma voltamogramları. Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.1 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7), Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm SWV koşulları: frekans 60 Hz, gerilim adımı 4 mV, puls amplitüd 40 mV.
- 64
- Şekil 4.16. Farklı amplitüdlerde kurşunun kare-dalga voltamogramları. Bi^{3+} : 0.1 mg/L, Pb^{2+} : 0.01 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7), Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm, SWV koşulları: Frekans, 30 Hz, potansiyel adımı, 4 mV
- 65
- Şekil 4.17. Farklı potansiyel adımlarında kurşunun kare-dalga voltamogramları. Bi^{3+} : 0.1 mg/L, Pb^{2+} : 0.01 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7), Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm, SWV koşulları: Frekans, 30 Hz, puls amplitüd 40 mV.
- 65
- Şekil 4.18. Farklı frekanslarda kurşunun kare-dalga voltamogramları. Bi^{3+} : 0.1 mg/L, Pb^{2+} : 0.01 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7), Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm, SWV koşulları: Puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.
- 67
- Şekil 4.19. (1) 5 µg/L, (2) 7 µg/L, (3) 9 µg/L, (4) 11 µg/L, (5) 13 µg/L ve (6) 15 µg/L kurşunun SW sıyırma voltamogramları ve pik akımı-derişim kalibrasyon eğrisi. Elektrot: Bizmut-film kaplı camı karbon, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7), Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm, SWV koşulları: Frekans, 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV, puls amplitüd 40 mV
- 69
- Şekil 4.20. Kurşun, kadmiyum ve çinkonun SW sıyırma voltamogramları Bi : 0.5 mg/L, Pb : 0.02 mg/L, Cd : 0.02 mg/L, Zn : 0.02 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7), Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm, SWV koşulları: Frekans, 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV, puls amplitüd 40 mV
- 72
- Şekil 4.21. Organize Sanayi Bölgesi çıkışından alınan su örneğine (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 ve (f) 25 µg/L derişimlerinde eklenen Pb^{2+} çözeltilerine ait sıyırma voltamogramları (A) ve ilgili kalibrasyon grafiğı (B). Bi : 0.5 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7), Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm, SWV koşulları: Frekans, 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV, puls amplitüd 40 mV

- Şekil 4.22. Akköprü çıkışından alınan su örneğine (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 ve (f) 25 µg/L derişimlerinde eklenen Pb²⁺ çözeltilerine ait sıyırma voltamogramları (A) ve ilgili kalibrasyon grafiğı (B). Bi: 0.5 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7), Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm, SWV koşulları: Frekans, 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV, puls amplitüd 40 mV 73
- Şekil 4.23. Kampüs musluk suyundan alınan su örneğine (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 ve (f) 25 µg/L derişimlerinde eklenen Pb²⁺ çözeltilerine ait sıyırma voltamogramları (A) ve ilgili kalibrasyon grafiğı (B). Bi: 0.5 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7), Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm, SWV koşulları: Frekans, 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV, puls amplitüd 40 mV. 74
- Şekil 4.24. Standart kurşun çözetilerine ait FAAS yöntemi ile elde edilen absorbans-derişim kalibrasyon eğrisi. 75

ÇİZELGELER DİZİNİ

		Sayfa
Çizelge 2.1.	Bazı metallerin tayin edilebildiği sıyırma teknikleri ve elektrotlar	22
Çizelge 2.2.	Bizmut-film elektrotların uygulandığı örnekler	31
Çizelge 3.1.	Deneylerde kullanılan araç ve gereçler	38
Çizelge 3.2.	Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve üretici firma isimleri	43
Çizelge 3.3.	Su Örneklerinin Alındığı Merkezler	47
Çizelge 4.1.	Kurşun analizi için bizmut-film elektrot üzerinde saptanan optimum deneysel koşullar	66
Çizelge 4.2.	Kurşunun anodik sıyırma voltametrisi ile bizmut-film elektrot üzerinde elde edilen kalibrasyon eğrilerinin analitik performans verileri	68
Çizelge 4.3.	Süpfaktan ilavesinin kurşun pik akımı (μA) üzerine etkisi	71
Çizelge 4.4.	Su örneklerinde kurşunun ASV ve FAAS yöntemleri ile analiz sonuçları	76

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

NaCl	Sodyum klorür
Ag/AgCl	Gümüş/ gümüş klorür
HCl	Hidroklorik asit
NaOH	Sodyum hidroksit
NaH ₂ PO ₄ . 2H ₂ O	Sodyum dihidrojen dihidrat
H ₃ PO ₄	Fosforik asit
H ₃ BO ₃	Borik asit
Pb(C ₂ H ₅) ₄	Tetra etil kurşun
CH ₃ COOH	Asetik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
Bi ₂ O ₃	Bizmut oksit
Bi(OH) ₃	Bizmut hidroksit
Bi(OH) ²⁺	Hidroksobi(III)
HNO ₃	Nitrik asit
Bi ³⁺	Bizmut(III) iyonu
Pb ²⁺	Kurşun(II) iyonu
Ppb	Milyarda bir birim
Mg	Miligram
µg	Mikrogram
mmHg	Milimetre civa
mg/L	Miligram/ litre
µg/L	Mikrogram/ litre
Rpm	Dakikada dönme sayısı
L	Litre

mL	Mililitre
μL	Mikrolitre
M	Molarite
mol/ L	Mol/ litre
E	Potansiyel
g/ cm^3	Gram/santimetreküp
mg/ m^3	Miligram/ metreküp
V	Volt
mV	Milivolt
mV/s	milivolt/saniye
A	Amper
μA	Mikroamper
nA	Nanoamper
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
Ep	Pik gerilimi
İp	Pik akımı
Hz	Hertz
Nm	Nanometre
Dak	Dakika
S	Saniye
Hg	Civa
Cd	Kadmiyum
As	Arsenik
Na	Sodyum
K	Potasyum
Ca	Kalsiyum
Mg	Magnezyum
Sb	Antimon
Fe	Demir
Ni	Nikel
Cu	Bakır
Co	Kobalt
Mn	Mangan

Zn

Pt

Au

V

Tl

In

Cr

Mo

Sn

Çinko

Platin

Altın

Vanadyum

Talyum

İndiyum

Krom

Molibden

Kalay

Kısaltmalar

AAS

ICP-AES

ICP-MS

UV-VIS

FAAS

GF-AAS

TIMS

XRF

CTAB

AES

AcT

BRT

UV

OKL

ETA-AAS

DCE

EDTA

N

DPV

SWV

Atomik absorpsiyon spektroskopisi

Ultraviyole – Görünür bölge

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon
spektroskopisi

Termal iyonizasyon kütle spektroskopisi

X-Ray Fluorescence

Setiltrimetilamonyum bromid

Atomik emisyon spektroskopisi

Asetat tampon çözeltisi

Britton-Robinson tamponu

Ultraviyole

Oyuk katot lambası

Elektrotermal atomik absorpsiyon
spektroskopisi

Damlayan civa elektrot

Etilen daimin tetraasetik asit di sodyum tuzu

Deney sayısı

Diferansiyel puls voltametrisi

Kare dalga voltametrisi

F	Frekans
A	Absorbans
UV/GB	Ultraviyole-görünür bölge
CV	Dönüşümlü voltametri
rpm	Dakikada dönme sayısı
BSS	Bağıl standart sapma
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
R	Korelasyon katsayısı
CSV	Katodik sıyırma voltametrisi
AdTSV	Adsorptif transfer voltametrisi
ACDE	Asılı civa damla elektrot
CFE	Civa film elektrot
PSA	Potansiyometrik sıyırma analiz
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
LSV	Lineer sweep voltametrisi
NPV	Normal puls voltametrisi
SWASV	Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi
DPASV	Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi
DCASV	Doğru akım anodik sıyırma voltametrisi
DCAdSV	Doğru akım adsorptif sıyırma voltametrisi
DPAdSV	Diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi
SWAdSV	Kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi
NDLC	Azot katkılı elmas benzeri karbon
Bi- CPE	Bizmut modifiye karbon pasta elektrot
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
SLS	Sodyum lauril sülfat
AcT	Asetat tamponu
BRT	Britton Robinson tamponu
RSD	Gün içi tekrar edilebilirlik
BSS	Bağıl standart sapma
LOD	En düşük tayin edilebilme sınırı
LOQ	En düşük tayin edilebilen miktar sınırı

GC

C fiber

CP

Camsı karbon

Karbon fiber

Karbon pasta

1. GİRİŞ

Çeşitli endüstriyel aktiviteler (demir çelik, cam, termik santral, çimento üretimi vb.) sonucu çevreye yayılan ağır metallerin neden olduğu çevresel sorunlar ve bunun beraberinde ortaya çıkan sağlık sorunları araştırma konuları açısından oldukça popüler bir durum halini almıştır. Vücudumuzda bulunan bazı metaller canlılığın devamı için zorunlu iken, bir kısmı ise çok düşük derişimler de bile ciddi sağlık sorunlarına, hatta ölüme neden olmaktadır. İnsan sağlığının yanı sıra doğal yaşamı tehdit etmesi ve maddi hasara yol açması nedeniyle ağır metallerin doğadaki miktarlarının risk durumuna gelmeden saptanabilmesi büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle ağır metallerin çeşitli ortamlardan analizine yönelik çeşitli analitik yöntemler bulunmaktadır.

Çevresel örneklerde ağır metal analizi için elektrokimyasal sıyırma teknikleri oldukça yaygın kullanılmaktadırlar. Anodik sıyırma voltametri (ASV), ağır metal tayininde kullanılan çok güçlü bir tekniktir (Wang, 1985; 2006). Bu yöntemde özellikle cıva-film elektrotlar ve damlayan cıva elektrotlar başta olmak üzere cıva temelli elektrotlar yaygın şekilde kullanılmaktadır (Barek ve Zima, 2003; Economou ve Fielden, 2003). Bunun nedeni kuşkusuz cıva temelli elektrotların sahip olduğu üstün özelliklerdir (iyi tekrar edilebilirlik, duyarlılık vb.). Ancak cıvanın toksik etkisinden dolayı kullanımına sınırlandırmalar hatta bazı ülkelerde yasaklamalar getirilmektedir. Bu nedenle ağır metal tayininde çevre dostu elektrotların geliştirilmesi için tüm dünyada çalışmalar yapılmaktadır. İşte 2000’li yılların hemen başında ortaya çıkan bizmut-film elektrotlar da bu arayışın sonucudur. Wang ve ekibi (Wang ve ark., 2000) tarafından ilk olarak kurşun tayini için geliştirilen bizmut-film, günümüze kadar çok çeşitli örnek ve ortamda ağır metal tayini için dünyanın dört bir yanındaki bilim adamları tarafından kullanılmaya başlanmıştır. Bizmut elektrotlar uygulanabilirliği açısından cıva elektrotlara eşdeğer olduğu gibi bazı özellikleri yönüyle (çözünmüş oksijene ilgisizlik, atılabilir elektrot tasarımına olanak sağlaması, tıp ve kozmetik alanında da kullanılabilmesi gibi) bu elektrotlardan üstündür.

Çevre ve biyolojik örneklerden ağır metallerin analizi, araştırma laboratuvarlarında geleneksel olarak duyarlı ve doğru sonuç veren spektrometrik tekniklerle (AAS, ICP-AES, ICP-MS vb) gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin hemen hepsi; ölçüleri, maliyetleri, uzun zaman alan analiz sonuçları açısından laboratuvar dışında gerçek örneklerin yerinde ve günlük analiz taraması için uygun değildirler (Locatelli ve ark., 1999). Bu cihazların en önemli dezavantajı kuşkusuz aletlerin maliyetidir. Yaygın şekilde kullanılan alevli atomik

absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) ile ağır metal tayini yapılırken genellikle çok düşük derişimlere inebilmek olanaklı değildir. Bunun için ya grafit fırınlı olanları tercih edilmekte ya da bazı ön deriştirme işlemleri yapılmaktadır: Ön deriştirme işlemleri başlı başına bir araştırma alanı olup önemli sakıncası uzun işlem basamakları gerektirmesidir. Ayrıca ön işlemlerde kullanılan bazı belirteçler tayin işlemleri esnasında girişime neden olabilmektedir. Tam da bu noktada voltametrik sıyırma teknikleri bunlara alternatif oluşturmakta ve çok çeşitli metalin düşük derişimde analizine olanak vermektedir.

Dünya sağlık örgütü değerlendirmesine göre 1995 yılında ikinci sınıf kanserojen grupta sınıflandırılan kurşunun çevreye ve sağlığa olan olumsuz etkileri oldukça fazladır. (European Commission, 2002). Kurşun birçok endüstriyel alanda özellikle benzinle birlikte yaygın kullanılmaktadır. Bu durum kurşunun çeşitli ortamlar içindeki miktarının saptanmasını öncelikli ve önemli kılmaktadır. Ağır metaller doğada genellikle bileşikleri halinde bulunduklarından dolayı dışarıdan bir kimyasal etkiyle çözünür duruma getirilirler ve yer altı ve üstü sularla taşınırlar. Ancak kısa süre içinde suların diplerindeki çökellerde genellikle silikatları ve karbonatları halinde tekrar çökerler. Bu nedenle sulardaki miktarlarının araştırılması çevreye verebilecekleri olumsuz etkiyi saptamada önemli rol oynamaktadır.

Türkiye’de bulunan birçok laboratuarda ağır metal tayini için atomik absorpsiyon spektroskopisi kullanılmaktadır. Dolayısıyla Van yöresinde yapılan çalışmaların tümünde de FAAS kullanılmıştır. Van gölü suyunda ve bazı gıdalar ile içme sularında ağır metal tayini için yapılmış olan bazı çalışmalar mevcuttur. Ancak daha ekonomik olan, daha kısa sürede tayin olanağı sağlayan, tek kullanımlık ve taşınabilir elektrokimyasal analizör yapımına uygun özellikleri bulunan ASV’ nin kurşun analizi için önemli uygulama alanı sağlayacağı açıktır.

Bu tez çalışması kapsamında ilk olarak kurşun analizine yönelik bizmut-film elektrotunun tasarımı için kaplama teknikleri ve koşullarının araştırılması amaçlanmıştır. Çalışmanın devamında ise en iyi deney koşulları kullanılarak geliştirilen ASV yönteminin Van yöresindeki bazı riskli bölgelerden alınan su örneklerine uygulanması ve sonuçların FAAS yöntemi ile kıyaslanması planlanmıştır.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

2.1. Ağır Metaller

Ağır metal tanımı; yoğunluğu 5 g/cm^3 'den daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu grupta kurşun, kadmiyum, krom, demir, kobalt, bakır, nikel, cıva ve çinko olmak üzere 60'dan fazla metal bulunmaktadır. Bu elementler doğaları gereği yer kürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde dayanıklı bileşik olarak ya da silikatlar içinde hapsedilmiş olarak bulunurlar (Kahvecioğlu ve ark., 2004).

Ağır metaller biyolojik işlemlere katılma derecelerine göre yaşamsal olan ve olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan ağır metallerin, organizma yapısında belirli bir derişimde bulunmaları gerekli olup bu metallerin biyolojik tepkimelere katılmaları nedeniyle düzenli olarak gıda yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin; bakır hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok redoks işleminin vazgeçilmez parçasıdır (Bigeresson ve ark., 1988). Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük derişimlerde bile psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık sorunlarına yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan cıvadır (Duffus ve ark., 1996). Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı dikkate alınan organizmaya da bağlıdır. Örneğin nikel bitkiler açısından toksik etki gösterirken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir.

Ağır metaller; canlı organizmadaki etkileri açısından da (i) kimyasal tepkimelere etki edenler, (ii) fizyolojik ve taşınım sistemlerine etki edenler, (iii) kanserojen ve mutajen olarak yapı taşlarına etki edenler, (iv) alerjen olarak ya da özel etki edenler olarak sınıflandırılabilir.

Yaşadığımız ortama insanlar tarafından üretilen sayısız kimyasal maddeler ve ürünlerle karışan ağır metaller; organizmaya ağız, soluma ya da deriden emilme yoluyla girerler. Ağır metale maruz kalma konusu tamamen yeni bir konu değildir. Roma İmparatorluğu'nun çöküşüne kurşun kaplar içinde saklanan şarap ve diğer üzüm içeceklerinin büyük katkısının olduğu tarihçiler tarafından belirtilmiştir. Japonya'da bir kimyasal fabrikanın 1932 yılından başlayarak cıva içeren atığını Minimata sahiline bırakması sonucu bu metalin deniz ürünlerinde birikmesine bağlı olarak çok yaygın zehirlenmeler görülmüştür. 1950'lerde toplam 500 ölüm olayının kaydedildiği bu rahatsızlık günümüzde Minimata Sendromu olarak bilinmektedir. En büyük kitlesel çevre sorunlarından biri de geçtiğimiz yıllarda Bengaldeş'de yaşanmıştır. Fakir ve geniş bir yörede insanlar kıt bulunan içme suyunu kuyulardan sağlamaktaydılar. Toprak ve kayaçların arsenik ve çinko gibi zehirleyicilerden oluştuğu, bu

kuyulardaki suyun metalleri bünyesine aldığı ve insan sağlığına zarar verdiği uzun yıllar sonra anlaşılmıştır. Ancak bu asrın başına kadar söz konusu sulardan 80 milyon kişi etkilenmiş ve bu durum en büyük kitlesel çevre sorunu olarak tarihe geçmiştir.

Endüstriyel ürünlerin üretiminde ağır metallerin yoğun bir biçimde kullanılması nedeniyle, insanların ağır metallere maruz kalma oranı son 50 yılda çok ciddi bir şekilde artmıştır. Cıvalı amalgam dolgular, boyalar ve musluk suyundaki kurşun, işlenmiş gıdalar, kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri ve diş macunlarındaki kimyasal kalıntılar nedeniyle insanlar her an ağır metallerle iç içe yaşamaktadır. Günümüzün endüstriyel toplumunda bu durumdan kaçış olasılığı ne yazık ki yok gibi görünmektedir.

Sulardaki anorganik kirlenmenin en önemli kaynağını metaller oluşturmaktadır. Alıcı su ortamındaki metaller su ürünleri, bitkiler ve hayvanlar tarafından depo edilirler. Besin zincirinin en önemli halkası olan insana kadar ulaşan cıva, kadmiyum, kurşun ve arsenik gibi metallerle birçok toplu akut ve kronik zehirlenme olaylarına rastlanmaktadır. Suyla kirlilik veren metallerin bir kısmının başlıca kaynağını toprak oluştururken (sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, bizmut, antimon, demir gibi) toksik olan birçok metal ise (kurşun, kadmiyum, nikel, bakır, cıva, arsenik, kobalt, mangan, çinko gibi) yakıtlar, endüstriyel atıklar ve evsel atıklar yolu ile suları kirletmektedir (Kor, 1974).

2.1.1. Kurşun (Pb) kirliliği

Biyosfere insan aktivitelerine bağlı olarak önemli oranda yayılan kurşun, günümüzden 4000- 5000 yıl öncesinde, antik uygarlıklar tarafından gümüş üretimi esnasında yan ürün olarak keşfedilmiş ve tarih boyunca kurşun üretimi ve kullanımı giderek artış göstermiştir. Kurşun atmosfere metal ya da bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından (çalışma ortamında izin verilen sınır $0,1 \text{ mg/m}^3$) çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. 1920'lerde kurşun bileşikleri (kurşun tetraetil, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) benzine katılmaya başlanmış ve bu kullanım alanı kurşunun ekolojik sisteme karışmasında önemli rol oynamıştır (227.250 ton/yıl ABD). Günümüzde kurşunsuz benzin kullanımı ile atmosfere kurşun yayılımı azalmakla beraber birçok birincil metal üretim aşamasından atmosfere kurşun ve bileşiklerinin karışması yine de devam etmektedir. Dünyada en yaygın kurşun kullanımı kuzey Amerika'dadır. Yıllık tüketim 1.300.000 ton düzeyinde olup bu kullanım koşullarında atmosfere atılan miktar yıllık 600.000 ton dolayındadır (Kahvecioğlu ve ark., 2004). Kurşunun diğer önemli kullanımı ise; teneke kutu kapakları, kurşun-kalay alaşım

kaplar, seramik sırları, böcek ilaçları, aküler vb. alanlarıdır. Kurşunlu benzin ve boya maddelerinin yanı sıra yiyecekler ve su da kurşun kaynağı olabilmektedir. Özellikle endüstriyel ve kent merkezlerine yakın yerlerde yetişen gıdalar (tahıllar, baklagiller, bahçe meyveleri ve birçok et ürünü) bünyesinde normal düzeylerinin üzerinde kurşun bulundurulur. Su borularında kullanılan kurşun kaynaklar ve eski evlerde bulunan kurşun tesisatlar da kurşunun suya karışmasına neden olabilmektedir. Kozmetik ürünlerde bulunan birçok pigment ve diğer katkı maddeleri de kurşun içerirler. Diğer taraftan sigara ve böcek ilaçları da kurşun kaynakları arasında sayılabilirler. Endüstriyel olarak kuyumculuk sektöründe altın rafinasyonu ve geri kazanımı sırasında uygulanan “Kal” işlemi yasadışı olarak önemli oranda kurşunun oksit halinde atmosfere atılmasına neden olmaktadır. İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahmini olarak 125- 200 mg dolayındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1- 2 mg kadar kurşunu atabilme yeteneğine sahiptir. Birçok kişinin maruz kaldığı günlük miktar 300- 400 mg’ ı geçmemektedir. Buna karşın çok eski iskeletler üzerinde yapılan kemik analizleri günümüz insanı kemiklerinde atalarımızdakinin 500-1000 katı kadar fazla kurşun bulunduğunu göstermektedir (Bigersson ve ark., 1988; Duffus, 1980). Kurşunun vücutta absorpsiyonu çocuklarda daha yüksek olmakla birlikte normalde % 5 gibi düşük bir oranda gerçekleşmektedir Ancak düşük gibi görülen bu oran bile kalsiyum ve demir gibi birçok mineralin vücut tarafından emilimini azaltmaktadır. Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve diğer dokulara gitmekte ya da dışkı ve böbrekler yoluyla vücuttan atılmaktadır. Kemiklerde biriken kurşun zamana bağlı olarak (yarılanma ömrü yaklaşık 20 yıl) çözünerek böbreklerde hasara neden olmaktadır. Kurşun bir çeşit nörotoksindir ve anormal beyin ve sinir sistemi fonksiyonlarına neden olmaktadır. Çocuklar üzerinde yapılan araştırmalarda kanda kurşun miktarı arttıkça zeka düzeyinin düştüğü saptanmıştır. Diğer taraftan kurşun nörotoksik özelliğinden dolayı sinir sisteminde iletimin azalmasına da yol açmaktadır. Kurşunun önemli kısmı kemiklerde depolanmakla birlikte beyine, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. Bebekler ve çocuklarda düşük olan kurşun oranı, ilerleyen yaşla birlikte maruziyete bağlı olarak artış göstermektedir. Kanda 40 mg/L düzeyini aşınca tansiyon artırıcı etki de ortaya çıkar. Diğer taraftan kronik kurşun alınımları ile sperm sayısı ve morfolojisi de sınırlanmaktadır. Dünya sağlık örgütü sınıflandırmasına göre (1995) kurşun ikinci sınıf kanserojen gruptadır (European Commission, 2002).

2.1.2. Van yöresi ve ağır metal kirliliği

Van Gölü üzerinde 1970'lerden bu yana çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Kempe ve arkadaşlarının Van Gölünün jeolojik yapısını 1978 yılında açıklığa kavuşturmasından sonra gölde ağır metal çalışmaları da yapılmaya başlanmıştır. Bazı araştırmacılar çökeller içerisindeki ağır metal içeriklerini araştırmış, bazıları ise Van Gölü suyunda çalışmışlardır.

Kılıçel ve arkadaşları aktif karbon üzerinde zenginleştirme yaparak FAAS ile gölün değişik yerlerindeki ağır metalleri analizlemişlerdir (Kılıçel ve Gökalp, 2005a). Ayrıca Van Gölü'nde avlanan inci kefalinde (Kılıçel ve Gökalp, 2005b) AAS yöntemi kullanılarak metal analizleri gerçekleştirilmiştir.

Khoo ve arkadaşları 1978 yılında farklı istasyon ve derinliklerden çökel örnekleri alarak Van gölünün mineral içeriğini incelemişlerdir (Khoo ve ark., 1978). Veleton, aynı yıl gölün mineral içeriğini incelemiştir. Wick ve arkadaşlarının Tatvan'dan çökel örnekleri alarak yaptığı araştırmada gölün bileşiminin yapısında %21 oranında tuz bulunduğu ve bunun %8.3'ünün sodyum karbonat/sodyum bikarbonat olduğu sonucuna varılmıştır (Degens ve ark., 1978a; Kempe ve ark., 1991). Gölün bileşimindeki kararlı oksijen ve iz elementlerinin içeriği Lemcke ve Strum tarafından incelenmiştir (Lemcke ve Strum, 1997). Mineral içeriği ise Kempe ve Veleton tarafından araştırılmıştır (Khoo ve ark., 1978; Veleton, 1978).

Van yöresinde suyun, çökelin ve inci kefalinin yanı sıra; Kılıçel ve çalışma grubunun araştırmaları, Van Gölü çevresindeki ağır metal içeriklerinin AAS yöntemiyle saptanmasına ilişkindir. Van kentindeki bazı sebze ve meyvelerde (Kılıçel, 2005; Kılıçel ve Dağ, 2006), otlu peynirde (Tarakçı ve ark., 2005); toprak örneklerinde (Kılıçel, 2006; Kılıçel ve Dağ, 2006), çöplük alanda (Kılıçel, 2006), cadde tozunda (Kılıçel, 1999) yapılan araştırmalar bu çalışmalara örnek olarak verilebilir. Kılıçel grubunun yaptığı dikkat çekici bir başka araştırmada ise Van yöresinde volkanik arazi üzerine kurulan yerleşim yerlerindeki toprak, sebze ve meyve örneklerinde AAS ile ağır metal içeriklerinin düzeyi incelenmiş ve mide-barsak kanserlerinin çok yoğun görüldüğü bu bölgede bazı ağır metallerin risk oluşturabileceği sonucuna varılmıştır (Türkdoğan ve ark., 2002).

Başka araştırmacılar da, inci kefalini (Bilgili ve ark., 1999) ve içme sularındaki (Yılmaz ve Ekici, 2004) arsenik düzeyini dietildiyokarbamat kullanarak kolorimetrik olarak spektrofotometrik yöntemi ile, Van Gölü'nde toplanan midye örneklerinde (Yarsan ve ark., 2000), gübre olarak arıtma çamurunun kullanıldığı topraklarda yetişen bitkilerde (Sönmez ve Bozkurt, 2006; Yürük ve Bozkurt, 2006) yer alan ağır metallerin düzeyini AAS tekniği ile saptamışlardır.

2.1.3. Ağır metal analiz yöntemleri

Hızlı nüfus artışı ve hızlı endüstrileşmeye bağlı olarak artan çevre kirliliğinin en önemli kaynaklarından biri olan iz elementlerin özellikle ağır metallerin, kimyasal ya da biyolojik bozunmaya uğramamaları ve toksik yapıları nedeniyle canlıların yaşam aktiviteleri ve ekolojik kalite üzerine olumsuz etkileri çok büyüktür (Mejare ve Bulow, 2001). Doğrudan sağlık ve çevre sorunlarının yanı sıra su ve kara kirliliği, ekonomik açıdan da ciddi kayıplara yol açmaktadır. Bu nedenle endüstriyel ürünler ve doğal sular ile tarımsal, kentsel ve endüstriyel alanlardaki değişik noktalarda ağır metallerin miktarlarının izlenmesinin önemi yadsınamaz (Loska ve ark., 2004). İz ağır metal analizlerinde en uygun analitik tekniğin seçimi; duyarlık, seçicilik, örnek hazırlanması, analiz zamanı ve kullanılan sistemin maliyeti gibi değişkenlere bağlıdır. Çevre ve biyolojik örneklerden ağır metallerin analizi, araştırma laboratuvarlarında geleneksel olarak duyarlı ve doğru sonuç veren spektrometrik tekniklerle (AAS, ICP-AES, ICP-MS vb) gerçekleştirilmektedir. Ancak bu yöntemlerin hemen hepsi; ölçüleri, maliyetleri, uzun zaman alan analiz sonuçları açısından laboratuvar dışında gerçek örneklerin yerinde ve günlük analiz taraması için uygun değildir (Locatelli ve ark., 1999). Son yıllarda kullanılmaya başlanan tek kullanımlık elektrotlu ve cep-tipi taşınabilir elektrokimyasal analizörlerler (Cooper ve ark., 2007) sayesinde bu analitik gereksinimi karşılayan elektroanalitik uygulamaların önemli örnekleri, çevre kirliliğinin izlenmesi ve endüstriyel ürün ve atıkların kontrolü üzerinedir (Batley, 1983; Emons ve Ostapczuk, 1996; Howel ve ark., 2003; Mikkelsen ve Schröder, 2003; Christidis ve ark., 2006). Elektroanalitik teknikler içerisinde spektroskopik yöntemlere alternatif olarak kabul edilen sıyırma voltametri; ucuzluğu, basitliği, hızı, duyarlılığı, aynı anda çoklu ve mikrohacim analit tayinine olanak tanınması ve gerektiğinde taşınabilir ölçülere de sahip olması açısından özellikle sulu örneklerdeki iz ve ultra iz ağır metallerin analizinde en çok kullanılan ve geleceği en parlak olan iki adımlı (önderiştirilme ve tayin) bir tekniktir (Wang, 1985; Achterberg ve Braungardt, 1999; Fogg ve Wang, 1999).

2.1.3.1. Kurşun analiz yöntemleri

Yer kabuğunda bulunan ortalama kurşun miktarı 15 ppm dolayında olup yeryüzündeki kurşunun tümü sonunda deniz diplerindeki çökellerde biriktiğinden buradaki miktarı 15- 30 ppm arasında değişmektedir. Sulardaki miktarı ise suyun cinsine bağlı olarak değişmektedir. Kurşun doğada daha çok karbonat, oksit ve sülfatları halinde çözünmemiş formlarda bulunduğundan, normal koşullarda sularda 10 ppb' den daha az bulunur. Ancak asidik karakterli sulardaki kurşun miktarı daha fazla olabilir. Kurşun miktarı nehir sularında 0.1- 100 ppb, göllerde 0.1- 50 ppb ve deniz suyunda 0.01- 10 ppb değerleri arasında değişmektedir. Kurşunu analiz etmek için yaygın kullanılan teknikler; ultraviyole-görünür bölge (UV-vis) absorpsiyon spektroskopisi, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), atomik absorpsiyon spektroskopisinin alevli (FAAS) ve grafit fırınlı (GF-AAS) olanlarıdır. Ayrıca atomik emisyon spektroskopisi (AES), indüktif eşleşmiş plazma kaynaklı atomik kütle spektroskopisi (ICP-MS), termal iyonize kütle spektroskopisi (TIMS), X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) ve anodik sıyırma voltametrisi (ASV) yöntemleri de bu amaçla kullanılmaktadır. Bu tekniklerin çoğu ile çok düşük derişimlerde kurşun tayinleri yapmak olanaklıdır. Bu tez kapsamında sunulan tez çalışmasında yukarıda sözü edilen yöntemlerden ASV ve FAAS teknikleri kullanılmıştır.

2.2. Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik kimya; bir elektrokimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup nitel ve nicel yöntemleri kapsamaktadır. Elektroanalitik yöntemler ile elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon derecesi, kimyasal tepkimelerin hızı ve denge sabitleri gibi bilgilere ulaşılabilir.

Elektroanalitik yöntemler, diğer yöntemlere göre bazı üstünlüklere sahiptir:

- (i) Elektrokimyasal ölçümler, çoğu kez bir elementin yükseltgenme basamağı için özeldir.
- (ii) Elektroanalitik yöntemlerde kullanılan cihazlar diğerlerine göre daha ucuzdur.
- (iii) Elektrokimyasal yöntemler, kimyasal türlerin derişimlerinden çok aktiflikleri hakkında bilgi verir.

Elektrokimyasal teknikler; ağır metallerin yanı sıra ametaller, koloidal parçacıklar ve organik maddelerin tayininde de kullanılırlar. Elektroanalitik teknikler içinde sıyırma

voltametrisi tekniği ile çeşitli çalışma elektrotları üzerinde ağır metal analizleri yapılmaktadır. Sıyırma voltametrisi tekniklerinden ise anodik sıyırma voltametrisi yaygın olarak kullanılmıştır.

Elektroanalitik yöntemlerin ara yüzey yöntemlerinden olan, kontrollü potansiyelin uygulandığı voltametri tekniği ve ağır metal tayininde yaygın kullanılan sıyırma voltametrisi üzerinde ilerleyen bölümlerde ayrıca söz edilecektir.

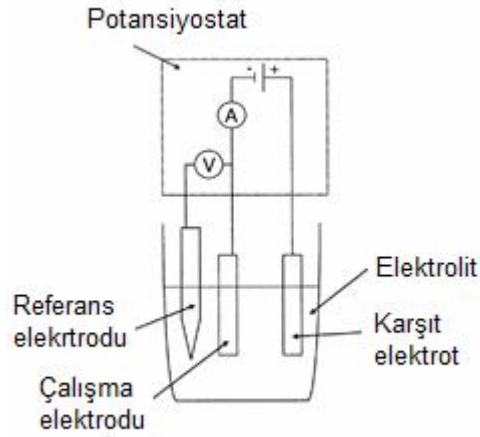
2.2.1. Voltametri

Voltametri; bir çalışma (indikatör) elektrotunun polarize olduğu koşullar altında elektroda uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden yararlanılarak analit hakkında bilgi edinilen elektrokimyasal yönteme verilen isimdir. Uygulanan potansiyelin ölçülen akım değerine karşı çizilen grafiğine ise “voltamogram” adı verilir. Voltametrizde herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek potansiyel aralığının sınırları, kullanılacak çalışma elektrodu, kullanılan çözelti ve elektrolitin türleri belirlenmelidir. Genel olarak voltametrizde kullanılan çalışma elektrotları polarizasyonu arttırmak için, yüzey alanları çoğunlukla birkaç milimetrekare ve bazı uygulamalarda ise birkaç mikrometrekare ya da daha küçük olan mikroelektrotlardır. Voltametrinin tarihsel geleişim süreci, 1920’lerin başında ekoslavak Kimyacı Jaroslav Heyrovsky’nin “polarografi” tekniği üzerine yaptığı çalışmalarla başlamıştır. Voltametrinin önemli bir dalı olan polarografinin diğer voltametrik yöntemlerden farkı, çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodu (DCE, HME) kullanılmasıdır.

Voltametri; çeşitli ortamlarda oluşan yükseltgenme-indirgenme olaylarının, yüzeydeki adsorpsiyon olaylarının ve kimyasal olarak modifiye edilmiş elektrot yüzeylerindeki elektron aktarım mekanizmalarının temel çalışmalarını kapsayan ve analitik olmayan amaçlarla da (anorganik kimya, fizikokimya, biyokimya, vb alanında) yaygın olarak kullanılmaktadır. Voltametri özellikle eczacılık, tıp, evre ve biyoloji açısından önemli türlerin tayini için kullanılmaktadır (Skoog ve ark., 1998).

2.2.1.1. Voltametrinin çalışma ilkeleri

Voltametrik analizde kullanılacak cihazların elektrokimyasal hücre kısmı, analit ve destek elektrolitini içeren bir çözeltiye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen çalışma elektrotudur. İkinci elektrot, potansiyeli ölçüm süresince sabit kalan karşılaştırma (referans) elektrotudur. Üçüncü elektrot ise elektriğin, sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek çalışma elektrotuna aktarılmasını sağlayan yardımcı (karşıt) elektrotur. Şekil 2.1’ de modern voltametrik cihazlardaki potansiyostatik sistem diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Voltametri için üç elektrotlu potansiyostatik sistem diyagramı.

Mikroelektrotlardaki hızlı ilerlemeler ve özellikle elektroanalitik cihazlara kullanıma hazır amplifikatörlerin yerleştirilmesi ile bu alandaki araştırmalarda önemli değişiklikler meydana gelmiştir. Bu tür aletler iki akımdan oluşurlar; hücreye gerilim uygulayan bir polarize akım ve hücre akımının izlenmesi ile ölçülen akım. Modern voltametrik analizlerin karakteristiği, hücre direncinden kaynaklanan hataları en aza indirgeyen çalışma elektrotunun potansiyostatik kontrolüdür. Potansiyostatik kontrollü üç elektrot sistemi ile hücre direncinin büyük bir bölümü ortadan kaldırılmıştır. Burada karşılaştırma elektrotu çalışma elektrotuna olabildiğince yakındır. Yardımcı elektrot ise akım yolunun tamamlanması için çözeltiye yerleştirilmiş akım taşıyıcı elektrotur. Böylece akım, yardımcı elektrot ve çalışma elektrot arasında çözelti boyunca akar. Çalışma elektrotundaki bütün noktalarda akım yolunun eşit olması için bu elektrotların simetrik olarak hücreye yerleştirilmesi önemlidir. Karşılaştırma elektrotunun çalışma elektrotuna çok yakın olması nedeniyle karşılaştırma elektrotundan

hiçbir akım geçmez; bu da hücre direncinin dolayısıyla omik potansiyelin (IR) en aza inmesini sağlar. Yalnız tüm çalışmalara karşın hücre direnci tam olarak yok edilemediğinden ölçülen potansiyellerde IR' nin de katkısı bulunmaktadır. Bilgisayar kontrollü aletler tüm analiz cihazlarında olduğu gibi voltametrik cihazlarda da vazgeçilmez bir unsur olmuştur. Bilgisayar kontrollü cihazlar ile analizlerde kesinlik, hız, kolaylık artmıştır (Skoog ve ark., 1998; Wang, 2000).

2.2.1.2. Voltametrde uyarma sinyalleri

Voltametri yönteminde temel olarak elektrokimyasal hücrede bulunan ve polarize olabilen çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasında değeri zamanla değıştirilen potansiyel uyarma sinyali uygulanarak üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot arasında akım ölçülür. Uygulanan potansiyelin ölçülen akım değeri karşı çizilen grafiğine voltamogram denir. Analizi yapılacak çözelti içindeki elektroaktif maddelerin yükseltgenibilme ve indirgenibilme özelliğine göre elektroliz tepkimesi çalışma elektrotuna ait potansiyel aralığının belli bir noktasında olur. Bu nedenle voltamogram çözeltideki elektroaktif maddelerin nitel ve nicel özelliklerini yansıtır. Kısacası voltametri tam derişim polarizasyonu altında bir elektrokimyasal hücrede oluşan bir akımın ölçülmesine dayanır.

Voltametrde bir mikroeletrot içeren elektrokimyasal hücreye değıştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım yanıtı oluşturur.

Voltametri;

Hidrokinamik voltametri;

- Çözeltinin karıştırıldığı voltametri
- Dönen disk elektrot voltametrisi

Sabit elektrot voltametrisi;

- Doğrusal taramalı (DTV, LSV)
- Dönüşümlü voltametri (DV, CV)
- Puls Voltametrisi (PV)

Voltametrizde ençok kullanılan uyarma sinyalinin dördü;

- 1) Doğrusal taramalı
- 2) Diferansiyel puls
- 3) Kare dalga
- 4) Üçgen

Kare Dalga Voltametrisi:

Kare dalga polarografisi, son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls polarografi tekniğidir. Damlayan cıva elektrotu ile tarama, bir damla ömrünün son birkaç saniyesi içinde yükleme akımı hemen hemen sabitken gerçekleştirilir. Ölçüm son derece hızlı yapıldığından, birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini arttırmak olasıdır. Kare dalga voltametrisinin tayin sınırları 10^{-7} - 10^{-8} M arasındadır. Ayrıca, kare-dalga voltametrisinin HPLC dedektörü olarak kullanabilmesi de olanaklıdır. Yapılan kaynak araştırmasında, kurşun tayininde çoğunlukla kare dalga voltametrisinin kullanıldığı saptanmış olup, çalışmamızda kurşun tayini için kare dalga voltametrisi tercih edilmiştir.

2.2.1.3. Sıyırma teknikleri

Zbinden (1931), tarafından ilk olarak bakırın miktar ölçümünde kullanılan sıyırma voltametrisi; 1950'lere kadar yaygın kullanım alanına sahip değildi. Ancak 1950'li yıllarda Kemula tarafından damlayan cıva elektrotun kullanılmaya başlanması ile birlikte doğal sularda ve diğer örneklerde ağır metal tayinlerinde sıklıkla uygulanmaya başlanmıştır. Ağır metal analizlerinde yaygın kullanılan sıyırma teknikleri işlemleri üç temel basamakta yapılmaktadır (Adeloju, 2005).

Tayin edilecek olan metal ya çözelti bir magnetle karıştırılarak ya da elektrot döndürülerek çalışma elektrotu üzerinde biriktirilir. Bu basamak genelde biriktirme ya da ön-deriştirme basamağı olarak isimlendirilir, Çözeltinin karışıyor olması bu basamak açısından çok önemlidir çünkü analitin elektrot yüzeyine gidişini normalden 10.000 kat daha hızlı hale getirir. Sıyırma işleminin duyarlılığını belirleyen önemli bir basamaktır.

Sıyırma basamağından önceki bekleme süresi işlemin ikinci basamağıdır, Çözeltiyi dengeye getirmek için bu basamakta karıştırma işlemi durdurulur ve 10- 30 saniye arasında

değişen sürelerde beklenir, bu basamak karıştırma işleminden kaynaklanan olumsuz etkilerin sıyırma işlemini etkilememesi için gereklidir.

Üçüncü basamak sıyırma basamağıdır; bu basamakta elektrot yüzeyine biriktirilen analit yüzeyden sıyrılır ve ileri bir voltametrik teknikle (genellikle kare dalga ve diferansiyel puls) tayin edilir (Wang, 1994). Bu basamakta uygulanacak potansiyel, biriktirme işleminin yapıldığı potansiyele göre pozitif ya da negatif olabilir.

Yöntemin olağanüstü duyarlılığı, çalışma elektrotu üzerinde hedef analitin biriktirildiği ön-deriştirme basamağına bağlıdır. Etkili bir ön-deriştirme basamağının ileri elektrokimyasal ölçümleriyle (kare dalga ve diferansiyel puls) birleştirilmesi, düşük artık akım özellikleri sağlar ve bu sayede çok düşük derişim değerlerine inilebilir.

Tayin yöntemine (voltametrik, potansiyometrik) ve biriktirme basamağının yapısına (elektrolitik, adsorptif) göre farklı tipte sıyırma analizleri vardır (Fogg ve Wang, 1999).

Orijinal sıyırma analizi yöntemi; asılı damlayan cıva çalışma elektrotu üzerinde cıvayla amalgam oluşturmuş metallerin pozitif potansiyele doğru anodik voltametrik sıyırma işleminin takip ettiği katodik elektrokimyasal biriktirmesini içerir (Copeland ve Skogerboe, 1974). Çok sayıda ileri proje ve ileri ölçüm teknikleri sıyırma analizinin gücünü ve çalışma alanını daha da arttırmıştır (Wang ve Fres, 1990; Esteban ve Cassasas, 1994). Sonuç olarak biriktirme ve ölçüm yöntemlerindeki farklılıklardan dolayı çok sayıda sıyırma tekniği bulunmaktadır.

Anodik sıyırma voltametrisi (ASV) terimi ilk olarak metallerin amalgamları halinde katodik biriktirilip sonrasında anodik sıyrılması işlemi için kullanılmıştır (Barker ve Jenkins, 1992). Katodik sıyırma voltametrisi terimi de (CSV) cıvanın anodik olarak yükseltgenmesi ve daha sonra katodik olarak cıva iyonlarına indirgenmesiyle organik maddelerin cıva tuzu halinde dolaylı olarak tayini için kullanılmıştır (Florence, 1979). Adsorbe olmuş bir kompleksin katodik indirgenmesiyle metal iyonlarının doğrudan tayini genellikle katodik sıyırma voltametrisi olarak, ancak bazen adsorptif katodik sıyırma voltametrisi olarak da isimlendirilmiştir (Kalvoda, 1984). Katalitik sıyırma voltametrisi terimi, adsorbe olmuş bir metal kompleksinin içindeki metal iyonu çiftinin çözelti ortamında bulunan bir kimyasal indirgen ile indirgenmesine dayalı uygulamalar için kullanılan yöntemi içerir (Van den Berg., 1990).

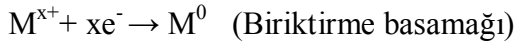
Adsorptif aktarım (transfer) sıyırma voltametrisi (AdTSV) ise, genellikle büyük biyomoleküllerin çalışmalarını içerir. Bu yöntemde çalışma elektrotunun biriktirmeden sonra ve sıyırmadan önce farklı bir elektrolit ortamına aktarılmasını içerir (Palecek, 1992). Johnson ve Allen, sıyırma voltametrisini döner disk elektrotu kullandıkları bir teknikle

isimlendirmişlerdir. Bu teknikte anodik sıyırma tekniğinde olduğu gibi metalin ya da çözünmemiş metal tuzunun disk elektrot üzerinde biriktirilmesi ya da sıyırılması sağlanmıştır; ancak sıyırılan metal iyonunun tekrar edilebilir bir oranı daha sonra sabit bir uygun potansiyele ayarlanmış olan halka elektrot üzerinde biriktirilmiştir. Bu durum artık akımı, değeri analiz süresince değişen geleneksel anodik sıyırma tekniğine göre daha düşük kılmayı ve dolayısıyla duyarlılığı artırmayı (Johnson ve Allen, 1973). Potansiyometrik sıyırma analizi terimi, biriktirilen metalin kimyasal yükseltgenmesi boyunca oluşan potansiyelin zamanla değişiminin izleyerek cıva elektrot üzerinde biriktirilmiş olan metalin tayiniyle ilgilenen bir teknik için kullanılmıştır (Jagner ve Graneli, 1976).

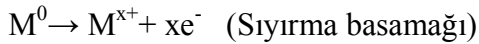
2.2.1.3.1. Anodik sıyırma voltametrisi (ASV)

Anodik sıyırma voltametrisi en eski (Copeland ve Skogerboe, 1974) ve halen en yaygın şekilde kullanılan (Dai ve ark., 2004; Kokkinos ve Economou, 2008; Domínguez-Renedo ve ark., 2009) sıyırma voltametrisi tekniğidir.

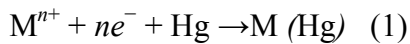
Bu teknik, metallerin en düşük tayin edilebilme sınırını ppb düzeylerinde hatta daha da altında bir düzeyde tayin edebilme olanağını sağlar. Bu deneysel işlem belirli zaman aralıklarına ayarlanmış bir indirgeme potansiyelinin uygulanmasıyla çalışma elektrotu üzerinde indirgenmiş metal türlerinin biriktirilmesini içerir:



Daha sonra biriken bu metal elektrot yüzeyinden bir yükseltgeme potansiyeli ile sıyılır:



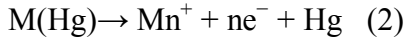
Bu teknik özellikle cıvada çözünebilen ve bir elektrot üzerinde biriktirilebilen metaller için kullanılmaktadır. Burada metaller potansiyostatik bir biriktirmeyle ince bir cıva filmi ya da bir asılı cıva damlası üzerinde ya da cıva olmayan bir yüzeyde biriktirilmektedir. Bu kontrollü bir zaman ve potansiyelde, katodik biriktirmeyle sağlanmıştır. Amalgam formunun oluştuğu biriktirme basamağı aşağıdaki eşitlikle (1) verilmiştir:



Biriktirme potansiyeli analiz edilecek metalin indirgendiği potansiyelden 0.3- 0.4 V daha negatif olmalıdır. Biriktirme işleminin duyarlılığı biriktirme zamanına bağlı olduğundan biriktirme zamanı hedef metalin derişimine göre seçilmelidir (0.5 dakikada 10^{-7} M düzeyi için, 10 dakika ise 10^{-9} - 10^{-10} M düzeyi için). Biriktirme basamağı genellikle analitin çalışma

elektrotunun yüzeyine konveksiyonel aktarımıyla kolaylaştırılır. Bu işlem, karıştırmayla ya da döner bir elektrotla ya da akışkan çözeltiyle sağlanır.

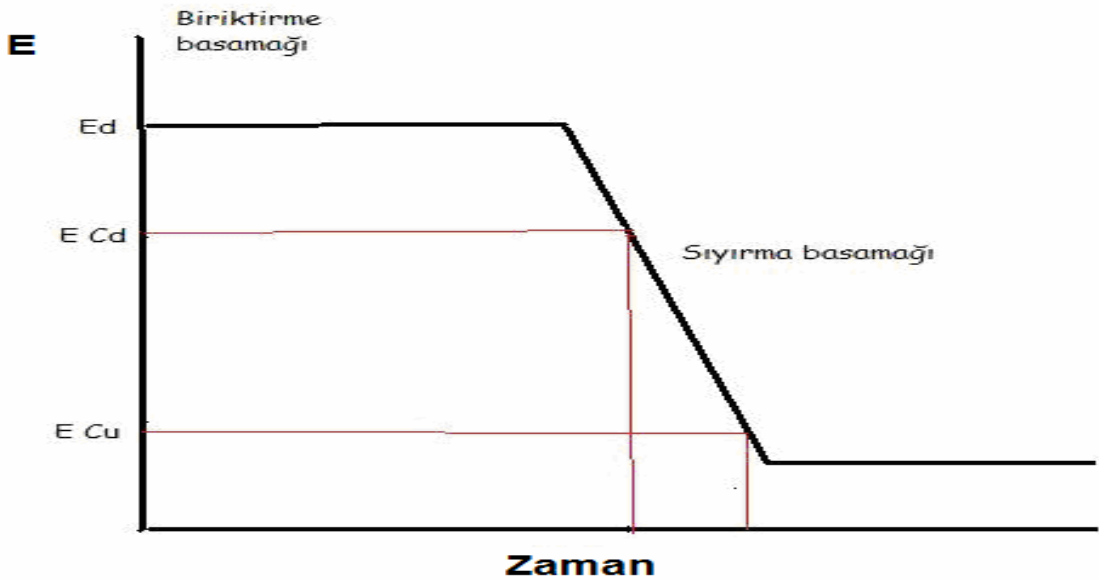
Biriktirme aşamasından sonra konveksiyon durdurulur ve cıvayla karışmış olan metal indirgenip, elektrotun yüzeyinden sıyrılmasını sağlayacak pozitif yönde ilerleyen bir potansiyel başlatılır: Bu durumda aşağıdaki eşitlikte (2) verilmiştir. Sıyırma süresince kullanılan keskin sinyaller genellikle puls-voltametrik dalga şekilleridir (yüklenmiş artık akıma karşı)



Şekil. 2.2’de anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma basamağı görülmektedir.

Anodik sıyırma voltametrisinin üstünlükleri ise genel olarak aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Sulu ortamda bulunan ağır metal iyonlarının analizi için çok duyarlı ve tekrar edilebilirliği yüksek bir yöntemdir.
2. Birçok metal için tayin edilebilme derişim sınırları çok düşük ppb düzeyi ile yüksek ppt düzeyini içeren bir aralıkta olup kolaylıkla AAS ya da ICP-MS analizleriyle kıyaslanabilir.
3. Anodik sıyırma yönteminin uygulandığı cihazlar ucuzdur.
4. Yaklaşık 12- 15 metal iyonu bu yöntemle tayin edilebilmektedir.



Şekil 2.2. Anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma basamağı.

Günümüzde 0.01- 1 mL hacminde mikro hücreleri de kullanılmakta, ancak genellikle içinde üç tane elektrotun bulunduğu 10- 20 mL hacminde hücre kullanılmaktadır (Barrero ve Cocho de Juan, 2006). Çalışmamızda ikinci tip hücreden yararlanılmıştır. Elektrokimyasal hücrede bulunan üç elektrottan biri zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen çalışma elektrotudur. İkincisi potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrotur (genellikle bir doymuş kalomel ya da bir gümüş/gümüş klorür elektrot). Üçüncü elektrot ise elektriğin sinyal kaynağından çözeltinin içinden geçerek mikroelektrota aktarılmasını sağlayan genellikle helezon şeklinde bir platin tel ya da cıva havuzu olan bir karşıt elektrotur. Yaygın kullanıma göre iki tip çalışma elektrotu vardır: Cıva ve katı elektrotlar. Cıva elektrotlardan ise asılı cıva damla elektrot (ACDE, HMDE) en yaygın kullanılanıdır. Cıva-film elektrot (CFE, MFE) ise yalnızca sıyırma çalışmalarında kullanılır. Cıvanın kaplandığı elektrot yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmalı, elektrokimyasal olarak inert olmalı ve analiz bileşenleriyle tepkimeye girmemelidir. Genellikle destek elektrot olarak karbon elektrotlar kullanılmaktadır. Anodik sıyırma voltametrisinde biriktirme koşulları oldukça önemlidir; bu koşullar kontrol edilebilir olmalı ve her örnek için standart bir şekilde uygulanabilmelidir. Örneğin eğer elektrot olarak damlayan cıva kullanılacaksa biriktirme potansiyeli, biriktirme zamanı, karıştırma hızı, ve damlanın boyutu kontrol edilmelidir. Biriktirme potansiyelinin seçimi her metale özgüdür, biriktirme zamanını seçimi de tayin edilen analitin derişimine bağlı olarak seçilir. Diğer bir önemli değişken ise karıştırma hızının seçimidir ve karıştırma hızı arttıkça yüzeyde biriken metalin derişimi bununla doğru orantılı olarak artar.

ASV ile ağır metal tayini

Kurşunun sularda ASV ile tayininde, çeşitli tiplerde elektrotlar ve koşullar kullanılarak düşük tayin edilebilme sınırlarına ulaşılabilir. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile oksijensiz ortamda nanomolar düzeylerde kurşun tayini yapmak mümkündür. Bu yöntemle tayin işlemi yapılırken dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta, girişim yapan yüzey aktif maddelerin ortamdan uzaklaştırılması ya da elektrot yüzeyinde bunların birikmesini önleyecek ön işlemlerin yapılmasıdır. Sularda ve kurşun içeriği olan çeşitli örneklerde çok düşük derişimlerde kurşun farklı sıyırma teknikleriyle yapılabilmektedir, Seçilen teknik genellikle metalin yapısına ve derişimine göre saptanırken kurşun için çoğunlukla kaynakçada kare dalga anodik sıyırma voltametrisi kullanılmıştır. Çalışmamızda çeşitli su örneklerine kurşun tayini de bu teknikle yapılmıştır.

Farklı karbon elektrotları üzerinde anodik ve dönüşümlü voltametri kullanarak Bonfil ve ark. (1999), döner diskli altın elektrot üzerinde, anodik sıyırma voltametrisi ile çok düşük

derişimlerde bakır tayini yapmışlardır. Emons ve ark. (1999) tarafından yağmur sularında Pb, Cd, Zn ve Cu tayini mikroelettrot üzerinde yapılmıştır. Yağmur damlası içerisindeki kurşun miktarını, mikrodisk üzerinde kare dalga sıyırma voltametrisi ile 7.6 ppb, cıva elettrot üzerinde diferansiyel puls sıyırma voltametrisi ile 7.4 ppb ve karşılaştırma yöntemi olarak seçtikleri GF-AAS yöntemiyle 7.2 ppb olarak bulmuşlardır. Queirolo ve ark. (2000), diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi ile meyvelerde arsenik, kadmiyum ve kurşun miktarını tayin etmişlerdir. Palchetti ve ark. (2003), anodik sıyırma voltametrisini kullanarak geliştirdikleri elektrokimyasal sensör ile bitkisel ilaçlardaki ağır metallerin miktarını tayin etmişlerdir. Destek elettrot olarak 0.1 M HCl kullanmış ve cıva-film elettrot üzerinde kurşun ile kadmiyum için 5- 100 ppb aralığında kalibrasyon grafiğı çizilerek ilaç örneklerindeki kurşun miktarı 0.6 ile 13 ppm aralığında saptanmıştır. Fierro ve ark. (2006); ekstazi tabletlerinde bulunan kurşun, kadmiyum, bakır ve çinko miktarını damlayan cıva elettrot üzerinde diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi ile; nikel, kobalt miktarını adsorptif diferansiyel puls-katodik sıyırma voltametrisi ile dimetil glioksim kompleksleri haline getirmek suretiyle tayin etmişlerdir. Karşılaştırma yöntemi olarak AAS kullanılmış ve 9 ayrı ekstazi tabletinde çinko miktarı 0.3- 200 ppm arasında, nikel ve bakır miktarı 15 ppm'in altında, kurşun miktarı 8 ppm'in altında, kadmiyum ve kobalt miktarları ise 0.51 ppm'in altında bulunmuştur. Noh ve Tothill (2006), perde-baskılı altın sensör kullanarak kare dalga sıyırma voltametrisi ile kurşun tayin etmişlerdir. Kurşun için doğrusal bir kalibrasyon grafiğı (10- 50 ppb, 25- 300 ppb) çizerek tayin edilebilme sınırını 2 ppb olarak bulmuşlardır. Kare dalga voltametrisi kullanılarak camsı karbon elettrot üzerinde gerçekleştirilen diğeri bir ağır metal tayini ise Farghaly ve Ghandour (2004) tarafından yapılmıştır. Bunlar; toprak ve havadaki partiküllerde Cd (II), Pb (II), Cu (II), Zn (II) metallerini kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile Co (II), Ni (II), Cr (VI) ve Mo (VI) metallerini ise adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile tayin etmişlerdir. Sırasıyla metallerin tayin edilebilme sınırları ise Cd (0.03), Pb (0.4), Cu (0.04), Zn (0.1), Co (0.15), Ni (0.05), Cr (0.2), Mo (3.2) ppb düzeylerinde saptanmıştır.

2.2.1.4. Voltametrinde kullanılan elettrotlar

Bir elektrokimyasal hücre içinde uygun bir elektrolit içine daldırılmış elektriksel iletkenlere elettrot denir. Elettrotlar kullanılma durumlarına göre 3 tiptir:

1. Referans Elettrotlar(Karşılaştırma elettrotları)

2. Karşıt Elektrotlar (Yardımcı elektrotlar)

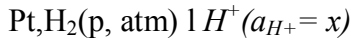
3. Çalışma Elektrotları (İndikatör, ölçme elektrotları)

Referans elektrot

Potansiyeli belli, sabit ve içine daldırıldığı çözeltinin tipinden bağımsız olan elektrottur.

Standart hidrojen elektrotu

Hidrojen gaz elektrotlar, eskiden beri elektrokimyasal çalışmalarda sadece referans elektrotlar olarak değil, aynı zamanda pH tayinlerinde indikatör elektrotlar olarak da yaygın biçimde kullanılmıştır. Bu tip bir elektrotun yapısı



Gümüş-gümüş klorür elektrotu

Gümüş klörür kaplı metalik gümüş elektrot ile gümüş klörürle doyurulmuş 3M KCl çözeltisinden oluşur.

- Yarı hücre potansiyeli 25°C’de 0.222 voltdur.
- Daha geniş bir sıcaklık aralığında kararlı çalışabilir.

Kalomel elektrot

Platin bir metal elektrot ile cıva klorür ve KCl çözeltisinden oluşur.

- Yarı hücre potansiyeli 25°C’de 0.2676 voltdur.
- 80°C’den sonra kararlı olmadığı için kullanımı uygun değildir.

Karşıt elektrot

Pt, Au.

Çalışma Elektrotu

Sıyırma tekniğinde çalışma elektrotunun seçimi çok önemlidir. İdeal bir çalışma elektrotu, etkili bir ön-deriştirme, hedef analit için istenen bir redoks tepkimesi, tekrarlanabilir ve yenilenebilir yüzey ve geniş bir gerilim aralığında küçük bir artık akıma sahip olmalıdır.

Voltametrde sıklıkla kullanılan çalışma elektrotları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

1-Cıva elektrotlar

2-Katı elektrotlar

3-Kimyasal modifiye elektrotlar

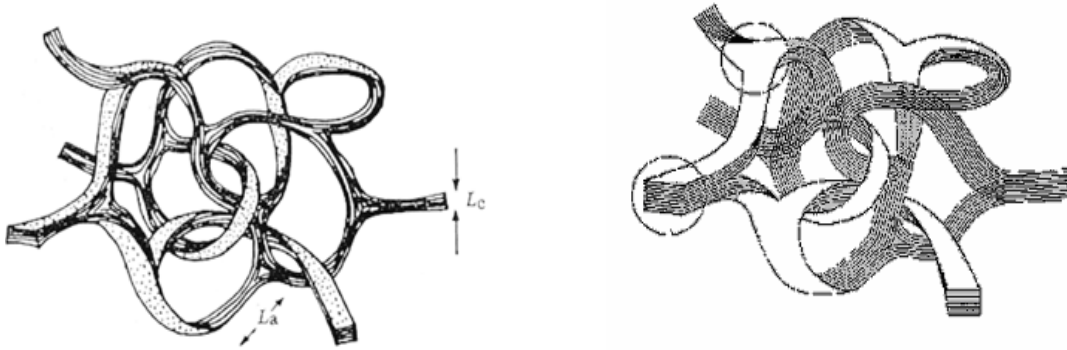
4-Mikro-elektrotlar

Bu konunun devamında ilk olarak çalışmamızda bizmut filminin kaplandığı destek materyali olan camsı karbon elektrot üzerinde durulacaktır. Daha sonra cıva-film elektrot yapısında yer alan cıvadan ve bizmut-film elektrot yapısında yer alan bizmuttan ayrıntılı olarak söz edilecektir.

2.2.1.4.1. Camsı karbon elektrot

Katı elektrotlar gurubunda yer alan karbon elektrotların; geniş gerilim aralığında çalışılmasına olanak sağlamaları, düşük artık akım göstermeleri, zengin yüzey kimyasına sahip olmaları, ucuz olmaları, kimyasal olarak inert olmaları ve dedektör olarak uygulama da yer almaları nedeniyle elektroanalizde kullanışı son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Buna karşılık karbon yüzeylerde gözlenen elektron aktarım hızları metal elektrotlardan daha yavaştır. En popüler karbon elektrot materyalleri; camsı karbon, karbon pasta ve karbon fiberdir.

Bu tip karbonun cam benzeri bir görünüşü olduğu için ‘‘camsı karbon’’ olarak adlandırılmaktadır. Başlangıç polimeri ve karbonizasyon sıcaklığının camsı karbonun fizikokimyasal özellikleri üzerine büyük etkisi vardır. Karbonun diğer grafit formlarından farklı olarak camsı karbonun, sert ve kolay kırılğan bir yapısı vardır ve yüksek sıcaklıklarda ısıtılsa bile bu formlara dönüşmez. Camsı karbon yapısının, rastgele yerleşmiş ve karışık aromatik şerit moleküllerinden oluştuğu saptanmıştır Camsı karbonun aromatik moleküllerini yapısı Şekil 2.3’da verilmiştir.



Şekil. 2.3. Camsı karbon elektrotun aromatik yapısı

Camsı karbon, mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle en fazla uygulama alanı olan bir elektrottur. Düşük yükseltgenme hızı ve yüksek kimyasal safsızlığının yanı sıra çok küçük gözenekli oluşu ve düşük gaz ve sıvı geçirgenliği nedeniyle inert özelliklere sahiptir. Geniş bir gerilim penceresine sahip olup göreceli olarak tekrar edilebilirliği yüksektir. (Jenkins ve Kawamura, 1971, Van der Linden ve Dieker, 1986). Bu materyal, pek çok polimerik (fenol-formaldehid) reçinenin inert atmosfer altında çok dikkatli ve programlı

olarak ısıtılmasıyla elde edilir. Karbonizasyon işlemi, sıcaklık 300- 1200⁰C arasında çok yavaş arttırılarak gerçekleştirilir.

2.2.1.4.2. Cıva elektrot

Cıva genellikle metallerin iz analizleri için en iyi elektrot materyalidir. Bunun nedeni birçok metalin cıva ile amalgam formunda hızlı elektrot kinetiğine sahip olmasıdır. Amalgam formasyonu, metalin çalışma elektrotu üzerinde ön-deriştirilmesi için kusursuz bir uygulama sağlar. Cıva elektrot ile yapılan analizlerde bir önceki ölçümlerden ya da kirleticilerden herhangi bir girişim olmaksızın yeni ve yenilenebilir bir yüzey kolaylıkla oluşturulabilir ve temizleme ya da yenileme işlemine gerek duyulmaz.

Polarografi tarihi boyunca elektrot materyali olarak cıvadan başka materyallerin kullanımı çok yaygın değildir. Bunun nedeni cıvanın eşsiz özellikleridir (Mikkelsen ve Schröder, 2002).

Cıva elektrotları voltametrde birkaç nedenden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır:

- Analizlerde kullanılabilecek negatif potansiyel sınırının çok yüksek olması,
- Kolayca oluşturulabilen yeni bir damla ile taze bir metalik yüzey oluşturulabilir olması(damlayan cıva),
- Pek çok metal iyonunun bir cıva elektrotun yüzeyinde amalgam oluşturmak suretiyle tersinir olarak indirgenebilmesi (bu olayın kimyasını basitleştirir),

Cıva elektrotun kullanımındaki sakıncaları ise şöyle sıralayabiliriz:

- Cıvanın kolayca yükseltgenmesi (bu özelliğinden dolayı bu metalin anot olarak kullanımı son derece sınırlıdır),
- Damlayan cıva elektrot kullanılması durumunda yöntemin duyarlılığını sınırlayan faradayik olmayan akım ya da yükleme akımı oluşturması,
- Cıva film elektrotun laboratuvar koşullarında hazırlanmasında ve asılı cıva damla elektrotun ise kullanım sonrası temizlenmesindeki sıkıntı oluşturması,
- Cıva ve tuzlarının toksik yapısı ve uçuculuğu,
- Tek kullanımlık elektrot yapılmasına elverişli olmaması

Cıva elektrotun en çok kullanılan çeşitleri:

- 1-Damlayan cıva elektrot (DCE, DME)
- 2-Asılı cıva damla elektrot (ACDE, HDME)
- 3-Cıva film elektrot (CFE, MFE)

Aşağıda verilen Çizelge 2.1.'de bazı metallerin hangi teknikle ve hangi elektrot üzerinde tayin edilebileceği gösterilmiştir. Burada anlaşılabileceği gibi 2000'li yıllara kadar birçok metal analizi için neredeyse sadece cıva elektrotlar kullanılmıştır.

Cıva-film elektrot

Cıva, pek çok sıyırma uygulamasında en iyi elektrot materyalidir. İki temel elektrot sistemi (cıva-film elektrotlar ve asılı cıva damla elektrotlar) anodik ve adsorpsiyon sıyırma voltametrisinin gelişmesinde çok önemli rol oynamıştır.

Yaygın kullanılan bir elektrot türü olan cıva-film elektrot, bir karbon ya metal destek üzerinde cıva film biriktirilerek hazırlanır. Böyle filmlerin kalınlığı çoğu zaman 10 nm'den azdır. Cıva-film elektrotlar, geleneksel asılı cıva damla elektrotlara göre çok daha küçük hacimli oldukları için tayin duyarlılıkları çok daha yüksektir. Günümüze kadar çok fazla sayıda ve farklı yüzey, cıva-film elektrot desteği olarak kullanılmıştır. Bunlardan bazılarına örnek olarak; gümüş (Ciszkowska ve ark.,1994), platin (Wehmeyer ve ark.,1985), iridyum (Kounaves ve Deng, 1991; Vitre ve ark., 1991), altın (Lu ve Barasnski, 1992), karbon ve farklı modifikasyonları (Ciszkowska ve Stojek, 1985), katı altın mikroeletrotlar (Brendel ve Luther, 1995; Anschutz, 2000) verilebilir.

Ancak cıva elektrotların yukarıda sayılan kullanımındaki sakıncalar nedeniyle (Wang, 1994; Economou ve Fielden, 2003; 1997) elektroanalitik laboratuvarların dışında sıyırma voltametrisinin daha popüler ve daha geniş rutin kullanıma sahip olması psikolojik ve politik nedenlerle engellenmiştir. Bu nedenle cıva yerine altın (Emons ve ark., 2000; Noh ve Tothill, 2006), iridyum (Jaksic ve ark., 1994; Nolan ve Kounaves, 1999), gümüş (Bonfil ve ark., 2003), farklı karbon modifikasyonları (Chen ve ark., 1999; Palchetti ve ark., 2005; Christidis ve ark., 2006) gibi uygun elektrot materyali bulmaya yönelik çalışmalara hız verilmiştir. Ancak bu elektrotların performansı; düşük katodik gerilim sınırı, bozuk pik görüntüsü, büyük artık akım değeri, kötü tekrarlanabilirlik gibi nedenlerle cıva temelli elektrotların performansına ulaşamamıştır. Sonuç olarak 21. yüzyılın girmesiyle birlikte sıyırma analizleri için güvenilir ve cıva-içermeyen elektrot tasarımı çalışmaları büyük bir rekabet ortamında yürütülmektedir (Wang, 2005). 2000 yılında cıva-film elektroda alternatif olarak bizmut-film elektrot olarak isimlendirilen yeni bir elektrot tipi geliştirilmiştir (Wang ve ark., 2000; Wang ve Lu, 2000). Şimdi bu iki elektrot türünü ve bunlarla nasıl kurşun tayin edilebileceğini ve hangi nedenlerden dolayı bizmutun cıvaya alternatif olabileceğini tartışalım:

Çizelge 2.1. Bazı metallerin tayin edilebildiği sıyırma teknikleri ve elektrotlar (Adeloju, 2006).

<i>ANALİT</i>	<i>SIYIRMA TEKNİĞİ</i>	<i>ELEKTROT</i>	<i>ANALİT</i>	<i>SIYIRMA TEKNİĞİ</i>	<i>ELEKTROT</i>
Alüminyum	AdSV	ACDE, CFE	Kobalt	ASV, CCSA AdSV	ACDE, CFE ACDE, CFE
Antimon	ASV, CCSA, AdSV	ACDE, CFE ACDE, CFE	Bakır	ASV, PSA AdSV	ACDE, CFE ACDE, CFE
Arsenik	ASV, PSA, CCSA, CSV	Au, Pt, GC AuFE ACDE, CFE	Galyum	ASV, PSA	ACDE, CFE
Bizmut	ASV, PSA	ACDE, CFE	Platin	AdSV	ACDE, CFE
Kadmiyum	ASV, PSA AdSV	ACDE, CFE ACDE, CFE	Rodyum	AdSV	ACDE, CFE
Kalsiyum	AdSV	ACDE, CFE	Selenyum	ASV CSV, CCSA AdSV	Au ACDE, CFE ACDE, CFE
Seryum	AdSV, PSA	ACDE, CFE, Ag	Silisyum	AdSV	ACDE, CFE
Germanyum	ASV AdSV	ACDE, CFE ACDE, CFE	Gümüş	ASV, CCSA	Au, Pt, GC, CFE
Altın	ASV, CCSA	Pt, GC	Tellür	ASV CSV	Au ACDE, CFE
İndiyum	ASV, PSA	ACDE, CFE	Magnezyum	ASV, PSA CSV, AdSV	ACDE, CFE, Pt, Au
Demir	ASV, PSA, CCSA CSV, AdSV	Au, Pt, Ag, GCCFE ACDE, CFE	Civa	ASV, PSA CCSA	Au, Pt, GC
Kurşun	ASV, PSA AdSV	ACDE, CFE ACDE, CFE	Nikel	ASV, CCSA AdSV	ACDE, CFE ACDE, CFE
Magnezyum	AdSV	ACDE, CFE	Kalay	ASV, PSA AdSV, CCSA	ACDE, CFE ACDE, CFE
Molibden	CSV, CCSA AdSV	ACDE, CFE ACDE, CFE	Çinko	ASV, PSA AdSV	ACDE, CFE ACDE, CFE
Lantan	AdSV	ACDE, CFE	Uranyum	AdSV, CCSA	ACDE, CFE

2.2.1.4.3. Bizmut-film elektrot

Bizmut (Bi), periyodik tablonun VA grubundaki azot ailesinin en metalsi ve en az bulunan elementidir. Bizmut, bütün metaller içinde en diyamanyetik (en güç mıknatıslanan) ve cıvadan sonra ısı iletkenliği en düşük olanıdır. Parlak, kaba kristalli ve gevrek bir metaldir; çok sert ve sünek olmamakla birlikte oldukça dövülgendir. Kırmızıya çalan kalay beyazı rengiyle bütün metallerden ayrılan bizmutu 1450' de Alman keşişi Basil Valentine tanımlamıştır.

Yukarıda sözü edilen sakıncaları nedeniyle cıvaya alternatif olabilecek elektrotlar araştırılmış ve 2000'li yıllarda cıva-film elektroda alternatif olabilecek bizmut-film elektrotlar geliştirilmiştir (Wang ve ark, 2000). Bizmut-film elektrot uygun bir destek yüzey üzerine bizmut filminin kaplanmasıyla hazırlanır. Bizmut ve tuzlarının zehirli etkisi önemsiz olduğu için bizmut filminin en önemli üstünlüğü çevre dostu olmasıdır. Bununla birlikte voltametrik analizlerde aynen cıvanın metallerle amalgam oluşturması gibi bizmutunda ağır metallerle oluşturduğu alaşımlar bizmutun diğer üstünlüğünü sağlayan analitik özelliklerindendir (Long ve Freedman, 1978)

2.2.1.4.3.1. Bizmut-filmin hazırlanması, yüzeyi ve temizlenmesi

Bizmut, cıvanın kaplandığı tüm destek elektrotlar üzerine kaplanabilmektedir. Kaynak taramasında destek materyali olarak sıklıkla farklı karbon formlarının kullanıldığı görülmektedir. Bunlar arasında camsı karbon (Kefala ve ark., 2003; Lin ve ark., 2005), karbon pasta (Krolicka ve ark., 2002; Svancara ve ark., 2006), kalem-grafit (Demetriades ve ark., 2004), perde-baskı (Malakhova ve ark., 2007) daha çok tercih edilmektedir. Karbon temelli elektrotlar içerisinde camsı karbon düşük artık akım vermesine karşın pahalı bir materyaldir. Karbon pasta elektrotları yapmak ve aktive etmek kolay olduğu gibi bu elektrotlar ucuzdur. Kalem-grafit ucuz, tek kullanımlık ve ticari olarak da kullanılan bir materyaldir. Perde-baskılı olanlar ise tek kullanımlık sensör olarak tasarlanabilir. Karbon temelli elektrotların dışında altın (Baldrianova ve ark., 2006), platin (Legeai ve ark., 2005) ve bakır (Legeai ve ark., 2005) diskler destek materyali olarak kullanılmaktadır.

Bizmut-film elektrotunun performansındaki başarı için destek elektrotunun kaplama yöntemi son derece önemlidir. Temel olarak üç kaplama tekniği vardır. Ön-kaplama ya da *ex-situ* kaplama olarak isimlendirilen ilk yöntem; analiz için örnek çözeltisine elektrotu

aktarmadan önce bizmut iyonlarının elektrokimyasal olarak kaplamasını içerir (Krolicka ve Bobrowski, 2004). İkinci yöntem olan *in-situ* kaplamada; Bi(III) iyonları 400- 1000 µg L⁻¹ derişim aralığında örnek çözeltiye eklenir ve analiz sırasında elektrotun yüzeyi bizmut filmle kaplanır. Bu kaplamadaki kural, Bi(III) derişiminin analit derişiminden en az 10 kez fazla olmasıdır (Wang ve ark., 2000). Üçüncü kaplama yöntemi, elektrotun Bi₂O₃ gibi bir Bi(III) çözeltisi ile modifiye edilmesine dayalıdır. Bu yöntem en çok karbon pasta elektroda uygulanır. Bi₂O₃, karbon pastaya hazırlama aşamasında eklenir (Pauliukaite ve ark., 2002).

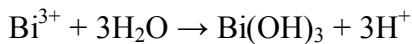
Camsı karbon elektrot üzerine kaplanarak hazırlanan bizmut-film elektrot kullanılarak birden fazla ölçüm yapılabilir, ancak bir süre sonra ortamda bulunan safsızlıkların da yüzeyde indirgenmesiyle yüzeyin aktivasyonu bozulur, dolayısıyla temizlenmesi gerekir. Anodik sıyırma voltametrisinde bizmutun yükseltgenme potansiyelinden daha negatif ve tayin edilmek istenen metalin yükseltgenme potansiyelinden daha pozitif yönde potansiyel uygulanarak, destek elektrolit ortamında analit karıştırılmak suretiyle elektrodun yüzeyi elektrokimyasal olarak temizlenebilir (genellikle 10-30 saniye, -0.35 V civarında) (Kefala ve ark., 2003; Wang ve ark., 2001).

Bazen de tekrarlanabilir yüzey oluşturabilmek amacıyla çalışma elektrotu olarak seçilen bizmut-film kaplı camsı karbona mekanik yoldan parlatma ön işlemi uygulanabilir. Bu işlem için parlatma kiti üzerine suyla bulamaç haline getirilmiş alüminyum oksit (alümina, Al₂O₃, 0.05 µm) dökülerek üzerinde elektrotun yüzeyi dairesel hareketler yapılarak birkaç dakika parlatılabilir. Bu işleminden sonra elektrot yüzeyi saf suyla yıkanır ve yüzey üzerine bizmut kaplanabilir.

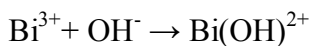
İn-sitü kaplama

İn-sitü tekniğiyle bizmut-film elektrot hazırlanırken tayin edilmek istenen hedef analit ile bizmut birlikte elektrot yüzeyine biriktirilir. Bu işlemin bazı üstünlükleri olmakla birlikte bir takım sınırlamaları da vardır.

İn-sitü kaplama bizmut kaplama için bir ayrı işlem basamağı gerektirmemesi nedeniyle deneysel işlemi kısaltır ve kolaylaştırır. Ancak in sitü kaplamanın bazı sınırlamaları vardır. Bizmut(III) iyonları aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi nötral ve bazik ortamda hidroliz olduğundan örnek çözeltisinin pH'sinin belli bir aralıkta olması gerekir.



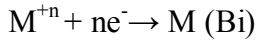
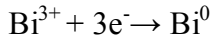
Dolayısıyla in sitü kaplama, asidik ortamda uygulanır (Succary ve ark, 2003). İlginç bir şekilde yüksek bazik ortamda da bu işlem olanaklıdır. Bu durumda Bizmut (III) hidroliz olmak yerine OH⁻ iyonlarıyla kararlı bir kompleks yapısına dönüşür:



Bu kompleks sulu ortamda çözünür ve elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak indirgenebilir (Succary ve ark, 2003). Ayrıca şu da not edilmelidir ki; aynı yüksek bazik ortamda cıva iyonları da hidroliz olur ve cıva-film elektrot işlevsiz hale gelir (Economou, 2005).

2.2.1.4.3.2. Bizmut-film elektrotun tasarımı

Bizmut elektrotun tasarımı, sıyırma performansı için çok önemli bir rol oynar. Bu tarz filmler ya ön hazırlığı içeren ex- situ ile ya da 0.25- 1 ppm aralığında bizmut(III)'ün doğrudan örnek çözeltisine eklenmesiyle uygulanan in-situ tekniğiyle hazırlanır ve aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi hedef ağır metal ve bizmut elektrot yüzeyinde birlikte toplanır.



Anodik sıyırma voltametrisinde destek elektrot üzerinde (örn., camsı karbon) ilk önce bizmut derişiminin artması pik şiddetini artırırken yaklaşık 200 ppb düzeyinden sonra azaltmaya başlar(Wank ve ark, 2000). Çoğu zaman genellikle kaplama çözeltisi olarak bizmut iyonlarını içeren bir asetat tamponu (pH=4.5) kullanılır. Mikroskopik incelemeler sonucu biriktirme potansiyeline dayalı olarak ince bir film halinde oluşturulan bizmut filmlerinin birbirinden farklı olduğu anlaşılmıştır (Krolicka ve Bobrowski, 2004). Karbon yüzeyinin yapısı ve koşulları bizmutun birikme miktarı üzerinde etkilidir ve bu yüzden oluşan filmin yapısal özelliklerini de etkiler. Düşük maliyetli elektrot sistemleri ile bizmut kaplama birleştirilerek tek kullanımlık metal sensörleri de tasarlanabilir. Wang ve ekibi tarafından geliştirilen bizmut kaplı perde-baskı elektrotlar anodik sıyırma voltametrisinde kurşun tayini için oldukça güvenilir ölçümler sağlamaktadır. Ayrıca kare dalga sıyırma voltametrisi, 10-100 ppb düzeyinde (2 dakika biriktirmek suretiyle) kurşun ölçümü yapmayı sağlar ve tayin sınırı da (10 dakika biriktirmek suretiyle) 0.3 ppb düzeylerindedir (Wang, 2005).

Düşük maliyetli bizmut temelli metal sensör hazırlamanın bir yolu da kalem-grafit elektrot kullanmaktır (Demetriades ve ark., 2004). Bizmut film kalem grafit yüzey üzerinde metallerin ve bizmutun -1.4V' ta biriktirilmesiyle hazırlanır. Bu düşük maliyetli elektrot; kurşun, kadmiyum ve çinko için 10 ppb düzeylerine varan tayin edilebilme olanağı sağladığı gibi kurşun, kadmiyum ve çinko için bu yöntemle 0.4 ppb, 0.3 ppb ve 0.4 ppb düzeyinde gözlenebilirlik sınırları elde edilir.

Vytras' ın gurubu bizmut oksit içeren bir modifiye karbon pasta elektrot geliştirmiştir. Bu elektrotla analitik analizden önce bizmut elektrot yüzeyinde hızlı bir şekilde in-sitü şeklinde toplanır (Krolicka ve ark, 2002). Ayrıca karbon pasta yüzeyi bizmut iyonlarının varlığında in-sitü tekniğıyle bizmut iyonlarının toplanması için de tasarlanmıştır (Flechsıg ve ark., 2002). Bu araştırmada bizmut kaplı olmanın verdiğı üstünlükler ile elektrikle ısıtmalı elektrotlar birleştirilmiş ve bu termal bizmut elektrot çalışması sonucu çinko, kurşun ve kadmiyum için analiz duyarlılığı dramatik bir şekilde (10- 16 kat) artmıştır. Ayrıca bizmut-film elektrotun yanı sıra bulk bizmut disk elektrotların kullanımı da olasıdır (Pauliukaite ve ark., 2004). Bu tür polikristalen bizmut elektrotların performansı bizmut- ve cıva-film ile kıyaslanabilecek düzeydedir. Bulk bizmut elektrotların hidrojen aşırı gerilimleri bizmut-film kadar düşüktür ve sahip olduğı farklı kristalin yüzeyini yansıtır (Wang, 2005).

Bizmut elektrotlar bir polimer tabaka ile kaplanarak daha da modifiye edilebilirler. Örneğın; seçici membran engelleyiciler bizmut yüzeyini geniş makro moleküllerin adsorpsiyonuna karşı koruyabilir. Wang ile Economou yüzey aktif maddelerin etkisini en aza indiren nafyon kaplı bizmut-film elektrot kullanımını keşfetmişler ve bu sayede metallerin pik şidetleri de artmıştır. Bu tür elektrotlar, camsı karbon üzerinde önce bir damla nafyonun damlatılmasıyla, sonra da aynı yüzeye bizmutun in-sitü ya da ex-sitü tekniğıyle kaplanmasıyla uygulamaya hazır hale getirilirler (Wang, 2001; Kefala ve ark., 2001). Uzaktan algılayıcılı su altı sensörleri metal kirleticilerini zamanında ve yerinde izleme olanağı sağlar ve çeşitli uygulamada üstünlük sağlar.

2.2.1.4.3.3. Bizmut-film elektrotların sıyırma performansları

Bizmut-film elektrotlar katodik bölgede oldukça geniş bir uygulama aralığına sahiptir ancak anodik bölgede bizmutun yükseltgenmesinden dolayı uygulama da sınırlıdır. Katodik aralık bizmut filminin kalınlığına bağlıdır. Genellikle standart potansiyelleri bizmuttan daha negatif olan elementlerin (Zn, Ga, Cd, In, Tl, Sn, Pb gibi) analizi için bizmut-film kullanılır. Bazı durumlarda da bizmut elektrot potansiyeli bizmuttan daha pozitif olan metallerin (Cu gibi) ölçümü için de kullanılabilir (Wang ve ark., 2001). Benzer ölçümler cıva elektrot kullanılarak da yapılabilir. Çinkonun dışında birçok ağır metalin anodik sıyırma voltametrişi ile -1.10 V biriktirme potansiyeli altında ölçümü söz konusudur. Çinko tayini yapmak için -1.4 V biriktirme potansiyeline gerek vardır. Ağır metallerin sıyırma ölçümlerinin performansı pik potansiyeline ve genişliğine bağlıdır. Bizmut elektrot üzerinde birçok metalin piki keskin

ve oldukça yüksek potansiyeldedir, ayrıca bazı durumlarda metaller bizmut-kaplı elektrotlar üzerinde birbirlerinden oldukça iyi ayrılırlar. Örneğin talyum ve kadmiyum bizmut-film elektrot üzerinde cıvada olduğundan daha iyi ayrılırlar (Wang ve ark., 2000).

Çözünmüş oksijenin etkisi

Çözünmüş oksijen, büyük artık akım girişiminden dolayı sıyırma analizlerinde olumsuz etki yapar; bu nedenle genellikle çözünmüş oksijen analiz öncesinde analiz ortamından uzaklaştırılır. Bizmut-film elektrotlar cıva elektrotlara göre çözünmüş oksijene daha az duyarlıdır (Wang ve ark., 2000). Hem kare dalga hem de doğrusal taramalı anodik sıyırma voltametrisi çalışmalarında bizmut-film elektrotun kullanımı düz bir artık akım zemini sağlar. Yine de analiz ortamının havasının alınmasıyla daha iyi sonuç alınır.

Yüzey aktif madde etkisi

Anodik sıyırma voltametrisinde yüzey aktif bileşenlerin çalışma elektrotu üzerinde adsorbe olması önemli bir sorundur (Wang, 1985). Yüzey aktif maddenin yüzeye adsorbe olması biriktirme ve sıyırma basamağında olabilir. Yüzey aktif maddeler piklerin daha küçük olmasına, genişlemesine ve pik potansiyelinin azalmasına sebep olabilir. Bizmut-film elektrotta yüzey aktif maddelerin olumsuz etkisi cıva kaplı elektrot uygulamalarında gözlenenlere benzerdir (Wang ve ark., 2001). Bu etkilerin derecesi, yüzey aktif maddeye ve hedef metale bağlı olup bizmut-film elektrotun ara yüzey özelliklerini yansıtır. Bu yüzey kirlilikler koruyucu bir nasyon tabakasının kullanımıyla önlenabilir (Wang ve ark., 2001; Kefala ve ark., 2004). Metaller analizlerinde yüzeye birlikte biriken metaller-arası bileşiklerin oluşumu da sıyırma voltametrisi ölçümlerinde önemli bir sorundur. Bizmut-film elektrot bakır-çinko arasında oluşan metaller-arası bileşimlerin sebep olduğu hatalara eğilim gösterebilir (Wang ve ark., 2001). Örneğin, bakırın olmadığı bir ortamda çok iyi görünen bir çinko piki bakırın varlığında bastırılabilir. Bu tarz bir sorun, cıva film elektrotların benzer durumlarında yapıldığı gibi ortama galyum eklenmesiyle önlenabilir (Wang, 1985).

2.2.1.4.3.4. Bizmut-film elektrotun uygulamaları

21. yüzyılın başında ilk elektrotun keşfinden sonra geçen on yıl içerisinde bizmut-film elektrotlar üzerindeki çalışmaların önemli bölümü, özelliklerinin araştırılması üzerine yoğunlaşmıştır (Krolicka ve ark., 2002; Flechsig ve ark., 2005; Hutton ve ark., 2005; Pauliukaite ve Brett, 2005; Baldrianova ve ark., 2006; Svancara ve ark., 2006; Malakhova ve ark., 2007). Ancak son yıllarda çevre, klinik ve gıda analizlerindeki bazı uygulamaları da

kaynak araştırmasında görülmekle birlikte hala çok sınırlı sayıdadır. Çeşme sularında (Kefala ve ark., 2003; Chatzitheodorou ve ark., 2004; Demetriades ve ark., 2004; Hocevar ve ark., 2005; Kırgöz ve ark., 2005), doğal sularda (Legai ve ark., 2005), nehir suyunda (Lin ve ark., 2004; Kachoosangi ve ark., 2007), deniz suyunda (Hutton ve ark., 2006), toprakta (Chatzitheodorou ve ark., 2004; Kırgöz ve ark., 2005), bitki ekstraksiyonlarında (Legai ve ark., 2005), saçta (Kefala ve ark., 2003), sigara tütününde (Chatzitheodorou ve ark., 2004), kanda (Yong ve ark., 2006), idrarda (Pauliukaite, 2002), şarapta ve domates sosunda (Baldo ve ark., 2003; Baldo ve Daniele, 2004) bazı ağır metal içerikleri bizmut-film elektrot üzerinde saptanmıştır. İlginç bir çalışma örneği de Zn tayini üzerinden pankreatik hücrelerden insülin salınımının dolaylı olarak izlenmesidir (Maghasi ve ark., 2004). Çok yeni olarak bazı organik bileşiklerin analizinde de bizmut-film elektrot kullanılmaya başlanmıştır. Bazı böcek (Guzsvany ve ark., 2006) ve zararlı bitki (Arribas ve ark., 2006) öldürücü ilaçların analizi bu elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Wang ve ark.(2000), tarafından bizmut-film elektrot üzerine yapılan ilk çalışmada elektrotu hazırlamak için 400 ppb bizmut doğrudan analiz çözeltisine eklenmiş ve analiz edilecek olan metal ile birlikte camı karbon ve karbon fiber elektrotları üzerinde biriktirme işlemi yapılmıştır. Kurşun metali için 2- 10 dakika biriktirme süreleri sonunda 1.1 ve 0.3 ppb gözlenebilme sınırları bulunmuştur. Ayrıca aynı elektrot sistemiyle çok düşük derişimlerde ve düşük artık akımla kadmiyum, talyum ve çinko tayini de yapılmıştır. Aynı çalışmada karşılaştırma elektrotu olarak cıva-film elektrot kullanılmış ve bizmut-film elektrotun performansının cıva-filme eşit, hatta bazı durumlarda daha üstün olduğu ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmanın hemen ardından Wang ve Lu (2000) tarafından adsorptif sıyırma voltametrisi kullanılarak iz miktarda nikel, dimetilglioksim kompleksi haline getirilerek bizmut-film elektrot üzerinde tayin edilmiştir. Nikelin gözlenebilme sınırı bu çalışmada 0.8 ppb olarak bulunmuştur. Wang ve ark. (2001), bir sonraki çalışmalarında bizmut-film elektrotun anodik sıyırma voltametrisinde gösterdiği davranışları araştırmak amacıyla camı karbon elektrot üzerinde bizmut kaplayarak çeşitli metallerin miktar tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada destek elektrolit olarak 0.1 M asetik asit tamponunu kullanılmış, talyum ve indiyum metallerinin bizmut-film elektrot üzerindeki davranışları, -1.4 V biriktirme potansiyeli uygulanılarak ve 120 saniye biriktirme işlemi yapılarak; kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile incelenmiştir. Aynı çalışmada bakırın (-1.2 V, 120 s, 0.1 M asetik asit tamponunda), kadmiyum ve kurşunun (-1.2 V, 120s, 0.1 M asetik asit tamponunda), galyum ve çinkonun (-1.5 V, 120s, 0.1 M asetik asit tamponunda) camı karbon elektrotu üzerine kaplanarak hazırlanmış bizmut-film elektrot üzerindeki davranışları

incelenmiştir. Krolicka ve ark. (2001), karbon pasta elektrot üzerine bizmut kaplayarak ve doğrudan katı bizmut oksidi karbon pastaya ekleyerek hazırladıkları bizmut-film elektrot üzerinde kurşun, kadmiyum ve çinkonun miktar tayinini yapmışlardır. Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi kullanarak, -1.2 V biriktirme potansiyelinde, 0.1 M asetik asit tamponu varlığında kurşun ve kadmiyum, -1.4 V biriktirme potansiyelinde çinko tayin etmişlerdir. Potansiyometrik sıyırma analizleri kullanılarak kurşun ve kadmiyumun bizmut-film elektrot üzerinde tayini Hocevar ve arkadaşları tarafından (2001) yılında yapılmıştır. Bu çalışmada, 0.1 M asetik asit tamponu varlığında in-sitü tekniği kullanılmış, kurşun ve kadmiyum için en düşük gözlenebilme sınırı sırasıyla 0.2 ppb ve 0.8 ppb olarak bulunmuştur. Bizmut-film elektrotun anodik sıyırma voltametrisindeki kullanımı için, en uygun değişkenlerin araştırıldığı bir başka çalışma da yine Hocevar ve ark.(2002) tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar, çalışmalarında bizmutun üzerine kaplanabileceği destek elektrotların (platin, altın, camı karbon, karbon pasta, karbon fiber), kullanılabilecek destek elektrolitlerin (asetik asit, kalsiyum asetat, potasyum klorür), pH' nin, sıcaklığın, yüzey aktif maddelerin, farklı tarama tekniklerinin (kare dalga, diferansiyel puls, doğrusal tarama, normal puls), etkisini incelemişlerdir. Demetriades ve ark.(2003), kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile ekonomik bir karbon elektrot olan kalem grafit üzerine in-sitü tekniğiyle bizmut kaplayarak hazırladıkları elektrot ile kadmiyum, kurşun ve çinko tayini yapmışlardır. Daha sonra hazırladıkları elektrotu nafyonla kaplayarak çalışmanın duyarlılığını arttırmışlardır. Kurşun için gözlenebilme sınırını 0.4 ppb olarak bulmuşlardır. Ayrıca bu çalışmada farklı destek elektrolitleri denenerek çinko, kurşun ve kadmiyumun pik akımları da incelenmiştir. Bu amaçla; 0.1 M KCl, HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, asetik asit tamponu (pH=4.5) destek elektroliti olarak denenmiş ve nötral ve bazik ortamlarda bizmutun hidroliz olması, çok düşük asidik ortamda çinko pikinin tamamen bozulması nedeniyle en uygun destek elektroliti olarak asetat tamponu seçilmiştir.

Bizmut kaplı karbon fiber elektrot üzerinde adsorptif sıyırma voltametrisi ile uranyum bakırla kompleks haline getirilerek tayin edilmiş, 10 dakikalık adsorpsiyon sonucu gözlenebilme sınırı 0.3 ppb bulunmuştur. Destek elektroliti olarak 0.1 M asetat tamponu kullanılmış, bizmut kaplamak için -0.8 V biriktirme potansiyelinde 300 saniye 50 ppb bizmut kullanılmıştır (Lin ve ark., 2005). Bizmut modifiye karbon pasta elektrot ile musluk suyu ve deniz suyunda kadmiyum ve kurşun tayini anodik sıyırma voltametrisi ile Svancara ve ark.(2005), tarafından yapılmıştır. Kurşun için gözlenebilme sınırı 0.8 ppb bulunmuş, destek elektroliti olarak 0.2 M asetat tamponu ile 0.1 M NaOH kullanılmıştır. Hocevar ve ark. (2005), bizmut tozu modifiye karbon pasta elektrot (Bi-CPE) ile kare dalga sıyırma

voltametrisi kullanarak kadmiyum ve kurşun tayini yapmışlardır. Elektrotu hazırlamak için; bizmut tozu, grafit tozu ve silikon yağı karıştırılmış ve 0.2 M asetat tamponu kullanılarak 10-100 ppb arasında kalibrasyon grafikleri çizilerek gözlenebilme sınırları hesaplanmıştır (Pb için 0.9 ppb ve Cd için 1.2 ppb). Gouveia ve ark. (2006) bizmut-film modifiye karbon elektrotu yüzey aktif maddelerin ve nafyonun etkisini incelemiş ve non-iyonik bir yüzey aktif madde olan tritonun yüzeyde adsorpsiyonu, yüzey nafyonla kaplanarak engellenmiştir. 2006 yılında yapılan ilginç çalışmalardan biri de bakır üzerine bizmut kaplanarak oluşturulan bizmut-film elektrot ile adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile nikel tayinidir. Nikelin 10^{-7} M düzeyinde miktar tayini bu teknikle yapılmıştır (Legeai ve ark., 2006). Leandro ve ark. (2007) tarafından yüksek bazik örneklerden (deniz suyu, hidrotermal akışkanlardan) kadmiyum, kurşun, bakır ve talyumun miktar tayini cıva-film ve bizmut-film kullanılarak yapılmıştır. Aynı koşullarda bizmut ve cıva filmin performansı damlayan cıva elektrot ile kıyaslanmıştır. Rehacek ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada bir grafit elektrot ve azot katkılı elmas benzeri karbon (NDLC) mikroeletrot üzerine bizmut kaplanarak hazırlanan bizmut-film elektrot üzerinde ağır metal tayini yapılmış ve kurşun için gözlenebilme sınırı $2.9 \cdot 10^{-9}$ mol/L bulunmuştur. In-sitü tekniğiyle metal tayini yapılırken genel bir kural olarak bizmut derişiminin metalin en az 10 katı olması kabul edilmesine karşın bu çalışmada bizmut derişiminin metalin 20 katı olması gerektiği vurgulanmıştır. Kemoterapide kanser ilacı olarak kullanılan daunomisin damlayan cıva, altın, altın/bizmut, altın/cıva ve gümüş/cıva amalgam elektrotları üzerinde adsorptif sıyırma voltametrisi ile miktarı Duwansee ve ark. (2007) tarafından tayin edilmiştir. Bu çalışmanın önemi organik bir ilacın da bu teknikle tayin edilebiliyor olmasından ileri gelmektedir.

Bizmut-film elektrotların sıklıkla uygulandığı örnekler çizelge 2.2’de özetlenmiştir.

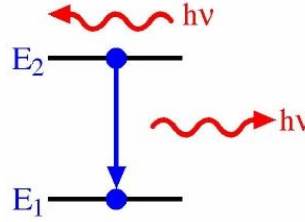
Çizelge 2.2. Bizmut-film elektrotların uygulandığı örnekler (Economou, 2004).

	<i>Metaller</i>	<i>Teknik</i>	<i>Ortam</i>	<i>Bizmutun kaplandığı yüzey</i>	<i>Kaynak</i>
1.	Pb, Cd, Zn, TI	SWASV	Standart	GC, C fiber	Wang ve ark. (2000)
2.	Pb, Cd, Zn, In, Cu	SWASV	Standart	GC	Wang ve ark. (2001)
3.	Pb, Cd, Zn	SWASV	standart, saç , musluk suyu	GC, IG, CP	Kefala ve ark. (2003)
4.	Cd, Pb, Zn	DPASV	Standart	CP	Krolicka ve ark. (2002)
5.	Cd, Pb, Zn	DPASV	Standart	CP	Svancara ve ark. (2003)
6.	Pb, Cd, Zn	SWASV	standart, musluk suyu	Kalem grafit	Demetriades ve ark. (2004)
7.	Pb	SWASV	standart, içme suyu	Perde-baskı	Wang ve ark. (2001)
8.	Cd, Pb	SWASV, DPASV, DCASV	Standart	C fiber, Pt ve Au mikroeletrotlar, CP	Hocevar ve ark. (2002)
9.	Pb, Cd	SWASV	standart, gıda ürünleri	C fiber, Pt mikroeletrot	Baldo ve ark. (2003)
10	Ni	DCAdSV	Standart	CG	Wang ve Lu (2000)
11	Pb, Cd	DPASV	standart, içme suyu, mineral suyu, idrar	Bi ₂ O ₃ modifiye CP	Pauliukaite ve ark. (2002)
12	Cd, Pb, Zn, TI	DPASV	Standart	CP	El Succary ve ark. (2003)
13	Cd, Pb, Zn	CCSA	Standart	GC	Hocevar ve ark. (2002)
14	Cd, Pb	PSA	Standart	CP	Vytras ve ark. (2002)
15	Cd,Pb	CCSA	Toprak	Perde-baskı	Kadara ve Tothill (2004)
16	Co	DPASV	Standart	GC	Krolicka ve ark. (2003)
17	Co, Ni	DCAdSV SWAdSV DPAdSV CCSA	Standart	GC	Hutton ve ark. (2003)
18	Co, Cd	DCAdSV SWASV	Toprak	CG	Hutton ve ark. (2004)
19	Cr	SWAdSV	musluk suyu, toprak, tütün	CG	Chatzitheodorou ve ark. (2004)
20	Cd, Pb	DPASV	standart, su örnekleri	Bi ₂ O ₃ modifiye CP	Svancara ve ark. (2002)
21	Cd, Pb	ASV	içme suyu, şarap, domates sosu	C mikroeletrot	Baldo ve Daniele (2004)
22	Ni, Co	SWAdAV	nehir suyu, demir cevheri	GC	Morfobos ve ark. (2004)

2.3. Spektroskopik Yöntemler

Elektromanyetik dalga ile maddenin etkileşmesini inceleyen bilim dalına spektroskopi denir. Söz konusu madde çekirdek, atom ya da molekül olabilir. Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarından ancak bazılarını soğurur (absorpsiyon). Maddenin bu özelliğinden yararlanılarak yapısı, derişimi, vb. belirlenebilir. Bunun için de madde üzerine dalga boyu 110 nm'den 3000 nm'ye kadar değişen ışınlar düşürülür. Bütün bu dalga boylarını verecek ve hangi dalga boylarının absorplandığını belirleyecek tek bir cihaz yapmak olanaklı olmadığından belirli dalga boyları arasında çalışan cihazlar geliştirilmiştir.

Işının maddeyle etkileşimi sonucunda meydana gelen olaylardan üçü spektroskopik analizler için önem taşır. Bunlar aşağıdaki şekilde verilebilir:



1. $M + h\nu \longrightarrow M^*$ Absorbsiyon
2. $M^* \longrightarrow M + h\nu$ Emisyon
3. $M^* \longrightarrow M + h\nu$ Floresans

Bu üç farklı ışın-madde etkileşmesine bağlı olarak Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS), Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) ve Atomik Floresans Spektroskopisi (AFS) teknikleri geliştirilmiştir. Bu üç spektroskopi dalı genelde iç içe olup ilk ikisinin kullanımı daha fazladır (Holcombe ve Bass, 1988; Skoog ve ark., 1996; Fischer ve ark., 2003).

2.3.1. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)

Bir elementin atomik absorpsiyon spektroskopisiyle analizini yapmak için o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline getirilmesi daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna konulması gerekir. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde içeren bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtülmesi ya da

dalgaboyu aralığında ($\sim 0,002$ nm) absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmalıdır. Hidrojen ve tungsten lambası gibi sürekli ışın kaynağı kullanılmasıyla ölçülen absorbans çok küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir aralıkta her dalga boyunda ışın yayarlar. Bu ışınların çok azı dar absorpsiyon hatlı atom tarafından absorplanabilir. Kullanılan lamba türleri;

- Oyuk Katot lambası (OKL)
- Elektrotsuz boşalım lambası

En yaygın olarak kullanılan oyuk katot lambasıdır. Düşük basınçta (birkaç mmHg) neon ya da argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindirik biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot, analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten ya da nikeldir. Anot ile katot arasına 100- 400 V gerilim uygulandığında asal gaz iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji düzeyine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışımaya yaparlar. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan lambaların şekilleri Şekil 2.5.'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan lambalar.

Hangi element analiz edilecekse o analite ait lamba takılır. AAS'nin sakıncası her element için ayrı bir OKL gerektirmesidir. Birden fazla elementi aynı anda tayin edebilmek için incelenecek elementlerin alaşımlarını içeren lambalar tasarlanmıştır. Ancak bu tip lambalarda sorun, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucunda gözlenebilme sınırının büyümesidir. OKL'ye uygulanan gerilim nedeniyle yüksek akım daha şiddetli ışımaya yol açar. Bu üstünlüğüne karşın lambadan oluşan hatların doppler genişlemesi artar. Çözelti için, absorpsiyon spektrofotometrelerinde özel örnek kapları kullanıldığı halde, atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde alev ya da yüksek sıcaklıktaki bir ortam (ark ortamı gibi) bu işi görür. Başka bir deyimle örnek yüksek sıcaklıktaki bir ortamda bulunur. Bu amaçla en çok kullanılan ortam asetilen/oksijen alevi ortamıdır.

Alev ortamında element atomları olduğundan ve bunlardan çok büyük bir kısmı uyarılmamış halde bulunduğundan, yukarıda tanımlanan lambadan alevin içine gönderilen tayini yapılacak element rezonans ışın demetinin önemli bir kısmını absorplar. Absorpsiyonun şiddeti; sis haline getirilen damlacıkların büyüklüğüne, alevin şekline, sıcaklığına ve söz konusu elementin oksitlenme derecesine bağlı olarak değişir (Gündüz, 1999).

Monokromatörün görevi, absorplanacak belli dalga boylarındaki ışını diğer ışınlardan ayırmaktır. Işın ayırıcı olarak prizma ya da optik ağ kullanılır. Ayrılan ışın elektrik sinyaline dönüştürülmek üzere dedektöre gönderilir. Foto alıcılar yardımı ile elektrik sinyalleri dijital, analog ya da bir yazıcıdan absorbans olarak verilir. Gerektiğinde bilgisayar bağlantısı ile doğrudan derişim olarak da okunabilir (Demir, 1986).

Ayrıca AAS'nin bir diğer sorunu ise; spektral, fiziksel, kimyasal ve iyonlaşmadan gelen bazı girişimlerin olmasıdır.

Atomik spektroskopisi ile nicel bir analizin doğruluk derecesi ile kesinliği önemli ölçüde atomlaştırma işlemine bağlıdır. Sıcaklığın yükselmesi atomlaşmayı hızlandırır ve ortamdaki atom sayısı artar. Ancak diğer taraftan spektral çizgi genişlemesi olur ve spektral pikin yüksekliği azalır ya da iyonlaşma arttığından ortamdaki atom sayısında azalma gözlenir. Bu nedenle AAS yönteminde duyarlılığın artırılması için sıcaklığın çok iyi ayarlanması gereklidir. AAS'de atomlaştırma işleminde alev ve elektrotermal teknikler kullanılmaktadır. Her iki teknik de düşük sıcaklıklarda (1300- 3100°C) uygulanabilmektedir (Holcombe ve Bass, 1988; Tunçeli, 1998).

Çalışmamızda alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) kullanılarak kurşun tayini yapılmıştır, ancak FAAS ile sularda çok düşük derişimlerde bulunan kurşunu doğrudan tayin etmek olanaklı olmadığından bazı ön deriştirici işlemler yapılmıştır. Kaynakça da çeşitli ön deriştirme işlemleri mevcuttur.

2.3.1.1. FAAS ile kurşun tayini

Alev atomlaştırmalı atomik absorpsiyon spektroskopilerinde (FAAS) örnek çözeltisi basınçlı bir gazla devamlı ve düzgün olarak çok ince bir sis haline dönüştürülür ki bu işleme nebülizasyon (bulutlaştırma) denir. Nebülize olmuş analiz örneği, basınçlı gaz ile alevin içine taşınarak burada çözücüsünü kaybeder. Ortamda önce gaz halinde moleküller, onlardan gaz halinde atomlar ve atomlardan da gaz halinde iyonlar oluşur. Alev ortamı, diğer atomlaştırmalı ortamlardan daha karışıktır. Çünkü alev ortamında analiz örneğinin yanı sıra yanıcı ve yakıcı

gaz karışımları da bulunduğundan atomlaşma sırasında analitin atom ve iyonlarının yanı sıra değişik tepkime ürünleri de oluşur. Bu nedenle bir analizin kesinliği atomlaştırma basamağındaki başarıya büyük ölçüde bağlıdır (Komarek ve Sommer; 1982; Ali, 1983; Yıldız ve ark., 1997; Tunçeli, 1998).

FAAS yönteminde yanıcı gaz olarak hidrojen, doğal gaz ve asetilen; yakıcı gaz olarak hava, oksijen ya da diazot monoksit kullanılmaktadır. Alkali ve toprak alkali metallerin uyarılmasında (1800- 2250⁰C) yakıcı gaz olarak havanın kullanılması yeterlidir. Ancak uyarılmaları daha yüksek sıcaklık (2600- 3100⁰C) isteyen ağır metaller için oksijen ya da diazot monoksitten yararlanılır (Yıldız ve ark., 1997; Tunçeli, 1998).

Şekil 2.6'da FAAS cihazı görülmektedir.



Şekil 2.6. Alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi cihazı.

Grafit fırının kullanıldığı elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETA-AAS), alevli olana göre yaklaşık 1000 kez daha duyarlı olup 5-100 μ L gibi küçük hacimli çözeltilerde analiz yapabilme özelliğine sahiptir. Buna karşılık pahalı bir yöntemdir. ETA-AAS yöntemi aleve püskürtülmesi güç olan viskozitesi yüksek sıvılarla katı haldeki örneklerin analizine de olanak sağlar (Komarek ve Sommer; 1982; Yıldız ve ark., 1997).

Su ve yiyecekler içindeki ağır metaller doğrudan doğruya çok düşük derişimlere inmeyi sağlayan ICP-AES ve elektrotermal AAS ile de yapılabilirken, FAAS birçok laboratuarda daha yaygın bulunduğu için tercih edilir. Ancak kullanımında bazı sakıncaları vardır. Bu teknikle çok düşük derişim değerine inmek güç olduğundan bazı ön deriştirme işlemleri gerektirir (Silvia ve ark.,1998; Kendüzler ve Türker, 2003).

1955 yılında Alan Walsh tarafından keşfinden sonra özellikle ucuzluğu ve basit olması nedeniyle; FAAS birçok çevresel, klinik, biyolojik ve metalurjik örnekte uygulama alanı bulmuştur (Welz ve Sperling, 1999). ICP-MS ve GF-AAS ile kıyaslandığında duyarlılığı daha düşük olan bu teknik, birçok laboratuarda yaygın şekilde bulunması ve bazı ön işlemlerle göreceli olarak düşük derişimlerdeki analizlere olanak vermesi nedeniyle ağır metal tayininde

yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikle kurşun tayin edilirken ortamda alüminyum, berilyum, çinko, sülfat bulunması girişime neden olabildiğinden bunların EDTA gibi koruyucu bir ajanla kontrol altına alınması gereklidir. Bu teknikle 0.01 ppm düzeylerine kadar kurşun tayin edebilmek olanaklıdır (Barrero ve Cocho de Juan, 2006). Ancak yukarıda da belirtildiği gibi farklı türlerdeki sularda kurşun tayin etmeye olanak sağlayan FAAS çoğu zaman doğrudan analiz örneklerine uygulanamayan bir yöntemdir. Bunun için bazı ön deriştirici işlemler gerekmektedir. Farklı belirteçlerin kullanıldığı sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemleriyle yaygın bir şekilde ön-deriştirme yapılmaktadır. Diğer ön-deriştirme teknikleri ise katı-faz ekstraksiyonuna ve bazı adsorpsiyon işlemlerine dayanmaktadır. Çalışmamızda ön-deriştirme işlemi olarak buharlaştırma işlemi kullanılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

Deneylerde kullanılan araç ve gereçler Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan araç ve gereçler

Elektrokimyasal analiz cihazı	:Bioanalytical System (BAS) 100B/W
Deney hücresi	:Tek bölmeli voltametrik hücre (BAS)
Elektrotlar	
1. Çalışma elektrotu için destek materyali	
- Camsı karbon disk elektrot	:MF 2012 (BAS)
(Φ : 3 mm)	
2. Yardımcı elektrot	
- Platin tel elektrot	:MW 1032 (BAS)
3. Karşılaştırma elektrodu	
-Ag/AgCl elektrot	:MF 2052 (BAS)
(3 M NaCl içeriyor)	
	:MF 2060
<i>Destek elektrot ön işlemi için parlatma kiti</i>	
	:Vibra
<i>Duyarlı terazi</i>	
pH metre	:WTW, inolab pH 720
Manyetik karıştırıcı	:Chiltern Hotplate Magnetic HS31
Manyet	:(Spinbar VMR micro)
Otomatik mikropipet (çeşitli ölçülerde)	: Eppendrof
Atomik absorpsiyon spektrofotometresi	:Thermo Solaar M Series (Unicam 929 spektrofotometre)
Mavi band süzgeç kağıdı	:125 mm
Üç ayaklı mesnet çubuğu	
Hot-plate ısıtıcı	

Çeşitli boy balonjoje (pyrex®), pipet (pyrex®), beher, mezür, deney tüpü, tampon çözelti kapları (pyrex®), polietilen örnek toplama ve saklama kapları, analitik huni, puar, piset)

3.1.1.1. Voltametrik düzenek

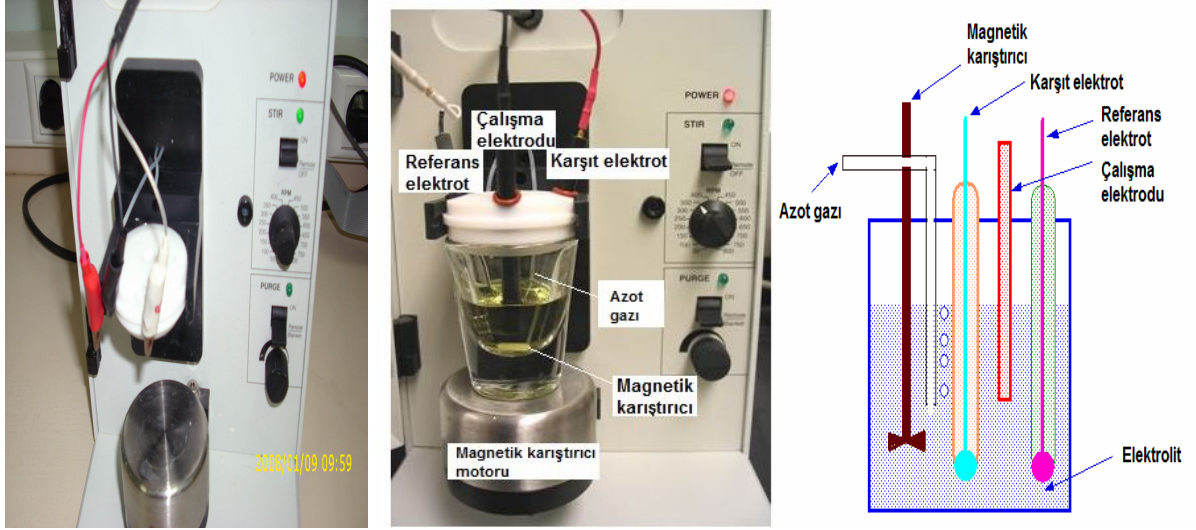
Elektroanalitik çalışmalarda Bioanalytical System Inc. (BAS) firmasının 100B/W üç elektrotlu elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. Voltametrik sistemin bilgisayar teknolojisi ile desteklenmesinden dolayı cihazın kontrolü, verilerin toplanması ve değerlendirilmesi kolaylıkla yapılmaktadır. BAS 100B/W cihazı Şekil 3.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. 100B/W BAS üç elektrotlu elektrokimyasal analiz cihazı.

3.1.1.1.1. Deney hücresi ve deney elektrotları

Elektrokimyasal deneylerde elektrokimyasal analiz cihazı için özel olarak üretilmiş olan tek bölmeli, kapaklı 10-mL' lik deney hücresi (MR 1208) kullanılmıştır (Şekil 3.2). Kapağında dört giriş bulunan hücreye elektrotlar bu kapak yardımıyla yerleştirilir. Dördüncü girişe ise azot gazı yollamak amacıyla teflon bir boru daldırılır. Bunun yardımıyla hücre içi çözeltide çözünmüş bulunan oksijenin uzaklaştırılması sağlanmış olur. Çözünmüş oksijen, büyük artık akım girişiminden dolayı katodik bölgede gerçekleştirilen sıyrma analizlerinde olumsuz etki yapar; bu nedenle genellikle çözünmüş oksijen analiz öncesinde analiz ortamından uzaklaştırılır.



Şekil.3.2. Deney hücreleri.

Bizmut-film elektrot hazırlanmasında destek materyali olarak BAS firmasının orijinal camısı karbon disk elektrodu (MF 2012) kullanılmıştır (Şekil 3.3). Bu elektrotta, her tür çözücüye dayanıklı plastik gövdeye (7.5 cm x 6 mm) 3 mm çapında camısı karbon disk yerleştirilmiştir.

Karşılaştırma elektrotu olarak BAS firmasının orijinal Ag/AgCl elektrotu (MF 2052) kullanılmıştır (Şekil 3.4). Karşılaştırma elektrotunun iç çözeltisi olarak 3M NaCl kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalardaki tüm potansiyel değerleri, bu elektroda karşı verilmiştir.

Yardımcı elektrot olarak BAS firmasının orijinal platin tel elektrotu (MF 1032) kullanılmıştır (Şekil 3.5).



Şekil.3.3. Camsı karbon disk elektrotu.



Şekil.3.4. Karşılaştırma elektrotu.



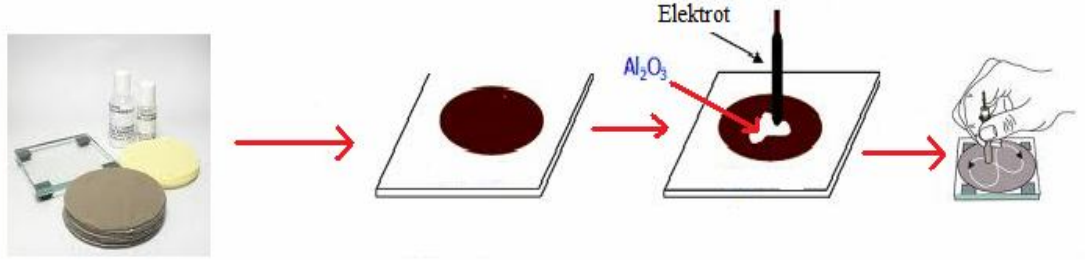
Şekil.3.5. Yardımcı elektrot.

3.1.1.1.2. Camsı karbon destek elektrotunun ön işlemi

Bizmut-film kaplı elektrotta destek görevini yapan camsı karbon elektrotun yüzeyi her ölçümden önce mekanik yolla, ölçümlerin tekrarlanabilirliği bozulduğu zaman (her 10 analiz sonrası) elektrokimyasal ön işlemle temizlenerek yeni bir elektrot yüzeyi oluşturulmuştur.

Mekanik ön işlem için; parlatma kiti (MF2060) içinde bulunan yumuşak parlatma malzemesi üzerine suyla bulamaç haline getirilmiş alüminyum oksit (alümina, Al_2O_3 , 0.05 μm) dökülmüş ve üzerinde elektrotun yüzeyi dairesel hareketler yapılarak birkaç dakika parlatılmıştır. Bu işlemden sonra elektrot yüzeyi saf suyla yıkanmış, temiz ve yumuşak bir kurutma kağıdı ile kurulanmış ve yüzey bizmut ile yeniden kaplanabilir duruma getirilmiştir. Mekanik yolla temizleme işlemi şekil 3.6' da gösterilmiştir.

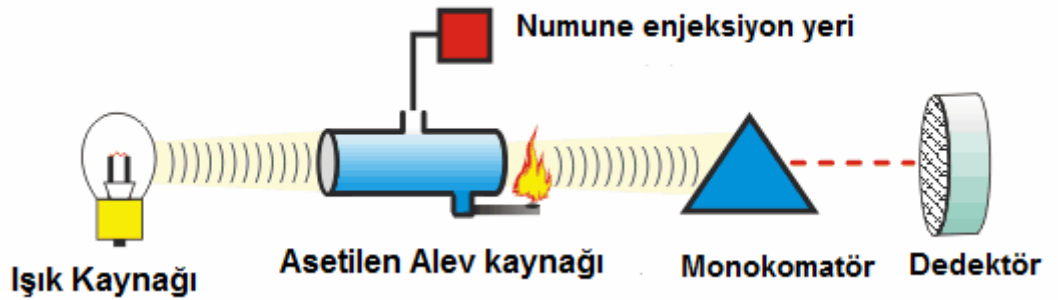
Elektrokimyasal ön işlem için; mekanik yolla temizlenmiş elektrot içinde destek elektroliti bulunan hücreye konulmuş ve elektrota 30 saniye süre ile +0.3 mV potansiyel uygulanmıştır. Bu işlem sırasında çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Bu işlemten sonra elektrot yüzeyi saf suyla yıkanmış, temiz ve yumuşak bir kurutma kağıdı ile kurulanmış ve yüzey bizmut ile yeniden kaplanabilir duruma getirilmiştir.



Şekil.3.6. Camsı karbon çalışma elektrotunun ön işlemi.

3.1.1.2. Spektroskopik düzenek

Alevli atomik absorpsiyon spektroskopik (FAAS) ölçümler için kullanılan çift ışınlı cihazın değişkenleri aşağıda verilmiştir. Işın kaynağı, kurşun oyuk katot lambası; çalışılan dalga boyu, 217 nm; yanıcı gaz, asetilen; yakıcı gaz, havaalev başlığı, 12 cm. FAAS düzeneği Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil.3.7. FAAS'nin çalışma düzeneği.

AAS sisteminin bilgisayar teknolojisi ile desteklenmesinden dolayı cihazların kontrolü, verilerin toplanması ve değerlendirilmesi kolaylıkla yapılmıştır.

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.2. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler ve üretici firma isimleri.

Kimyasal maddenin ismi	Üretici firma ismi
Bizmut(III) nitrat	Merck
Kurşun(II) nitrat	Sigma
Kadmiyum nitrat tetrahidrat	Fluka
Çinko nitrat hekzahidrat	Fluka
Asetik asit	Merck
Sodyum hidroksit	Merck
Hidroklorik asit	Merck
Sülfürik asit	Merck
Fosforik asit	Merck
Borik asit	Merck
Nitrik asit	Merck
Disodyum hidrojen fosfat	Merck
Sodyum dihidrojen fosfat	Merck
TritonX-100	Merck
Tween 20	Merck
Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB)	Merck

Tüm çalışmalarda iki kez saflandırılmış su kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar oda sıcaklığında (25 ± 0.5 °C) gerçekleştirilmiştir.

3.1.2.1. Çözeltilerin hazırlanması

Voltametrik analizler

Bi^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} stok çözeltilerinin tümü, metallerin nitrat tuzlarından yararlanılarak hazırlanmıştır. Stok çözeltiler; bizmut(III) nitrat tuzu, %10'luk 10mL HNO_3 çözeltisi içinde, diğer metallerin tuzları ise su içinde çözülerek hazırlanmıştır. Daha seyreltik (2000, 1000, 100, 10, 1 ppm) çözeltilerin hazırlanmasında stok için kullanılan çözücü kullanılmıştır.

Deneylerde destek elektroliti olarak asetat, fosfat ve Britton-Robinson (BR) tampon çözeltileri kullanılmıştır.

Farklı pH değerlerindeki (3.5, 4, 4.5, 4.7, 5, 5.5 ve 6) asetat tamponu için 0.1 M CH_3COOH çözeltisine 5 M NaOH eklenerek istenen pH değerine ayarlanmıştır.

Farklı derişimlerdeki asetat tamponu çözeltilerinin hazırlanmasında CH_3COOH çözeltisinin derişimleri 0.05 M, 0.1 M, 0.25 M, 0.5 M, 0.75 M, 1M tutularak benzer yol izlenmiş ve tüm çözeltilerin pH değeri 5 M NaOH eklenerek 4.7'ye ayarlanmıştır.

Farklı pH değerlerindeki (2, 3, 4 ve 7) fosfat tamponu için 0.2 M H_3PO_4 ya da $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine 5 M NaOH eklenerek istenen pH değerine ayarlanmıştır.

BR tamponu için 0.04 M H_3BO_3 , 0.04 M H_3PO_4 ve 0.04 M CH_3COOH karışımını içeren çözeltiye 5 M NaOH eklenerek istenen pH değerine ayarlanmıştır.

Yüzey aktif madde (sürfaktan) içeren ortamdaki elektrokimyasal çalışmalar için anyonik sürfaktan olarak 10^{-3} ya da 10^{-4} M derişiminde sodyum lauril sülfat (SLS), katyonik sürfaktan olarak 10^{-3} ya da 10^{-4} M derişiminde setiltrimetil amonyum bromür (CTAB), noniyonik sürfaktan olarak ise 10^{-2} ya da 10^{-4} M derişiminde Triton X-100 çözeltileri hazırlanmıştır. Yüzey aktif maddelerin stok ve seyreltik çözeltilerinin hazırlanmasında çözücü olarak su kullanılmıştır.

Spektroskopik analizler

Tayini yapılacak kurşun elementinin Merck firmasından sağlanmış olan 1000 ppm'lik stok çözeltisi 2 M HNO_3 içerisinde seyreltilerek standart çözeltileri hazırlanmıştır.

3.2. Voltametrik Yöntem

Kurşun analizi için bizmut-film kaplı elektrotun kullanıldığı anodik sıyırma voltametrik yöntem (ASV) kullanılmıştır.

Çalışmanın birinci bölümünde kullanılacak bizmut kaplama tekniğine karar verildikten sonra voltametrik yönteme ilişkin optimum deney koşulları araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde bu koşullar altında voltametrik yöntemin performans özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın son bölümünde voltametrik yöntem, Van yöresinden toplanan sulardan kurşun analizine uygulanmıştır.

Tüm deneyler oksijen varlığında (aksi söylenmedikçe) gerçekleştirilmiş ve en az üç kez tekrarlanmıştır.

3.2.1. Bizmut-film kaplama koşullarının araştırılması

Ex-sitü kaplama

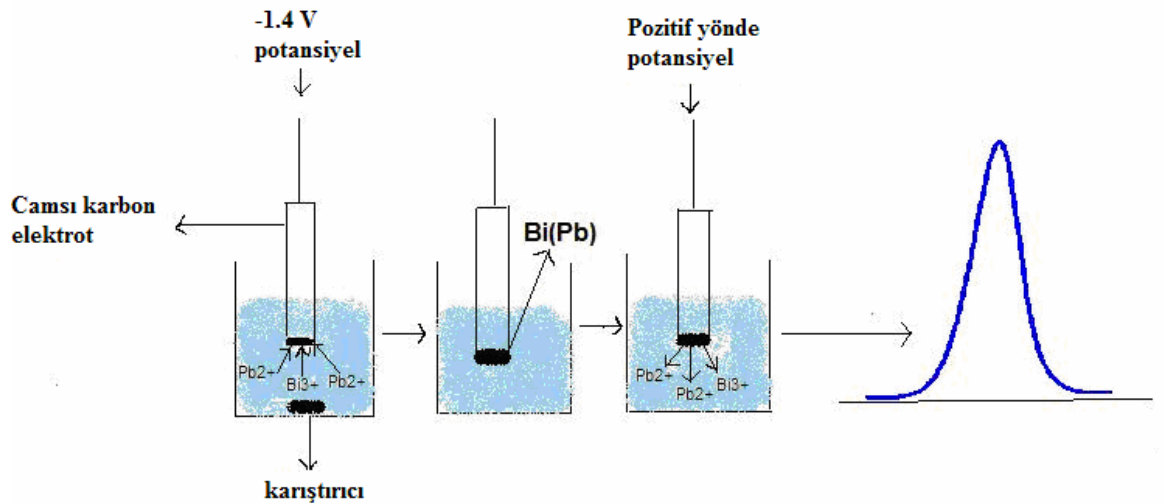
Bu amaçla iki farklı deney hücresi kullanılmıştır. Ön işlem görmüş camısı karbon elektrot ile yardımcı ve karşılaştırma elektrotları 100 mg/L (100 ppm) Bi^{3+} içeren 10 mL asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7) çözeltisine daldırılmıştır. Çözelti 500 rpm hızda karıştırılırken bizmut, camısı karbon elektrot yüzeyinde -1.4 V potansiyelde ve 120 s süre içerisinde akümülyasyona bırakılmıştır. Bizmut-kaplı camısı karbon elektrot daha sonra ilgili tampon

çözeltisiyle yıkanmış ve içerisinde 10 mL 0.1 M asetat tamponu (pH 4.7) (5mg/L Pb^{2+} iyonu içeren) bulunan ikinci hücreye aktarılmıştır. Tampon çözeltisi 500 rpm hızda karıştırılırken bu kez kurşun – 1.4 V altında 120 s süre ile bizmut-kaplı camsı karbon elektrot yüzeyine biriktirilmiştir. Biriktirme aşamasından sonra karıştırma durdurulmuş, durgun çözeltide 10 s dinlenme süresinden sonra kare-dalga voltametri (SWV) tekniği (frekans 25 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV) uygulanarak -0.8 V'tan başlayarak daha pozitif potansiyel değerlerine doğru (0V) anodik yönde potansiyel taraması yapılmıştır.

İn-sitü kaplama

Kaplama işlemi tek bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Ön işlem görmüş camsı karbon elektrot ile yardımcı ve karşılaştırma elektrotları 100 mg/L (100 ppm) Bi^{3+} ve 5mg/L Pb^{2+} içeren 10 mL asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7) çözeltisine daldırılmıştır. Çözelti 500 rpm hızda karıştırılırken bizmut ve kurşun, camsı karbon elektrot yüzeyinde -1.4 V potansiyelde ve 120 s süre içerisinde akümülyasyona bırakılmıştır. Biriktirme aşamasından sonra karıştırma durdurulmuş, durgun çözeltide 10 s dinlenme süresinden sonra kare-dalga voltametri tekniği uygulanarak -0.8 V'tan başlayarak daha pozitif potansiyel değerlerine doğru (0V) anodik yönde potansiyel taraması yapılmıştır.

İn-sitü kaplama Şekil 3.8' de gösterildiği gibi bizmut ve kurşunun (tayin edilmek istenen hedef metalin) aynı anda camsı karbon elektrot üzerinde biriktirilmesini içerir.



Şekil 3.8. Kurşunun bizmut-film elektrot ile in-sitü tayin işlemi.

3.2.2. Voltametrik yöntemin optimum koşullarının araştırılması

Ön işlem görmüş camı karbon elektrot ile yardımcı ve karşılaştırma elektrotları bilinen derişimde Bi^{3+} ve Pb^{2+} içeren 10 mL destek elektroliti çözeltisine daldırılmıştır. Çözelti belirli hızda karıştırılırken bizmut ve kurşun, camı karbon elektrot yüzeyinde sabit potansiyelde ve sabit süre içerisinde akümülyasyona bırakılmıştır. Biriktirme aşamasından sonra karıştırma durdurulmuş, durgun çözeltide 10 s dinlenme süresinden sonra SWV tekniğı (aksi söylenmedikçe) uygulanarak daha pozitif potansiyel değerlerine doğru anodik yönde potansiyel taraması yapılmıştır.

Çalışmanın bu bölümünde; destek elektroliti bileşimi, derişimi (iyon şiddeti) ve pH'sinin, bizmut derişiminin, biriktirme potansiyeli ve süresinin, karıştırma süresinin, sıyırma tekniğinin, ilgili tekniğıe ait değişkenlerin, yüzey aktif maddelerin ve diğr ağır metal (kadmiyum, çinko) iyonlarının elektrot yanıtı üzerine etkileri incelenmiştir. Bu bölümdeki bulguların ışığında kurşunun miktar tayini için en iyi analitik ve voltametrik koşullar saptanmıştır.

3.2.3. Voltametrik yöntemin analitik performans koşullarının araştırılması

Voltametrik yönteme ilişkin analitik performans özelliklerinin (çalışma aralığı, gözlenebilme sınırı, tayin alt sınırı, kesinlik) araştırılmasında optimum deneysel koşulların belirlendiğı aşağıdaki çözelti ortamında çalışılmıştır.

Ön işlem görmüş camı karbon elektrot ile yardımcı ve karşılaştırma elektrotları 0.5 mg/L (0.5 ppm) Bi^{3+} ve (5- 80 $\mu\text{g/L}$ = 5- 80 ppb) Pb^{2+} içeren 0.1 M asetat tamponu (pH 4.7) çözeltisine daldırılmıştır. Çözelti 800 rpm hızda karıştırılırken bizmut ve kurşun, camı karbon elektrot yüzeyinde -1.4 V potansiyelde ve 150 s süre içerisinde akümülyasyona bırakılmıştır. Biriktirme aşamasından sonra karıştırma durdurulmuş, durgun çözeltide 10 s dinlenme süresinden sonra SWV tekniğı (frekans 60 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV) uygulanarak -0.8 V'tan başlayarak daha pozitif potansiyel değerlerine doğru (0V) anodik yönde potansiyel taraması yapılmıştır.

3.3. Su Örneklerinde Uygulama

Bu çalışmada kullanılan örnekler kurşun kirliliği açısından kritik bir zaman dilimi olan ilkbaharda ve daha önceleri yapılmış olan diğer araştırmalarda kurşun kirliliğinin risk oluşturabileceği belirlenmiş Van kent merkezi ve çevresindeki bölgelerden alınmıştır.

Su örneklerinin alındığı yerler ve örneklerin pH değerleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Su örneklerinin alındığı merkezler

<i>Yer</i>	<i>Tarih</i>	<i>pH</i>
Kampüs musluk suyu	Mayıs 2009	7.76
Akköprü deresi	Mayıs 2009	7.63
Organize Sanayi Bölgesi çıkışı	Mayıs 2009	7.60

3.3.1. Örnek toplama

Musluktan örnek alırken musluğun ağzına lastik bir boru takılmış, 5 dakika akıtıldıktan sonra lastik boru toplama şişesinin dibine kadar uzatılarak doldurulmuş ve dolduktan sonra taşırılmıştır. Diğer ortamlardan örnekler yüzeyden alınmıştır.

Örnekler, önceden %20’lik HNO_3 ile yıkanmış polietilen kaplarda toplanmıştır. Hemen ardından mavi bant süzgeç kağıdından (Whatman, No 42) süzölmüştür.

Analizler örneğin toplanmasından itibaren bir hafta içerisinde tamamlanmıştır.

3.3.2. Voltametrik yöntemin su örneklerine uygulanması

8 mL su örneği içerisinde 1.5 mL asetat tamponu (pH 4.7) bulunan 10 mL’lik polietilen tüpe aktarılmıştır. Çözeltinin pH’si derişik HCl kullanılarak 4.7’ ye ayarlandıktan sonra su ile hacme tamamlanmıştır. Son çözelti elektrokimyasal hücreye alınmış ve Bölüm 3.2.3’de anlatılan yol izlenerek analiz tamamlanmıştır.

Su örneklerinin analizinde matriks etkisini azaltmak için standart ekleme yöntemi kullanılmıştır. Yöntemin örneğe uygulanmasından sonra elektrokimyasal hücredeki örneği içeren çözeltiye standart Pb^{2+} çalışma çözeltilerinden μL düzeyinde eklemeler yapılmış, her eklemeden sonra yukarıda anlatılan yol izlenerek analiz tamamlanmıştır. Her uygulama

sonrası kaydedilen piklerin yükseklikleri ölçülerek standart ekleme grafiği elde edilmiş ve örnekteki kurşunun derişimi grafikte ekstrapole edilerek saptanmıştır.

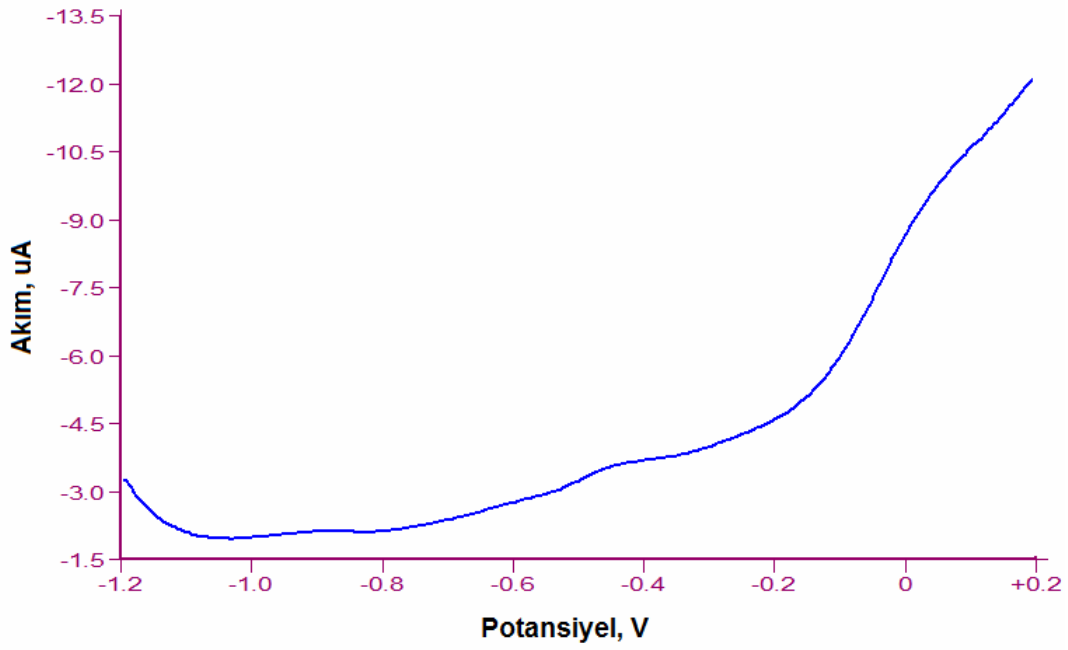
3.3.3. Karşılaştırma yönteminin (FAAS) su örneklerine uygulanması

FAAS yönteminin duyarlılığı düşük olduğu için kurşun analizine geçmeden önce zenginleştirme (deriştirme) işlemi uygulanmıştır. 1000 mL' lik su örneği birkaç mL 2M HNO_3 eklenerek asidik yapıldıktan sonra sıcak su banyosunda 50 mL kalıncaya dek buharlaştırılmıştır. Kalan çözeltideki kurşun FAAS yöntemi ile analizlenmiştir.

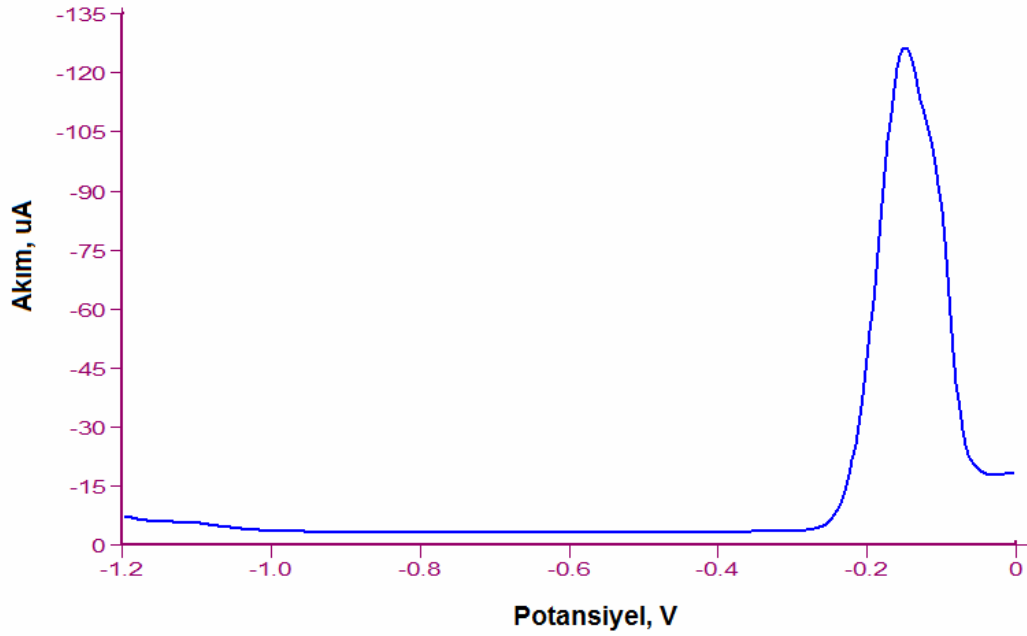
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bizmut-film elektrotunun sıyırma performansı üzerinde elektrot tasarımının önemi çok büyüktür. Bizmut filmine destek olmak üzere yaygın olarak farklı ölçülerde ve geometride karbon temelli elektrotlar kullanılmaktadır. Camsı karbon, karbon pasta, kalem grafit, perde baskılı karbon bunların başında gelmektedir. Ayrıca daha küçük hacimlere uygulamak üzere altın, platin ve karbon fiber mikroelevtrotlardan da yararlanılmaktadır. Düşük artık akım ve gürültü düzeyleri vermesi, düz bir zemin oluşturması ve tekrarlanabilirliği sağlama açısından bizmuta eşsiz bir yüzey sağlaması nedeniyle destek materyali olarak en çok tercih edilen camsı karbon elektrottur (Kefala ve ark., 2003). Bu nedenle çalışmamızda bizmutun kaplanmasında bu elektrot seçilmiştir. Bizmut kaplamanın morfolojisi mikroskopik olarak incelendiğinde destek materyalinden büyük ölçüde etkilendiği görülmüştür. Camsı karbon üzerinde poröz üç boyutlu bir yapı içermektedir (Economou, 2005; Wang, 2005).

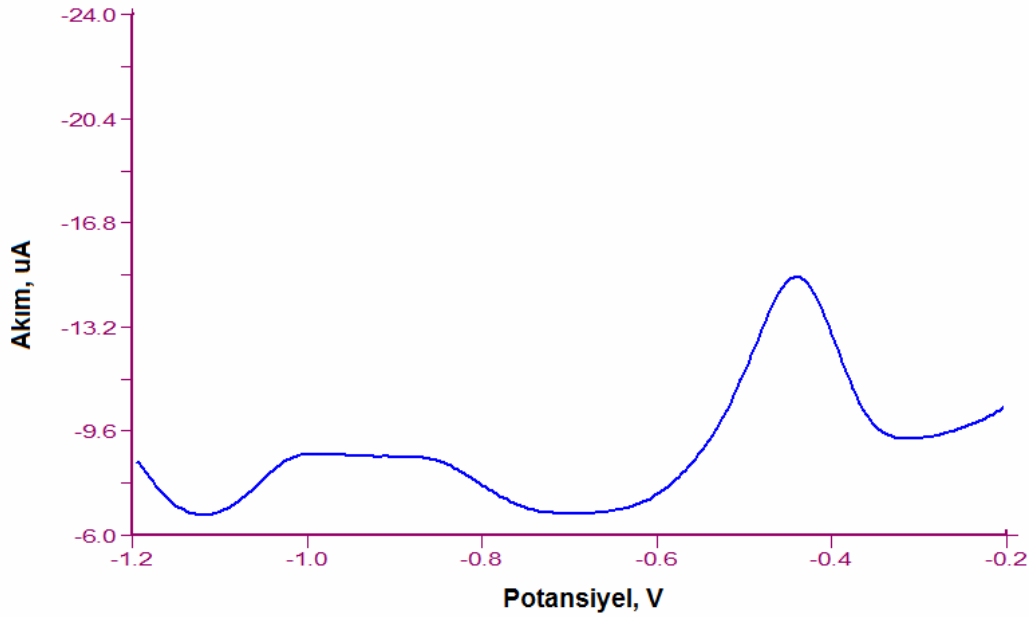
Aşağıdaki verilen Şekil 4.1.' de destek elektrolit olarak kullanılan asetat tamponunun camsı karbon elektrot üzerindeki voltamogramı gösterilmiştir, Şekil 4.2' de ise ortama bizmut eklenerek camsı karbon elektrot üzerindeki voltamogramı gözlenmiştir. Şekil 4.3' de ise destek elektrolit ortamında kurşun (20µ/L) çıplak camsı karbon elektrot üzerinde biriktirilmiştir. Daha sonraki tüm deneylerde kurşun bizmut-film elektrot üzerinde biriktirmek suretiyle tayin edilmiş ve ikisine ait voltamogramlar verilmiştir. Burada dikkati çeken husus; bizmutun eklendikten sonra hem pik şiddetini ciddi oranda arttırdığı hem de düz bir zeminin oluşmasını ve piklerin daha keskin olmasını sağladığıdır.



Şekil 4.1. Camlı karbon elektrot üzerinde asetat tamponu(0.1 M, pH: 4.5) voltamogramı.
Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 500 rpm
SWV koşulları: frekans 25 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.



Şekil 4.2. Camlı karbon elektrot üzerinde bizmut (20mg/L) voltamogramı.
Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 500 rpm
SWV koşulları: frekans 25 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.



Şekil 4.3. Camsı karbon elektrot üzerinde kurşun ($20\mu\text{L}$) voltamogramı.
 Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 500 rpm
 SWV koşulları: frekans 25 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.

4.1. Bizmut-film Kaplama Koşullarına İlişkin Bulgular

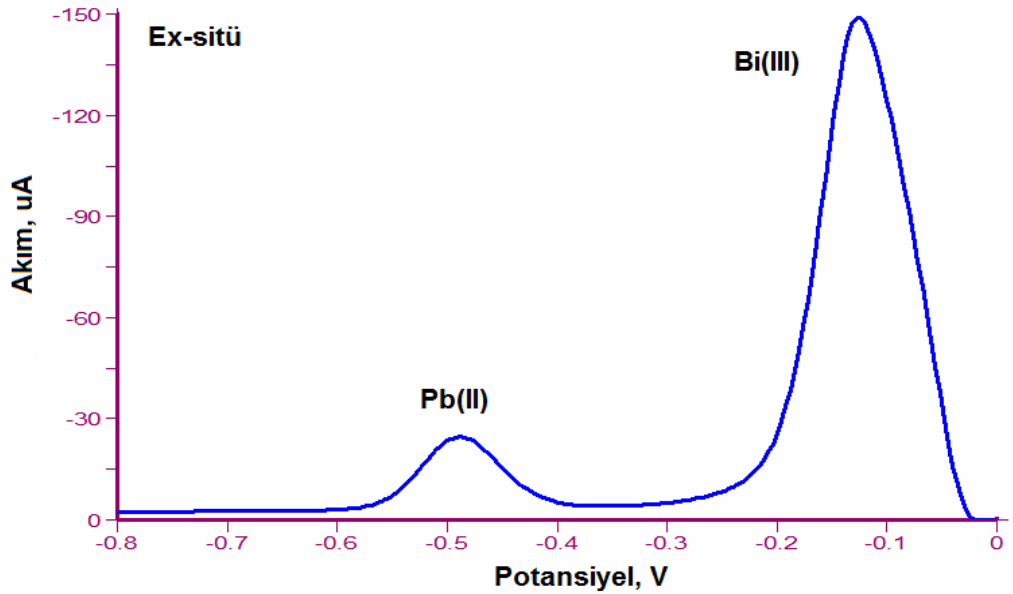
Elektrotun tasarımında en kritik aşama kaplama tekniğidir. Sıklıkla kullanılan iki yöntemden ilkinde (ex-sitü kaplama ya da ön-kaplama) analiz çözeltisine aktarılmadan önce bizmut-film iyonlarının destek elektrot yüzeyine kaplanmasını içerir. İkinci yöntemde (in-sitü-kaplama) ise bizmut ve analizi yapılacak metal aynı çözeltide birlikte destek yüzeyinde birikirler. Çalışmanın ön deneylerinde bizmutun en iyi kaplanma koşullarını araştırmak üzere her iki kaplama tekniği de (bakınız Bölüm 3.2.1.) uygulanmış, sıyırma voltamogramlarında gözlenen bizmut ve kurşuna ait pikler değerlendirilmiştir.

Ex-sitü tekniği ile bizmutun camsı karbon üzerine kaplanmasıyla hazırlanan bizmut-film elektrot üzerinde kurşunun tayinine ilişkin sıyırma voltamogramı Şekil 4.1' de verilmiştir. Pb^{2+} iyonlarını içeren çözelti ortamına Bi^{3+} iyonlarının eklenmesiyle çıplak camsı karbon elektrotla elde edilen voltamograma kıyasla zemin çizgisi düzelmiş ve artık akım değeri çok küçülmüştür. Şekilde de görüldüğü gibi voltamogram üzerinde $\text{Pb}(0) \rightarrow \text{Pb}(\text{II})$ değişimine karşılık gelen kurşun anodik piki ile $\text{Bi}(0) \rightarrow \text{Bi}(\text{III})$ değişimine karşılık gelen bizmut anodik piki belirmiştir. Üç deneyin ortalama sonucu olarak bizmutun pik potansiyeli

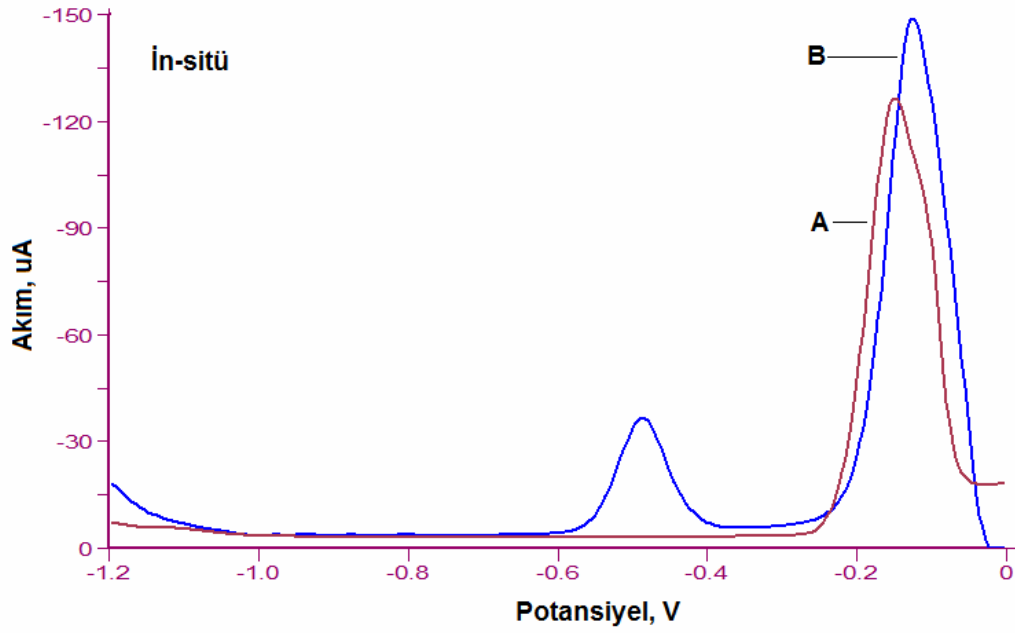
-0.124 V ve pik akımı 142 μA , kurşunun pik potansiyeli -0.491 V ve pik akımı 21.4 μA olarak bulunmuştur.

Şekil 4.2' de ise camsı karbon üzerine in-sitü tekniğiyle kaplanmış bizmut-film elektrot üzerinde kurşunun tayinine ilişkin sıyırma voltamogramı görülmektedir. Üç deneyin ortalama sonucu olarak bu kez bizmut için pik potansiyeli -125 mV ve pik akımı 146 μA , kurşun için pik potansiyeli -487 mV ve pik akımı 31 μA olarak saptanmıştır.

İn-sitü kaplama tekniğinde aynı deney koşullarında kurşun için diğer kaplama tekniğine göre daha büyük pik akımı elde edilmiştir. Ayrıca in-sitü teknik, tek bir kaplama basamağı içerdiğinden uygulama açısından daha basit ve daha az zaman alıcıdır. Bu nedenle daha sonraki deneysel koşulların belirlenmesinde in-sitü tekniğiyle kaplanmış bizmut-film elektrot kullanılmıştır. Bununla birlikte çalışmanın devamında in-sitü kaplamanın sınırlamaları da dikkate alınmıştır. Bi^{3+} iyonları, nötral ve bazik ortamda çözünürlüğü düşük hidrokso-bileşiklerine dönüşerek hidrolize uğradığı için, analit çözeltisinin pH değeri oldukça asidik olmalıdır (Economou, 2005). Özellikle analitin (örn., organik bileşik analizlerinde) daha bazik çözeltilerde elektroaktif olması durumunda ex-sitü kaplama seçiminin uygun olacağı açıktır.



Şekil 4.4. Ex-sitü tekniğiyle kaplanmış bizmut-film elektrot üzerinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı.



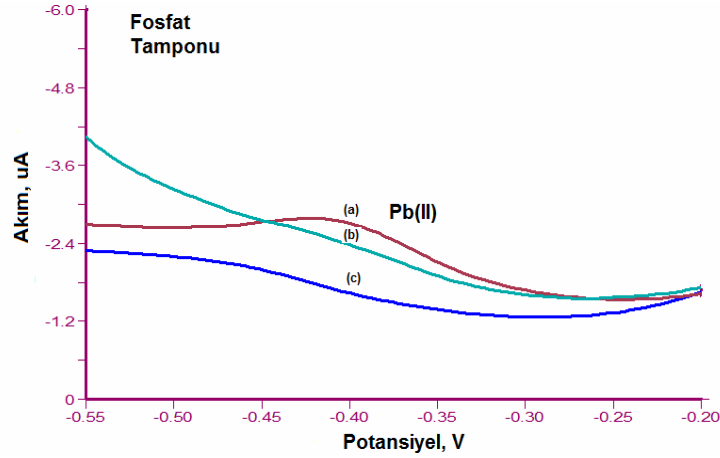
Şekil 4.5. İn-sitü tekniğiyle kaplanmış bizmut-film elektrot üzerinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı. A: Sadece bizmut, B: Bizmut ve kurşun birlikte.

4.2. Voltametrik Yöntemin Optimizasyonuna İlişkin Bulgular

Yapılan araştırmalar göstermiştir ki bizmut-filminin mikroskopik yapısı ve kalınlığı kaplama/ölçüm çözeltisinin bileşimine, bizmut derişimine ve kaplama potansiyeline büyük ölçüde bağlıdır (Hocavar ve ark., 2002; Krolicka ve Bobrowski, 2004; Svancara ve ark., 2006). Filmin bu özellikleri hedef metal iyonunun anodik sıyırma analizinde pik şekli ve yüksekliğini etkilediğinden (Kafala ve ark. 2003) tayine geçilmeden önce bu değişkenlerin etkisinin araştırılması gereklidir.

4.2.1. Destek elektroliti bileşimi ve pH değişiminin etkisi

Şekil 4.3'te destek elektroliti çözeltisi olarak kullanılan farklı pH (2, 3 ve 4) değerlerindeki 0.2 M fosfat tamponu içerisinde kaydedilen kurşunun tayinine ilişkin sıyırma voltamogramları görülmektedir.

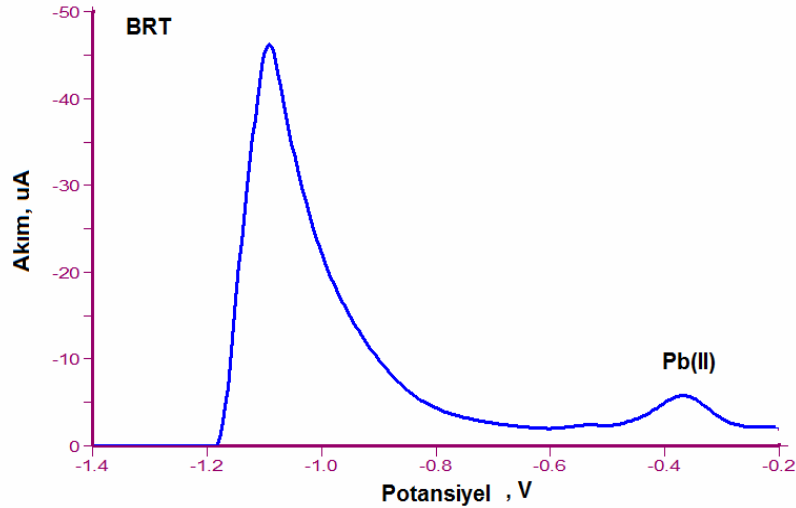


Şekil 4.6. Farklı pH değerlerindeki 0.2 M fosfat tamponu içerisinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı. (a) pH 2, (b) pH 3, (c) pH 4.

Bi^{3+} : 100 mg/L, Pb^{2+} : 5 mg/L

Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 500 rpm
SWV koşulları: frekans 25 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.

Britton-Robinson (BR) tamponunun pH'si 2 ile 7 arasında değişen çözeltileri hazırlanmış ancak bunlardan yalnızca pH 2 ortamında kurşuna ait bir akım yanıtı alınmıştır. Bu ortamdaki kurşunun pikine ait sıyırma voltamogramı Şekil 4.4'de verilmiştir.

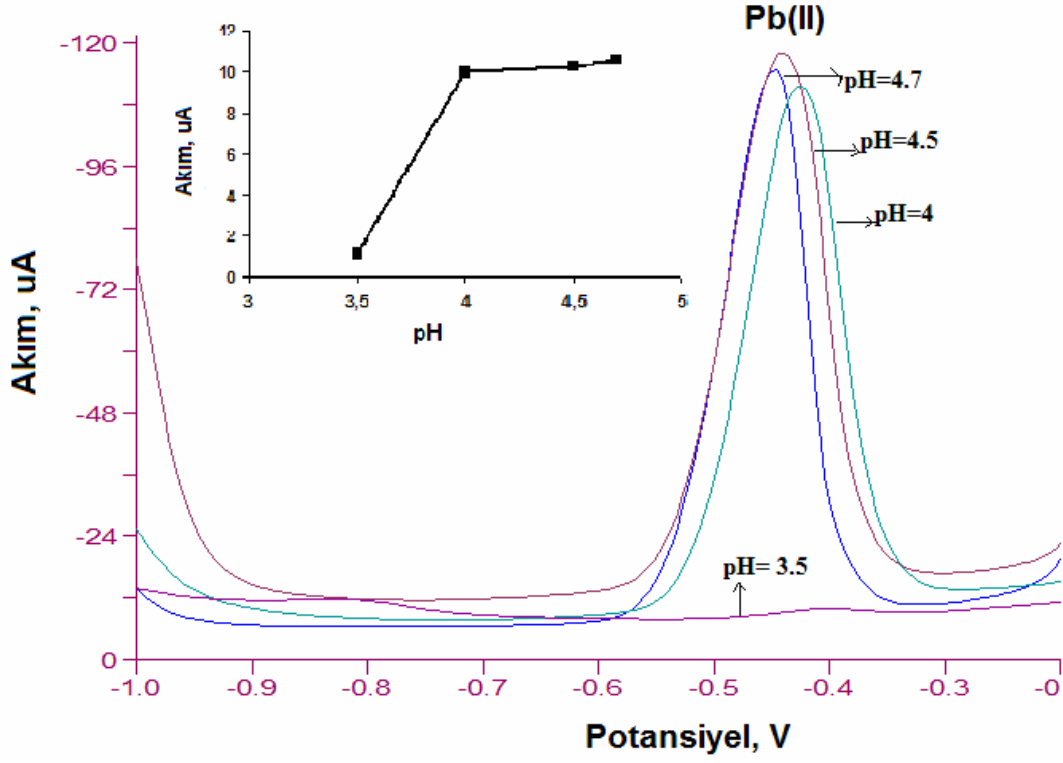


Şekil 4.7. BR tamponu (0.4 M, pH 2) içerisinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı.

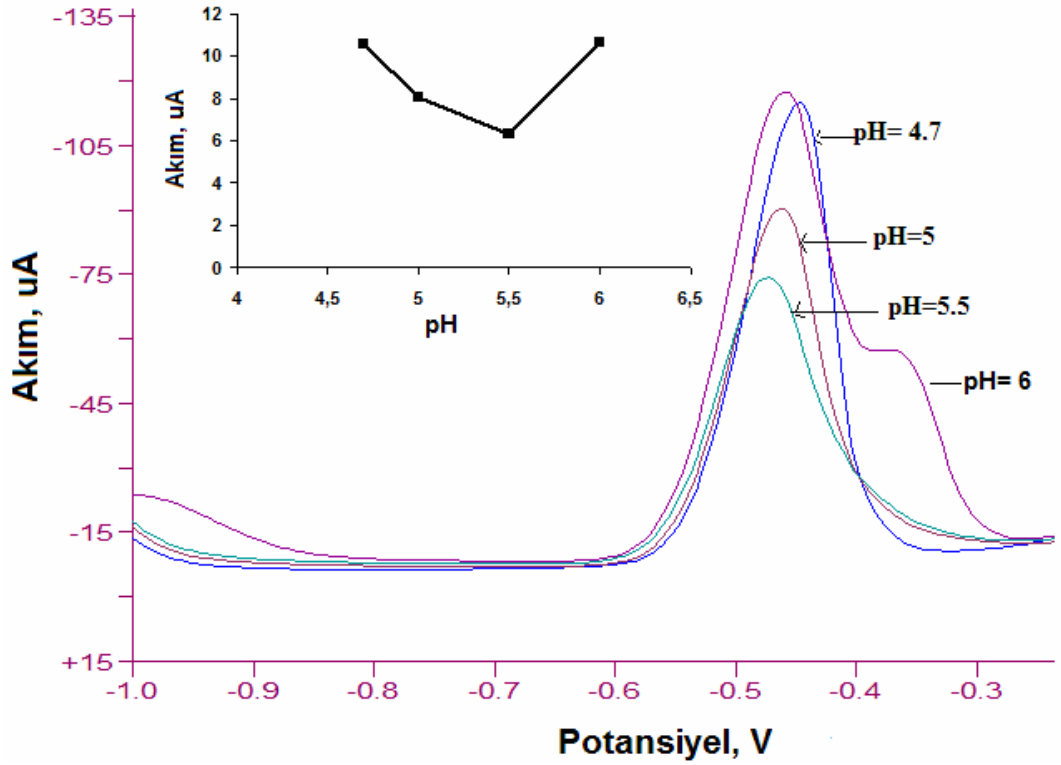
Bi^{3+} : 100 mg/L, Pb^{2+} : 5 mg/L

Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 500 rpm
SWV koşulları: frekans 25 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.

Şekil 4.7 ve 4.8’de destek elektroliti çözeltisi olarak kullanılan farklı pH (3.5, 4, 4.5, 4.7, 5, 5.5 ve 6) değerlerindeki 0.1 M asetat tamponu içerisinde kaydedilen kurşunun tayinine ilişkin sıyırma voltamogramları görülmektedir.



Şekil 4.8. Farklı pH değerlerindeki (pH 4, 4.5, 4.7) 0.1 M asetat tamponu içerisinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı.
 Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.1 mg/L
 Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 800 rpm
 SWV koşulları: frekans 30 Hz, puls amplitüd 50 mV, gerilim adımı 4 mV.

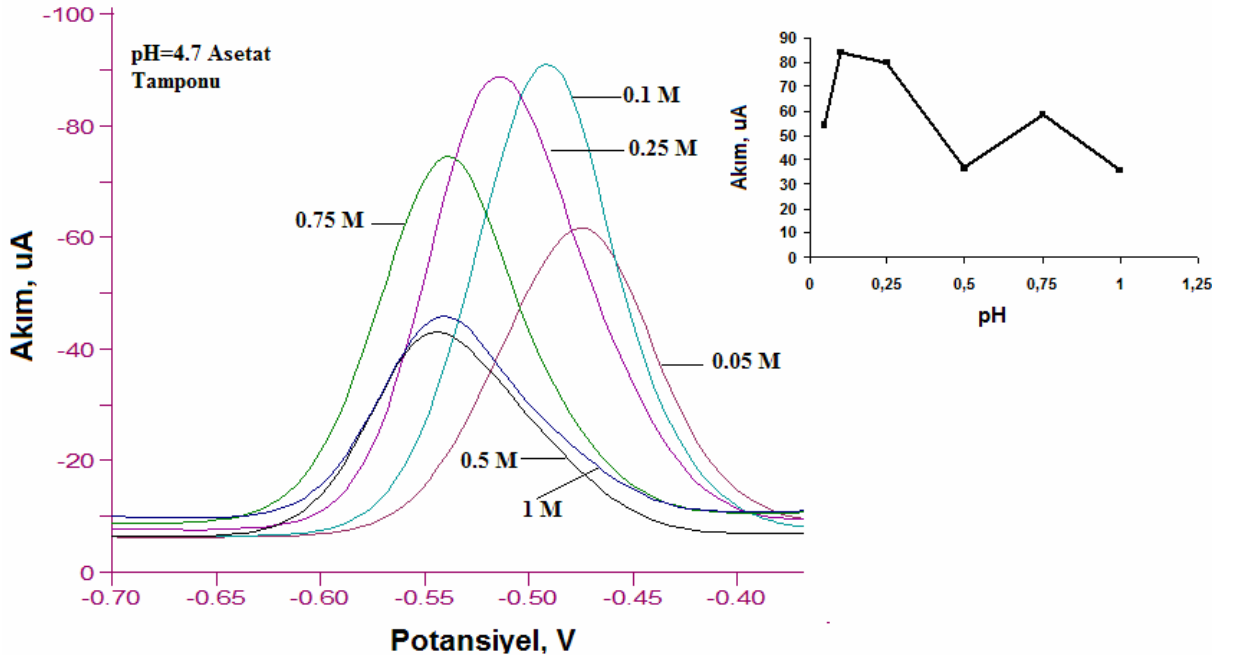


Şekil 4.9. Farklı pH değerlerindeki (4.7, 5, 5.5, 6) 0.1 M asetat tamponu içerisinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı.
 Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.1 mg/L
 Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 800 rpm
 SWV koşulları: frekans 30 Hz, puls amplitüd 50 mV, gerilim adımı 4 mV.

Yukarıda verilen voltamogramlardan da görüldüğü gibi iyi belirmiş kurşun pikleri yalnızca asetat tamponu içerisinde elde edilmiştir. Bu ortamın asitlik derecesi kıyaslandığında optimum performans (en yüksek sıyırma pik akımı), pH 4- 5 aralığında elde edilmiştir. Bu değerlerin altında ve üstünde pik akımlarında azalma gözlenmektedir. Bunun yanı sıra daha yüksek pH değerlerinde bizmutun hidrolizi nedeniyle çözelti ortamında bulanma gözlenmiş, pik şekilleri bozulmuş ve tekrarlanabilirlik azalmıştır. Voltamogramlardan açıkça görüldüğü gibi in-sitü kaplama tekniği ile hazırlanmış elektrotta pH 6'nın üzerinde çalışmak uygun değildir. Kullanılan asetat tamponunun kapasitesinin en yüksek değerine karşılık gelen pH 4.7 ortamında en şiddetli ve keskin pikler elde edildiği için daha sonraki deneysel koşulların belirlenmesinde destek elektroliti olarak asetat tamponu pH 4.7 çözeltileri kullanılmıştır.

4.2.2. İyon şiddetinin etkisi

Bizmut-film elektrotunun performansı üzerinde kaplama/ölçüm çözeltisinin iyonik şiddeti, asetat tamponu (pH 4.7)'nin derişimi 0.05 M ile 1 M arasında değiştirilerek incelenmiştir (Şekil 4.9)



Şekil 4.10. Farklı derişimlerdeki asetat tamponu pH 4.7 içerisinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramı.

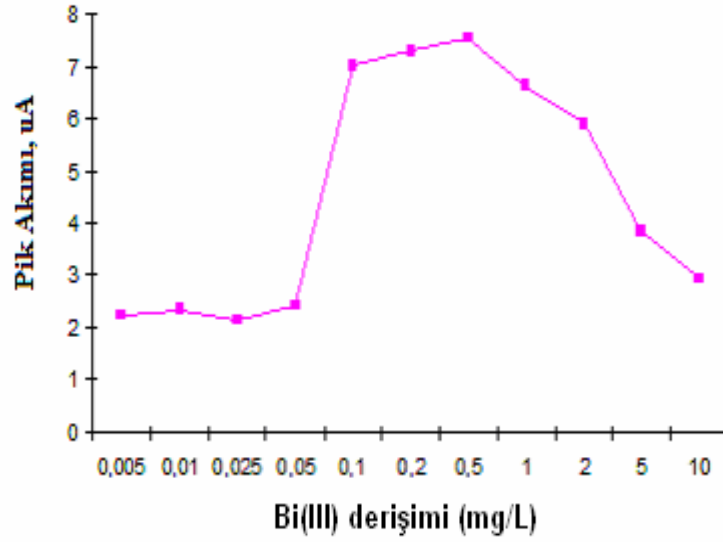
Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.1 mg/L

Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 800 rpm
SWV koşulları: frekans 30 Hz, puls amplitüd 50 mV, gerilim adımı 4 mV.

Voltamogramlar incelendiğinde iyi belirmiş (simetrik ve keskin) ve şiddeti en yüksek piklerin 0.1- 0.25 M derişimindeki asetat çözeltileri içerisinde alındığı görülmektedir. Bizmut pikleri de tampon çözelti derişiminin artmasıyla genişleyerek akım değerleri büyümüştür (şekilde gösterilmemiştir). Ayrıca 0.1 M derişiminden daha yüksek değerlerde artık akımda da artış gözlenmiştir. Çalışmanın bundan sonraki bölümünde destek elektroliti olarak 0.1 M asetat tamponu pH 4.7 çözeltileri kullanılmıştır.

4.2.3. Bi^{3+} derişiminin etkisi

Bizmut filminin kalınlığını kontrol eden değişkenlerden biri de Bi^{3+} çözeltisinin derişimidir. İn-sitü tekniğiyle bizmut-film elektrot hazırlanırken destek elektroliti çözeltisi içindeki Bi^{3+} iyonunun 0.005 mg/L ile 10 mg/L arasındaki farklı derişimlerinin kurşun (0.02 mg/L) pik akımına etkisi Şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Kurşunun pik akımı üzerine Bi^{3+} iyonu derişiminin etkisi.

Pb^{2+} : 0.02 mg/L, Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)

Biriktirme potansiyeli: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s, karıştırma hızı: 800 rpm

SWV koşulları: frekans 30 Hz, puls amplitüd 50 mV, gerilim adımı 4 mV.

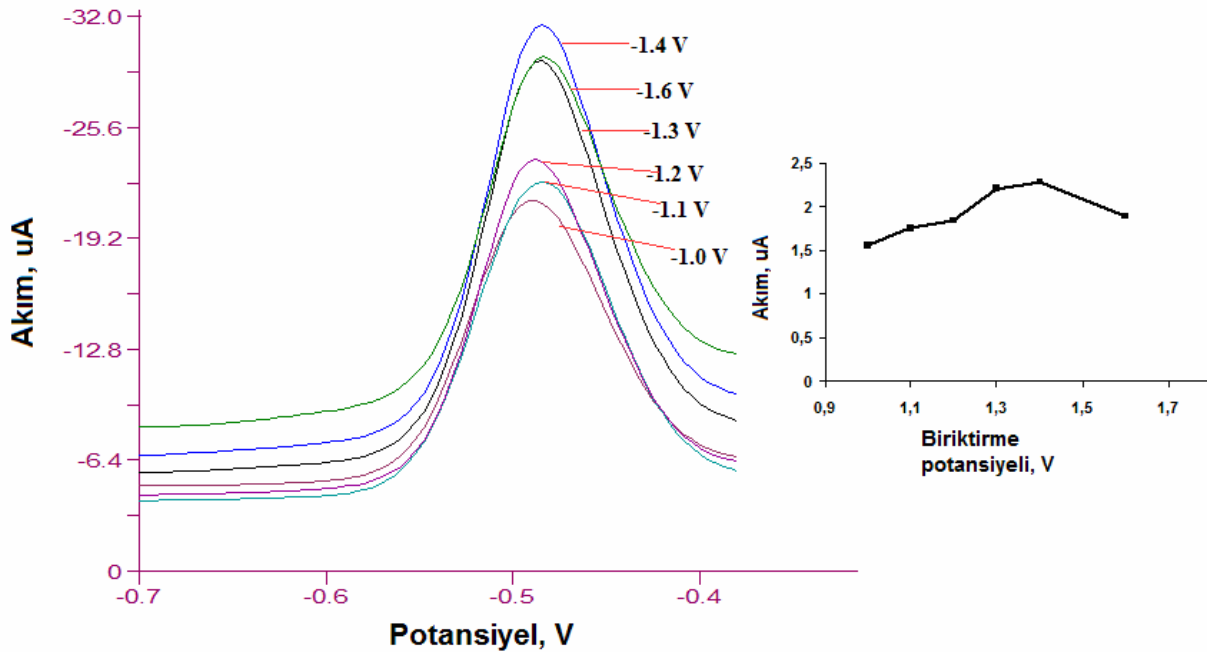
Düşük bizmut derişimlerinde (0.005- 0.05 mg/L) kurşunun pik akımı şiddetinde önemli bir değişiklik olmamıştır. 0.05 mg/L bizmut derişiminden sonra (film kalınlığı arttıkça) pik yüksekliği önemli ölçüde artmıştır. Ancak 0.5 mg/L bizmut derişiminden sonra yeniden pik şiddetinde azalma gözlenmiştir. Orijinal voltamogramlar değerlendirildiğinde bizmut derişiminin pik potansiyeli üzerinde önemli etkisi olmadığı görölmüş, buna karşılık yüksek derişimlerde daha geniş pikler elde edilmiştir. Bunun yanı sıra bizmut derişimi arttıkça kurşunun anodik tarafında (kurşun piki ile bizmut piki arasında) artık akımda da artış gözlenmiş ve bizmut pikinin şekli bozulmuştur. Bunun nedeni bizmut derişimine bağlı olarak alaşım ya da kurşun ve bizmut arasında oluşan inter-metalik bileşiklerin oluşumu olabilir (Wang ve ark., 2001). Daha önce yapılan çalışmalar göstermiştir ki etkili bir kaplama için bizmut derişimi, analiz yapılacak metal derişiminden en az 10 kat fazla olmalıdır. Çalışmanın bu bölümünde elde edilen bulgular kaynak bilgisiyle uyumludur (Economou, 2005; Wang,

2005). Dolayısıyla araştırmanın devamında analiz çözeltisindeki bizmut derişimi olarak 0.5 mg/L değeri kullanılmıştır.

4.2.4. Biriktirme potansiyeli ve süresinin etkisi

Bizmut ve kurşunun camı karbon yüzeyinde biriktirilmesi (akümülayonu, ön-zenginleştirilmesi) için gerekli en iyi koşulu araştırmak için 0.02 mg/L kurşun derişimi için -1.0 V ile -1.6 V aralığında farklı potansiyel değeri kullanarak sıyırma voltamogramları elde edilmiştir. Kurşuna ait pik akımı bulguları Şekil 4.12’de verilmiştir.

Şekilden de görüldüğü gibi -1.0 V ile -1.2 V aralığında sıyırma sinyalleri dereceli bir artış göstermiştir. -1.2 V’tan sonra hızlı bir artış gözlenmiş, -1.4 V değeriinden sonra azalmaya başlamıştır. Akümülayon potansiyelinin incelenmesinde dikkat edilmesi gereken nokta, be değeri analiz edilecek hedef metalin indirgendiği potansiyelden en az 0.3- 0.4 V daha negatif olması gereğidir.



Şekil 4.12. Farklı biriktirme gerilimlerinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramları.

Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.02 mg/L

Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)

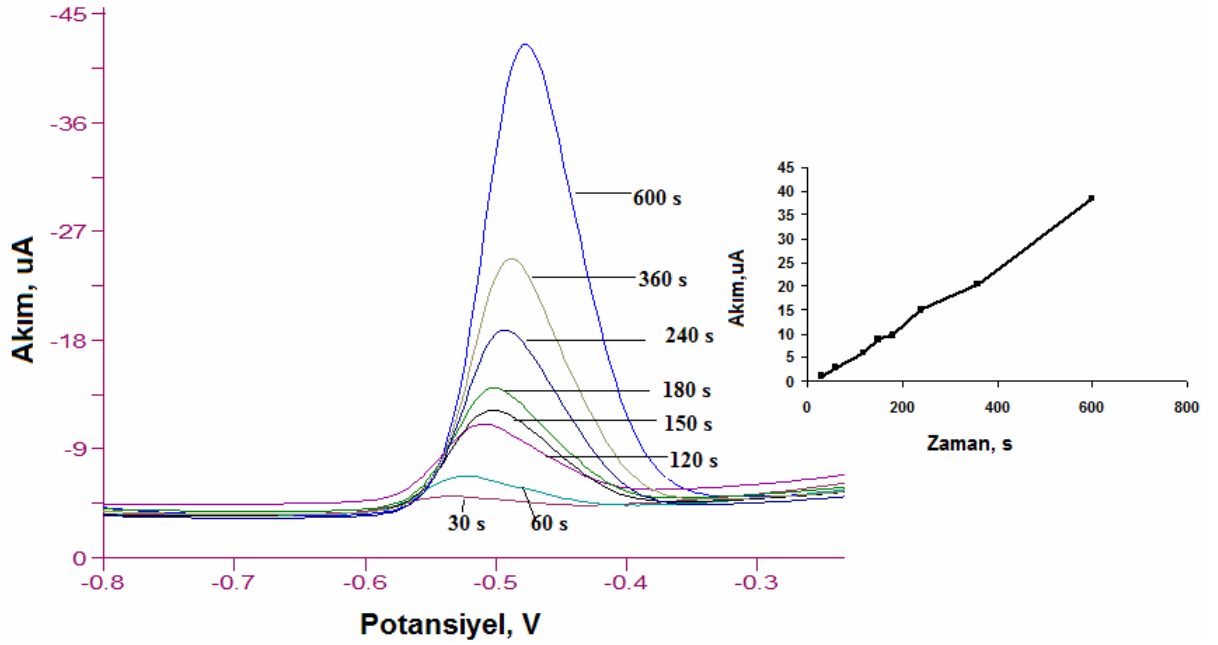
Biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm

SWV koşulları: frekans 50 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.

Bizmut ve kurşunun camsı karbon yüzeyinde biriktirilmesi için yöntemin duyarlılığı açısından gerekli en iyi koşulu araştırmak için 30 s ile 600 s arasında süreler kullanılarak sıyırma voltamogramları elde edilmiştir. Kurşuna ait pik akımı bulguları Şekil 4.10'da verilmiştir.

Anodik sıyırma deneyleri için beklendiği gibi bizmut-film elektrodun yanıtı akümüasyon süresi ile artmıştır. Ancak 150 s'den daha uzun sürede gerçekleştirilen kaplamalarda artık akım değerleri de hızla arttığından sinyal/gürültü oranı düşmüştür.

Bu nedenle daha sonraki çalışmalarda biriktirme gerilimi olarak -1.4 V, biriktirme süresi olarak 150 s seçilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı biriktirme sürelerinde kurşunun anodik sıyırma voltamogramları.

Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.02 mg/L

Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)

Biriktirme gerilimi: -1.4 V, karıştırma hızı: 800 rpm

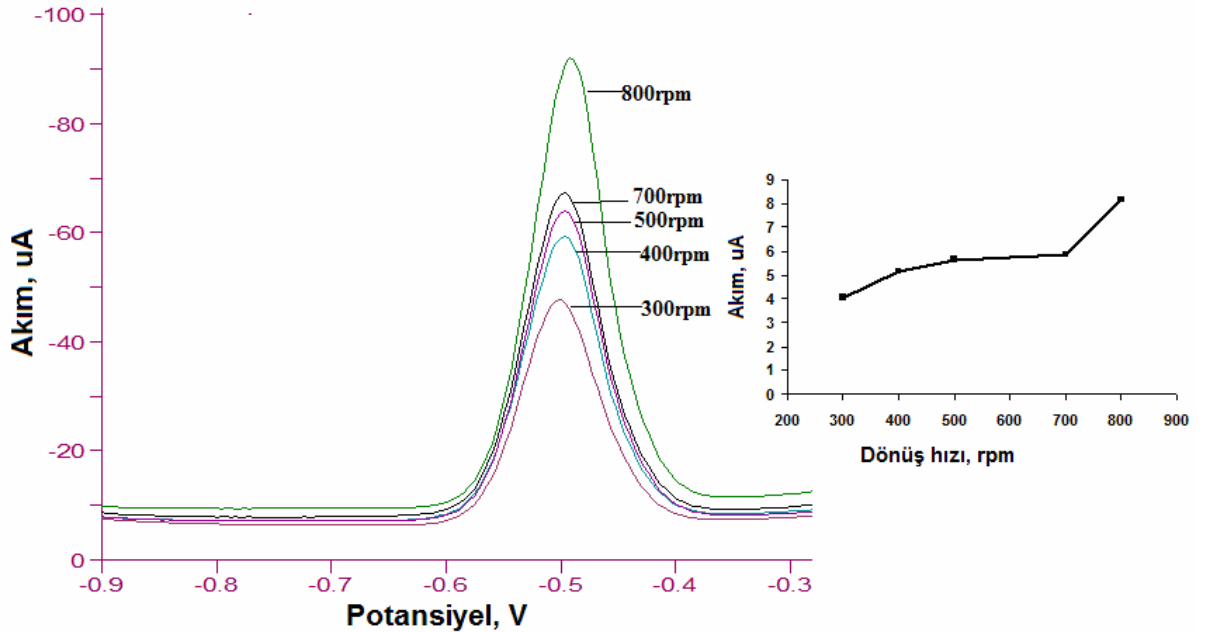
SWV koşulları: frekans 50 Hz, puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.

4.2.5. Karıştırma hızının etkisi

Biriktirme basamağı genellikle analitin elektrot yüzeyine konveksiyonla taşınması ile kolaylaştırılır. Bu işlem, çözeltinin manyetik karıştırıcıyla ya da döner bir elektrotla karıştırılması ya da akışkan çözeltiyle sağlanır. Kütle aktarım koşulları, 0.02 mg/L derişimindeki kurşun için elektrolit çözeltisi 300- 800 rpm arasında değiştirilerek incelenmiştir (Şekil 4.14).

Kütlenin konveksiyonla elektrot yüzeyine taşınması, pik akımında dolayısıyla yöntemin duyarlılığında artışa neden olacaktır. Çalışmamızda özellikle 700 rpm karıştırma hızı değerinden sonra kurşunun pik akımında hızlı bir artış olmuştur.

Bizmut-film elektrotlar, cıva-film elektrotlara kıyasla daha dayanıklı olduklarından yüksek hızlarda karışan çözeltelerde güvenle kullanılabilir. Bunun nedeni; ilkinde destek yüzeyde katı birikirken ikincisinde cıva filmi sıvı cıva damlacıklarını içerir (Economou ve Fielden, 2003). Böyle olmakla birlikte bizmut filminin çok yüksek hızlarda mekanik hasarı riskini göz önünde bulundurarak çalışmanın bundan sonraki bölümünde çözelti 800 rpm hızda karıştırılmıştır.



Şekil 4.14. Farklı karıştırma hızlarında kurşunun anodik sıyırma voltamogramları.

Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.1 mg/L

Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)

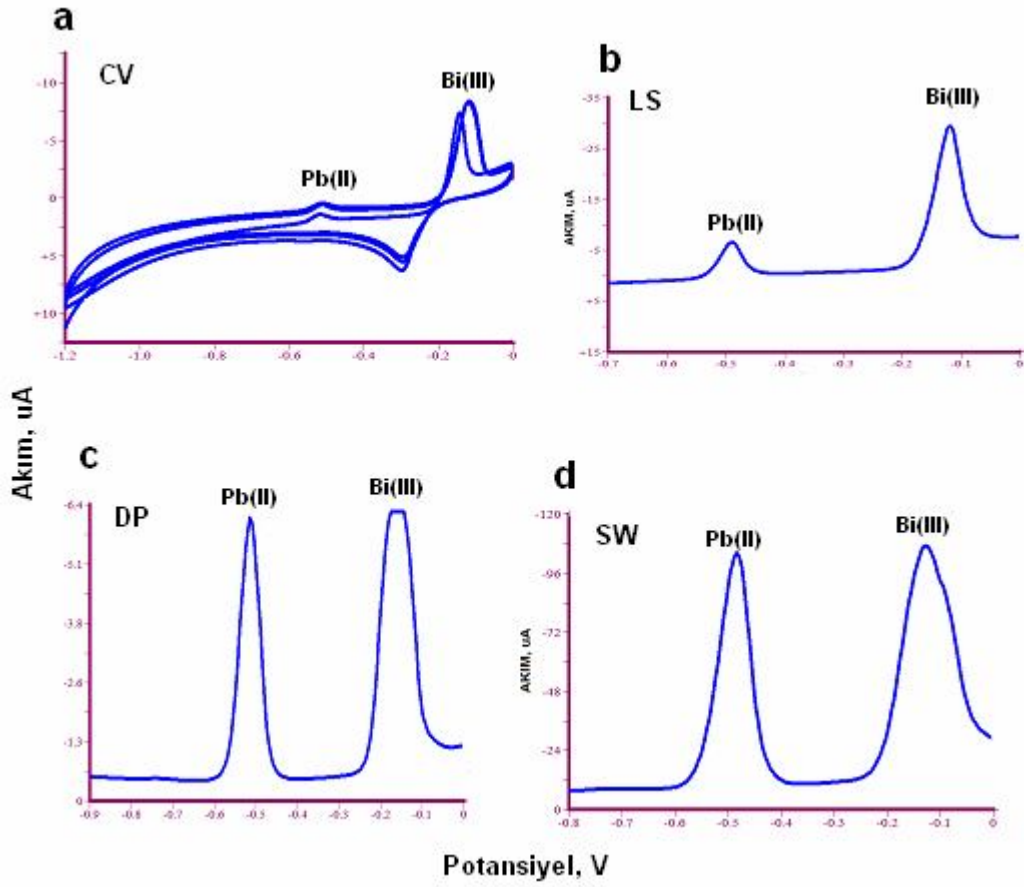
Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 120 s

SWV koşulları: frekans 30 Hz, puls amplitüd 50 mV, gerilim adımı 4 mV.

4.2.6. Voltametrik sıyırma tekniğinin etkisi

0.5 mg/L bizmut ve 0.1mg/L kurşunun bizmut-film elektrot üzerinde -1.2 V ile 0V aralığında dört döngülü dönüşümlü voltametrik (CV) eğrisi Şekil 4.12-a'da görülmektedir. İlk anodik potansiyel taramasında - 0.5 V ve -0.12 V dolayında sırasıyla kurşun ve bizmutun yükseltgenmesine karşılık gelen iki pik görülmektedir. Potansiyel taramasına katodik yönde devam edildiği zaman - 0.27 V dolayında Bi^{3+} iyonlarının indirgenmesine ait bir basamak gözlenmektedir. Ancak kurşunun çalışma koşullarında katodik piki belirmemiştir. Daha sonraki döngülerde basamaklar sabitleşirken bizmuta ait yükseltgenme piki genişleyip daha anodik bölgeye kaymıştır.

Bizmut-film elektrotunun performansı üzerinde biri basit (doğrusal tarama, LS), diğer ikisi puls (diferansiyel puls, DP ve kare-dalga, SW) potansiyel uyarma sinyali olmak üzere üç sıyırma dalga formunun etkisi araştırılmıştır (Şekil 4.15-b-d). Sıyırma dalga formları içerisinde kare-dalga, yüksek duyarlık ve yüksek hıza sahiptir (Osteryoung ve O'Dea, 1986)) Bizim çalışmamızda da bu uyarma sinyali, yaklaşık olarak diferansiyel puls formundan 2 kat, doğrusal taramalı sıyırma formundan 20 kat daha duyarlı elektrot yanıtı sunmuştur. Kare-dalga formunun diğer bir üstünlüğü ise çözelti ortamındaki çözünmüş oksijene duyarsızlığı nedeniyle oksijen varlığında çalışmaya olanak tanınması dolayısıyla deoksijenasyon gibi zaman kaybı işlemlere gerek duyulmamasıdır (Kefala ve ark., 2003). Ancak, kurşunun çok düşük derişimleriyle çalışılırken (düşük ppb aralığında) analiz öncesi çözelti ortamından 5 dakika azot gazı geçirilerek oksijen uzaklaştırılmıştır.



Şekil 4.15. Farklı sıyırma teknikleri ile kurşun ve bizmutun sıyırma voltamogramları.

Bi^{3+} : 0.5 mg/L, Pb^{2+} : 0.1 mg/L

Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)

Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm

SWV koşulları: frekans 60 Hz, gerilim adımı 4 mV, puls amplitüd 40 mV.

DP için: Tarama hızı: 25 mV/s, puls amplitüd: 25 mV, örnek genişliği: 17ms, puls genişliği: 50 ms.

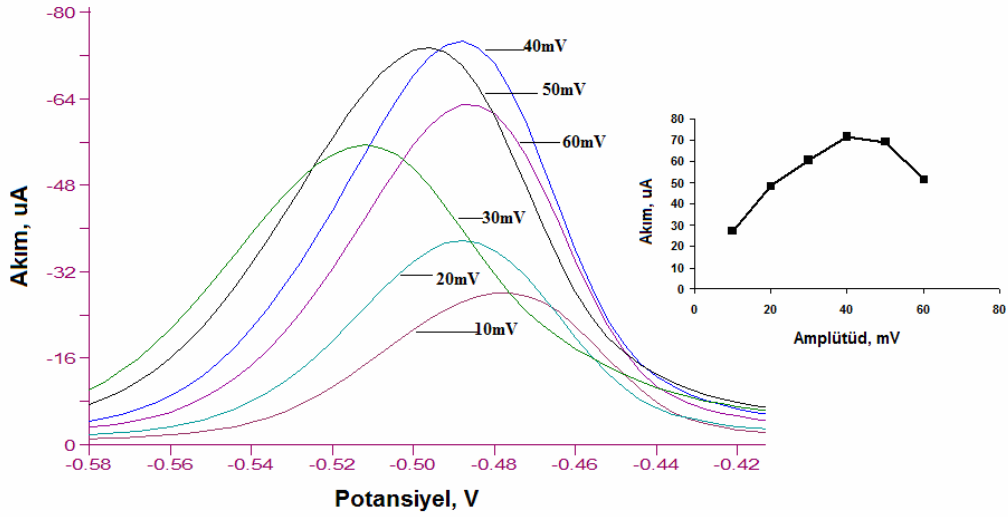
4.2.6.1. Kare-dalga değişkenlerinin etkisi

Elektrot yüzeyinde biriktirilmiş metalin kare-dalga yanıtı, uyarıcı sinyalin değişkenlerine önemli ölçüde bağlı olduğundan 0.01mg/L kurşun ve 0.1 mg/L bizmut derişimindeki çözeltilerde çalışılarak bu değişkenlerin etkisi araştırılmıştır. Puls amplitüdünün etkisi 10- 60 mV (Şekil 4.13), potansiyel adımının etkisi 2- 12 mV (Şekil 4.14) ve frekansın etkisi ise 25- 90 Hz (Şekil 4.15) arasında çalışılmıştır.

Puls amplitüdü her ne kadar frekans ölçüsünde önemli olmasa da sıyırma sinyali bu değişkene de bağlı olarak değişir. En yüksek şiddetli ve daha keskin pikler 40 mV değerinde elde edilmiştir.

Pik potansiyelleri frekans ya da potansiyel adımı arttığı zaman anodik yöne doğru kaymıştır. Bunun nedeni yüksek frekanslarda metalin yükseltgenmesinin daha az tersinirliği olabilir. Kare-dalga voltametrisinin hızı, frekans ve potansiyel adımının bir ürünü olduğu için pik yüksekliği, daha yüksek frekans ve potansiyel adımında artmıştır. Ancak 60 Hz ve 4 mV değerlerinin üzerinde pik genişlemesi yanı sıra zemin çizgisi de bozulmuştur. Bu gözlemin nedeni yüksek frekans ve potansiyel adımlarında kapasitif akımın katkısının daha büyük olmasından dolayıdır.

Çalışmanın daha sonraki bölümünde kare-dalga değişkenleri olarak frekans 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV ve puls amplitüdü 40 mV değerleri kullanılmıştır.



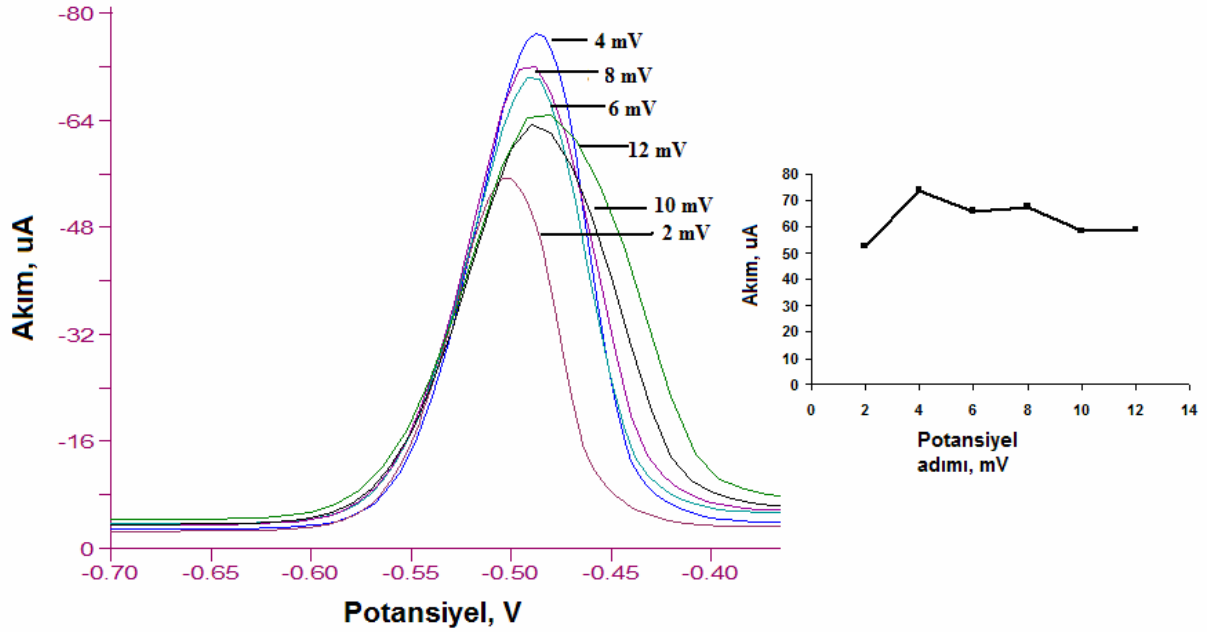
Şekil 4.16. Farklı amplitüdlerde kurşunun kare-dalga voltamogramları.

Bi^{3+} : 0.1 mg/L, Pb^{2+} : 0.01 mg/L

Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)

Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm

SWV koşulları: Frekans, 30 Hz, potansiyel adımı, 4 mV



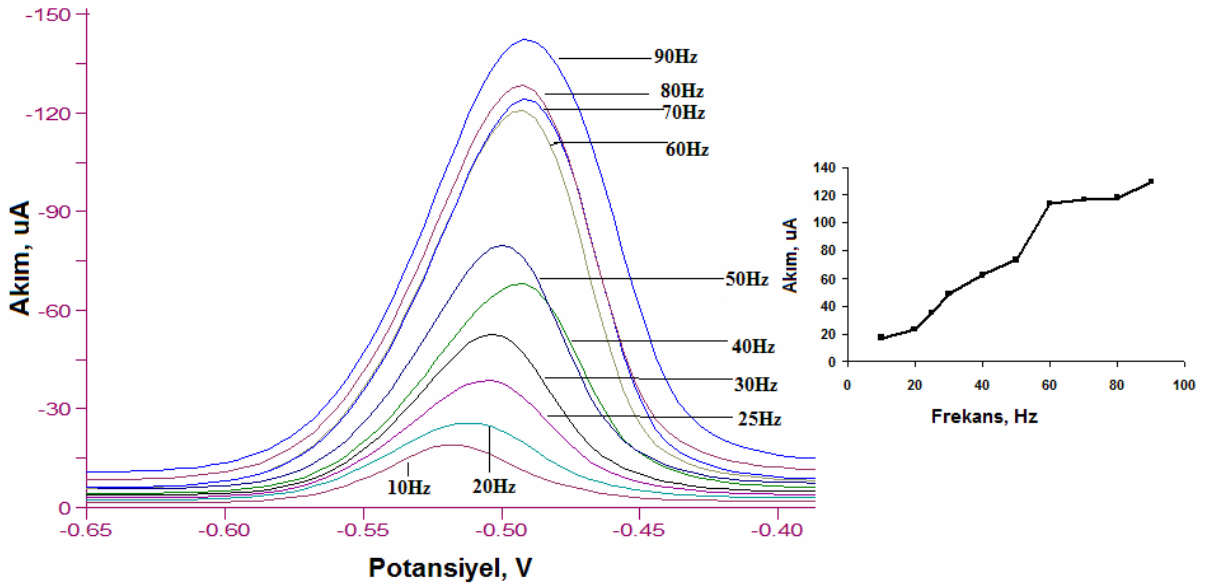
Şekil 4.17. Farklı potansiyel adımlarında kurşunun kare-dalga voltamogramları.

Bi^{3+} : 0.1 mg/L, Pb^{2+} : 0.01 mg/L

Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)

Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm

SWV koşulları: Frekans, 30 Hz, puls amplitüd 40 mV



Şekil 4.18. Farklı frekanslarda kurşunun kare-dalga voltamogramları.

Bi^{3+} : 0.1 mg/L, Pb^{2+} : 0.01 mg/L

Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)

Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm

SWV koşulları: Puls amplitüd 40 mV, gerilim adımı 4 mV.

4.3. Kurşun Tayininde Kullanılan Voltametrik Yöntemin Validasyonu

Bizmut-film kaplı camı karbon elektrot üzerinde kurşun analizi için araştırılan en iyi voltametrik ve analitik koşullar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

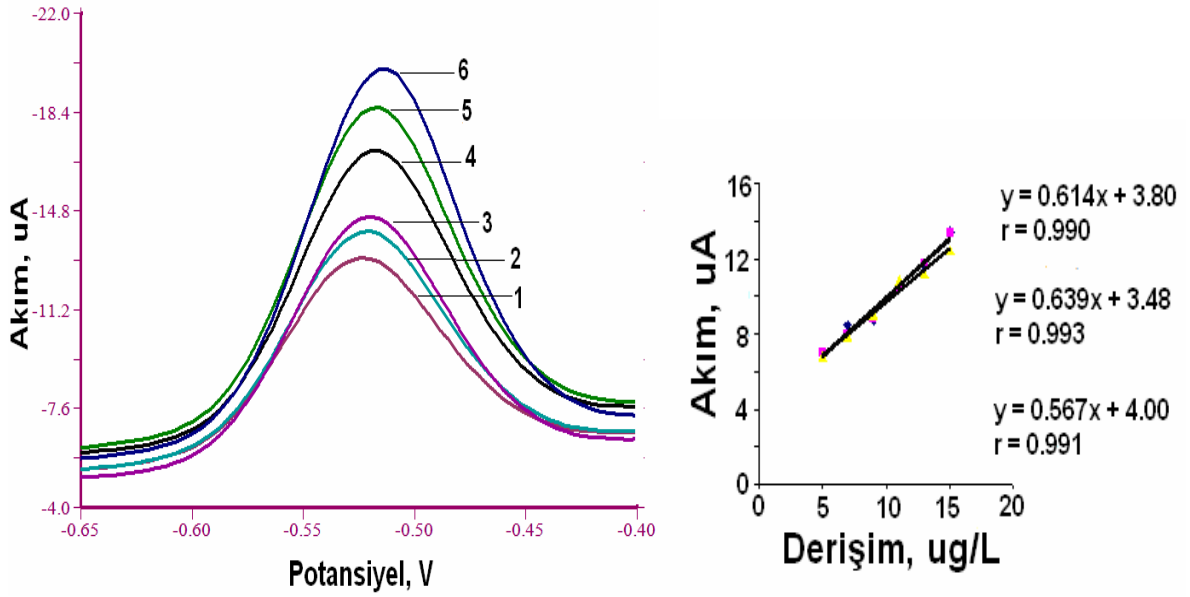
Çizelge 4.1. Kurşun analizi için bizmut-film elektrot üzerinde saptanan optimum deneysel koşullar.

<i>Değişken</i>	<i>Bulgu</i>
Yöntem	Anodik sıyırma voltametrisi (ASV)
Destek elektrot materyali	Camsı karbon
Kaplama tekniği	İn-sitü
Bizmut derişimi	0.5 mg/L (50 ppb)
Destek elektroliti	Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)
Biriktirme potansiyeli	-1.4 V
Biriktirme süresi	150 s
Karıştırma hızı	800 rpm
Sıyırma uyarma sinyali	Kare-dalga (SW)
SW değişkenleri	
a) Potansiyel adımı	4 mV
b) Puls amplitüd	40 mV
c) Frekans	60 Hz

Saptanan deneysel değişkenler kullanılarak anodik sıyırma voltametrisinin analitik performansını saptamak amacıyla yöntemin çalışma aralığı, duyarlılığı, tekrarlanabilirliği ve seçiciliği araştırılmıştır.

4.3.1. Voltametrik yöntemin analitik performans özellikleri

En iyi deney koşullarında kurşun derişiminin sıyırma pik akımı üzerine etkisini incelemek için yürütülen çalışmada, Bölüm 3.2.3’de anlatılan yol izlenerek farklı derişimlerdeki Pb^{2+} çözeltilerinin 3 tekrar deney yapılarak kare-dalga voltamogramları kaydedilmiştir. 5- 15 $\mu g/L$ kurşun derişimi aralığında çalışılmıştır. Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7) çözeltisi içerisinde kaydedilen voltamogramlar ve karşılık gelen kalibrasyon eğrilerinin grafiği Şekil 4.16’da görülmektedir.



Şekil 4.19. (1) 5 µg/L, (2) 7 µg/L, (3) 9 µg/L, (4) 11 µg/L, (5) 13 µg/L ve (6) 15 µg/L kurşunun SW sıyırma voltamogramları ve pik akımı-derişim kalibrasyon eğrisi. Elektrot: Bizmut-film kaplı camsı karbon
Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)
Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm
SWV koşulları: Frekans, 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV, puls amplitüd 40 mV

Geliştirilen yöntemin tekrarlanabilirlik düzeyini saptamak için 0.02 mg/L kurşun derişimindeki çözeltiler optimum deneysel koşullarda hazırlanmış ve bu çözeltilerin aynı gün içerisinde 4 kez olmak üzere ardışık üç günde 12 kez SW sıyırma voltamogramları kaydedilmiştir. Bu voltamogramlar üzerinde pik akımı ve pik potansiyeli değerleri okunmuş, bulunan değerler gün-içi ve günler-arası kesinlik olarak değerlendirilmiştir. Bu sonuçlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Pik potansiyeli değerlerinde gün içi çalışmalarda hiç kayma gözlenmemiş, günler arasında ise bağıl standart sapması % 1’den daha küçük tekrarlanabilirlik değeri bulunmuştur. Pik akımı için ise % 1.5’un altında bulunan bağıl standart sapma değerleri kurşun için geliştirilen sıyırma voltametrisinin çok iyi bir kesinliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Yöntemin analitik duyarlılığının saptanması amacıyla gözlenebilme sınırı, $LOD = 3 s/m$ ve tayin alt sınırı $LOQ = 10 s/m$ ölçütlerine göre değerlendirilip hesaplanmıştır (Ermer ve Miller, 2005). Bu formüllerde s kalibrasyon eğrisindeki kesişimin standart sapmasına, m ise eğime karşı gelmektedir (Çizelge 4.2). Bu değerlendirmelere göre geliştirilen yöntemin LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 1.38 µg/L (6.7×10^{-9} M) ve 4.60 µg/L (2.2×10^{-8} M) olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, yöntemin çok düşük derişimlerde kurşun tayinine olanak

sağlayacağını göstergesidir. Çalışmamızda destek elektroliti çözeltisinden oksijen uzaklaştırılmadan analiz gerçekleştirilmiştir. Düşük derişim aralığında çalışılırken azot gazı geçirilerek çözünmüş oksijen uzaklaştırılmış olsaydı olasılıkla yöntemin duyarlılığı daha da artacak, kalibrasyon eğrisinin korelasyon katsayısı daha tatmin edici olacaktır.

Kurşun miktar tayini için geliştirilen voltametrik yöntemin analitik performansına ilişkin toplu sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Kurşunun anodik sıyırma voltametri ile bizmut-film elektrot üzerinde elde edilen kalibrasyon eğrilerinin analitik performans verileri

<i>Pik potansiyeli, V</i>	-0.52
Kalibrasyon aralığı, µg/L (ppb)	5-15
Eğim ±% RSD (n:3)	0.61± 5.99
Kesişim (n:3)	3.76
Korelasyon katsayısı (n:3)	0.991
LOD, µg/L (ppb)	1.38
LOQ, µg/L (ppb)	4.60
Gün-içi kesinlik (%RSD)	1.07 (pik akımı), 0.00 (pik potansiyeli)
Günler-arası kesinlik (%RSD)	1.44 (pik akımı), 0.78 (pik potansiyeli)

4.3.2. Bizmut-film elektrotunun sıyırma performansı

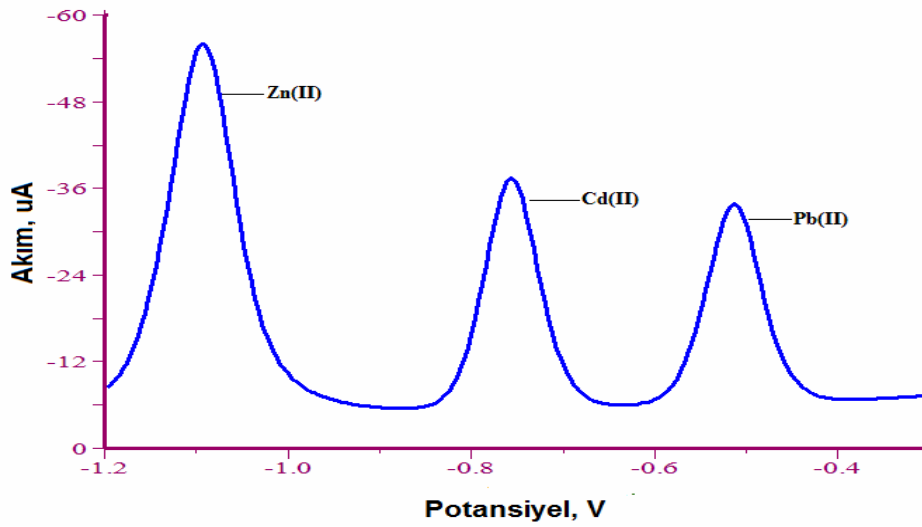
4.3.2.1. Potansiyel penceresi

Kaynakçada cıva-film elektrotla kıyaslamalı çalışmalar göstermiştir ki bizmut-film elektrotunun benzer deneysel koşullarda cıva-film elektrotuna denk katodik potansiyel sınırı (hidrojen aşırı gerilimi) vardır (Economou, 2005; Wang, 2005). Buna karşılık bizmut, cıvadan daha kolay yükseltgendiği için bir dezavantaj olarak daha negatif anodik potansiyel sınırına sahiptir.

Kullanışlı potansiyel aralığı çözeltinin pH’sinden önemli ölçüde etkilenir. Çalışmalar göstermiştir ki daha negatif katodik sınır daha bazik çözeltilerde, buna karşılık daha pozitif anodik sınır daha asidik çözeltilerde elde edilmektedir (Pauliukaite ve ark., 2004). Yaklaşık 1 V dolayında olan potansiyel penceresi nedeniyle standart potansiyelleri bizmuttan daha negatif olan 4 ya da 5 metalin (örn., Zn, Ga, Cd, In, Tl, Sn, Pb) girişim yapmadan eş zamanlı bizmut-film elektrot üzerinde analizini yapmak olanaklıdır. Çinko dışında bu metallerin hepsi -1.1 V dolayındaki potansiyelde bizmut-film elektrot yüzeyinde birikirler. Çinko

akümülayonu için -1.4 V'luk potansiyele gereksinim vardır. Standart potansiyeli bizmuttan daha pozitif olan Cu gibi metaller de uygun deney koşullarında bu elektrotla tayin edilebilir (Wang ve ark., 2001).

Yukarıdaki bilgilerin ışığında geliştirilen yöntemin optimum deney koşullarını uygulayarak kurşun yanında iki metalin (kadmiyum ve çinko) eş zamanlı analizinin yapılabilirliği araştırılmıştır. 0.02 mg/L derişiminde Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zn^{2+} içeren destek elektroliti çözeltisinin (asetat tamponu, pH 4.7) sıyırma voltamogramı Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Kurşun, kadmiyum ve çinkonun SW sıyırma voltamogramları
 Bi: 0.5 mg/L, Pb: 0.02 mg/L, Cd: 0.02 mg/L, Zn: 0.02 mg/L
 Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)
 Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm
 SWV koşulları: Frekans, 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV, puls amplitüd 40 mV

Şekilden de görüldüğü gibi üç metalin yükseltgenme pikleri çok iyi belirmiş simetrik görüntülü pikler olup piklerin birbiri üzerinde girişimi bulunmamaktadır. Bu gözlem, metallerin aynı anda tayinlerinin olanaklı olduğunu göstermektedir. Kadmiyum ve kurşun piklerinde cıva-film üzerinde elde edilene göre (Economou, 2005) daha iyi bir ayırma sağlanmıştır.

4.3.2.2. Çözünmüş oksijenin etkisi

Elektrokimyasal hücre içindeki çözeltide çözünmüş olarak bulunan oksijen H_2O_2 ve OH^- iyonuna indirgenerek büyük bir artı akım verir ve birçok tepkimenin gözlemlendiği negatif potansiyel aralığını kapatır. Cıva-film elektrot üzerindeki kaynak araştırması kurşun pik yükseltgenmesinin olduğu potansiyel aralığı dolayında artı akımda artma ve zeminde bozulma gözlemlendiğini vurgulamaktadır. Bu nedenle kurşun piki ya tamamen gözlenememekte ya da pik yüksekliği duyarlı olarak okunamamaktadır. Bu nedenle oksijen analiz çözeltisinden genellikle uzaklaştırılır. Bizmut-film elektrot ise, oksijen artı akım girişimine cıvadan daha az duyarlıdır (Wang ve ark., 2000). Bizim çalışmalarımızda bu etkiyi araştırmak için deneyler oksijenli ve oksijensiz ortamda tekrarlanmış ve oksijenli ortamda da düz bir zemin elde edildiği gibi kurşunun pik şiddetinde sonuçları etkileyecek bir değişiklik olmamıştır. Ancak düşük derişimlerin analizinde ortamdan oksijen uzaklaştırılmasının analizin duyarlılığı ve tekrarlanabilirliği açısından avantajı bulunmaktadır.

4.3.2.3. Yüzey aktif maddelerin etkisi

Bizmut-film elektrotunun kullanıldığı analizlerde en önemli girişim gerçek örnekler içinde bulunan yüzey aktif maddeler (sümfaktan)'den gelmektedir. Bu bileşikler çalışma elektrotunun yüzeyinde adsorbe oldukları için akümüilyasyon ve sıyırma adımlarının her ikisini de etkileyebilirler. Sonuçta hedef metalin pik şiddetini düşürür, pik potansiyelini kaydırır ve pikleri genişletirler (Wang, 2005). Cıva-film elektrot da aynı şekilde sümfaktanlardan etkilenir.

Elektrotun performansı üzerinde olası sümfaktan girişimini araştırmak için Bölüm 3.1.2.1'de açıklanan iyonik ve non-iyonik sümfaktanların farklı derişimleri, 0.02 mg/L derişiminde Pb^{2+} içeren 10 mL destek elektroliti çözeltisine (asetat tamponu, pH 4.7) katılmıştır. Bulgular Çizelge 4.3'de görülmektedir.

Kaynakçada yer alan daha önceki araştırmalardan beklendiği gibi, nötral sümfaktan Triton X-100, çözelti ortamındaki 10^{-6} M derişiminden, katyonik sümfaktan CTAB ise 2×10^{-6} M derişiminden sonra kurşunun pik akımını önemli ölçüde değiştirmektedir. Buna karşılık çalışılan derişimlerde anyonik sümfaktan SLS'in etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. 2×10^{-7} M ve daha düşük sümfaktan derişimlerinde incelenen üç sümfaktanın da etkileri ihmal edilebilecek düzeydedir. Dolayısıyla bizmut-film elektrot, sümfaktan kirliliği düşük olan çevresel örneklere doğrudan uygulanabilir. Yüksek sümfaktan kirliliği durumunda ise girişim problemini çözmek

için bizmut-film, yarı-seçici olan Nafyon membranla kaplanabilir (Wang ve ark., 2001; Demetriades ve ark., 2004). Nafyon membran ayrıca elektrotun mekanik direncini ve sıyırma pikinin şiddetini de artırır.

Çizelge 4.3. Sürfaktan ilavesinin kurşun pik akımı (μA) üzerine etkisi

Bi: 0.5 mg/L, Pb: 0.02 mg/L

Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)

Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm

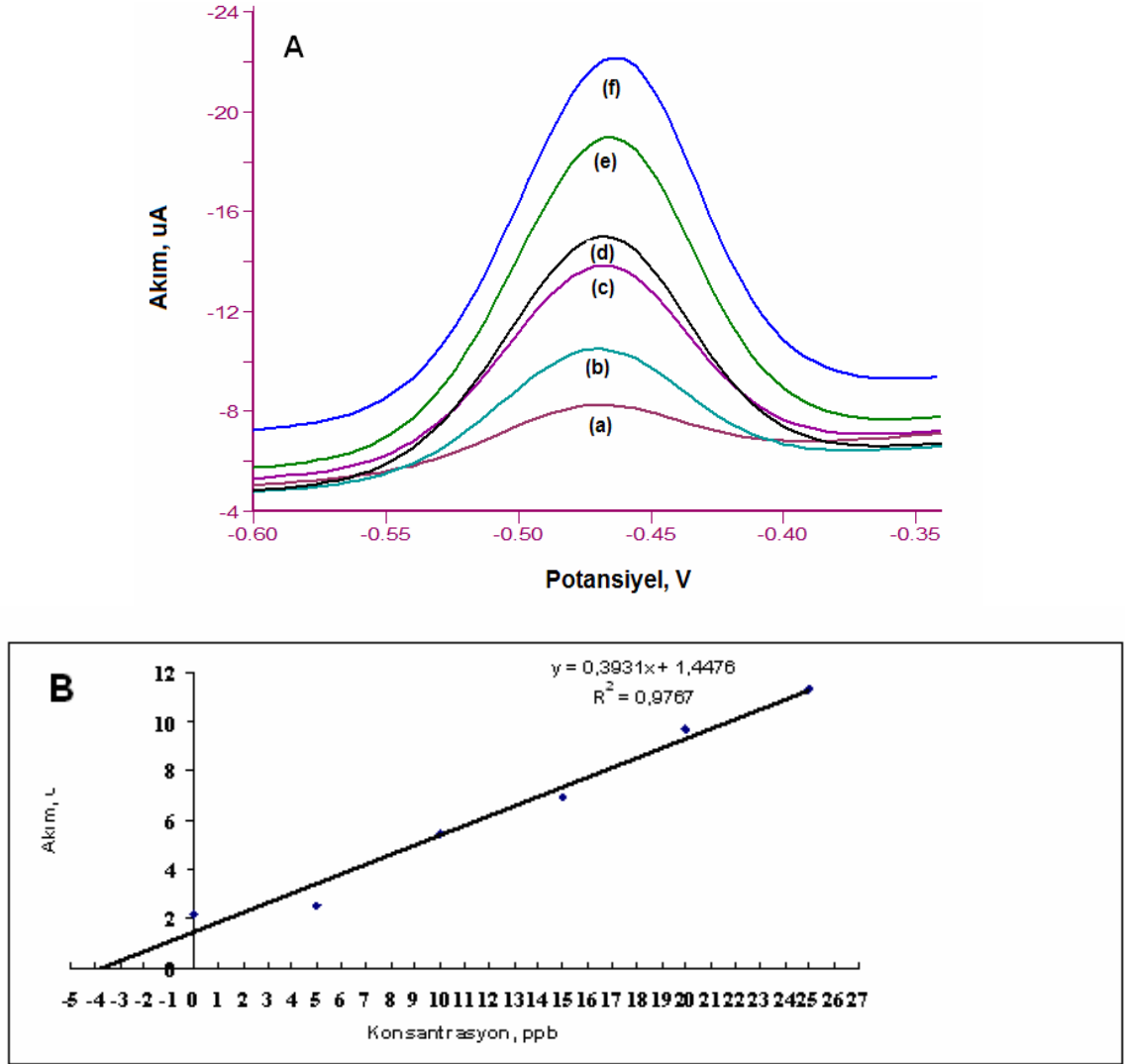
SWV koşulları: Frekans, 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV, puls amplitüd 40 mV

<i>Sürfaktan derişimi</i>	<i>SLS</i> <i>(anyonik)</i>	<i>CTAB</i> <i>(katyonik)</i>	<i>Triton X-100</i> <i>(non-iyonik)</i>
0 M	25	25	25
10^{-8} M	24	24	24
2×10^{-7} M	22	24	24
10^{-6} M	21	24	16
2×10^{-6} M	24	24	8
2×10^{-5} M	22	16	3

4.4. Analitik Uygulama

Bu tez kapsamında hazırlanan ve performansı çalışılan bizmut-film elektrotu son olarak su örneklerine uygulanmıştır. 2009 Mayıs ayının son haftasında Van kent merkezi ve çevresinde bulunan riskli olabileceği önceden belirlenmiş üç farklı bölgeden (Organize Sanayi Bölgesi çıkışı, Akköprü çıkışı ve Yüzüncü Yıl Üniversitesi kampüs musluk suyu) alınan su örnekleri Bölüm 3.2.2’de anlatılan yol izlenerek analize hazırlanmıştır. Su örneklerinde matriks etkisinin büyük ölçüde var olabileceği düşünülerek standart ekleme yöntemi ile miktar tayinleri gerçekleştirilmiştir. Her uygulama sonrası kaydedilen piklerin yükseklikleri ölçülerek standart ekleme grafiğı elde edilmiş ve örnekteki kurşunun derişimi grafikte ekstrapole edilerek saptanmıştır.

Bu yöntemle kaydedilen sıyırma voltamogramları ve doğrusal kalibrasyon grafikleri Şekil. 4.21-23’de verilmiştir.

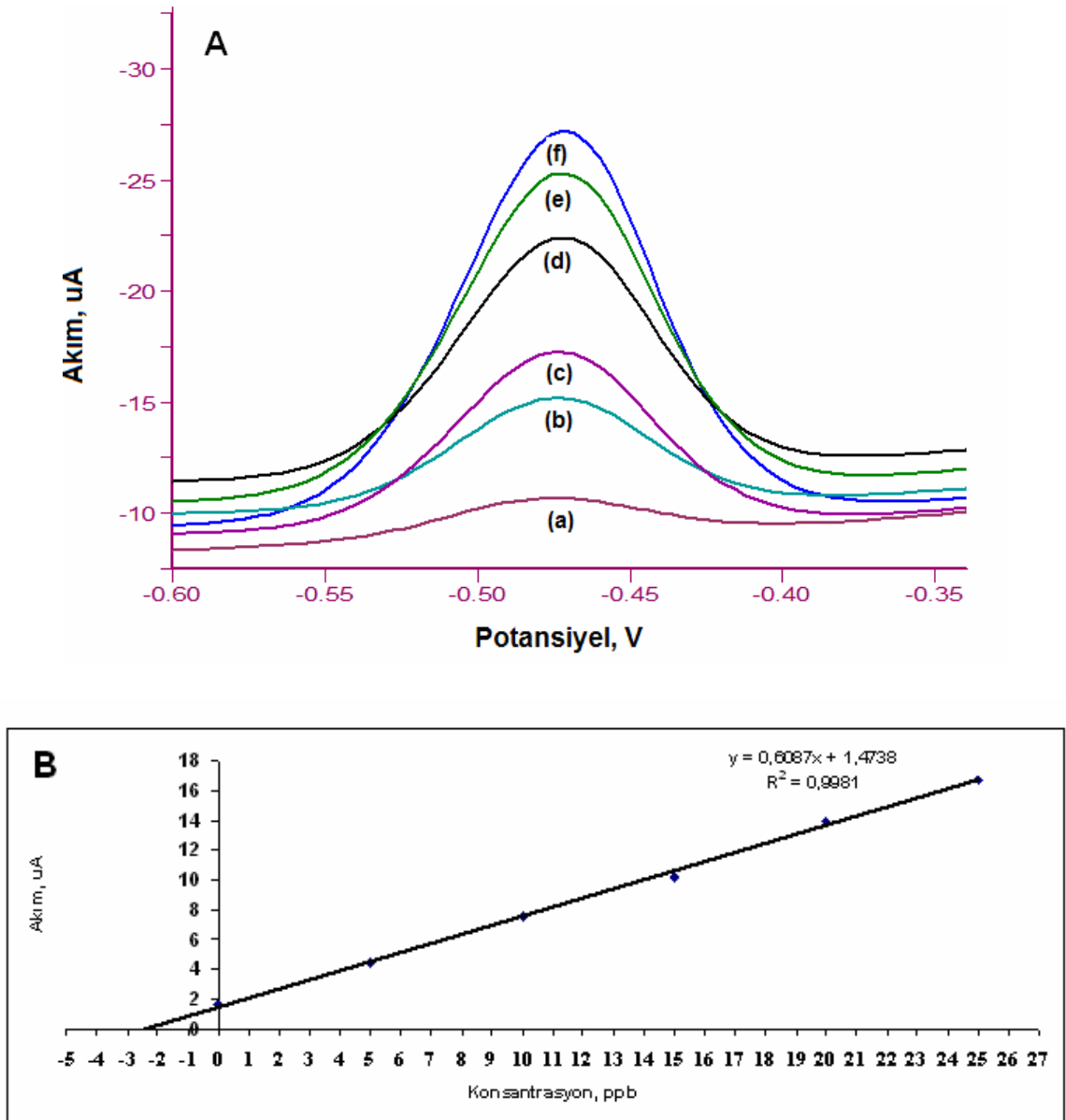


Şekil 4.21. Organize Sanayi Bölgesi çıkışından alınan su örneğine (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 ve (f) 25 µg/L derişimlerinde eklenen Pb²⁺ çözeltilerine ait sıyırma voltamogramları (A) ve ilgili kalibrasyon grafiğı (B). Bi: 0.5 mg/L

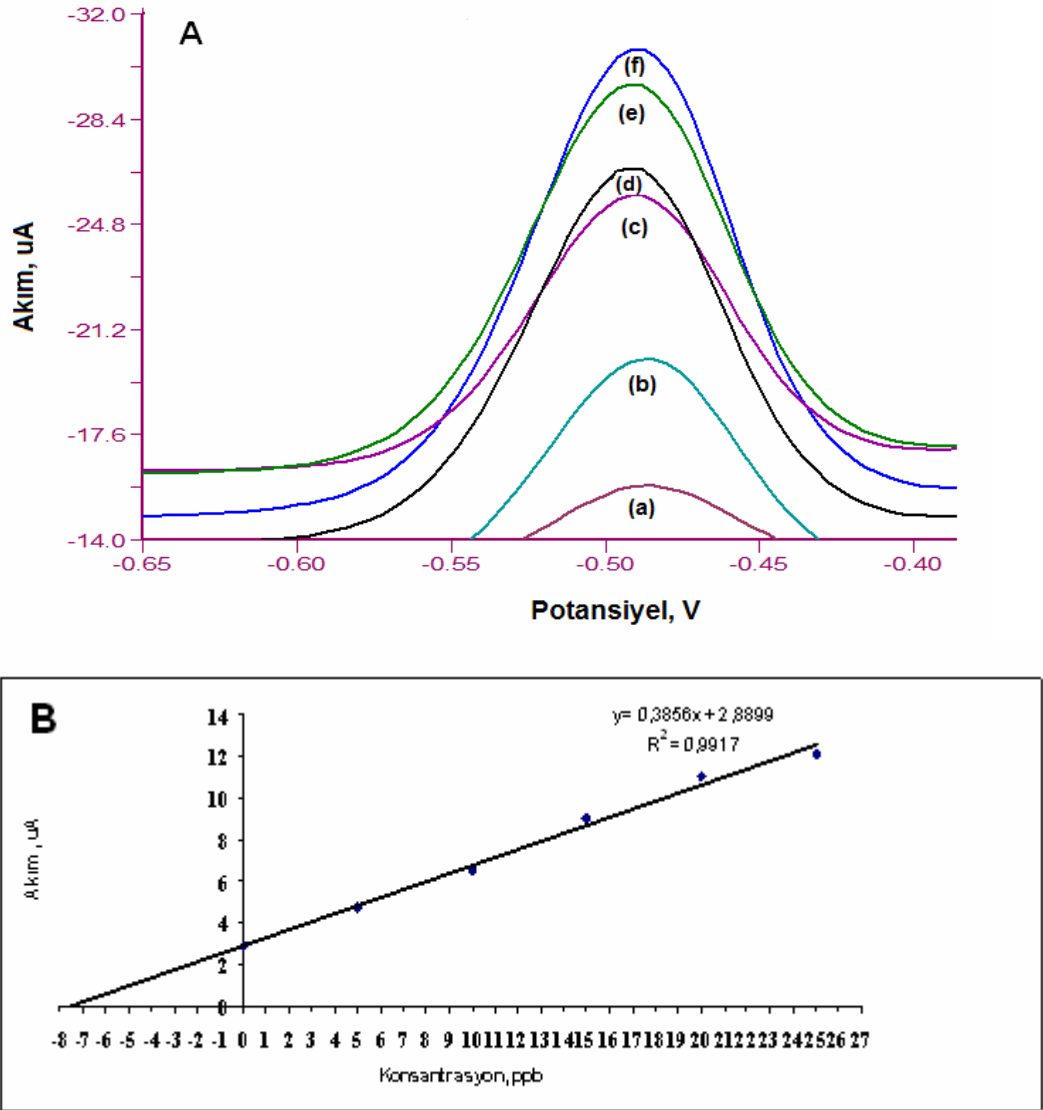
Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)

Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm

SWV koşulları: Frekans, 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV, puls amplitüd 40 mV

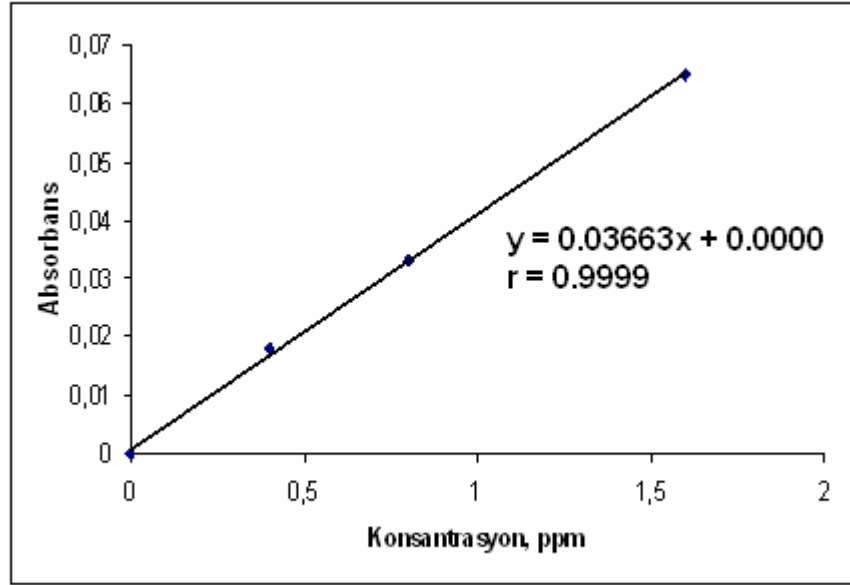


Şekil 4.22. Akköprü çıkışından alınan su örneğine (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 ve (f) 25 µg/L derişimlerinde eklenen Pb²⁺ çözeltilerine ait sıyrma voltamogramları (A) ve ilgili kalibrasyon grafiğı (B). Bi: 0.5 mg/L
Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)
Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm
SWV koşulları: Frekans, 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV, puls amplitüd 40 mV



Şekil 4.23. Kampüs musluk suyundan alınan su örneğine (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15, (e) 20 ve (f) 25 µg/L derişimlerinde eklenen Pb²⁺ çözeltilerine ait sıyırma voltamogramları (A) ve ilgili kalibrasyon grafiğı (B). Bi: 0.5 mg/L
Destek elektroliti: Asetat tamponu (0.1 M, pH 4.7)
Biriktirme gerilimi: -1.4 V, biriktirme süresi: 150 s, karıştırma hızı: 800 rpm
SWV koşulları: Frekans, 60 Hz, potansiyel adımı, 4 mV, puls amplitüd 40 mV

Bölüm 3.1.2.1’de anlatıldığı şekilde hazırlanmış standart kurşun çözeltilerinin karşılaştırma yöntemi olarak kullanılan FAAS tekniği ile elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil. 4. 24’de verilmiştir.



Şekil. 4.24. Standart kurşun çözeltilerine ait FAAS yöntemi ile elde edilen absorbans-derişim kalibrasyon eğrisi.

Bölüm 3.3.3’de anlatılan yol izlenerek hazırlanmış su örnekleri FAAS tekniği ile kurşun derişimi açısından incelenmiştir. Aletten okunan absorbans değerleri ilgili kalibrasyon eğrisinde yerine konularak saptanan değerler düzeltme faktörü olan 0.05 (20 kez deriştirme nedeniyle) ile çarpılarak örneklerdeki kurşun miktarı bulunmuştur.

Kurşun için bu tez kapsamında geliştirilen bizmut-film kaplı elektrotun kullanıldığı anodik sıyırma voltametrisi ve alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile su örneklerinden elde edilen analiz sonuçları (Çizelge 4.4) değerlendirildiğinde iki yöntem arasında kampüs musluk suyu değerleri dışında uyum olduğu gözlenmektedir. Voltametrik yöntem sonuçları tüm örneklerde AAS sonuçlarından daha yüksek bulunmuştur.

Çizelge 4.4. Su örneklerinde kurşunun ASV ve FAAS yöntemleri ile analiz sonuçları

<i>Yöntem</i>	Organize Sanayi Bölgesi çıkışı	Akköprü çıkışı	Kampus musluk suyu
ASV	3.7 ^a ±1.76 ^b	2.4 ^a ±0.85 ^b	7.4^a±5.85^b
FAAS	3.0 ^a	2.1 ^a	3.5^a
Musluk suyu	WHO (2003)	EPA (2003)	AB(TS, 266, 2005, µg/ L, ppb)
İçin Pb sınır	20 ppb	15 ppb	10 ppb
değerleri			
^a µg/L, ^b RSD% (n:3)			

Sulardaki kurşun miktarı suyun cinsine bağlı olarak değişmektedir. Kurşun doğada daha çok karbonat, oksit ve sülfatları halinde çözünmemiş formlarda bulunduğundan, normal koşullarda sularda derişimi 10 µg/L’ den daha azdır. Ancak asidik karakterli sulardaki kurşun miktarı daha fazla olabilir. kurşun miktarı; nehir sularında 0.1- 100 µg/L, göllerde 0.1- 50 µg/L ve deniz suyunda 0.01- 10 µg/L değerleri arasında değişmektedir.

5. SONUÇ

Ağır metaller; biyolojik bozunmaya uğramamaları, kalıcı ve toksik yapıları nedeniyle önemli çevre kirleticileri olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle rutin olarak izlemek amacıyla ya da risk ve kabul edilebilirlik değerlendirmesi uygulamaları için daha fazla sayıda örneğin nicel analizine gerek duyan çevre yasaları giderek daha sert olmaktadır. Ağır metal analizleri genellikle araştırma laboratuvarlarında duyarlı ve doğru fakat pahalı ve uzun zaman alan spektrometrik tekniklerle gerçekleştirilmektedir. Sıyırma voltametrisi gibi elektrokimyasal yöntemler; daha ucuz cihazlar kullanarak iz analizler yapabilirlikleri nedeniyle metallerin tayininde spektroskopik tekniklere gün geçtikçe daha fazla alternatif oluşturmaktadır. Cıva-temelli elektrotlar, yüksek duyarlılık ve tekrarlanabilirlikleri nedeniyle sıyırma tekniklerinde geleneksel kullanıma sahiptir. Ancak cıvanın toksik etkisi nedeniyle özellikle yerinde izlemede yeni alternatif elektrot materyalleri tercih edilmektedir. Bizmut, düşük toksisiteli, yaygın farmasötik kullanıma sahip olan *çevre-dostu* bir elementtir (*yeşil metal*). Bugüne değin karsinogen, mutajen ya da teratojen etkisi üzerine hiçbir bulgu saptanmamıştır. 21. yüzyılın girmesiyle birlikte bizmut-film elektrot, cıva-film elektroda iz ağır metal içeriklerinin saptanmasında analitik performans açısından alternatif olarak denenmeye başlanmıştır. Bu konudaki ilk uygulamalar; 2000 yılında kurşun, kadmiyum, çinko, nikel ve talyum metalleri üzerinde Wang ve grubu tarafından başlatılmıştır (Wang ve ark., 2000; Wang ve Lu, 2000).

Henüz uluslararası araştırmalarda çok yeni uygulaması olan bizmut-film elektrotunun geliştirileceği bir tez araştırmasının ilgili alanda ülkemizde bir öncülük sırasına gireceği olasılığından yola çıkarak bizmut-film elektrotu ve su örneklerinde uygulaması bu tez kapsamında yürütülen çalışmamıza konu olarak seçilmiştir.

Sonuç olarak bu tez kapsamında tamamlanan araştırmanın bilimsel açıdan önemi aşağıdaki şekilde vurgulanabilir:

1. Çevre, klinik ve endüstriyel örneklerdeki iz ağır metal analizleri; temel ve doğal bilimler açısından oldukça önem taşımaktadır. İz ağır metallerin analizi için sıyırma voltametrisinin; özellikle maliyeti, basitliği ve hızı yönünden geleneksel kullanımı olan spektroskopik yöntemlere üstünlüğü vardır. Buna karşılık voltametrik yöntemin seçiciliği, duyarlılığı ve kesinliği spektroskopik yöntemlere denktir. Özellikle günümüzün modern analitik tekniklerinden olan kare dalga anodik sıyırma voltametrisinin kullanılması ile geliştirilen yöntem; duyarlı, seçici, basit ve hızlı biçimde metal analizlerine uygulanabilirliği

açısından bu bileşiklere ilişkin kaynakçada kayıtlı diğer analiz yöntemlerine analitik açıdan alternatif olacaktır.

2. Sıyırma voltametrisinde yaygın kullanımı olan ancak toksik özelliği nedeniyle çevre, klinik ve gıda analizlerinde tercih edilmeyen cıva elektrotlara performans olarak denk olan ve *yeşil elektrot* olarak da isimlendirilen bizmut-kaplı elektrotların altı-yedi yıl dolayında bir geçmişi bulunmaktadır. Bundan dolayı bu elektrotların gelecekte analitik kullanımındaki başarısı; temel davranışlarının anlaşılmasına bağlıdır. Bizmut-film elektrot çalışmaları hala pek çok soruya yanıt bulamamıştır: Bizmut, bu denli etkileyici sıyırma davranışını niçin sunmaktadır? Diğer elektrot materyallerine kıyasla onu farklı kılan nedir? Bizmut-film elektrotların hedefi ve sınırlamaları nedir? Elektrotların yapı-etki ilişkisi nedir? Bizmut filminin morfolojisini ve sıyırma performansını etkileyen destek elektrotu ve onun ön-işlemi koşulları nedir? Dolayısıyla farklı tip bizmut elektrotların hazırlanma-yapı-performans ilişkilerini, onların gücünü ve yapabilirliğini ispatlayacak yeni araştırmalara gereksinim vardır. Bu tez ile sunulan çalışmanın, elektrotun hazırlanması ve performansı üzerine yapılan araştırmalara katkı sağlayacağı ve ışık tutabileceği açıktır.

3. Ülkemizde üniversitelerin çeşitli disiplinlerinde ve diğer kamu ve özel kuruluşlarda iz ağır metal analizleri ile çalışan çok sayıda araştırmacı bulunmaktadır. Ancak bilgimize göre, bu çalışmaların hemen tamamı klasik spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Elektroanalitik bir tekniğin kullanılması bir yana henüz uluslararası araştırmalarda çok yeni uygulaması olan bizmut-film elektrotun geliştirildiği bu tez araştırmasının ilgili alanda ülkemizde bir öncülük sırasına gireceği olasıdır.

Yürütülecek araştırmanın uygulama açısından önemi ise aşağıdaki şekilde vurgulanabilir:

1. Üniversitemizin Ziraat, Veterinerlik, Tıp ve Fen Fakülteleri'ndeki araştırmacılar da metal analizlerinde genellikle AAS yöntemini kullanmaktadır. Bugüne dek Üniversitemizde elektroanalitik teknikle hiçbir metal analizi yaşama geçirilmemiştir. Dolayısıyla tez kapsamında sunulan çalışma; bu araştırmacılarla ortak platformda çalışmaya, yeni, basit, ucuz, duyarlı, seçici ve matriks etkisini en aza indiren elektroanalitik tekniğin Üniversitemize kazandırılmasına ve uygulama alanına açılmasına olanak sağlayacaktır.

2. Geliştirilecek yöntemin ilk uygulaması, su örneklerine olmuştur. Bu tezin devamında ise Van yöresindeki toprak, arıtma çamuru, bitki, gıda, hayvan ve insan dokusu ve biyolojik sıvı gibi farklı analiz örneklerine de uygulanması amaçlanmaktadır. Böylece, gerek atık arıtım tesisinin etkin olarak çalışmasına gerekse halk sağlığı açısından etkin önlemlerin alınmasına katkı verilmiş olacaktır.

3. Bölge açısından büyük önem taşıyan Van Gölü ve çevresindeki kirlilik boyutlarının değerlendirilmesi ve araştırmadan elde edilen sonuçların kongrelerde sunulan bildirilerle ve bilimsel makale çalışmalarıyla duyurulması, çevre ve toplum bilincinin oluşmasına katkıda bulunacaktır.

4. Çevre dostu bir elektrot olan ve tek kullanımlık özelliği de bulunan bizmut-film elektrot üzerinde geliştirilen yöntemin başarısına bağlı olarak önerilen tezin devamında hedeflenen adım; ülkemizde de pazarlanan taşınabilir voltametrik cihaz teminidir. Bu durumda voltametrimin diğer yöntemlerde olmayan çok önemli bir özelliğinden de yararlanmak olasıdır. Bu yolla analiz örneklerinin laboratuara taşınmasına gerek olmadan yerinde ölçümler alınabilecektir. Böylece biyomedikal, çevresel ve endüstriyel örnekler için analitik bilgiye gerek olduğu zaman ve gerek olduğu yerde çok hızlı biçimde sonuca ulaşılabacaktır.

KAYNAKLAR

- Achterberg, E.P., Braungardt, C., 1999. Stripping voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Anal.Chim.Acta*, **400**: 381-397.
- Adeloju, S.B., 2005. *Inorganic Substances, Encyclopedia, of Analytical Sciences*, 2nd Edition, Elsevier Science.
- Akyüz, N., Çetinkaya, O., Boynukara, H. ve Sancak, Y.C., 1995. Van Gölü'nün ekolojik yapısı, hayvansal protein potansiyeli ve ekolojik kirlenmenin bunlara etkileri. *Yüzüncü Yıl Üniv Zir Fak Derg. Basımda*.
- Ali, S.L., 1983. Atomic absorption spectrometry in pharmaceutical analysis. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **1**: 517-523.
- Anschutz, P., Sundby, B., Lefrançois, L., Luther, G., Mucci, A., 2000. Interactions between metal oxides and species of nitrogen and iodine in bioturbated marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**: 2751–2763.
- Baldo, M.A., Daniele, S., Bragato, C., Mazzocchin, G.A., 2002. Voltammetric investigation of sulphide ions in aqueous solutions with mercury coated platinum microporelectrodes, Rivista. *Anal.Chim.Acta*, **464**: 217.
- Barek, J., Zima, J., 2003. Eighty years of polarography- history and future. *Electroanalysis*, **15**: 467-472.
- Barker, G.C., Jenkins, I.L., 1952. Square-wave polarography. *Analyst* **77**: 685.
- Bauer, H.H., 1964. Theory of Faradaic distortion: Equation for the 2nd-harmonic current. *Australian J. Chem.*, **17**: 715.
- Bjergsson, B., Sterner, O., Zimerson, E., 1988. Chemie und Gesundheit “Eine verständliche Einführung in die Toxikologie”. *VCH Verlagsgesellschaft*, ISBN:3-527-26455-8
- Bilgili, A., Yarsan, E., Türel, I., 1999. Van Gölü'nden avlanan İnci Kefali örneklerinde arsenik düzeyleri. *Turkish J. Vet. & Anim. Sci.*, **23**: 367-371.
- Brendel, P.J., Luther III, G.W., 1995. Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O₂, and S (-II) in porewaters of marine and freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **29**:751–761.
- Bond, A.M., Fleischmann, M., Robinson, J., 1984. Electrochemistry in organic solvents without supporting electrolyte using platinum micro electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **168**: 299-312.

- Bonfil, Y., Brand, M., Kirowa-Eisner, E., 1999. Determination of sub- $\mu\text{g L}^{-1}$ concentration of copper by anodic stripping voltammetry at the gold electrode. *Anal. Chim. Acta*, **387**: 85-95.
- Carvalho, L. M., Nascimento, P. C., Koschinsky, A., Bau, M., Stefannello, R. F., Spengler, C., Bohrer, D., Jost, C., 2007. Simultaneous determination of Cadmium, lead, copper, and thallium in highly saline samples by anodic stripping voltammetry (ASV) using mercury-film and bismuth-film electrodes. *Electroanalysis*, **19**: 1719- 1726.
- Cazes, J., Ewing, G. W., 2004. *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook* . Marcel Dekker Inc., 1037s.
- Ciszkowska, M., Stojek, Z., 1985. Graphite multi-micro-disc based mercury film electrode, comparison of experimental and theoretical stripping results. *J. Electroanal. Chem.*, **191**: 101-110.
- Ciszkowska, M., Donten, M., Stojek, Z., 1994. Preparation of a mercury disk microelectrode based on solid silver amalgam. *Analytical Chemistry*, **66**: 4112
- Copeland, T.R., Skogerboe, R.K., 1974. Anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, **46**: 1257A- 1268A.
- Dai, X., Nekrassova, O., Hyde, M.E., Compton, R.G., 2004. Anodic stripping voltammetry of arsenic(III) using gold nanoparticle-modified electrodes *Anal. Chem.*, **76**: 5924–5929.
- De Vitre, R. R., Tercier M. L., Tsacopoulos M., Buffle, J., 1991. Preparation and properties of mercury-plated iridium based microelectrode. *Anal. Chem. Acta*, **249**: 419-425.
- Degens, E., Wong, H. K., Kurtman, F., Finckh, P., 1978. *Geological development of Lake Van: A Summary*. In : The geology of Lake Van (Degens, E.T. and Kurtman, F., eds.). *MTA, Ankara, pp*: 147-158.
- Demetriades, D., Economou, A., Voulgaropoulos, A., 2004. A study of pencil-lead bismuth film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **519**: 167-172.
- Demir, M., 1986. *Toprak Örneklerinde Bazı Eser Elementlerin AAS ile Tayininde Halka Tekniğinin Yeri*. (doktora tezi) İnönü Üniversitesi Fen Bil. Enst., Malatya.
- Domínguez-Renedo O., Jesús Gómez González, M., Julia Arcos-Martínez, M., 2009. Determination of antimony (III) in real samples by anodic stripping voltammetry using a mercury film screen-printed electrode. *Sensors*, **9**: 219-231.
- Doulat, E. and Selçuk, B., 1992. Life history and environmental conditions of the androms Chia/. Tarie. in the high alkalia Lake Van Turkey. *Arch Hydro Stull.*, **126**: 105-125.
- Duffus, J.H., 1980. Environmental Toxicology, *Edward Arnold Publishers Limited*, 21-103.

- Duffus, J.H., Howard, G.J., 1996. *Worth, Fundamental Toxicology for Chemists*, Cambridge, UK : Royal Society of Chemistry Information Services.
- Duwansee, H., Adamovski, M., 2007. Adsorptive stripping voltammetric detection of daunomycin at mercury and bismuth alloy electrodes. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2**: 498-507.
- Economou, A., Fielden, P. R., 2003. Mercury film electrodes: developments, trends and potentialities for electroanalysis. *Analyst*, **128**: 205-212.
- Economou, A., 2005; Bismuth-film electrodes: Recent developments and potentialities for electroanalysis. *Tr. Anal. Chem.*, **24**: 334-340.
- Emons, H., Baade, A., Schöning, M.J., 2000. Voltammetric determination of heavy metals in microvolumes of rain water. *Electroanalysis*, **12**: 1171-1176.
- Ermer, J., Miller J.H.McB., 2005. *Method Validation in Pharmaceutical Analysis*, Wiley-VCH Publ., Weinheim.
- Esteban, M., Casassas, E., 1994. Stripping electroanalytical techniques in environmental analysis. *Tr. Anal. Chem.*, **13**: 110-117.
- European Commission DG ENV. E3 Project ENV.E.3/ETU/2000/0058, *“Heavy Metals in Waste”* February 2002, Danimarka.
- Fierro, I., Deban, L., Pardo, R., Tascon, M., Vazquez, D., 2007. Analysis of heavy metals in ecstasy tablets by electrochemical methods. *Toxicol. Environ. Chem.*, **89**: 411-419.
- Fischer Andy, Goodall, P.S., Hinds, M.W., Nelms, S.M., Penny, D.M., 2003. Atomic spectrometry uptodate. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials. *J. Anal. Atomic. Spectr.*, **19**: 1567-1595.
- Flehsig, G. U., Korbout, O., Hocevar, S. B. Thongngamdee, S., Ogorevc, B., GrVndler, P., Wang, J., 2002. Electrically Heated Bismuth-Film Electrode for Voltammetric Stripping Measurements of Trace Metals *Electroanalysis* , **14**: 192-196.
- Florence, T.M., 1979. Cathodic stripping voltammetry, part I. Determination of organic sulfur compounds, flavins and porphyrins at the sub-micromolar level. *J. Electroanal. Chem.*, **97**: 219-236.
- Fogg, A., Wang, J., 1999. Terminology and convention for electrochemical stripping analysis. *Pure Appl. Chem.*, **71**: 891-897.
- Gündüz, T., 1999. *İnstrumental Analiz*. A.Ü, Fen Fak. Ankara, 607s.
- Gouveia-Caridade, C., Pauliukaite, R., Brett, C.M.A. 2006. Influence of nafion coatings and surfactant on the stripping voltammetry of heavy metals at bismuth-film modified carbon film electrodes. *Electroanalysis*, **18**: 854-861.

- Hocevar, S.B., Wang, J., Deo RP, Ogorevc, B., 2002. Potentiometric stripping analysis at bismuth-film electrode. *Electroanalysis*, **14**: 112-115.
- Hocevar, S.B., Ogorevc, B., Wang, J., Pihlar, B., 2002. A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, **14**: 1707-1712.
- Hocevar, S.B., Svancara, I., Vytras, K., Ogorevc, B., 2005. Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder. *Electrochim. Acta*, **51**: 706-710.
- Holcombe, J.A., Bass, D.A., 1988. Atomic absorption, atomic fluorescence and flame emission spectrometry. *Anal. Chem.*, **60**: 226R-252R.
- Hutton, E.A., Hočevár, S.B., Ogorevc, B., Smyth, M.R., 2003. Bismuth film electrode for simultaneous adsorptive stripping analysis of trace cobalt and nickel using constant current chronopotentiometric and voltammetric protocol. *Electrochem. Commun.*, **5**: 765.
- Jagner, D., Granelli, A., 1976. Potentiometric stripping analysis. *Anal. Chim. Acta*, **83**: 19-26.
- Johnson, D.E., Allen, R.E., 1973. Stripping voltammetry with collection at rotating-disk electrode. *Talanta*, **20**: 305-313.
- Kalvado, R., 1984. Adsorptive stripping voltammetry of electroactive organic compounds. *Anal. Chim. Acta*, **162**: 197-205.
- Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, A., 2004. A study of nafion-coated bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. *Analyst*, **129**: 1082-1090.
- Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, M., Sofoniou, M., 2003. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. *Talanta*, **61**: 603-610.
- Kempe, S., Khoo, F., Yüksel, H., 1978. *Hydrography of Lake Van and its Drainage area*. In: The geology of Lake Van, M.T.A., Press, Ankara.
- Kempe, S., Khoo, F. and Guryelik, Y., 1978a. *Hydrography of Lake Van and its drainage area*. In: The geology of Lake Van (Degens, E.T. and Kurtman, F., eds.) MTA, Ankara pp: 30-44.
- Kempe, S. and Degens, E.T. (1978b). *Varves in The Black Sea and in Lake Van (Turkey)*. In: Moraines and Varves, Proceedings of an Inqua Symposium of Genesis and Lithology of Quaternary Deposits (Ch. Schüchter, ed.) Zurich 10-20 Sept. Printed in 1979.

- Kempe, S., Kazmierczak, J., Landmann, G., Konuk, T., Reimer, A. and Lipp, A., 1991. Largest known microbialites discovered in Lake Van (Turkey). *Natur.* **349**: 605–608.
- Kendüzler, E., Türker, A. R., 2003. Atomic absorption spectrophotometric determination of trace copper in waters, aluminium foil and tea samples after preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Amborsorb 572. *Anal. Chim. Acta*, **480**: 259-266.
- Khoo, F., Degens, E.T. and Lambert, A., 1978. *The geology of Lake Van. In: Geochemistry of Lake Van* (Degens, E.T. and Kurtman, F., eds) *MTA Yayınları*, pp: 81-91.
- Kılıçel, F., 1999. Investigation of toxic heavy metal pollutions (Pb, Cd, Cu, Ni, Mn, Zn, Bi And Co) in the road dusts at the centre of Van. *Bulletin of Pure and Applied Sciences*, **18C**:1-4.
- Kılıçel, F., 2005. Determination of heavy metal levels in some vegetable types abundant in Van City, Turkey. *Rew. Anal. Chem.*, **24**: 311-322.
- Kılıçel, F., 2006. Heavy metal contamination in soils of garbage area in Van, Turkey. *Asian J. Chem.*, **18**: 461-468.
- Kılıçel, F., Dağ, B., 2006. The relationship between some heavy metal concentrations in soils, leaves and fruits of Starking delicious (*malus communis* lam.) in Van Turkey. *Rev. Anal. Chem.*, **25**: 271-283.
- Kılıçel, F., Gökalp, F., 2005a. AAS determination of some trace heavy metals in Lake Van water after preconcentration by complexation with surface functional groups on activated carbon. *Fresen. Environ. Bull.* **14**: 124-129.
- Kılıçel, F., Gökalp, F., 2005b. Determination of some heavy metal levels in muscle tissues of Lake Van fish. *Asian J. Chem.*, **17**: 2425-2429.
- Kokkinos, C., Economou, A., 2008. Stripping analysis at bismuth- based electrodes, *Curr. Anal. Chem.*, **4**: 183-190,
- Komarek, J., Sommer, L., 1982. Organic complexing agents in atomic absorption spectrometry-A review. *Talanta*, **29**: 159-166.
- Kor, M.N., 1974. *Çevre Sağlığı ve Teknolojisi*, cilt:2. *İstanbul*.
- Kounaves, S. P., Deng W., 1991. Fabrication and characterization of an Iridium based mercury ultramicroelectrode. *J. Electroanal. Chem.*, **301**: 77-85.
- Krolicka, A., Pauliukaite, R., Svancara, I., Metelka, R., Bobrowski, A., Norkus, E., Kalcher, K., Vytras, K., 2002. Bismuth-film plated carbon paste electrodes. *Electrochem. Commun.*, **4**: 193-196.

- Krolicka, A., Bobrowski, A., 2004. Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry—electrochemical and microscopic study. *Electrochem. Commun.*, **6**: 99-104.
- Legeai, S., Bois, S., Vittori, O. 2006. A copper bismuth film electrode for adsorptive cathodic stripping analysis of trace nickel using square wave voltammetry. *J. Electroanal. Chem.*, **59**: 93-98.
- Lemcke, G. and Sturm, M., 1997. $\delta^{18}\text{O}$ and trace element measurements as proxy for the reconstruction of climate change at Lake Van (Turkey). Preliminary results. In: Third millennium BC climate change and the Old World collapse, (Dalfes, H. N., Kukla, G. and Weiss, H., eds). NATO Advanced Study Institutes (ASI) series I, Berlin, *Springer*, **49**: 653-678.
- Lin, L., Thongngamdee S., Wang, J., Lin, Y., Sadik, O.A., Ly, S.-Y., 2005a. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode. *Anal. Chim. Acta*, **535**: 9-13.
- Lin, L., Lawrence, N.S., Thongngamdee S., Wang, J., Lin, Y., 2005b. Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium (VI) at the bismuth film electrode. *Talanta*, **65**: 144-148.
- Locatelli, C., Astra, A., Vasca, E., Campanella, V., 1999. Voltammetric and spectroscopic determination of toxic metals in sediments and sea water of Salerno Gulf. *Environ. Monitor. Assess.*, **58**: 23-37.
- Lu, W., Baranski, A.S., 1992. Electrodeposition of alkali metals on solid and liquid mercury electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, **335**: 105-122.
- Mikkelsen, Ø., Schrøder, K.H., 2003. Amalgam electrodes for electroanalysis. *Electroanalysis*, **15**: 679-687.
- Noh, M.F.M., Tothill, I.E., 2006. Development and characterization of disposable gold electrodes and their use for lead(II) analysis. *Anal. & Bioanal. Chem.*, **386**: 2095-2106.
- Osipova, E. A., Sladkov, V.E., Kamenev, A.I., Shkinev, V. M., Geckeler, K. E., 2000. Determination of Ag(I), Hg(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) by stripping voltammetry in aqueous solutions using complexing polymers in conjunction with membran filtration. *Anal. Chim. Acta*, **404**: 231-240.
- Osteryoung, J. O'Dea, D.D., 1986. *Square-wave Voltammetry* (Editor Bard, A.J., Electroanalytical Chemistry) Marcel Dekker, New York, pp. 209-308.

- Othman, A. F., Ghandour, M. A., 2005. Square-wave voltammetry for direct determination of eight heavy metals in soil and indoor-airborne particulate matter. *Environ. Res.*, **97**: 229-235.
- Palchetti, I., laschi, S., Mascini, M., Minunni, M., Bilia, A. R., Vincieri, F.F., 2003. Disposable electrochemical sensor for rapid determination of heavy metals in herbal drugs. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **32**: 251-256.
- Palecek, E., 1992. Adsorptive transfer stripping voltammetry effect of electrode potential on the structure of DNA adsorbed at the mercury surface. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **28**: 71-83.
- Pauliukaite, R., Hocevar, S.B., Ogorevc, B., Wang, J., 2004. Charecterization and Application of a Bismuth Bulk electrode. *Electroanalysis*, **16**: 719-723.
- Rehacek, V., Htovy, I., Vojs, M., 2008. Bismuth film electrodes for heavy metals determination. *Microsyst Technol*, **14**: 491-498.
- Rether, A., 2002. *Entwicklung und Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstofffunktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen*. Doktora Tezi, Münih Teknik Üniveristesi
- Quirelo, F., Stegen, S., Restovic, M., Paz, M., Ostapczuk, P., Schwuger, M. J., Munoz, L., 2000. Total arsenic, lead, cadmiyum levels in vegetables at the Andean villages of northern Chile. *Sci. Total Environ.*, **255**: 75-84.
- Sönmez, F., Bozkurt, M.A., 2006. Lettuce grown on calcareous soils benefit from sewage sludge., *Acta Agrical.Scan.Sect.B-Soil&Plant Sci.*, **56**: 17-24.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1996. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. (Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., 1999. Analitik Kimya Temelleri 2) 7. baskı. Bilim Yayıncılık Ltd.Şti, Ankara. 496.
- Svancara, I., Baldrianova, L., Tasarova, E., Hocevar, S.B., Elsuccary, S.A.A., Economou, A., Sotiropoulos, S., Ogorevc, B., Vytras, K., 2006. Recent advances in anodic stripping voltammetry with bismuth-modified carbon paste electrodes. *Electroanalysis*, **18**: 177-185.
- Tarakçı, Z., Sancak, H., Durmaz, H., Kılıçel, F., 2005. Otlı peynirlerin mineral madde ve ağır metal içerikleri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Sağlık Bilimleri Dergisi*, **8**: 18-23.
- Türkdoğan, M.K., Kılıçel, F., Kara, K., Tuncer, I., Uygun, İ., 2002. Heavy metals in soil, vegetables, and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey. *Environ.Toxicol.Pharmacol.*, **13**: 175-179.

- Van Den Berg, C. M. G., 1991. Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, **250**: 265-276.
- Veleton, I., 1978. *A Morphological and petrological study of the terrace around Lake Van, Turkey*. In : The geology of Lake Van (Degens, E.T. and Kurtman, F., eds.) MTA, Ankara pp: 98-110.
- Vytras, K., Svancara, I., Metelko, R., 2002. A novelty in potentiometric stripping analysis: total replacement of mercury by bismuth. *Electroanalysis*, **14**: 1359-1364.
- Wang, J., 1985. *Stripping analysis, principles, instrumentation and applications*. VCH Publishers, 119.
- Wang, J., 1990. Recent advances in stripping analysis. *Fresen J. Anal. Chem.*, **337**: 508-511.
- Wang, J., 1994. Decentralized electrochemical monitoring of trace metals: from disposable strips to remote electrodes. *Analyst*, **119**: 763-766.
- Wang, J., Lu, J., 2000. Bismuth film electrodes for adsorptive stripping voltammetry of trace nickel. *Electrochem. Commun.*, **2**: 390-393.
- Wang, J., Lu, J., Hocevar, S.B., Farias, P.A.M., Ogorevc, B., 2000. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Anal. Chem.*, **72**: 3218-3222.
- Wang, J., Lu, J., Kirgöz, U.A., Hocevar, S.B., Ogorevc, B., 2001. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. *Anal. Chim. Acta* **434**: 29-34.
- Wang, J., Deo, R.P., Thongngamdee, S., Ogorevc, B., 2001. Effect of surface active compounds on the stripping voltammetric response of bismuth-film electrodes. *Electroanalysis*, **13**: 1153-1156.
- Wang, J., 2005. Stripping analysis at bismuth electrodes: A review. *Electroanalysis*, **17**: 1341-1346.
- Wang, J., 2006. *Analytical Electrochemistry, 3rd ed., Wiley & Sons Inc.*, Hoboken, NJ.
- Wehmeyer, K.R., Wightman, R.M., 1985. Cyclic voltammetry and anodic stripping voltammetry with mercury ultra microelectrodes. *Anal. Chem.*, **57**: 1989.
- Wick, L., Lemcke, G. and Strum, M., 2003. Evidence of Lateglacial and Holocene climatic change and human impact in eastern Anatolia: high – resolution pollen, charcoal, isotopic and geochemical records from the laminated sediments of Lake Van Turkey, *Halocene*, **13**: 665–675.
- Yarsan, E., Bilgili, A., Türel, I., 2000. Heavy metal levels in mussels. *Turkish J. Vet. & Anim. Sci.*, **24**: 93-96.

- Yılmaz, O., Ekici, K., 2004. Van Yöresinde içme sularında arsenikle kirlenme düzeyi. *YYÜ Vet.Fak.Derg.*, **15**:47-51.
- Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1997. *Enstrümental Analiz Yöntemleri*. 2. baskı. Haccetepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara. 506.
- Yürük, A., Bozkurt, M.A., 2006. Heavy metal accumulation in different organs of plants grown under high sewage sludge doses. *Fresen. Environ. Bull.*, **15**: 107-112
- Welz, B., Sperling, M., 1999. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed. Wiley- VCH: Weinheim.
- Zbinden, C., 1931. The infinitely small quantities of certain elements in milk and their dedction by the spectrographic method. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **13**: 25.

ÖZ GEÇMİŞ

Güler YAVUZ, 1984 yılında Adıyaman'a bağlı Büyükkırkılı Köyü'nde doğdu. İlkokulu köyde, ortaokul ve liseyi yatılı okulda okuyarak, Adıyaman'da tamamladı. 2001 yılında Adıyaman Lisesi'nden mezun oldu, aynı yıl Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümüne girdi ve 2006 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünden mezun oldu. Aynı yıl Siirt'e kimya öğretmeni olarak atandı. 2007 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesinde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2010 yılında Adıyaman Üniversitesi'ne araştırma görevlisi olarak atandı ve halen burada çalışmaktadır.