

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



**BİZMUT FİLM MODİFİYE ELEKTROTLARLA
VOLTAMMETRİK KALAY TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BANU KANITÜRK

BALIKESİR, ŞUBAT - 2016

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



**BİZMUT FİLM MODİFİYE ELEKTROTLARLA
VOLTAMMETRİK KALAY TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BANU KANITÜRK

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Zekerya DURSUN

Doç. Dr. Sema BAĞDAT

BALIKESİR, ŞUBAT - 2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

BANU KANITÜRK tarafından hazırlanan “**BİZMUT FİLM MODİFİYE ELEKTROTLARLA VOLTAMMETRİK KALAY TAYİNİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 26.02.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

Üye

Prof.Dr.Zekerya DURSUN

Üye

Doç.Dr.Sema BAĞDAT

.....
.....
.....
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi tarafından 2015/197 nolu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**BİZMUT FİLM MODİFİYE ELEKTROTLARLA VOLTAMMETRİK
KALAY TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
BANU KANİTÜRK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NURİ NAKİBOĞLU)

BALIKESİR, ŞUBAT - 2016

Bu çalışmada hazırlanan değişik modifiye camımsı karbon elektrotların anodik sıyırma voltammetrisi ile Sn(II) tayini için kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla bizmut film elektrot (Bi/GCE), çok duvarlı karbon nanotüp modifiye bizmut film elektrot (Bi/MWCNT/GCE), çok duvarlı karbon nanotüp/polibromofenol modifiye bizmut film elektrot (Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE), nafyon modifiye bizmut film elektrot (Bi/Nafion/GCE), nafyon/ polibromofenol film modifiye bizmut film elektrot (Bi/Poli(BPB)/Nafion/GCE) ve polibromofenol film modifiye bizmut film elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE) hazırlanmıştır. Bunlardan sadece Bi/GCE ve Bi/Poli(BPB)/GCE'dan anlamlı sonuç alınmıştır.

Bi/GCE elektrot ile yapılan çalışma katekol varlığında oluşan katekol-Sn(II) kompleksinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu, ardından kompleksdeki Sn(II)'nin indirgenerek biriktirilmesi ve anodik sıyırma voltammetrisi ile tayinine dayanmaktadır. Deneysel parametreler sırasıyla pH 4 asetik asit/asetat tamponu, bizmut derişimi 6 µg/L, katekol derişimi 2.10^{-4} mol/L, biriktirme potansiyeli -1200 mV, biriktirme süresi 120 s, puls genliği 50 mV, frekans 25 Hz ve adım genliği 5 mV/s olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafiği 20 – 100 µg/L arasında doğrusal, denklemi $I_p(\mu A) = 0,0351C_{Sn} + 2,3381$ ($r = 0,9963$)' dir. Kör çözeltinin standart sapması ve kalibrasyon grafiğinin standart hatasına göre belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 10,426 µg/L; 34,753 µg/L ve 7,519 µg/L; 25,063 µg/L olarak hesaplanmıştır.

Bi/Poli(BPB)/GCE'da ise optimum çözelti ve cihaz parametreleri sırasıyla 1 M HCl, 300 µg/L Bi^{3+} alınarak DP modunda puls süresi 10 ms, puls genliği 10 mV, adım genliği 5mV, biriktirme potansiyeli -1200 mV'da biriktirme süresi 90 s olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafiği 10 – 100 µg/L arasında doğrusal olup doğru denklemi $I_p(\mu A) = 0,0045C_{Sn} - 0,0347$ ($r = 0,9975$)' dir. Kalibrasyon grafiğinin standart sapması ($s_{y/x}$) esas alınarak belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 6,972 µg/L ve 23,241 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntem dere sularında kalay tayini için uygulanmış, suda Sn(II) LOD'nin altında saptanırken 37,5 µg/L Sn(II) eklenmiş örnekteki gerikazanım % 98,80 olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Kalay, katekol, polibromofenol mavisi, camımsı karbon elektrot, modifiye elektrot, differansiyel puls voltammetrisi, kare dalga voltammetrisi.

ABSTRACT

**VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF TIN USING BISMUTH FILM
ELECTRODES
MSC THESIS
BANU KANITÜRK
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR: PROF. DR. NURİ NAKİBOĞLU)

BALIKESİR, FEBRUARY 2016

The usability of various modified glassy carbon electrodes prepared in this study were investigated for determination of Sn(II) by anodic stripping voltammetry. For this purpose, bismuth film electrode (Bi/GCE), multi wall carbon nanotube modified bismuth film electrode (Bi/MWCNT/GCE), multi wall carbon nanotube/polybromophenol modified bismuth film electrode (Bi/poly(BPB)/MWCNT/GCE), nafion modified bismuth film electrode (Bi/Nafion/GCE), nafion/polybromophenol modified bismuth film electrode (Bi/Poly(BPB)/Nafion/GCE) and polybromophenol modified bismuth film electrode (Bi/Poly(BPB)/GCE) were prepared. Among these, the significant results were obtained from Bi/GCE and Bi/Poly(BPB)/GCE.

The study performed with Bi/GCE is based on the adsorption of catechol-Sn(II) complex in the presence of catechol on the electrode surface following the deposition of Sn in the complex by reduction, then determination of Sn(II) by anodic stripping voltammetry. The experimental parameters were assigned as acetic acid/acetate buffer (pH 4), bismuth concentration; 6 µg/L, catechol concentration; $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, deposition potential; -1200 mV, deposition time; 120 s, pulse amplitude; 50 mV, frequency; 25 Hz and step amplitude; 5 mV/s, respectively. The calibration graph is linear in the range between 20 - 100 µg/L having the equation of $I_p(\mu A) = 0.0351C_{Sn} + 2.3381$ ($r = 0.9963$). The LOD and LOQ based on standard deviation of blank and standard error of estimate were calculated as 10.426 µg/L; 34.753 µg/L and 7.519 µg/L; 25.063 µg/L, respectively.

The optimum solution and instrumental parameters were determined for Bi/Poly(BPB)/GCE 1 M HCl, bismuth concentration; 300 µg/L, pulse time; 10 ms, pulse amplitude; 10 mV, step amplitude; 5mV, deposition potential; -1200 mV and deposition time; 90 s, respectively. Kalibrasyon grafiği arasında doğrusal olup doğru denklemi' dir. The calibration graph is linear in the concentration range between 10 – 100 µg/L µg/L having the equation of $I_p(\mu A) = 0.0045C_{Sn} - 0.0347$ ($r = 0.9975$). The limits of detection and quantification based on standard error of estimate for calibration graph ($S_{y/x}$) were calculated as 6.972 µg/L and 23.241 µg/L, respectively. The method was applied to brook water for determination of Sn(II) and found below the LOD value. The sample was spiked to be 37.5 µg/L Sn(II) and the recovery was calculated as 98.80 %.

KEYWORDS: Tin, catechol, polybromophenol blue, glassy carbon electrode, modified electrode, differential pulse voltammetry, square wave voltammetry.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Elektrokimyasal Teknikler	1
1.1.1 Voltammetri	1
1.1.2 Voltammetride Kullanılan Elektrotlar	3
1.1.2.1 Civa Kökenli Elektrotlar	5
1.1.2.2 Katı Elektrotlar	5
1.1.2.3 Modifiye Elektrotlar	6
1.1.2.4 Elektrot Seçimi	9
1.1.3 Differansiyel Puls Voltammetrisi	9
1.1.4 Kare Dalga Voltammetrisi	10
1.1.5 Elektrokimyasal Sıyırma Teknikler	11
1.1.5.1 Anodik Sıyırma Voltammetrisi (ASV)	11
1.1.5.2 Katodik Sıyırma Voltammetrisi (CSV).....	11
1.1.5.3 Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi (AdSV)	12
1.2 Kalay ve Kalay Bileşikleri	12
1.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	13
1.2.2 Doğada Bulunuşu.....	14
1.2.3 Toksik Etkisi	14
1.2.4 Kullanım Alanları	15
1.3 Kalay Tayin Yöntemleri ve Literatür Özeti	16
2. MATERYAL VE METOD	29
2.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	29
2.2 Modifiye Camımsı Karbon Elektrotların Hazırlanışları.....	30
2.2.1 Bizmut Film Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE)' un Hazırlanışı.....	31
2.2.2 Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE)' un Hazırlanması	31
2.2.3 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/MWCNT/GCE)' un Hazırlanışı.....	31
2.2.4 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE)' un Hazırlanışı	32
2.2.5 Nafyon Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Nafion/GCE)' un Hazırlanması	32
2.2.6 Nafyon/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/Nafion/GCE)' un Hazırlanması	32
2.3 Hazırlanan Elektrotların Çalışma Prosedürleri.....	32
2.3.1 Bizmut Film Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE) ile Sn(II) Tayini	33

2.3.2	Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE) ile Sn(II) Tayini	33
2.3.3	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/MWCNT/GCE) ile Sn(II) Tayini.....	34
2.3.4	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE)	34
2.3.5	Nafyon Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Nafion/GCE) ile Sn(II) Tayini.....	35
2.3.6	Nafyon/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/Nafion/GCE) ile Sn(II) Tayini	35
2.4	Hazırlanan Modifiye Elektrotlarla İlgili Yapılan Çalışmalar	36
2.4.1	Bizmut Film Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE) ile Sn(II) Tayini	36
2.4.1.1	Kalay-Katekol Kompleksinin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi.....	37
2.4.1.2	Katekol Derişiminin Etkisi.....	37
2.4.1.3	Bizmut Derişiminin Etkisi	38
2.4.1.4	Kalibrasyon Grafiği.....	38
2.4.1.5	Örnek uygulaması	38
2.4.2	Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE) ile Sn Tayini	38
2.4.2.1	Döngü Sayısının Etkisi.....	40
2.4.2.2	Bizmut Derişimi Etkisi.....	40
2.4.2.3	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	40
2.4.2.4	Biriktirme Süresinin Etkisi.....	41
2.4.2.5	Kalibrasyon Grafiği.....	41
2.4.2.6	Girişim Etkileri (Seçicilik Çalışmaları)	41
2.4.2.7	Örnek Uygulaması	42
3.	BULGULAR	43
3.1	Hazırlanan Elektrotlarla Sn(II) Çalışmaları.....	43
3.1.1	Bizmut Film Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE) ile Sn(II) Tayini	43
3.1.2	Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE) ile Sn Tayini	44
3.1.3	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/MWCNT/GCE) ile Sn(II) Tayini.....	44
3.1.4	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE) ile Sn(II) Tayini	45
3.1.5	Nafyon Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Nafion/GCE) ile Sn(II) Tayini	46
3.1.6	Nafyon/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/Nafion/GCE) ile Sn(II) Tayini	47
3.2	Bizmut Film Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE) ile Sn(II) Tayini	48
3.2.1	Pik Akımına pH Etkisi.....	48
3.2.2	Katekol Derişimi Etkisi	50
3.2.3	Bizmut Derişiminin Etkisi	52
3.2.4	Kalibrasyon Grafiği	54

3.2.5	Örnek Uygulaması	57
3.3	Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE) ile Sn Tayini	59
3.3.1	Modifikasyon için Döngü Sayısı Etkisi ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	59
3.3.2	Bizmut Derişimi Etkisi	64
3.3.3	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	66
3.3.4	Biriktirme Süresinin Etkisi	68
3.3.5	Kalibrasyon Grafiği	71
3.3.6	Girişim Etkileri (Seçicilik Çalışmaları)	74
3.3.7	Örnek Uygulaması	77
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	79
4.1	Bizmut Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE) ile Sn(II) Tayini	79
4.1.1	Pik Akımına pH Etkisi.....	80
4.1.2	Katekol Derişimi Etkisi	80
4.1.3	Bizmut Derişimi Etkisi	81
4.1.4	Kalibrasyon Grafiği	81
4.1.5	Örnek Uygulaması	81
4.2	Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE) ile Sn Tayini	82
4.2.1	Modifikasyon için Döngü Sayısı Etkisi ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	82
4.2.2	Bizmut Derişimi Etkisi	83
4.2.3	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	83
4.2.4	Biriktirme Süresinin Etkisi	84
4.2.5	Kalibrasyon Grafiği	84
4.2.6	Girişim Etkileri (Seçicilik Çalışmaları)	84
4.2.7	Örnek Uygulamaları	85
4.3	Sonuç	85
5.	KAYNAKLAR.....	86

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.....	2
Şekil 1.2: Voltammetrik hücre ve üçlü elektrot sistemi (Şahin, İ. 2007).	2
Şekil 1.3: Voltammetrik çalışma elektrotlarının sınıflandırılması (Tural, H. vd., 2006).....	4
Şekil 1.4: Modifikasyon Yöntemleri (Karabilgin, E. E. 2012).....	8
Şekil 1.5: Differansiyel puls voltammetrisi için (a) uyarma sinyali, (b) elde edilen voltammogram.	9
Şekil 1.6: Kare dalga voltammetrisi için (a) uyarma sinyali, (b) elde edilen voltammogram.	10
Şekil 2.1: Basi C3 hücre standı ve İvium Compact stat potansiyostat/galvanostat.	29
Şekil 3.1: Bi/GCE ile Sn(II)' nin Davranışı.....	43
Şekil 3.2: Bi/poli(BPB)/GCE' de Sn ²⁺ nin davranışı.....	44
Şekil 3.3: Bi/MWCNT/GCE ile Sn(II)' nin Davranışı.	45
Şekil 3.4: Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE' de Sn ²⁺ nin davranışı.	46
Şekil 3.5: Bi/Nafion/GCE' de Sn ²⁺ nin davranışı.	47
Şekil 3.6: Bi/poli(BPB)/Nafyon/GCE' de Sn ²⁺ nin voltammogramları	48
Şekil 3.7: Pik yüksekliğinin ortam pH' si ile değişim voltammogramları	49
Şekil 3.8: Pik yüksekliğinin pH' ye bağlı olarak değişimi	50
Şekil 3.9: Pik yüksekliğinin katekol ile değişim voltammogramları.....	51
Şekil 3.10: Katekol derişiminin pik akımına etkisi.	52
Şekil 3.11: Pik yüksekliğinin bizmut derişimi ile değişim voltammogramları	53
Şekil 3.12: Bizmut derişimine bağlı Sn(II)' ye ait pik akımlarının grafığı	54
Şekil 3.13: Sn(II) için oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar I.	55
Şekil 3.14: Sn(II) için oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar II.....	55
Şekil 3.15: Sn(II) için kalibrasyon grafiği I.	56
Şekil 3.16: Sn(II) için kalibrasyon grafiği II.	57
Şekil 3.17: Standart katma voltammogramı	58
Şekil 3.18: Poli(BPB) 5 ardışık döngüseli ile sentezinin voltammogramı	60
Şekil 3.19: Poli(BPB) 10 ardışık döngüseli ile sentezinin voltammogramı	60
Şekil 3.20: Poli(BPB) 15 ardışık döngüseli ile sentezinin voltammogramı	61
Şekil 3.21: Poli(BPB) 20 ardışık döngüseli ile sentezinin voltammogramı	61
Şekil 3.22: Poli(BPB) 30 ardışık döngüseli ile sentezinin voltammogramı	62
Şekil 3.23: Döngü sayısına bağlı olarak Sn(II) sinyalinin değişimi	62

Şekil 3.24: Döngü sayısına bağlı olarak değişen Sn(II)'ye ait pik yüksekliklerinin grafiği.	63
Şekil 3.25: Yalın camımsı karbon ve poli(BPB) modifiye camımsı karbonun 3.10^{-5} M $K_3[Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KCl ortamında alınan impedansı.	64
Şekil 3.26: Pik yüksekliğinin bizmut derişimi ile değişim voltammogramları.	65
Şekil 3.27: Bizmut(III) derişimine bağlı olarak Sn(II)'ye ait pik yüksekliklerinin grafiği.	66
Şekil 3.28: Pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeli ile değişim voltammogramları.	67
Şekil 3.29: Biriktirme potansiyeline bağlı olarak değişen Sn(II)' ye ait pik yüksekliklerinin grafiği	68
Şekil 3.30: Biriktirme süresine bağlı 10 $\mu g/L$ Sn^{2+} Sn(II)'ya ait voltammogramlar.	69
Şekil 3.31: Biriktirme süresine bağlı 50 $\mu g/L$ Sn^{2+} Sn(II)'ya ait voltammogramlar.	70
Şekil 3.32: Biriktirme süresine bağlı 10 ve 50 $\mu g/L$ Sn(II)'ya ait voltammogramlar	71
Şekil 3.33: Sn(II) için oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar.	72
Şekil 3.34: Sn(II) için kalibrasyon grafiği I.	73
Şekil 3.35: Sn(II) için kalibrasyon grafiği II.	73
Şekil 3.36: Zn(II)' nin girişim etkisine ait voltammogram.....	74
Şekil 3.37: Mo(IV)' nin girişim etkisine ait voltammogramı.....	75
Şekil 3.38: Pb(II)' nin girişim etkisine ait voltammogramı.....	75
Şekil 3.39: As(III)' ün girişim etkisine ait voltammogramı	76
Şekil 3.40: Se(II)' nin girişim etkisine ait voltammogramı	76
Şekil 3.41: Cu(II)' nin girişim etkisine ait voltammogramı.	77
Şekil 3.42: Standart katma voltammogramı	78

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Kalayın fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	13
Tablo 1.2: Moleküler spektroskopik yöntemle yapılan kalay tayinlerinden bazı örnekler.....	22
Tablo 1.3: Atomik spektroskopik yöntemle yapılan kalay tayinlerinden bazı örnekler.....	24
Tablo 1.4: Voltammetrik yöntemle yapılan kalay tayinlerinden bazı örnekler.....	26
Tablo 3.1: Kalay-katekol kompleksinin pH' ye bağlı pik yükseklikleri.....	49
Tablo 3.2: Katekol derişimine bağlı Sn(II)' ye ait pik akımları.....	51
Tablo 3.3: Bizmut derişimine bağlı Sn(II)' ye ait pik akımları.....	53
Tablo 3.4: Sn(II) için oluşturulan kalibrasyon grafiğinin pik akımları.....	56
Tablo 3.5: Kalay(II) eklenmiş dere suyu örneğinde geri kazanım.....	58
Tablo 3.6: Döngü sayısına bağlı olarak Sn(II)' ye ait pik yükseklikleri.....	63
Tablo 3.7: Bizmut(III) derişimine bağlı olarak Sn(II)' ye ait pik yükseklikleri.....	65
Tablo 3.8: Biriktirme potansiyeline bağlı olarak değişen Sn(II)' ye ait pik yükseklikleri.....	67
Tablo 3.9: Biriktirme süresine bağlı 10 µg/L Sn(II)' ye ait pik yükseklikleri.....	69
Tablo 3.10: Biriktirme süresine bağlı 50 µg/L Sn(II)' ye ait pik yükseklikleri.....	70
Tablo 3.11: Sn(II) için oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait pik yükseklikleri.....	72
Tablo 3.12: Bazı metallerin yüzde bağıl hata olarak girişim miktarları.....	77
Tablo 3.13: Kalay(II) eklenmiş dere suyu örneğinde validasyon.....	78

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim boyunca, deneysel çalışmamın planlanması, yürütülmesi ve sonuçlarımın yorumlanmasında, laboratuvar olanaklarımın hazırlanmasında, analitik kimya ile ilgili teknik alt yapımın oluşması ve en önemlisi bunların yanı sıra sürekli desteğini gördüğüm yetişmemde büyük katkıları olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU' na teşekkür ederim.

Her türlü laboratuvar olanaklarını kullandığım Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Başkanlığına, Balıkesir Üniversitesi Temel Birimler Araştırma Merkezi Müdürlüğü'ne teşekkür ederim.

Deneysel sürecim boyunca bana yol gösteren ve her türlü derdimi dinleyen değerli hocalarım Cennet KARADAŞ ve Özlem KARAKOÇ' a, aynı zamanda sevgili abim Mevlüt ALNIAÇIK' a teşekkür ederim.

Balıkesir de bulunduğum süre boyunca burada isimlerini sayamadığım beni yalnız bırakmayan dostlarıma, FEF/Kimya Bölümünde okuyan arkadaşlarıma, aynı evi paylaştığım manevi desteği büyük olan kız kardeşim Burcu KANITÜRK ve Gizem ARSLANER' e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemi sağlayan, her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ANNE ve BABAM' a, sevgili büyüklerim BABAANNE ve DEDEM' e teşekkür ediyorum ve saygılarımı sunuyorum.

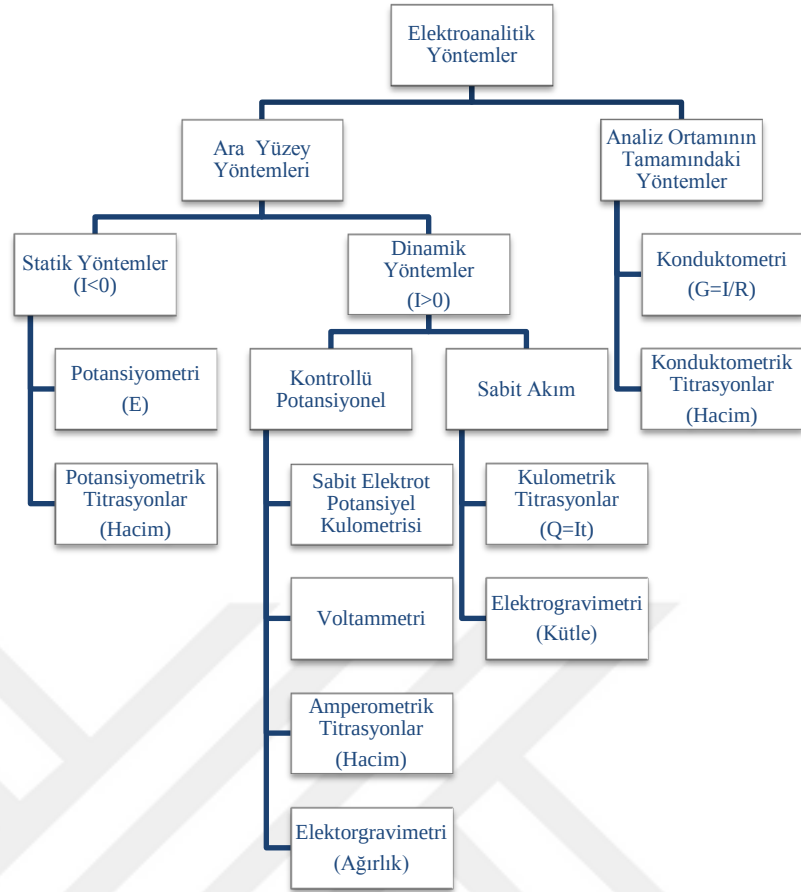
1. GİRİŞ

1.1 Elektrokimyasal Teknikler

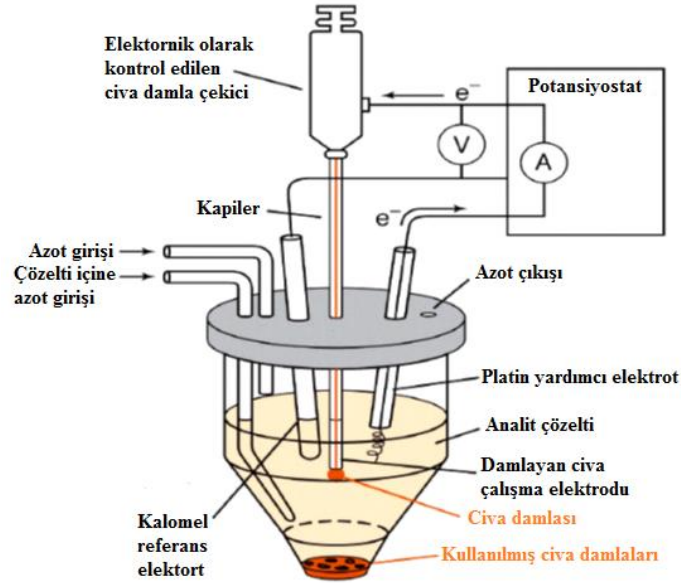
Elektrokimyasal teknikler, elektrot-çözelti sistemine elektriksel bir etki yapıldıktan sonra sistemin cevabının ölçülmesi temeline dayanır. Bu cevap genellikle akım olarak ortaya çıkar ve sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Genellikle bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri vardır ve bu parametreler elektrokimyasal tekniğin adını belirtir. Örneğin, voltammetride potansiyel-akım, kronokulometride zaman-yük parametreleri bulunmaktadır. En yaygın sınıflandırma Şekil 1.1 de şematik olarak görülmektedir (Skoog, Holler, ve Timothy, 1997)

1.1.1 Voltammetri

Voltammetri, Volt-ampere-metri teriminden türetilmiş olup, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyelin sonucu olarak kimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine voltammogram adı verilmektedir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamana bağlı olarak değişmesi sinyalin dalga şeklini verir. Genel bir ifade ile akım-voltaj-değişim ilişkilerinin incelendiği elektroanalitik yöntemlerdir. Akım-voltaj-değişim ilişkisi, polarlanabilen (çalışma elektrot) ve polarlanmayan (referans elektrot) iki elektrot arasına pozitif ya da negatif yönde gittikçe artan bir potansiyel uygulanması ve polarlanabilen elektrot ile karşıt elektrot arasında her bir uygulanan potansiyele karşılık gelen akımın ölçülmesine dayanır. Çalışma elektrodunun değişmesiyle farklı isim alır. Çalışma elektrodu olarak civa damla elektrodu kullanıldığında yöntem polarografi, bu yöntemle elde edilen akım-potansiyel eğrilerine ise polarogram denir (Şahin, İ. 2007).



Şekil 1.1: Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.



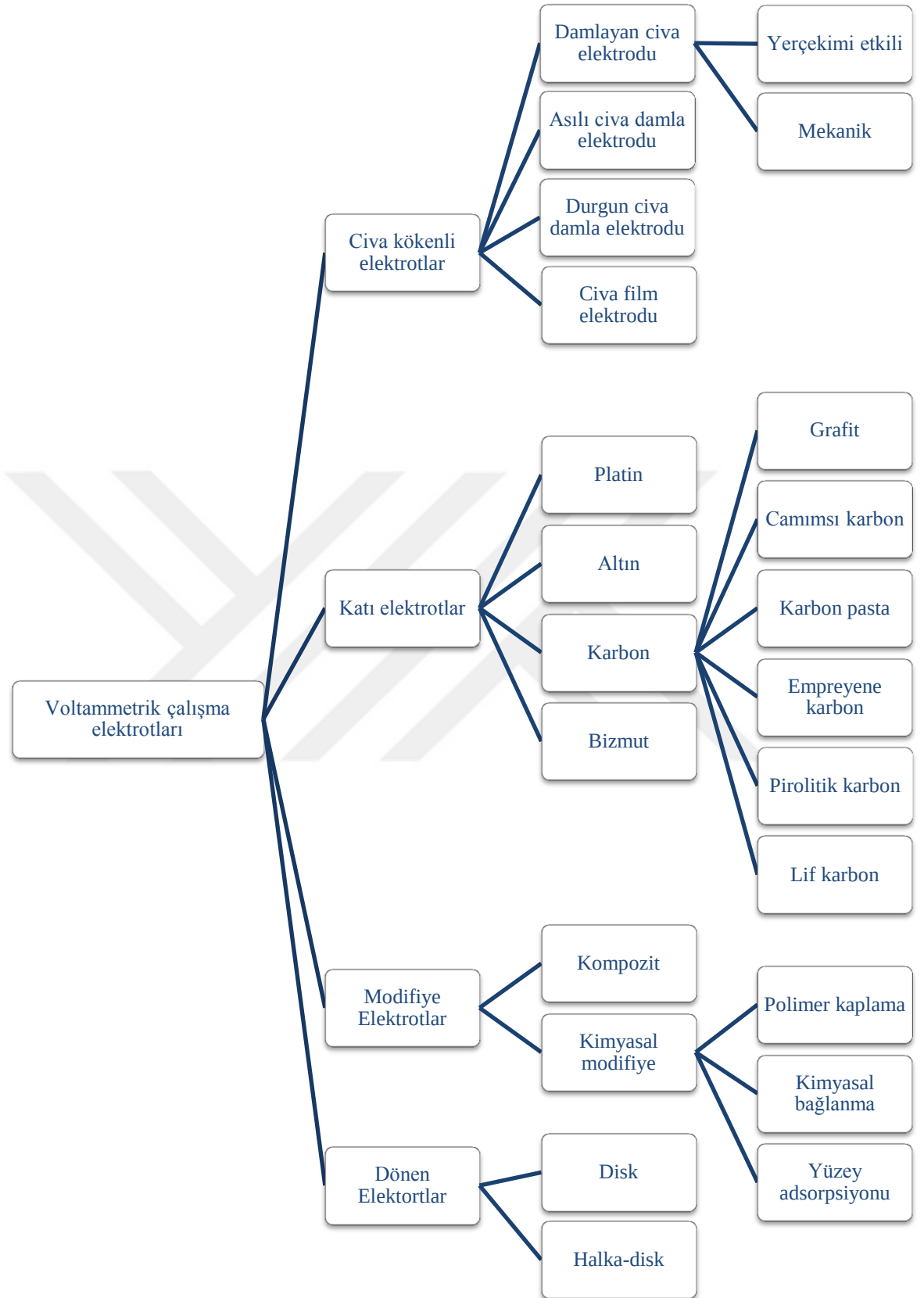
Şekil 1.2: Voltammetrik hücre ve üçlü elektrot sistemi (Şahin, İ. 2007).

Voltammetri ile Pd, Cd, Cu, Zn, Hg, As gibi metal iyonlarının ve türlerinin; S^{2-} , CN^- , Cl^- , F^- gibi anyonların; IO_3^- , NO_2^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} ve SO_2 gibi inorganik bileşiklerin; aromatikler, peroksitler, eterler, nitroaromatikler, aminler, heterosiklik aminler, fenoller, alifatik halojenler, kinonlar, karboksilli asitler, dienler, asetilen gibi organik bileşiklerin analizi yapılabildiği gibi elementlerin yükseltgenme indirgenme basamaklarından hareketle türleme çalışmaları da yapılabilmektedir (Radiometer).

Voltammetri; inorganik kimyada, fizikokimyada, yükseltgenme, indirgenme ve adsorpsiyon olaylarının incelenmesi için biyokimyada, hidroliz, çözünürlük, kompleks oluşumu, kimyasal reaksiyonların stokiyometrik ve kinetik incelemelerinde, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının açıklanmasında ve ilaç etken maddeleriyle ilgili çalışmalarda kullanılmaktadır (Skoog vd., 1997).

1.1.2 Voltammetride Kullanılan Elektrotlar

Voltammetride; çalışma elektrodu olarak, civa, altın, platin, bizmut, grafit, camımsı karbon, pirolitik karbon, lif karbon ve modifiye elektrotlar kullanılır. Voltammetride kullanılan çalışma elektrotlarının sınıflandırılması Şekil 1.2' de verilmektedir. Voltammetrik yöntemlerde polarlanmanın olabilmesi için kullanılan çalışma elektrotları küçük yüzey alanına sahiptir ve bu elektrotlara mikro elektrotlar denir. Mikro elektrotların kullanılması sonucunda örnekteki elektroaktif türlerin çok küçük bir miktarı elektrokimyasal tepkimeye girer. Böylece örneğin bileşimi hemen hemen değişmezken, aynı örneğin defalarca voltammogramı alınabilir (Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertas, F.N. 2006).



Şekil 1.3: Voltammetrik çalışma elektrotlarının sınıflandırılması (Tural, H. vd., 2006).

1.1.2.1 Civa Kökenli Elektrotlar

Civa kökenli elektrotlar, pek çok metalle amalgam oluşturabilmesi, her damlada kolayca tekrarlanabilen yüzeylerin oluşması, tekrarlanabilir akımlar elde edilebilmesi ve negatif potansiyel sınırlarının geniş olması özelliklerinden dolayı voltammetride yaygın olarak kullanılırlar (Tural, H. vd., 2006., Skoog vd., 1997).

Civa kökenli elektrotlar, damlayan civa elektrodu, asılı civa damla elektrot ve civa film oluşturarak yapılan elektrotlar olarak sınıflandırılabilir. Damlayan civa elektrodu, her civa damlasının durgun olarak tutulduğu anda ölçümlerin alınarak polarogramın oluştuğu durgun civa damla elektrot, tüm voltammogramın tek civa damlası ile alındığı asılı civa damla elektrot ve inert bir tel veya disk zemin yüzeyine(grafit, camımsı karbon, platin, altın, gümüş), 1-100 µm kalınlığında ince civa film kaplanarak oluşturulan civa film elektrotlardır (Tural, H. vd., 2006).

Civa film elektrotların yüzey alanının daha geniş olmasından dolayı daha duyar sonuçlar elde edilebilir, civanın dökülüp saçılma ihtimalini ortadan kaldırdığı için sağlık açısından daha güvenilirdir. Civa film elektrotların tekrarlanabilir yüzey oluşturulması zor olduğundan bir dezavantajı vardır (Tural, H. vd., 2006).

Civa kökenli elektrotların, civanın kolayca yükseltgenmesinden dolayı pozitif potansiyel sınırın dar olması, civanın insan sağlığı için toksik madde olması ve kapilerin tıkanması dezavantajlarındandır (Sahin, İ. 2003).

1.1.2.2 Katı Elektrotlar

Katı elektrotlar; platin, altın gibi metalden oluşan elektrotlar; bor karbür, grafit, camımsı karbon, gömme karbon, pirolitik grafit ve karbon pasta gibi karbon kökenli elektrotlar veya bir katı elektrot üzerine kaplanmış film elektrotlardır (Tural, H. vd., 2006).

Platin ve altın elektrotlar yüksek saflıktaki metallere yapılır. Platin ve altın elektrot doğrudan kullanıldığı gibi, yüzeyi değişik kimyasal işlemlerden geçirilerek yani modifiye edilerek de kullanılır (Tural, H. vd., 2006).

Karbon elektrotlar, geniş bir anodik potansiyel aralığına, düşük elektriksel dirence, çok küçük artık akıma ve tekrarlanabilir yüzey yapısına sahiptirler. Karbon elektrotlardan olan camımsı karbon, bazı polimerlerin yaklaşık 1800°C’ de ısı bozundurulması sonucunda oluşturulur ve sert bir yapıya sahip olduğundan her çalışma öncesi yüzeyi parlatılarak temizliği kolayca yapılabilir ve zemin akımları da oldukça düşüktür. Diğer bir karbon elektrot olan karbon pasta elektrot, toz grafitin nujol gibi bir organik sıvı ile karıştırılmasıyla hazırlanır. Toz grafit ile nujol belirli oranlarda iyice karıştırılıp homojen bir görünüm olan pasta haline getirilerek bir cam borunun içerisine hava kalmayacak biçimde doldurulur ve elektriksel bağlantıyı sağlamak için platin veya bakırdan bir tel cam boru içerisine yerleştirilir. Geniş çalışma potansiyel aralığına ve düşük zemin akımlarına sahiptir. Bu elektrotlar çoğunlukla modifiye edilerek kullanılırlar (Tural, H. vd., 2006).

1.1.2.3 Modifiye Elektrotlar

Elektrot yüzeyini kaplayarak farklı özelliklere sahip yeni bir elektrot elde etme yöntemine modifikasyon, modifikasyon sonucunda elde edilen elektroda ise, modifiye elektrot denir (Karabilgin, E. E. 2012).

Voltammetride kullanılan elektrotların çalışma koşullarının sınırlı olmasından dolayı elektrotların kimyasal ya da elektrokimyasal özellikleri değiştirilerek modifiye elektrotlar oluşturulur. Çalışma elektrotlarının kimyasal veya elektrokimyasal özellikleri değiştirilerek farklı çalışma koşulları için uygun elektrotlar haline getirilir. Modifiye elektrotları yapılışına veya modifiye ediliş şekline göre iki gruba ayırmak mümkündür. Bunlarda birisi, modifiye edici kimyasal madde doğrudan elektrot malzemesine konularak hazırlanan kompozit elektrotlar, diğeri ise modifiye edici kimyasal madde elektrot yüzeyine kimyasal bir bağla veya adsorpsiyonla bağlanarak hazırlanan kimyasal modifiye elektrotlardır. Genel olarak elektrot yüzeyinde önderiştirme sağlayan kimyasal maddelerle işlem ya da elektrot yüzeyinin elektron aktarma niteliğini değiştiren işlem (elektrokataliz) yapılarak modifikasyon işlemi yapılır (Tural, H. vd., 2006).

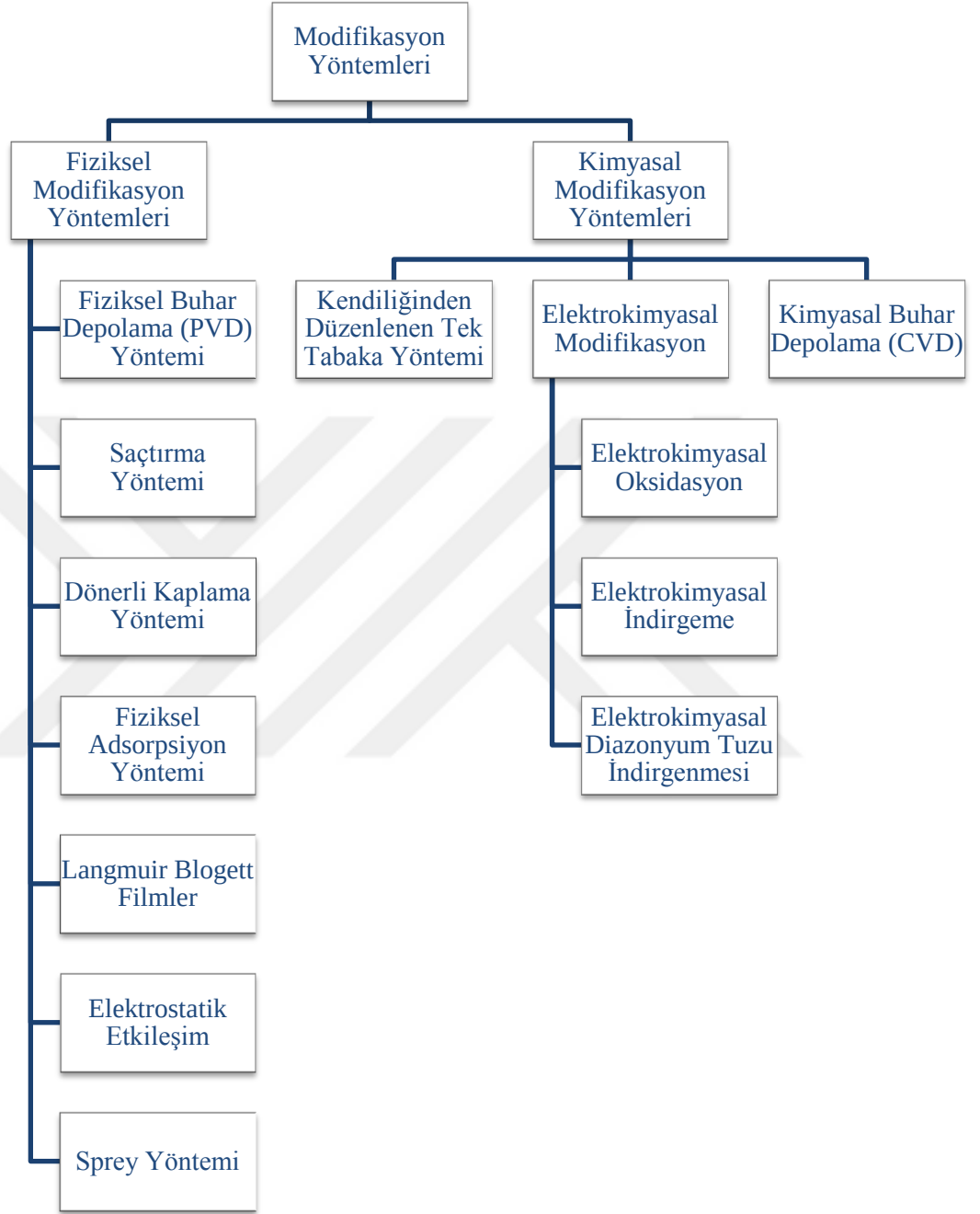
Modifiye edici maddeler organik (polimerler vs.) veya inorganik (ligant, kompleks, metal oksit vs.) maddeler olabilirler. Modifiye film elektrotlardan biri de

polimer film elektrottur. Polimer filmlerin en önemli özelliklerinden biri elektrokimyasal reaktif merkezler içeriyor olmasıdır. Bu aktif merkezler, elektrot ile çözelti arasındaki elektron transfer reaksiyonlarını yürütürler. Polimer tabakası genelde elektronik ve iyonik özelliklerin her ikisine de sahip olurlar (Dursun ve Nişli, 2014).

Karbonun pek çok türü elektrot olarak kullanılmaktadır. En çok rastlanan türlerinden bir tanesi ise camımsı karbondur. Camımsı veya seramik karbon, su/hava geçirmez bir karbon türüdür. Özellikle yüzey modifikasyonu için vazgeçilmez bir karbon elektrot çeşididir. Modifiye edici malzemeler korozyondan korunma, moleküler elektronik ve elektroanalitik kimya gibi birçok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Dursun ve Nişli, 2014).

Elektrotların kimyasal yapısını doğrudan kontrol etmek için hazırlanan modifiye elektrotların geliştirilmesi, son zamanlarda ilgi çeken bir konu haline gelmiştir. Elektrodun modifiye edilmesi, elektroaktif türlerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerini azaltmayı, metal iyonlarının zenginleştirilmesini, iyon değiştirme özelliklerinden yararlanarak elektroaktif olmayan türlerin belirlenmesini sağlar. Bu elektrotların duyarlılık, seçicilik, kısa tepkime süresi gibi önemli analitik özellikleri gittikçe daha iyi hale gelmektedir (Güney, 2010).

Modifiye yüzeyin hazırlanması, amaca uygun olması için pek çok şekilde gerçekleştirilebilir. Aşağıda Şekil 1.4’ te bu yöntemlerin sınıflandırılması verilmiştir.



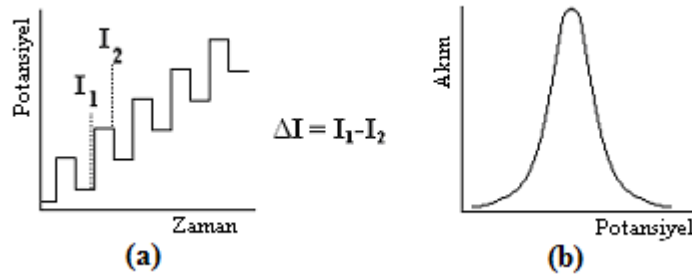
Şekil 1.4: Modifikasyon Yöntemleri (Karabilgin, E. E. 2012).

1.1.2.4 Elektrot Seçimi

Voltammetride kullanılan elektrotların hem kimyasal hem de elektrokimyasal özellikleri önemlidir. Elektrotların çalışma potansiyel aralıkları birbirinden farklıdır. Bu aralık, elektrot türüne, çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH' ye bağlıdır. Potansiyel aralığın anodik ve katodik sınırlarını belirleyen etmenler vardır. Anodik sınırı elektrot materyalinin ya da çözücünün yükseltgenmesi, katodik sınırı hidrojenin oluşumu ya da destek elektrolitin indirgenmesi belirler. Asitlik arttıkça katodik bölge daralır. Elektrolit, metal iyonu ile kompleks oluşturan iyon ya da molekül içeriyorsa, metal elektrotlara ilişkin anodik bölgede de daralma gözlenir (Tural, H. vd., 2006).

1.1.3 Differansiyel Puls Voltammetrisi

Normal puls voltammetrisinde pulsun sonunda saptanan akım az da olsa sığasal bileşen içerir. Sığasal bileşenin ölçülen akımdaki payını daha da azaltmak ve seçimliliği arttırmak için pulsun başında ve sonundaki akımları ölçüp farkları alınır. Bu teknikle çalışan yöntem differansiyel puls voltammetrisi denir (Tural, H. vd., 2006).



Şekil 1.5: Differansiyel puls voltammetrisi için (a) uyarma sinyali, (b) elde edilen voltammogram.

Bu teknik normal puls tekniğinden daha duyarlıdır ve duyarlılığı $10^{-7} - 10^{-8}$ M düzeydedir. Seçimliliği daha yüksektir. (1) Differansiyel pulsun bir üstünlüğü de yarı dalga potansiyelleri 0,04 V ile 0,05 V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumları gözlenebilir. Bu durum klasik ve normal puls voltammetrisi için yarı

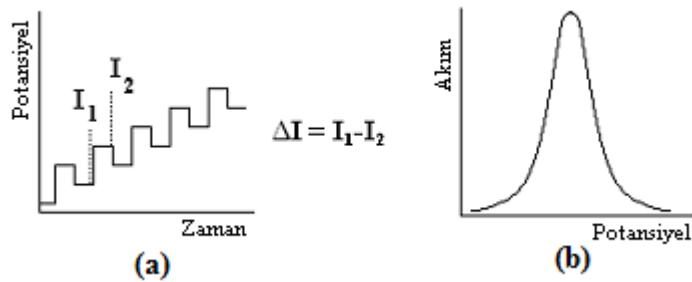
dalga potansiyeli 0,2 V civarında olmalıdır. Aksi halde dalgalarda iyi bir çözüm elde edilemez (Skoog, D.A. 1996).

1.1.4 Kare Dalga Voltammetrisi

Basamak şeklindeki doğru gerilim ile kare dalga şeklindeki gerilimin üst üste bindirilerek uygulandığı kare dalga voltammetrisinde potansiyel periyodun bir yarısında pozitif bir değer alırken diğer yarısında negatif bir değer almaktadır. Kare dalganın katodik ve anodik bölgesindeki iki noktaya ait akım değerlerinin farkları alınır ve akım saptanır ($i = i_1 - i_2$) (Tural, H. v., 2006).

Kare dalga voltammetrisi son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğüne sahip bir tekniktir. Bu üstünlüğü, duyarlılığını yani belirtme alt sınırını 10^{-7} - 10^{-8} M a kadar ulaştırır. Voltammogramın tamamını 10 ms’ den daha az sürede elde edebiliriz (Skoog vd., 1997).

Uygulanan gerilim şekli puls tekniği değildir. Sinüsoidal akım gibi değişken bir akımdır. Yalnızca zamana bağlı değişimi kare şeklindedir. Kare dalga voltammetrisinde akım potansiyel eğrileri pik şeklindedir. Pik akımının büyüklüğü konsantrasyona bağlıdır (Skoog vd., 1997).



Şekil 1.6: Kare dalga voltammetrisi için (a) uyarma sinyali, (b) elde edilen voltammogram.

1.1.5 Elektrokimyasal Sıyırma Teknikler

Duyarlılığın $10^{-9} - 10^{-12}$ M seviyelerine kadar iyileştirilebildiğimiz iki aşamalı teknikleridir. İlk aşamada iz düzeyindeki türler, uygun potansiyelde veya doğrudan fiziksel adsorpsiyonla ve genellikle karışıma yapılarak elektrot yüzeyinde önderiştirilir. Ardından potansiyel katodik veya anodik yönde taranarak yüzeyde deriştirilen analite ilişkin akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Bu eğrilerden yola çıkarak analiz gerçekleştirilir (Gökçel, H.İ., Anık, Ü., Ertaş, F. N., 2014).

Önderiştirmenin niteliği ve sıyırma adımı potansiyelin taranma yönüne göre bu teknikler dört ana başlık altında incelenir (Gökçel, H.İ., Anık, Ü., Ertaş, F. N., 2014).

1.1.5.1 Anodik Sıyırma Voltammetrisi (ASV)

Metal iyonları yeterince negatif bir potansiyel altında elektrot yüzeyinde önce önderiştirilir daha sonra potansiyel pozitif yönde taranarak yükseltgenmesine dayanan akım izlenir. Bir başka ifadeyle, metalik halde yüzeyde biriktirilen maddenin yüzeyden anodik çözünmesi söz konusudur. Biriktirme potansiyeli analitin yarı dalga potansiyelinin daha negatif bölgesinde seçilir. Sıyırma pikleri önderiştirilen metalin yükseltgenmesine bağlı olduğundan biriktirilen metalin çözeltideki derişimi hakkında bilgi verir. Pik potansiyelleri yardımıyla nitel analiz de yapılabilir. Çalışma elektrodu olarak civa damla elektrot kullanıldığında metaller civa ile difüzlenir ve metallerin civa içindeki çözünürlüğü arttıkça duyarlılık artar (Gökçel vd., 2014). Anodik sıyırma voltammetrisinde çalışma elektrodu biriktirme basamağında katot, sıyırma basamağında anot olarak davranır (Tünay, Z., 2010).

1.1.5.2 Katodik Sıyırma Voltammetrisi (CSV)

Elektrot yüzeyinde az çözünen bir tuzu biçiminde birikebilen örneklerin analizi için uygundur. Bu tür örneklerde az çözünen tuz biriktirildikten sonra potansiyel negatif yönde taranarak, az çözünen tuzun bileşimindeki metal iyonu veya iyonlarının indirgenmesine ilişkin akım geçişi izlenir (Gökçel vd., 2014). Katodik

sıyırma voltammetrisinde çalışma elektrodu biriktirme basamağında anot, sıyırma basamağında katot olarak davranır (Tünay, Z., 2010).

1.1.5.3 Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi (AdSV)

Tayin edilecek tür adsorpsiyonla elektrot yüzeyine biriktirilir ve biriktirilen türün sıyırma adımı potansiyelin katodik veya anodik yönde taranması ile akım izlenir. Bu yöntemle elektrokimyasal olarak biriktirilemeyen organik ve inorganik bileşikler eser düzeyde tayin edilebilir.

Adsorptif sıyırma voltammetsinde akım;

- Adsorplanan kompleksteki metalin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi
- Adsorplanan kompleksteki ligandın indirgenmesi ya da yükseltgenmesi
- Katalitik hidrojen çıkışından kaynaklanabilir.

Bu durumlardan üçü de analitik olarak üstünlük sağlar. Adsorptif sıyırma tekniği ile 10^{-10} - 10^{-12} mol/L arasında duyarlık elde edilebilir.

Bu durumlardan üçü de analitik olarak üstünlük sağlar. Adsorptif sıyırma tekniği ile 10^{-10} - 10^{-12} mol/L arasında duyarlık elde edilebilir (Tünay, Z., 2010).

1.2 Kalay ve Kalay Bileşikleri

Birçok metal, insan ve hayvan metabolizmasında esansiyel formda bulunmaktadır. Örneğin kalay insanlar, hayvanlar ve bitkiler için gerekli bir eser elemen olup doğada organik ve inorganik kalay bileşikleri şeklinde bulunmaktadır (Ekmekçi, İnam ve Somer, 2000). Kalay, atom numarası 50 olup simgesi Sn' dir. Periyodik çizelgenin 4A grubunun 5. sırasında yer almaktadır. Zayıf metal özelliği gösterir. Ayrıca havada kolaylıkla oksitlenmediğinden dolayı korozyona karşı dirençlidir. Bu özelliğinden dolayı diğer metalleri korozyona karşı korumak amacıyla

kaplanmasında kullanılır. Genellikle çevresel, biyolojik ve jeokimyasal örneklerde +2 ve +4 değerlikli olarak bulunmaktadır (Wikipedia, 2015).

1.2.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kalay, zayıf metal özelliği taşımaktadır. Kalayın çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 1.1’ de verilmiştir. Kalay birçok asitte çözünür. Normal şartlar altında kararlıdır fakat ısıtılmasıyla kalaydioksit oluşturur (Wikipedia, 2015).

Tablo 1.1: Kalayın fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Sembolü	Sn
Atom Numarası	50
Atom Ağırlığı	118,710 g/mol
Element Özelliği	Zayıf Metal
Grup, Periyod ve Orbital	4A grubu, 5. Periyod, p orbitali
Yoğunluğu	7,265 g/cm ³
Faz	Katı
Erime noktası	231,93 °C (505,08 °K)
Kaynama noktası	2602 °C (2875 °K)
İzotopları	18 tane
Elektron Dağılımı	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
Molar Hacmi	16.29 ml/mol
Mineral Sertliği	1.5
Özgül Isısı	0,228 J/gK
Isı İletkenliği	0.67 W/cmK
Buharlaşma Entalpisi	290 kJ/mol
Atomlaşma Entalpisi	302 kJ/mol
Birinci İyonlaşma Enerjisi	708 kJ/mol
İkinci İyonlaşma Enerjisi	1411.8 kJ/mol
Üçüncü İyonlaşma Enerjisi	2943 kJ/mol

Kalay; hem kuvvetli asitlerle hem de kuvvetli bazlarla reaksiyona girer, hidrojen, azot, karbondioksit ve gaz amonyakla direk olarak reaksiyona girmezken, klor, brom ve iyotla kolaylıkla, fosforla oda sıcaklığında yavaşça reaksiyona girer. Halojen asitleri, özellikle sıcak ve derişik oldukları zaman, kalayla şiddetle tepkimeye girer, sıcak sülfürik asit, kalayı çözer. Nitrik asitle yavaşça tepkimeye girer; ancak asit derişik olduğunda hidratlı kalay oksit haline gelir. Sülfürlü, klorosülfürik ve pirosülfürik asitlerle hızla reaksiyona girer. Fosforik asidin kalayı çözücü etkisi, öteki mineral asitlerinden oldukça azdır. Laktik asit, sitrik asit, tartarik asit ve okzalik asit gibi organik asitlerle atmosfer ortamında yavaşça tepkimeye girer (Wikipedia, 2015).

1.2.2 Doğada Bulunuşu

Kalay yer kabuğunda en bol bulunan 49. element olup, 75 mg/L çinko, 50 mg/L bakır ve 14 mg/L kurşun ile karşılaştırıldığında 2 mg/L'yi temsil etmektedir. En büyük kalay üreticisi ülkeler sırasıyla Çin, Malezya, Peru, Endonezya, Brezilya, Bolivya, Rusya, Avusturalya, Tayland'dır. Kalayı en yoğun olarak içeren mineral kassiterittir. Kassiterit minerali, kalınlığı fazla olmayan çözelti halinde birikmiştir. Dünyadaki kalay cevherleri ise genellikle alüvyonlu bölgelerde bulunur. Bugün kalay çağdaş madencilik teknolojisi sayesinde, içindeki kalay oranı ancak %0.01' i bulan cevherlerden ekonomik olarak elde edilir. Bolivya' da ve İngiltere' deki Cornwall' da kalay içeren damarlar yoğun olarak bulunur. Buralarda kassiterit minerali, yeraltında soğuyan granit kayalar arasında sıkışmış durumdadır (Wikipedia, 2015).

1.2.3 Toksik Etkisi

Kalay inorganik bileşiklerinde Sn(II) ve Sn(IV) halinde, organokalay bileşiklerinde ise Sn(IV) halinde bulunmaktadır. Tüm bu türler kalayın biyoalınabilirliğini etkileyen ve farklı sonuca götüren faktörlerdendir. İnsanlar cilt teması ve tenefüs yoluyla kalay bileşiklerine maruz kalabilirler. Kalay genellikle insan, hayvan ve bitkiler için esansiyel eser element olarak değerlendirilmektedir.

Ancak kalayın gerek pestisitlerde, gerek tenekelerin korozyondan korunması için gıda sektöründe, kutulama işlemlerinde, gemilerin boyalarının korunması ve korozyona karşı önlemede ve elektrokimyasal katalizör olarak kullanılması gibi birçok nedenle hayatımıza girmektedir. Özellikle organokalay bileşiklerinin toksik etkisi olduğu bilinmektedir. Havadaki kalay yaklaşık $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ iken, kentsel alanlarda $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e kadar artmakta ve hatta endüstriyel salınımların yakınlarında $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e kadar artmaktadır. Nehir ağzlarında ve okyanuslardaki kalay konsantrasyonu $5 \text{ ng}/\text{L}$ ’ den genellikle daha azdır. Genellikle nehirlerde $6-10 \text{ ng}/\text{L}$ arasında bulunur. Deniz suyunda $0,3-980 \text{ ng}/\text{L}$ olarak bulunur. Kalayın toksik özelliğinden dolayı çeşitli kuruluşlar tarafından limit değerler verilmektedir. Gıdalarda kalayın maksimum tolere edilen miktarı dünya sağlık örgütü tarafından $250 \mu\text{g}/\text{g}$ olarak verilmektedir (WHO, 2004). Amerikan toksik maddeler ve hastalıklar kurumu inorganik kalay için geçici limit olarak $0,3 \text{ mg}/\text{kg}/\text{gün}$, tribütil kalay için ise $0,0003 \text{ mg}/\text{kg}/\text{gün}$ kabul etmektedir (ATSDR, 2005). Avrupa birliği limit değerler ise konservelerde inorganik kalay için $200 \mu\text{g}/\text{g}$, kutu içeceklerde $100 \mu\text{g}/\text{g}$ ve çocuklar için hazırlanmış içeceklerde $50 \mu\text{g}/\text{g}$ olarak verilmektedir (Knappek, Herman, Buctova ve Vosmerova, 2009).

1.2.4 Kullanım Alanları

Kaplamalar, alaşımlar ve oluşturduğu bileşikler en önemli kullanım alanlarıdır. Saf kalay ve alaşımları, tüm metallere daldırma ya da elektroliz yöntemleriyle kaplama yapılabilir. Kalay, kapladığı metal yüzeylerini kendisi oksitlenerek ya da aşınarak korur. Kaplamalar ayrıca metal yüzeylerin lehimlenebilme yeteneğini artırırken; boya ya da cilalar için elverişli bir alt yüzey oluşturmasını sağlar (Wikipedia, 2015).

Kalay, metalleri aşınmaya karşı korumak amacı ile kaplanmasında, kalay-niobiyum alaşımlarının düşük sıcaklıkta bile süperiletkenlik özelliğinden dolayı mıknatıs yapımı gibi birçok uygulamada, $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin indirgen ajan olarak patiska baskısı uygulamalarında, kalay tuzlarının camda elektrik iletkenliğini sağlamak amacı ile cama püskürtülmesinde, eritilmiş cam içerisine eritilmiş kalay

eklenerek camın düzgün yüzeye sahip olması için ve ayrıca gelişmiş lityum iyon pillerde negatif elektrot olarak kullanılır (Wikipedia, 2015).

1.3 Kalay Tayin Yöntemleri ve Literatür Özeti

Kalayın çoğunlukla korozyona karşı korumak amacıyla kaplamacılıkta kullanılmasından dolayı yiyecek ve içeceklere önemli miktarda kalay geçmektedir. Organo kalay bileşiklerinin toksik etkisi olduğu bilinmektedir. Dünya sağlık örgütü (WHO) tarafından belirlenen gıdalarda limit değer 250 µg/g, Amerikan toksik maddeler ve hastalıklar kurumu (ATSDR) tarafından belirlenen inorganik kalay için geçici limit olarak 0,3 mg/kg/gün, tributil kalay için ise 0,0003 mg/kg/gün ve Avrupa birliğinin belirlediği konservede inorganik kalay için 200 µg/g, kutu içeceklerde 100 µg/g ve çocuklar için hazırlanmış içeceklerde 50 µg/g limit değerlerdir. Çevre ve biyolojik örneklerde kalay içeriği çok geniş bir aralıkta olup, konserve gıdalarda µg/g düzeyinden ng/g' a, sulara ise pg/g düzeyine kadar olabilmektedir. Bu nedenlerle içme suları ve gıda örneklerinde doğru ve seçimli kalay tayinleri düzenli olarak yapılmalıdır.

Kalay tayini için günümüzde spektroskopik ve elektrokimyasal olmak üzere birçok yöntem kullanılmaktadır. Spektroskopik yöntemlerden UV-Vis ve moleküler fluorimetrik yöntemler, Atomik spektroskopik yöntemlerden AAS, ICP-OES ve ICP-MS sık kullanılan yöntemlerdir.

Son yıllarda ağır metallerin tayininde kesinliliği, yüksek duyarlılığı ve basit işlemi nedeniyle moleküler spektroskopinin kullanımı artmaktadır. Florimetrik yöntemle konserve meyve sularına, 8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit (HQSA) kullanılarak yapılan çalışmada, belirtme alt sınırı 0,38 mg/L ve derişim aralığı 1-10 mg/L olarak bulunmuştur(Boa Morte, Korn, Saraiva, Lima and Pinto, 2009). Boa Morte ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntemden daha duyar yöntemler geliştirilmiştir. Gerek Sn(II) gerekse Sn(IV) için UV-Vis kullanılarak florimetreye göre daha duyar yöntemler üzerinde çalışılmıştır.

Konservelerde Sn(IV) için nonilfenoksi polietoksi etanol (OP) ve setiltrimetilamonyum bromit (CTAB) varlığında, kalay(IV)' ü bromopirogallol red

ile kompleksine dayalı yöntemde belirtme alt sınırı 0.018 µg/mL ve doğrusal aralık 0,1-2,5 µg/mL olarak bulunmuş, yöntemin seçiciliğine iyodürün etki ettiği görülmüş ve girişimi gidermek için maskeleyici olarak CTAB kullanılmıştır (Huan, Zhang, Han ve Wnag, 1997).

Diğer bir çalışmada yüksek saflıktaki çinko örneğinde quarsetin/silikajel üzerine adsorbe edilmiş Sn(IV) etanol ile çözündükten absorbens ölçümü yapılarak belirtme alt sınırı 0,06 mg/L, doğrusal aralığı 0,06-1,2 mg/L olarak bulunmuştur (Zaporozhets, Ivanko, Marchenko, orlichenko ve Sukhan, 2001).

Moleküler spektroskopi tekniğinin genel prensibi, kalayın absorbens veya floresans özelliğe sahip kompleksleştirici ile kompleksleştirildikten sonra kompleksin floresan özelliği ya da floresansındaki azalmasının ölçümüne dayanmaktadır. Pirokatekol viyoleto (PVC) ligandının hem Sn(II) hem de Sn(IV) tayininde uygun olduğu rapor edilmiştir (Spinola, Costa, Teixeira ve Ferreira, 1995, Madrakian, Afkhami, Moein ve Bahram, 2007).

Sn(II) ve Sn(IV)'ün aynı anda tayin edildiği pirokatekol viyoleto bulunan ortamda, bazı anyon ve katyonların girişim yaptığı görülmüş ve girişimciler EDTA kullanılarak maskelenmiştir. Portakal suyu örneklerine uygulanan bu yöntemde Sn(II) ve Sn(IV) için doğrusal aralık 0,1-1,8 mg/L olarak bulunmuştur (Madrakian vd., 2007). Yapılan çalışmaların kısa bir özeti Tablo 1.2' de verilmiştir. Moleküler spektroskopik yöntemlerin ana problemi seçiciliğin ve duyarlılığın çok iyi olmamasıdır.

Görece olarak moleküler spektroskopik yöntemlerden daha duyar ve seçici olan birden fazla metalin tayininin yapılabildiği ve türleştirilebiliği atomik spektroskopik yöntemlerde kullanılmaktadır. Belirtme alt sınırının iyi olması, yüksek duyarlılığa sahip olması ve çoklu analiz yapılabilmesi bu yöntemlerin üzerine yoğunlaşmalarına sebep olmuştur.

Atomik spektroskopik tekniklerden AAS ile yapılan çalışmaların seçiciliği iyi olmadığı, kalay türleştirilmesinin yapılamadığı, toplam kalay tayini için uygulandığı görülmektedir (Quarel, Powell ve Cluley, 1973; Knappek, Herman, Buctova ve Vosmerova, 2009).

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi, yüksek seçiciliği ve duyarlılığa sahip olmasından dolayı ultra eser düzeyde metal ve metal türlerinin tayininde tercih edilen bir yöntemdir. Narukawa adlı araştırmacı, ‘Solvent ekstraksiyonu ve kobalt (III) oksit toplama ile ön işlemden sonra bir tungsten fırını kullanarak elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile çevresel ve jeolojik numunelerde toplam kalay tayini’ adlı bir yöntem geliştirmiştir. Geliştirdiği yöntemde dediksiyon limiti 6 µg/L, doğrusal aralık 6-400 µg/L olarak bulmuştur.

Toprak, sediment ve çamur için geliştirilen bir diğer yöntemde örnekler mikrodalga ile hidroflorik asit, nitrik asit ve su bulunan ortamda bozundurulduktan sonra kalay ve titanyum elektrotermal atomik absorpsiyon yöntemiyle tayin edilebilmiştir (Lopez-Garcia, Arnau-Jerez, Campillo ve Hernandez-Cordoba, 2004).

Atomik spektroskopik tekniklerden FAAS yöntemi çeşitli önderiştirme teknikleriyle desteklendiğinde kalay tayini ve türlemesi için başarılı olmuştur (Gholivan, Babakhanian ve Raffie, 2008; Gürkan ve Altunay, 2015). Alaşım, meyve suyu, atık su ve kaset bandı gibi örneklerle uygulandığında Sn(II) ve Sn(IV) için uygulanabilmiştir (Gholivan, Babakhanian ve Raffie, 2008).

Yüksek duyarlılığa sahip, çoklu analiz yapabilen ICP-MS yöntemi ile konserve yiyeceklerde (Tandafir, Nour ve Ionica, 2012) ve deniz suyunda (Sun and Li, 2015) kalay tayini için yöntemler önerilmiştir. Seçicilik çalışmalarından bahsedilmemiş olup, yöntemlerin yüksek duyarlılığa sahip olduklarını belirtme alt sınırları doğrulamaktadır. Yapılan çalışmaların özeti Tablo 1.3’ de görülmektedir.

Doğal çevre örneklerinde kalay tayini için spektroskopik teknikler kullanmasına rağmen, sistemin doğası gereği kullanılan cihazlar pahalı, oldukça büyük yani yer kaplayan taşınmaz ve numunelerin mutlaka laboratuvara getirilmesini gerekliliği görülmektedir. Diğer bir deyişle numunelerin doğal ortamında yani yerinde analizlenmesi için uygun yöntemler değildir. Doğal çevre örneklerinde kalay tayini için daha basit, ufak, çevresel analizleri yerinde yapabilen ve daha az maliyetli taşınabilir olmasından dolayı birtakım elektroanalitik yöntemler geliştirilmiştir.

Kalay elektroanalitik olarak, polografi, anodik sıyırma voltammetrisi (ASV), katodik sıyırma voltammetrisi (CSV) ve adsorptif sıyırma voltammetrisi (AdSV) ile tayin edilebilmektedir.

Doğrusal taramalı doğru akım voltammetrisinde elektrotlar arasına zamanla çizgisel artan ya da azalan doğru gerilim uygulanır (Tural vd., 2006). Bu yöntem ile Sn(II) tayini yapılmıştır. Ancak elde edilen analitik aralık değerleri, günümüzde kalay tayini için yapılan diğer yöntemlerle kıyaslandığında duyarlılığı iyi değildir. Bu teknik kullanılarak yapılan bir çalışmada, 0,1 M pH 6 tamponlu, % 5 etanol ve 2.10^{-4} M oksinli ortamda GCE ile bir yöntem oluşturulmuştur. Doğrusal aralık 2.10^{-6} – 1.10^{-4} M bulunmuştur. Yöntemin seçicilik çalışmalarında Cr(III), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), ve Zn(II) iyonlarının girişim yaptığı görülmüştür.

Kalay tayininde kullanılan elektroanalitik tekniklerden en yaygını anodik sıyırma voltammetrisidir. ASV ile yapılan çalışmalar genellikle tamponlu ortamda yapılmaktadır. Bizmut film elektrot, civa elektroda göre uçucu ve zehirli olmaması açısından üstündür. Bu nedenle kalay tayinlerinde bizmut film elektrot yaygın olarak kullanılmaktadır. 2006 yılında yapılan bir çalışmada, deniz suyu örneğinde Sn(II) tayini için bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem; pH 4 asetik asit/asetat tamponlu ortamda, kompleksleştirici olarak 150 µg/L katekol varlığında 1V' da 120 s biriktirmenin ardından, anodik yönde taranarak kalayın yükseltgenme pikleri incelenmiştir. Burada çalışma elektrodu olarak camımsı karbon üzerine in-sitü kaplanmış bizmut film elektrot kullanılmış, belirtme alt sınırı 0.26 µg/L ve doğrusal aralık 1-100 µg/L bulunmuştur (Hutton, Hocevar, Mauko ve Ogorevc, 2006).

Yapılan diğer bir çalışmada, meyve suyunda Sn(IV) tayini için ASV kullanılmış, biriktirme potansiyeli -1.3 V' da 120 s olarak belirlenmiştir. Çalışma elektrodu olarak camımsı karbon üzerine 300 µg/L Bi(III) in-sitü kaplanmış bizmut film elektrot kullanılmıştır. Doğrusal aralığı 25-150 µg/L olan yöntemde Pb(II) pik çakışması gözlenmektedir (Prior ve Walker, 2010). Prior'un bir başka çalışmasında yine meyve suyunda Sn(IV) tayini için , bizmut film elektrot kullanılarak okzalik asit ve CTAB bulunan ortamda -1.1 V' da Sn(II) biriktirilerek kare dalga modunda anodik yönde taranarak geliştirilmiştir. Bizmut filmi in-sitü 500 µg/L Bi(III) kullanarak oluşturulmuş, 45 s biriktirerek doğrusal aralığı 25-250 µg/L ve 120 s biriktirerek 5-

50 µg/L olarak bulmuştur. Yapılan çalışmada elektrokimyasal temizlik adımını her alınan voltammogram sonrası 300 mV' da 30 s bekleterek uygulamıştır (Prior, 2010).

Adsorptif sıyırma voltammetrisi (AdSV), kalay tayininde yaygın kullanılan bir yöntemdir. Yapılan çalışmalarda genellikle ligand olarak; bromopirogallol (Li, Xie, Zhou ve Guo, 2006), kloroanilik asit (Heppeler, Sander ve Henze, 1996) ve kafeik asit (Frena, Campestrini, Braga ve Spinelli, 2011) kullanılmaktadır. Kompleksleştirici olarak kafeik asitin kullanıldığı çalışmada pH 4,5 asetik asit/asetat tamponu, 1,73 mmol/L kafeik asit ve in-sitü bizmut film oluşturmak üzere 0,4 mmol/L Bi(III) konularak -1.2 V'da 120 s biriktirilerek biyodizelde Sn(IV) tayini için anodik yönde taranarak yöntem geliştirilmiş, belirtme alt sınırı 0,14 µmol/L ve doğrusal aralık 0,17-7,83 µmol/L olarak bulunmuş (Frena vd.,2011).

Adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisinde gözlenen indirgenme akımı kimyasal katalizler kullanılarak zenginleştirilmesinden dolayı metal tayinlerinde oldukça düşük gözlenebilme sınırlarına (ng/mL) sahip olma avantajını sağlarken, aynı zamanda civa damla elektrodun kullanılması bir dezavataja neden olmaktadır. Civanın zehir etkisi nedeniyle yeni elektrot materyalleri arayışları sürmektedir. Kalay tayininde katı elektrotlar (bizmut film, kurşun film), kimyasal modifiye karbon pasta elektrotlar ve karbon nanotüp modifiye karbon pasta elektrotlar civa elektrotlar yerine seçenek olarak kullanılmaktadır.

Li ve arkadaşları asılı civa damla elektrodu (HMDE) yüzeyine adsorplanmış DHBA-Sn kompleksinin indirgenmesine dayanan adsorptif katalitik sıyırma voltammetrik kalay tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem, 0,1 M pH 3 formiyat tamponu, $8 \cdot 10^{-5}$ M DHBA ve $3 \cdot 10^{-5}$ M V(IV)' lu ortamda -0,3 V' da 60 s adsorplanma süresinin ardından anodik taranmasına dayanır. Yöntemde optimum koşullarda elde edilen doğrusal aralık 0,1-40 µg/L ve belirtme alt sınırı 0,005 µg/L olarak bulunmuştur (Li, Long ve Zhou, 2005).

Kalay tayininde kullanılan yaygın diğer bir teknik differansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisidir (DPASV). Genellikle kalay türlerinden Sn(II) için kullanılmış ve örneklerde geri kazanımlara bakılmıştır. Differansiyel puls voltammetrisinde civa elektrot tercih edilmiştir. Asılı civa damla elektrodu (HMDE) kullanılarak yapılan bir çalışmada, HPSAM metodu ile konserve meşrubat

numunelerinde Pb(II) ve Sn(II) için farklı hacimlerde karışımlar hazırlanarak geri kazanımlara bakılmıştır (Shams, Abdollahi, Yekehtaz ve Hajian, 2004).

Elektroanalitik yöntemlerin uygulamaları son yıllarda metallerin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle adsorptif sıyırma voltammetrisi ile oldukça duyar kalay tayin yöntemleri geliştirilmiştir. Adsorptif sıyırma voltammetrisinin kullanılması doğrusal aralığın genişlemesine ve seçiciliğin artmasına imkan verir. Kullanılan liganda göre duyarlık ve seçicilik sınırları değişmektedir. Voltammetrik cihazların ucuz, yerinde analize uygun olması ve sürdürülebilir maliyetlerinin düşük olması kalay analizlerinde önemli özelliklerindendir. Bunun yanında analiz öncesi önderiştirme tekniklerini yerinde uygulanmasını sağlamaktadır. Kalay tayininde kullanılan elektroanalitik yöntemlerden bazıları Tablo 1.4' te özetlenmiştir.

Bu çalışma da, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), polimer, iletken sıvı modifiye ve in-sitü bizmut film elektrotlar hazırlamak, bu elektrotların doğru, duyar ve seçici voltammetrik kalay tayininde kullanılabilirliği araştırmak, uygun modifiye elektrotlarla çalışma koşulları optimize edilerek girişim etkileri ve validasyon çalışmalarını yaparak Sn(II) tayini için duyar ve seçici bir yöntem geliştirmek amaçlanmıştır.

Tablo 1.2: Moleküler spektroskopik yöntemle yapılan kalay tayinlerinden bazı örnekler.

Teknik	Yöntemin Adı	Kullanılan Reaktif ve Ortam	Belirtme Alt Sınırı	Derişim Aralığı	Girişimler	Girişim Giderme Yolu	Uygulaması	Kaynak
Florimetri	Doğrudan	8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit (HQSA)	0.38 mg/L	1-10 mg/L	-	-	Konserve Meyve suyu	(Boa Morte vd., 2009)
UV-Vis	Doğrudan uygulanmış	nonilfenoksi polietoksi etanol (OP) ve setiltrimetilamonyum bromit (CTAB) varlığında kalay(IV) ün bromopirogallol red (BPR) ile kompleks	0.018 µg/ml	0.1-2.5 µg/ml	iyodür	Maskeleyici cetyhrimethyla mmonium kullanılmıştır	Konserveler de Sn(IV)	(Huan vd.,1997)
UV-Vis	Adsorpsiyon(Quercetin /SilikaJel)	Etanol	0.06 mg/L Sn(IV)	0.06 mg/L – 1.2 mg/L	-	-	Yüksek saflıktaki çinko örneği	(Zaporozhets vd., 2001)

Tablo 1.2: (Devamı).

Teknik	Yöntemin Adı	Kullanılan Reaktif ve Ortam	Belirtme Alt Sınırı	Değişim Aralığı	Girişimler	Giriim Giderme Yolu	Uygulaması	Kaynak
UV-Vis	Doğrudan	Pyrocatechol Violet (PCV)	7 µg/L	0.02-1.20 mg/L	Bi(III), Fe(III), Sb(V), Ti(IV), Mo(VI), EDTA, tartarat, sitrat ve iyodür	Fe(III) için Askorbik asit ile maskeleme yapılmış , Bi(III), Sb(V), Ti(IV), Mo(VI), EDTA, tartarat, sitrat ve iyodür ise HEDTA ile maskelenmiş	Pirinç ve bronz örnekleri Sn(IV)	(Spinola Costa vd.,1995)
UV-Vis	Doğrudan	Pyrocatechol Violet (PCV)	Sn(II) için; 0.03 mg/L Sn(IV) için; 0.05 mg/L	Sn(II) ve Sn(IV) için 0.1-1.8 mg/L	Al ³⁺ , Fe ³⁺ ve Bi ³⁺ 100 kat varlıklarında, Cu ²⁺ ve Ag ⁺ 50 kat, F ⁻ , CN ⁻ Cr ₂ O ₇ ²⁻ 10 kat	EDTA Maskeleyici olarak kullanılmış	Portakal suyu örneklerinde Sn(II) ve Sn(IV)	(Madrakian vd.,2007)

Tablo 1.3: Atomik spektroskopik yöntemle yapılan kalay tayinlerinden bazı örnekler.

Teknik	Yöntemin Adı	Kullanılan Reaktif ve Ortam	Belirtme Alt Sınırı	Derişim Aralığı	Girişim	Girişim Giderme Yolu	Uygulaması	Kaynak
AAS	-	Floroborik asit ve hidrojen peroksit	-	-	-	-	Elektrik kablolarını kaplamak için kullanılan alaşımlarda Sb ve Sn tayini	(Quarrell vd., 1973)
AAS	Mikrodalga bozundurma	Nitrik asit, Hidroklorik asit	4 mg/kg	-	-	-	Konserve yiyecekler de	(Knappek vd.,2009)
ETAAS	Çözücü ekstraksiyonu + Co ₂ O ₃ tozu üzerine adsorpsiyon	Benzen, Metil izobütil keton, Co ₂ O ₃	6 µg/L	6-400 µg/L	-	-	Çevre ve jeolojik örnekler	(Narukawa, 1999)
ETAAS	Mikrodalga bozundurma	Hidroflorik asit nitrik asit, su	Sn için; 0.02 µg/g Ti için; 34 µg/g	Sn için; 0-300 mg/L Ti; 0-4500 mg/L	-	-	Toprak, Sediment, Çamur	(Lopez-Garcia vd.,2004)
FAAS	Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	α-polyoxometalate , Triton X-100 , CTAB	Sn(IV) için 12.6 µg/L Sn(II) için 8.4 µg/L	Sn(II) için 55-670 µg/L Sn(IV) için 46-750 µg/L	-	-	Alaşım, Meyve suyu, Atık su ve Kaset bandı	(Gholivan vd., 2008)

Tablo 1.3: (Devamı).

Teknik	Yöntemin Adı	Kullanılan Reaktif ve Ortam	Belirtme Alt Sınırı	Derişim Aralığı	Girişim	Girişim Giderme Yolu	Uygulaması	Kaynak
FAAS	Bulutlanma noktası ekstraksiyonu	Bulutlanma noktası için; Tween-20, setilpiridinyumklorür (CPC), Glisin, Galyosiyonin (GC^+), NaCl, pH 8.5 Tris-hidroklorik asit tamponu Ölçüm Çözeltisi; Etanolde hazırlanmış 1 M HNO_3	0.58 $\mu\text{g/L}$	2-200 $\mu\text{g/L}$	CN^- ; Mo^{6+} ; Hg^{2+} ; Ag^+ ; girişim yapıyor	Tiyo üre maskeleyici olarak kullanılmıştır. CN^- ise askorbik asit ile maskelenmiş	Konserve kutu içeceklerde Toplam Sn(IV)	(Gürkan ve Altunay, 2015)
ICP-MS	Mikrodalga bozundurma	Nitrik asit, hidrojen peroksit	0.01 $\mu\text{g/L}$	-	-	-	Konserve yiyeceklerde	(Trandafir vd., 2012)
ICP-MS	Katı faz ekstraksiyonu, N-Benzil,N-Fenil Hidroksilamin dolgulu reçine	Elüsyon çözeltisi 1M HCl + 6M HF	1 ng/L	-	-	-	Deniz suyunda	(Sun and Li, 2015)

Tablo 1.4: Voltammetrik yöntemle yapılan kalay tayinlerinden bazı örnekler.

Teknik	Ortam ve Elektrot	Uygulaması	Girişimciler	Belirtme alt sınırı (LOD)	Analitik Aralık	KAYNAK
LSV (Doğrusal Taramalı Voltammetri)	pH = 6, 0.1 M asetat tamponlu ortamda, %5 etanol ve 2×10^{-4} M oksinli ortamda, GCE	Sn(II)	Cr(III), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)	-	2×10^{-6} ve 1×10^{-4} M (r=0.999)	(Yang vd., 1996)
ASV (Anodik Sıyırma Voltammetrisi)	Biriktirme: -1 V'da pH = 4, 0.1 M asetat tamponlu ortamda, 150 µg/L katekol, 10 mg/L Bi ³⁺ ve Sn ²⁺ birlikte BiFE	Deniz suyu Sn(II)	-	0.26 µg/L - tb= 120 s	1-100 µg/L	(Hutton vd., 2006)
ASV (Anodik Sıyırma Voltammetrisi)	Biriktirme: -1.3 V'da 2.5 mol/L NaBr, 300 µg/L Bi ³⁺ ve Sn ⁴⁺ birlikte BiFE	Meyve suyu Sn(IV)	Pb(II) pik çakışması	-	25-150 µg/L -	(Prior ve Walker, 2010)
ASV (Anodik Sıyırma Voltammetrisi)	Biriktirme: -1.1 V'da 75 mM okzalik asit, 75 µM CTAB, 500 µg/L Bi(III) ve Sn(IV) Birlikte BiFE	Meyve suyu Sn(IV) 300 mV da 30 s elektrot temizleme	20kat Pb(II) Girişim yapmıyor	1.9 µg/L - tb= 45 s	25-250 µg/L tb= 45 s 5-50 µg/L tb= 120s	(Prior, 2010)

Tablo 1.4: (Devamı).

Teknik	Ortam ve Elektrot	Uygulaması	Girişimciler	Belirtme alt sınırı (LOD)	Analitik Aralık	KAYNAK
ASV (Anodik Sıyırma Voltammetrisi)	Biriktirme: Açık devrede pH = 4,5, 0.1 M asetat tamponlu ortamda, 1x10 ⁻⁵ M bromopirogallol, İndirgeme: -800 mV da 30 s 4 M HCl, Sıyırma: -800 ile -200 mV LS CPE.	Konserve ve atık su 200 mV da 30 s elektrot temizleme	Fe(III), Pb(II), Sb(III) V(V) ve Cu(II) pik akımında düşmeye neden oluyor	0.06 µg/L - tb= 120 s	0.1-50 µg/L	(Li vd., 2006)
AdSV (Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi)	pH = 4,3 , 0,01 M asetat tamponlu ortamda ,2,5x10 ⁻⁵ M Kloroanilik asit, MDE	Kanalizasyon suyu, Sn(IV)	-	-	Hümik asit varlığında 5 µg/L Sn %100 Geri kazanım vardır.	(Heppeler vd., 1996)
SWASV (Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltammetrisi)	Biriktirme: -1.2 V'da pH = 4,5, 0.1 M asetat tamponlu ortamda, 1.73 mmol/L kafeik asit, 0,4 mmol/L Bi ³⁺ ve Sn ⁴⁺ Birlikte, BiFE	Biyodizelde Sn(IV)	Pb(II) pik çakışması	0,14 µmol/L tb= 120 s	0,17-7,83 µmol/L	(Frena vd., 2011)
ACtSV	Biriktirme : -0.3 V pH: 3.1 0.1 M Formiyat tamponu, 8.0x10 ⁻⁵ M DHBA, 3.0x10 ⁻⁵ M V(IV), HMDE	Konserve, atık su, insan saç,ı, Sn(IV)	Ge(IV)	0.005 µg/L t _{ad} : 60 s	0.01–40 µg/L	(Li vd.,2005)

Tablo 1.4: (Devamı).

Teknik	Ortam ve Elektrot	Uygulaması	Girişimciler	Belirtme alt sınırı (LOD)	Analitik Aralık	KAYNAK
Diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi DPASV	HPSAM metodunu kullanarak geri kazanımlara bakılmıştır. HMDE	Konserve meşrubat numunesinde Pb(II) ve Sn(II)	-	-	-	(Shams vd., 2004)
Diferansiyel puls polografi (DPP)	karbonat/bikarbonat çözeltisi (0.2M) ve malonat iyonları (0.5 M) SMDE	Kalay oktoat içinde Sn(IV) ve Sn(II)	-	-	10-40 µg/ml arasına genişletilmiş	(Hubert vd., 2010)
Diferansiyel puls polografi (DPP), CV	3.5 M HCl + 0.002% (v:v) Triton X-100	-	-	0.15 mg/ml (S/N = 2)	0.5-220 mg/ml (R ² = 0.9995; RDS ±0.088 %)	(Taher ve Puri, 1999)
Diferansiyel pıls katodik sıyırma voltammetrisi DPCSV	0.04M asetik / o-fosforik / borik asit 'karışımı HMDE	Pb(II) ve Sn(II)	Cd Girişim yapıyor, Sn ile komşu pik veriyor	Sn(II) için ; 0.349 ng/ml Pb(II) için ; 0.774 ng/ml	Sn(II) için; 10-120 ng/ml Pb(II) için; 0.20-10 µg/ml	(Sabry ve Wahbi, 1999)
Ampero-metrik	8-hidroksikinolin (oksin) varlığında, pH 6 Ac tamponu , GCE	Diş jelleri içinde Sn(II)	-	0.1 µmol/L RSD 5%(n=20)	0.25-20 µmol/L	(Boutakhrit vd., 1995)

2. MATERİYAL VE METOD

2.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Voltammetrik ölçümler İvium Compact Stat potansiyostat/galvanostat ve BASİ C3 stand kullanılarak alındı (Şekil 2.1). Çalışma elektrodu olarak camımsı karbon elektrot, karşılaştırma elektrodu olarak KCl ile doymuş Ag/AgCl elektrodu ve yardımcı elektrot olarak da platin tel elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılarak ölçümler alındı.



Şekil 2.1: Basi C3 hücre standı ve İvium Compact stat potansiyostat/galvanostat.

pH ölçümleri Thermo Orion Star A211 model pH metre ve kombine cam elektrodu ile yapıldı. Ölçüm öncesi cihaz standart pH 4-7-10 tamponlarıyla 3 noktadan kalibre edilerek ölçümler için hazırlandı.

Tartım işlemlerinde Radwag AS 220/C/2 marka analitik terazi kullanıldı. Elektrot temizliği için eia CP102 marka ultrasonik banyo kullanıldı. Kullanılan tüm cam malzemeler önce deterjanla yıkanarak bol su ile durulandıktan sonra 1:1 HNO³-Su (Sigma Aldrich, analitik saflıkta) çözeltisinde bir gün bekletildi, bol su ile tekrar yıkandı. En son olarak ultra saf su ile durulandı ve oda sıcaklığında kurutularak kullanıldı. Tüm reaktif ve çözeltiler Human Zeneer power I marka cihazdan alınan 18.2 MΩ dirence sahip ultra saf su ile hazırlandı.

Çözeltilerin aktarılması ve örneklerin alınması Biohit proline marka otomatik mikro pipet ve tek kullanımlık uyumlu uçları ile yapıldı. Kullanılan HCl, HNO₃, H₂SO₄ çözeltileri stok çözeltilerden ultra saf su ile seyreltilerek hazırlandı. Tampon sistemleri için kloroasetik asit (Merck), asetik asit (Merck), fosforik asit (Merck) kullanıldı, istenilen pH, NaOH (Merck) çözeltisi ile pH metrede ayarlandı.

Ana stok Sn(II) çözeltisi için(1000 mg/L) 0,0799 g SnCl₂ (Merck) tartıldı, az miktarda 5 M HCl ile çözülerek 50 mL' ye tamamlandı ve buzdolabında saklandı. Sn(II) stok çözeltiden seyreltilerek 1 M HCl ortamında günlük hazırlanarak kullanıldı. Katekol çözeltisi için(0,1 M) 0,1101 g C₆H₆O₂ (Merck) tartıldı, az miktarda ultra saf su ile çözülerek 10 mL' ye tamamlandı ve günlük hazırlandı. Elektrot yüzeyinde film tabaka oluşturmak için kullanılan Bi(III) çözeltisi (1000 mg/L) 0,116 g Bi(NO₃)₃.5H₂O (Merck) tartıldı, az miktarda 0,5 M HNO₃ çözeltisinde çözülerek 50 mL' ye tamamlanarak hazırlandı. Elektrot modifiye etmek üzere bromofenol çözeltisi için(0,01 M) 0,0669 g C₁₉H₁₀Br₄O₅S (Merck) tartıldı, %20lik etanol çözeltisi ile çözülerek 10 mL'ye tamamlandı ve günlük hazırlandı.

Karbon nanotüp süspansiyonunun hazırlanışı, 0,05 g çok duvarlı karbon nanotüp kapaklı bir deney tüpü içerisine tartıldı. Üzerine 1,5 mL H₂SO₄ ve 0,5 mL HNO₃ (3:1) eklenerek 90°C de 3 saat süreyle süspansiyon içerisinden çok ufak baloncuklar çıkacak şekilde kaynatıldı. Daha sonra karışım 3000 devir/dakika santrifüjlenerek üst kısım damlalık yardımıyla ayrılıp atıldı. Kalan katı kısmın üzerine bir miktar saf su eklenip iyice çalkalandı ve ardından tekrar santrifüjlenerek üst kısım ayrılıp atıldı. Bu işlem 3 defa tekrarlandı. Kalan katı kısım kurumaya bırakılabildiği gibi (açık havada veya etüvde 100°C' de sabir tartım elde edilinceye kadar), kurutma yapılmadan da üzerine 5 mL DMF ekleme yapılabildiğinden, kurutma yapılmadan DMF çözeltisi eklendi. Ardından karışım 3 dk ultrasonik banyoda bekletilerek süspanse edildi. Her kullanım öncesi 3 dk ultrasonik banyoda süspanse edilerek hazır hale getirildi.

2.2 Modifiye Camımsı Karbon Elektrotların Hazırlanışları

3 mm çaplı camımsı karbon saf sudan geçirildi. Parlatma işlemi için, keçe üzerine bir miktar saf su, saf sudan daha az miktarda etanol ve 0,05 µm çapa sahip

alümina süspansiyonundan iki damla damlatıldı. Camımsı karbon elektrot keçe ile dik açı yapacak şekilde küçük dairesel hareketlerle 5 dk. boyunca yüzey parlatıldı. Saf su ile yıkandıktan sonra sırasıyla etanol-su (1:1 v/v) ve saf suda ayrı ayrı 5'er dakika ultrasonik banyoda ses dalgalarına maruz bırakıldı. Tüm modifikasyon işlemlerinden önce bu şekilde elektrot temizliği uygulandı.

2.2.1 Bizmut Film Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE)' un Hazırlanışı

Elektrot temizliğinin ardından son derişimleri sırasıyla 0.1mol/L, 10 mg/L, olacak şekilde pH 4,5 asetikasit/asetat tamponu ve bizmut(III) voltammetrik hücreye konuldu ve ultra saf su ile son hacmi 10 mLye tamamlandı. -1200 mV da 120 s biriktirme yapılarak camımsı karbon yüzeyine bizmut filmi oluşturuldu.

2.2.2 Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE)' un Hazırlanması

Yalın GC elektrot temizlendikten sonra elektrodun aktivasyonu, 0,5 M H₂SO₄ de -500 mV ile +1400 mV arasında 100 mV/s hızla sabit bir zemin elde edilinceye kadar ardışık döngüsel voltammogramları alınarak yapıldı (10 kez). Yalın camımsı karbon üzerinde polimer filmi, 0,1M pH 6 fosfat tamponlu ve 5x10⁻⁴ M BPB ortamında -1000 mV ile 1800 mV arasında ardışık döngüsel voltammogramları alınarak poli(BPB) filmi sentezlendi (10 döngü).

2.2.3 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/MWCNT/GCE)' un Hazırlanışı

Temizlik aşamasından sonra elektrot yüzeyi IR ışığı altında 1 dk ısıtıldı ve daha önceden hazırlanan MWCNT süspansiyonundan 10 µL dik bir şekilde mikropipet yardımıyla damlatıldı. Ardından IR ışığı altında çözücüyü uzaklaştırmak için 15-20 dk boyunca kurutuldu ve saf su ile durulanarak kullanıma hazır hale getirildi.

2.2.4 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE)' un Hazırlanışı

Bölüm 2.2.2' de anlatıldığı gibi yalın GCE üzerine MWCNT modifiye edildi. MWCNT/GCE üzerine poli(BPB) filmi sentezlemek için, son derişimleri 0.1 M fosfat tamponu (pH 6) ve 5.10^{-4} M BPB alındı ve son hacim 10 mL' ye tamamlandı. 1800 mV' dan -1000' a doğru önce katodik olmak üzere ardışık voltammogramlar alınarak (10 döngü) MWCNT/GC elektrot üzerinde polimer sentezlendi.

2.2.5 Nafyon Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Nafion/GCE)' un Hazırlanması

Elektrot temizlendikten sonra, IR ışığı altında 1 dk ısıtıldı ardından %1' lik Nafyon çözeltisinden 10 µL dik bir şekilde mikropipet yardımıyla damlatıldı. IR lamba altında 30 cm mesafe olacak şekilde 15-20 dk. bekletilerek çözücüsü uzaklaştırıldı.

2.2.6 Nafyon/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/Nafion/GCE)' un Hazırlanması

Bölüm 2.2.5' te anlatıldığı gibi nafyon modifikasyonunun ardından, polimer sentezlendi. Nafion/GCE üzerine poli(BPB) filmi sentezlemek için, son derişimleri 0.1 M fosfat tamponu (pH 6) ve 5.10^{-4} M BPB alındı, son hacim 10 mL' ye tamamlandı. 1800 mV' dan -1000 mV' a doğru önce katodik olmak üzere ardışık döngüsel voltammogramlar alınarak (10 döngü) Nafion/GC elektrot üzerinde polimer film sentezlendi.

2.3 Hazırlanan Elektrotların Çalışma Prosedürleri

Tüm elektrotların kalay tayininde kullanılması için öncelikli olarak in-sitü bizmut filmi ile kaplama yapıldı.

2.3.1 Bizmut Film Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE) ile Sn(II) Tayini

Elektrot temizliğinin ardından son derişimleri sırasıyla 0.1mol/L, 10 mg/L, olacak şekilde pH 4,5 asetik asit/asetat tamponu ve bizmut(III)voltammetrik hücreye konuldu ve ultra saf su ile son hacmi 10 mL' ye tamamlandı. -1200 mV' da 120 s biriktirme yapıldı ve ardından 15 s bekleme adımından sonra, 50 mV puls genliğinde, 25 Hz. frekansta ve 5 mV adım genliğinde kare dalga modunda -1200 mV' dan 300 mV' a doğru anodik yönde potansiyel tarama yapılarak pik akımları ölçüldü. Her bir ölçüm sonrasında kimyasal temizlik işlemi olan, biriktirme işlemi olmadan 3 ardışık voltammogram alındı ve 300 mV' da 30 s bekletildi. 50 µg/L Sn(II) olacak şekilde ekleme yapılarak biriktirme aşaması uygulandı ve voltammogram alındı. Temizlik aşaması voltammogram sonunda uygulandı. $1,5 \cdot 10^{-4}$ M katekol eklendi ve biriktirme aşamaları tekrarlanarak voltammogram alındı. Temizlik aşaması her voltammogram alındıktan sonra tekrar uygulandı. 100-150 µg/L Sn(II) olacak şekilde kalay ilaveleri ile voltammogramlar alındı.

2.3.2 Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE) ile Sn(II) Tayini

Elektrot polimer modifiye edildikten sonra, ölçüm hücresine son derişimleri sırasıyla 1 M HCl ve 400 µg/L Bizmut(III) voltammetrik hücreye konuldu ve ultra saf su ile son hacim 10 mLye tamamlandı. -1200 mV da 90 s biriktirme yapıldı ve 15 s bekleme adımından sonra 10 ms puls süresinde, 10 mV puls genliğinde, 5 mV adım genliğinde ve 100 mV/s tarama hızında differansiyel puls modunda -1200 mV' dan 300 mV' a doğru anodik yönde potansiyel taraması yapılarak pik akımları ölçüldü. Her alınan voltammogram sonunda elektrotta elektrokimyasal temizlik işlemi uygulandı. Bu işlem aynı çözelti içerisinde 300mV da 30 s bekletildikten sonra ayrı bir 1 M HCl çözelti ortamına alınarak -1200 mV' dan 300 mV' a doğru önce anodik olmak üzere 5 ardışık döngüsel voltammogramı alınmıştır ve son voltammogram pozitifte bitirilmiştir. 30 – 60 – 90 µg/L Sn(II) olacak şekilde artan miktarlarda Sn(II) ilave edilerek pik yükseklikleri ölçüldü.

2.3.3 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/MWCNT/GCE) ile Sn(II) Tayini

Elektrot modifiye edildikten sonra son derişimleri sırasıyla 0.1 mol/L, 6 mg/L, olacak şekilde pH 4 asetik asit/asetat tamponu, Bi(III) ve 50 µg/L Sn(II) voltammetrik hücreye konuldu ve ultra saf su ile son hacmi 10 mL' ye tamamlandı. -1200 mV' da 120 s biriktirme yapıldı ve ardından 15 s bekleme adımından sonra, 50 mV puls genliğinde, 25 Hz. frekansta ve 5 mV adım genliğinde kare dalga modunda -1200 mV' dan 300 mV' a doğru anodik yönde potansiyel tarama yapılarak pik akımları ölçüldü. Her bir ölçüm sonrasında kimyasal temizlik işlemi olan, biriktirme işlemi olmadan 3 ardışık voltammogram alındı ve 300 mV' da 30 s bekletildi. $2 \cdot 10^{-4}$ M katekol eklendi ve biriktirme aşamaları tekrarlanarak voltammogram alındı. Temizlik aşaması her voltammogram alındıktan sonra tekrar uygulandı. Son derişimleri 50-100 µg/L Sn(II) olacak şekilde kalay ilaveleri ile voltammogramlar alındı.

2.3.4 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE)

Elektrot polimer modifiye edildikten sonra, ölçüm hücresine son derişimleri sırasıyla 1 M HCl ve 400 µg/L Bi(III) voltammetrik hücreye konuldu ve ultra saf su ile son hacim 10 mL' ye tamamlandı. -1200 mV' da 90 s biriktirme yapıldı ve 15 s bekleme adımından sonra 10 ms puls süresinde, 10 mV puls genliğinde, 5 mV adım genliğinde ve 100 mV/s tarama hızında differansiyel puls modunda -1200 mV' dan 300 mV' a doğru anodik yönde potansiyel taraması yapılarak pik akımları ölçüldü. Her alınan voltammogram sonunda elektrotta kimyasal temizlik işlemi uygulandı. Bu işlem aynı çözelti içerisinde 300 mV' da 30 s bekletildikten sonra ayrı bir 1 M HCl çözelti ortamına alınarak -1200 mV' dan 300 mV' a doğru önce anodik olmak üzere 5 ardışık döngüsel voltammogramı alındı ve son voltammogram pozitifte bitirildi. Daha sonra son derişim ve 50 µg/L ve 100 µg/L Sn(II) olacak şekilde kalay ilavesi yapılarak ayrı ayrı voltammogramlar alındı. Her alınan voltammogram sonrası elektroda elektrokimyasal temizlik adımı uygulandı.

2.3.5 Nafyon Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Nafion/GCE) ile Sn(II) Tayini

Elektrot modifiyesinin ardından son derişimleri sırasıyla 0.1mol/L, 10 mg/L, olacak şekilde pH 4,5 asetikasit/asetat tamponu, Bi(III) voltammetrik hücreye konuldu ve ultra saf su ile son hacmi 10 mL'ye tamamlandı.-300mV' da 120 s ve -1200 mV' da 120 s iki biriktirme yapıldı ve ardından 15 s bekleme adımından sonra 50 mV/s potansiyel tarama hızında, 10 mV puls genliğinde, 10ms puls süresinde ve 5 mV adım genliğinde differansiyel puls modunda -1200 mV' dan 600 mV' a doğru anodik yönde potansiyel tarama yapılarak pik akımları ölçüldü. Her bir ölçüm sonrasında kimyasal temizlik işlemi olan, 600 mV' da 30 s bekletildi.10 µg/L Sn(II) eklenerek biriktirme aşamaları uygulanarak voltammogram alındı ve temizlik aşaması uygulandı. Ardından $1,5 \cdot 10^{-4}$ M katekol eklendi ve biriktirme aşamaları tekrarlanarak voltammogram alındı. Temizlik aşaması her voltammogram alındıktan sonra tekrar uygulandı. 20-40 µg/L Sn(II) olacak şekilde kalay ilaveleri ile voltammogramlar alındı.

2.3.6 Nafyon/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/Nafion/GCE) ile Sn(II) Tayini

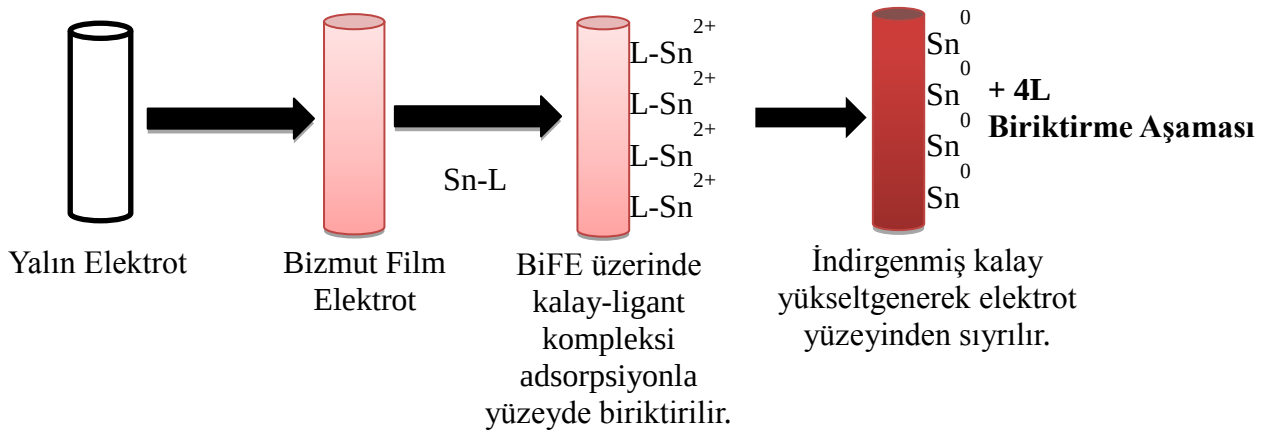
Elektrot polimer modifiye edildikten sonra, ölçüm hücresine son derişimleri sırasıyla 1 M HCl ve 400 µg/L Bi(III) voltammetrik hücreye konuldu ve ultra saf su ile son hacim 10 mL'ye tamamlandı. -1200 mV' da 90 s biriktirme yapıldı ve 15 s bekleme adımından sonra 10 ms puls süresinde, 10mV puls genliğinde, 5 mV adım genliğinde ve 100 mV/s tarama hızında differansiyel puls modunda -1200 mV' dan 300 mV' a doğru anodik yönde potansiyel taraması yapılarak pik akımları ölçüldü. Her alınan voltammogram sonunda elektrotta kimyasal temizlik işlemi uygulandı. Bu işlem aynı çözelti içerisinde 300mV' da 30 s bekletildikten sonra ayrı bir 1 M HCl çözelti ortamına alınarak -1200 mV' dan 300 mV' a doğru önce anodik olmak üzere 5 ardışık döngüsel voltammogramı alınmıştır ve son voltammogram pozitifte bitirilmiştir. Daha sonra son derişim ve 50-100 ve 150 µg/L Sn(II) olacak şekilde kalay ilavesi yapılarak ayrı ayrı voltammogramlar alındı. Her alınan voltammogram sonrası kimyasal elektrot temizlik adımı uygulandı.

2.4 Hazırlanan Modifiye Elektrotlarla İlgili Yapılan Çalışmalar

Bölüm 2.3' deki prosedüre göre yapılan çalışmalarda, Bi/MWCNT/GCE, Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE, Bi/Nafion/GCE ve Bi/Poli(BPB)/Nafion/GCE ile sağlıklı kalay sinyalleri görülmedi. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda Bi/GCE ve Bi/Poli(BPB)/GCE elektrotlarla devam edildi.

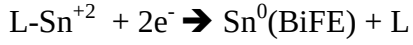
2.4.1 Bizmut Film Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE) ile Sn(II) Tayini

Kalay tayininde son derişimleri sırasıyla 0.1mol/L, 6 mg/L, $2 \cdot 10^{-4}$ M olacak şekilde pH 4 asetik asit/asetat tamponu, Bi(III), katekol ve gereken miktarda Sn(II) (veya dere suyu örneği) voltammetrik hücreye konuldu ve ultra saf su ile son hacmi 10 mL' ye tamamlandı. -1200 mV' da 120 s biriktirme yapıldı ve ardından 15 s bekleme adımından sonra 50 mV puls genliğinde, 25 Hz. frekans da ve 5 mV adım genliğinde kare dalga modunda -1200 mV' dan 300 mV' a doğru anodik yönde potansiyel tarama yapılarak pik akımları ölçüldü. Her bir ölçüm sonrasında kimyasal temizlik işlemi olan, biriktirme işlemi olmadan 3 ardışık voltammogram alındı ve 300 mV' da 30 s bekletildi. Kalibrasyon grafiği için gereken miktarlarda Kalay standart çözeltileri ve diğer reaktiflerin (asetik asit/asetat tamponu, Bi(III), katekol) ilavesinden sonra son hacim 10 mL' ye tamamlandı ve artan kalay derişime karşı kare dalga modunda voltammogramlar alındı. Pik akımları kalay derişimine karşı grafiğe geçirildi. Örnek analizi için aynı işlemler standart katma metoduyla uygulandı. Yapılan işlemler şematik olarak aşağıda gösterilmektedir.

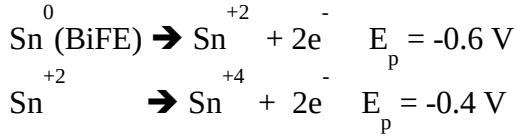


Bu işlemler sırasında meydana gelen reaksiyonlar şöyledir.

Biriktirme işlemi sırasında,



Sıyırma işlemi sırasında ise;



2.4.1.1 Kalay-Katekol Kompleksinin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi

Sn-Katekol kompleksine pH' nin etkisini incelemek için, $C_{\text{Sn(II)}}: 100 \mu\text{g/L}$, $C_{\text{Katekol}}: 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{Bi(III)}}: 10 \text{ mg/L}$, $E_p: 50 \text{ mV}$, $f: 25 \text{ Hz.}$, $E_{\text{step}}: 5\text{mV/s}$, $E_b: -1200 \text{ mV}$ ve $t_b: 120 \text{ s}$ koşullarında, $0,1 \text{ M}$ pH 2 – 2,5 – 3 – 3,5 kloroasetikasit/kloroasetat tamponları ve $0,1 \text{ M}$ pH 4 – 4,5 – 5 – 5,5 – 5,75 asetikasit/asetat tamponları alınarak ayrı ayrı SW modunda -1200 mV ile 300 mV arasında anodik yönde voltammogramları alınarak pik yükseklikleri ölçüldü.

2.4.1.2 Katekol Derişiminin Etkisi

Katekol derişiminin Kalay' a bağlı pik akımının etkisini incelemek için, $0,1 \text{ M}$ pH 4 asetikasit/asetat, $C_{\text{Sn(II)}}: 100 \mu\text{g/L}$, $C_{\text{Bi(III)}}: 10 \text{ mg/L}$, $E_p: 50 \text{ mV}$, $f: 25 \text{ Hz.}$, $E_{\text{step}}: 5\text{mV/s}$, $E_b: -1200 \text{ mV}$ ve $t_b: 120 \text{ s}$ koşullarında artan derişimlerde çözeltiye katekol eklenerek kare dalga modunda -1200 mV ' dan 300 mV ' a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı.

2.4.1.3 Bizmut Derişiminin Etkisi

GC üzerinde Bizmut filmi oluşturmak üzere Bi(III) derişiminin etkisini incelemek için, 0,1 M pH 4 asetikasit/asetat, $C_{\text{Sn(II)}}: 100 \mu\text{g/L}$, $C_{\text{Katekol}}: 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $E_p: 50 \text{ mV}$, $f: 25 \text{ Hz.}$, $E_{\text{step}}: 5 \text{ mV/s}$, $E_b: -1200 \text{ mV}$ ve $t_b: 120 \text{ s}$ koşullarında çözeltiye artan derişimlerde Bi(III) eklenerek kare dalga modunda -1200 mV' dan 300 mV' a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı.

2.4.1.4 Kalibrasyon Grafiği

Optimum deneysel ve cihaz parametrelerinde önce Bi(III) ve Katekol bulunan tampon ortamında, sonra artan derişimde Sn(II) ilave edilerek her bir derişim için ayrı voltammogram alınarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Yöntemin belirtme alt sınırı (3s), tayin sınırı (10s) ve doğrusal aralık 5 bağımsız kör çözeltinin (pH 4 asetikasit/asetat + 6 mg/L Bi(III) + $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Katekol) standart sapması kullanılarak hesaplandı.

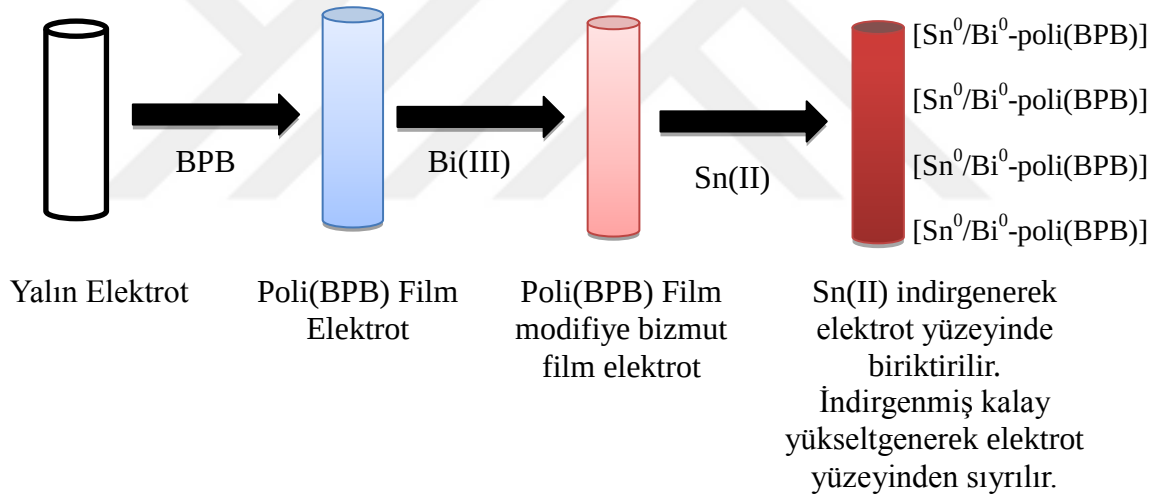
2.4.1.5 Örnek uygulaması

Yöntem Balıkesir' de bulunan Küçük Bostancı deresinden alınan su örneklerine uygulandı. Örnek vakum altında süzme işleminden geçirildikten sonra buzdolabında saklandı. Optimum deneysel ve cihaz parametrelerinde Bizmut ve Katekol bulunan tampon ortamında (pH 4 asetikasit/asetat + 6 mg/L Bi(III) + $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Katekol) dere suyu örneğinde doğrudan ve 62,5 $\mu\text{g/L}$ olacak şekilde standart Sn(II) çözeltisi eklenerek hazırlanan örneklere standart katma yöntemi uygulandı.

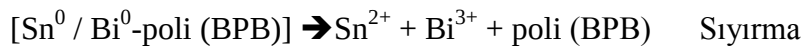
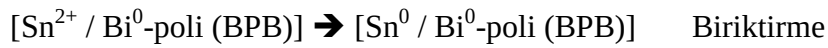
2.4.2 Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE) ile Sn Tayini

Elektrot polimer modifiye edildikten sonra, ölçüm hücresine son derişimleri sırasıyla 1 M, 300 $\mu\text{g/L}$ Bi(III) ve gereken miktarda Sn(II) (veya deresuyu örneği) voltammetrik hücreye konuldu ve ultra saf su ile son hacim 10 mL' ye tamamlandı.

-1200 mV' da 90 s biriktirme yapıldı ve 15 s bekleme adımından sonra 10 ms puls süresinde, 10mV puls genliğinde, 5 mV adım genliğinde ve 100 mV/s tarama hızında differansiyel puls modunda -1200 mV' dan 300 mV' a doğru anodik yönde potansiyel taraması yapılarak pik akımları ölçüldü. Her alınan voltammogram sonunda elektrotta kimyasal temizlik işlemi uygulandı. Bu işlem aynı çözelti içerisinde 300mV' da 30 s bekletildikten sonra ayrı bir 1 M HCl çözelti ortamına alınarak -1200 mV' dan 300 mV' a doğru önce anodik olmak üzere 5 ardışık döngüsel voltammogramı alınmıştır ve son voltammogram pozitifte bitirilmiştir. Kalibrasyon grafiği için asit çözeltisi ve bizmut çözeltisi konulduktan sonra üzerine artan miktarlarda Sn(II) çözeltisi ilavesinden sonra son hacim 10 mL' ye tamamlandı ve aynı şekilde voltammogramaları alınarak pik akımları molibden derişime karşı grafiğe geçirildi. Örnek analizinde aynı işlemler standart katma yöntemi kullanılarak yapıldı ve geri kazanım hesaplandı. Yapılan işlemler aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.



Bu sırada meydana gelen reaksiyonlar şöyledir;



Bi/Poli(BPB)/GCE ile kalay tayini için optimum parametrelerin saptanabilmesi için döngü sayısı, bizmut derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi parametreleri incelendi.

2.4.2.1 Döngü Sayısının Etkisi

GC elektrot üzerinde poli(BPB) filmi oluşturmak üzere döngü sayısının etkisini incelemek için, elektrot hazırlanıp aktivasyonu tamamlandıktan sonra, yalın camımsı karbon üzerinde polimer filmi, 0,1M pH 6 fosfat tamponlu ve 5×10^{-4} M BPB ortamında -1000 mV ile 1800 mV arasında ardışık döngüsel voltammogramları alınarak poli(BPB) filmi sentezlendi (5 – 10 – 15 – 20 – 30 döngü). Her poli(BPB) oluşturulduktan sonra ardından ölçüm hücresinin içerisine, 1 M HCl, 400 µg/L Bi(III) ve 50 µg/L Sn(II) alınarak DP modunda puls süresi 10 ms, puls genliği 10 mV adım genliği 5mV, E_b : -1200 mV' da t_b : 90s ve 100 mV/s hızla -1200 mV' dan 300 mV' a doğru potansiyel taranarak voltammogramlar alındı. Yapılan modifikasyon işleminin ardından faradayık impedans ölçümleri $3 \cdot 10^{-5}$ M $K_3[Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KCl bulunan ortamda alındı.

2.4.2.2 Bizmut Derişimi Etkisi

Yalın GC elektrot hazırlanıp polimer filmi oluşturulduktan sonra bizmut filmi oluşturmak üzere bizmut derişiminin etkisini incelemek için, 1 M HCl, ve 50 µg/L Sn(II) alınarak DP modunda puls süresi 10 ms, puls genliği 10 mV adım genliği 5mV, E_b : -1200 mV' da t_b : 90s koşullarında çözeltiye artan derişimlerde Bi(III) ilave edilerek -1200 mV' dan 300 mV' a doğru 100 mV/s hızla potansiyel taranarak voltammogramlar alındı.

2.4.2.3 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin etkisini incelemek için, 1 M HCl, 300 µg/L Bi(III) ve 50 µg/L Sn(II) alınarak DP modunda puls süresi 10 ms, puls genliği 10 mV, adım genliği 5mV ve t_b :90s koşullarında -600, -700, -800, -900, -1000, -1100, -1200, -1300, -1400 ve -1500 mV biriktirme potansiyellerinde voltammogramlar alındı.

2.4.2.4 Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin etkisini incelemek için, 1 M HCl, 300 µg/L Bi(III), 10 µg/L Sn(II) alınarak DP modunda puls süresi 10 ms, puls genliği 10 mV, adım genliği 5mV ve E_b : -1200 mV koşullarında 0 – 5 – 10 – 15 – 30 – 45 – 60 – 75 – 90 – 120 – 150 – 180 – 210 – 240 – 270 – 300 s biriktirme sürelerinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak Sn(II)' ye ait pikler incelendi. Aynı işlemler 50 µg/L Sn(II) alınarak da biriktirme süresi etkisi incelendi.

2.4.2.5 Kalibrasyon Grafiği

Optimum deneysel ve cihaz parametreleri olan, 1 M HCl, 300 µg/L Bi(III) alınarak DP modunda puls süresi 10 ms, puls genliği 10 mV, adım genliği 5mV, E_b : -1200 mV' da t_b : 90 s koşullarında öncelikle Bi(III) bulunan ortamda ve daha sonrada artan derişimlerde Sn(II) ilaveleri için ayrı ayrı -1200 mV' dan 300 mV' a doğru 100 mV/s hızla potansiyel taranarak voltammogramlar alınarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Bu grafiğin standart sapması ($s_{y/x}$) yardımıyla belirtme alt sınırı, tayin sınırı ve dogrusal aralık hesaplandı.

2.4.2.6 Girişim Etkileri (Seçicilik Çalışmaları)

Optimum koşullarda(1 M HCl, 300 µg/L Bi(III), DP modunda puls süresi 10 ms, puls genliği 10 mV, adım genliği 5 mV, E_b : -1200 mV'da t_b : 90 s yöntemin seçiciliği için, 50 µg/L Sn(II) içeren çözeltiye farklı derişimlerde Cu(II), Se(II), As(III), Pb(II), Mo(IV) ve Zn(II) girişimci iyonlar eklenerek etkileri incelendi.

2.4.2.7 Örnek Uygulaması

Balıkesir’ de bulunan Küçük Bostancı Deresinden alınarak uygulandı. Örnek sadece vakum altında süzme işleminden geçirilmiştir ve buzdolabında saklanmıştır. Bunun için standart Sn(II) dere suyu örneğinde doğrudan ve 37,5 µg/L olacak şekilde standart Sn(II) çözeltisi eklenerek hazırlanan örneklere standart katma yöntemi uygulandı.

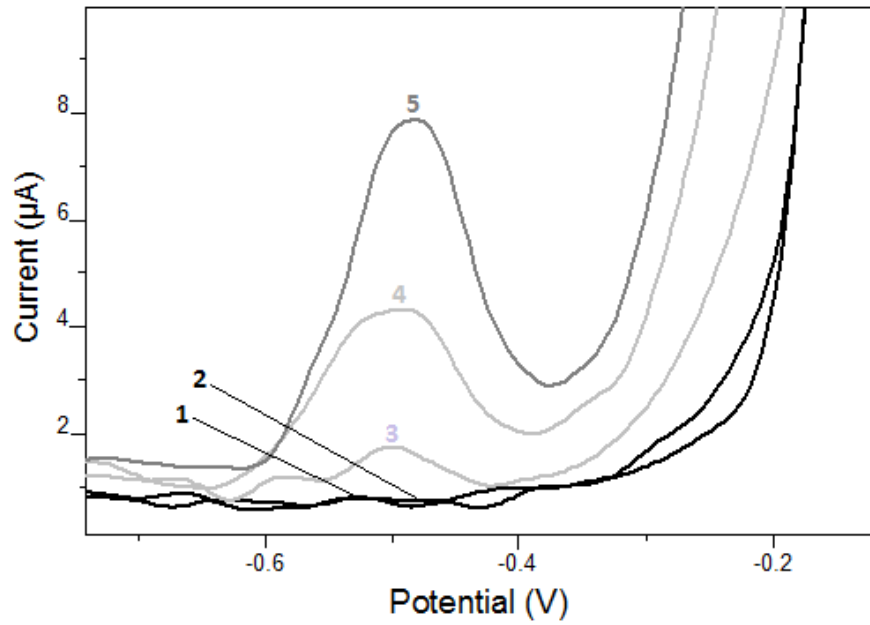


3. BULGULAR

3.1 Hazırlanan Elektrotlarla Sn(II) Çalışmaları

3.1.1 Bizmut Film Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE) ile Sn(II) Tayini

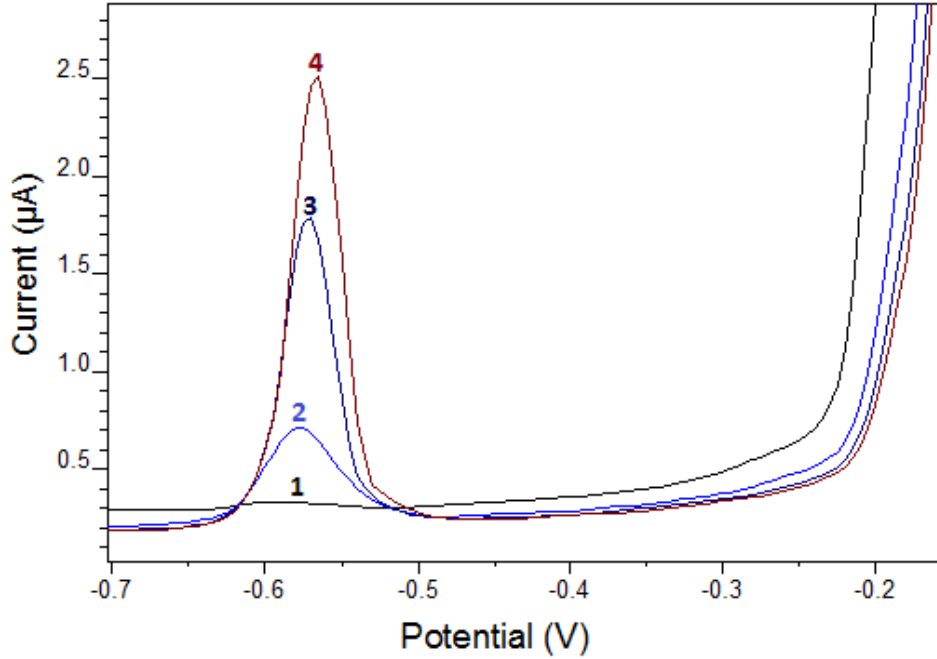
Yapılan bizmut modifiye camımsı karbon elektrot ile Sn(II)'nin elektrokimyasal davranışını incelemek amacıyla 0.1 M pH 4,5 asetik asit/asetat tamponu, 10 mg/L Bi(III) ve $1,5 \cdot 10^{-4}$ M katekol ortamında voltammogramlar alındı. Katekol-Sn kompleksinin pik yüksekliğine olan etkisi incelendi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Bi/GCE ile Sn(II)'nin Davranışı, (1) 0 µg/L Sn²⁺, (2) 50 µg/L Sn²⁺, (3) 50 µg/L Sn²⁺ + $1,5 \cdot 10^{-4}$ M Katekol, (4) 100 µg/L Sn²⁺ + $1,5 \cdot 10^{-4}$ M Katekol, (5) 150 µg/L Sn²⁺ + $1,5 \cdot 10^{-4}$ M Katekol (0.1 M pH 4,5 asetik asit/asetat tampon, 10mg/L Bi³⁺, E_b: -1200mV, t_b:120 s, t_d: 15 s, E_{baş}: -1200 mV, E_{bitiş}: 300 mV, E_p: 50 mV, f: 25 Hz., E_{step}: 5mV, SW).

3.1.2 Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE) ile Sn Tayini

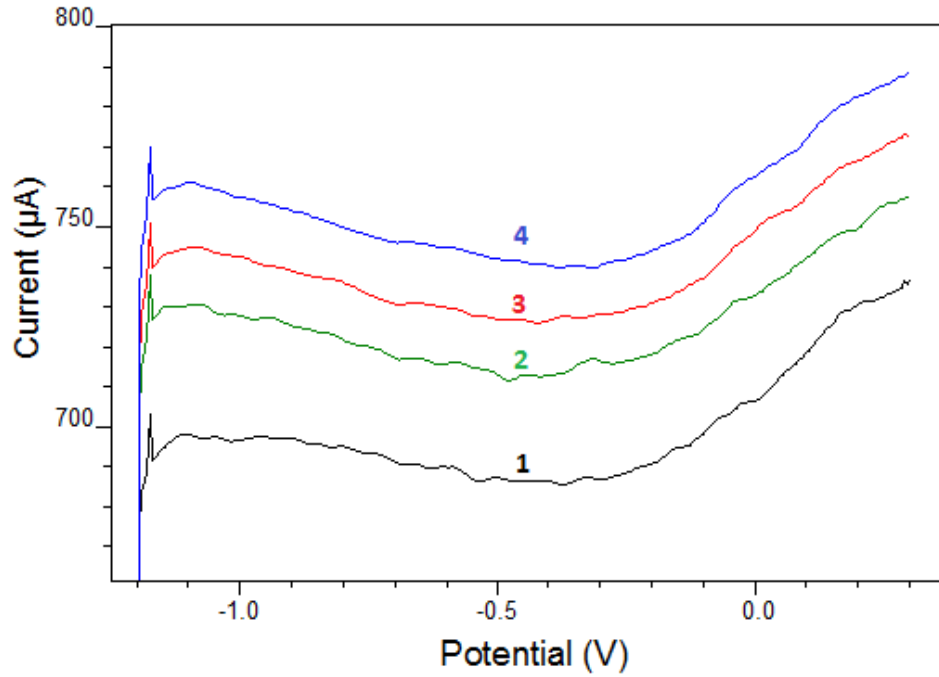
Modifikasyon işlemini için polimer sentezlenerek bir yöntem çalışıldı. Yapılan poli(BPB) modifiye bizmut film elektrotla 1 M HCl ve 400 µg/L Bi(III) ortamında Sn(II)'ye ait sinyal incelendi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Bi/poli(BPB)/GCE' de Sn^{2+} nin davranışı. (1) 0 µg/L Sn^{2+} , (2) 30 µg/L Sn^{2+} , (3) 60 µg/L Sn^{2+} , (4) 90 µg/L Sn^{2+} , (1 M HCl, 400 µg/L Bi^{3+} , E_b : -1200mV, t_b :90 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).

3.1.3 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/MWCNT/GCE) ile Sn(II) Tayini

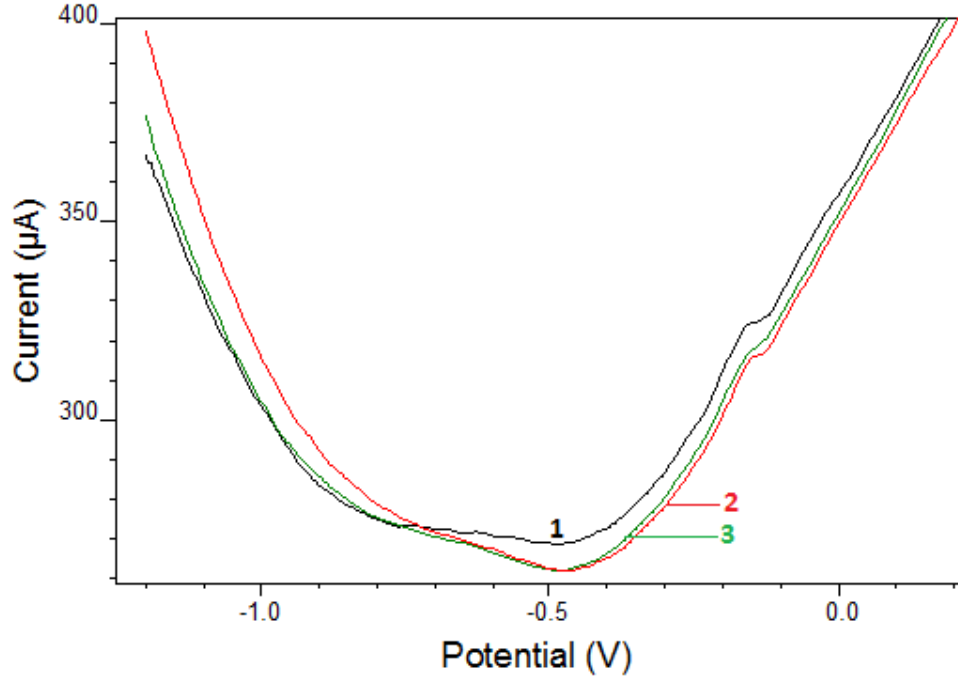
Camımsı karbon üzerine çok duvarlı karbon nanotüp modifiye edildikten sonra üzerine in-sitü bizmut filmi oluşturularak 0.1 M pH 4 asetikasit/asetat tampon, 6 mg/L Bi(III) ve $1,5 \cdot 10^{-4}$ M Katekol ortamında Sn(II) sinyalinin incelendiği bir çalışma yapıldı. Elde edilen voltammogram Şekil 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.3: Bi/MWCNT/GCE ile Sn(II)'nin Davranışı, (1) 0 µg/L Sn²⁺, (2) 50 µg/L Sn²⁺, (3) 50 µg/L Sn²⁺ + 1,5.10⁻⁴ M Katekol, (4) 100 µg/L Sn²⁺ + 1,5.10⁻⁴ M Katekol (0.1 M pH 4 asetikasit/asetat tampon, 6 mg/L Bi³⁺, E_b: -1200mV, t_b:120 s, t_d: 15 s, E_{baş}: -1200 mV, E_{bitiş}: 300 mV, E_p: 50 mV, f: 25 Hz., E_{step}: 5mV, SW).

3.1.4 Çok Duvarlı Karbon Nanotüp/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE) ile Sn(II) Tayini

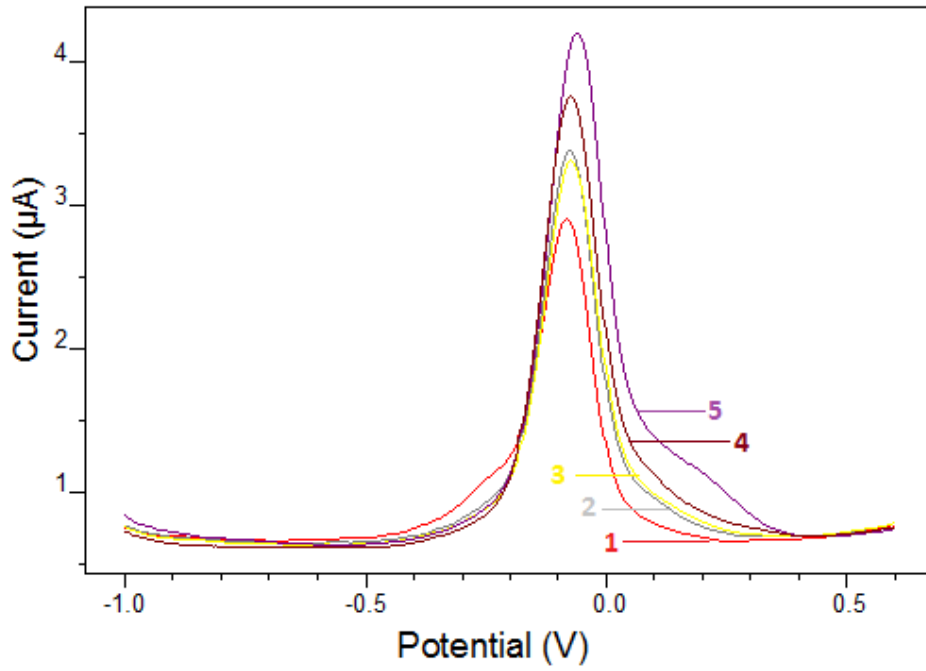
Diğer bir çalışma olarak camımsı karbon üzerine çok duvarlı karbon nanotüp modifikasyonunun ardından üzerine polimer filmi sentezlendi ve in-sitü bizmut filmi 1 M HCl, 400 µg/L Bi(III) ortamında oluşturularak elde edilen modifiye elektrot ile Sn(II)'nin davranışı Şekil 3.4' de verildi.



Şekil 3.4: Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE’ de Sn^{2+} nin davranışı. (1) $0 \mu\text{g/L Sn}^{2+}$, (2) $50 \mu\text{g/L Sn}^{2+}$, (3) $100 \mu\text{g/L Sn}^{2+}$, (1 M HCl, $400 \mu\text{g/L Bi}^{3+}$, E_b : -1200mV , t_b : 90 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV , $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV , E_p : 10 mV , t_p : 10 ms , E_{step} : 5mV , tarama hızı: 100 mV/s , DP).

3.1.5 Nafyon Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Nafion/GCE) ile Sn(II) Tayini

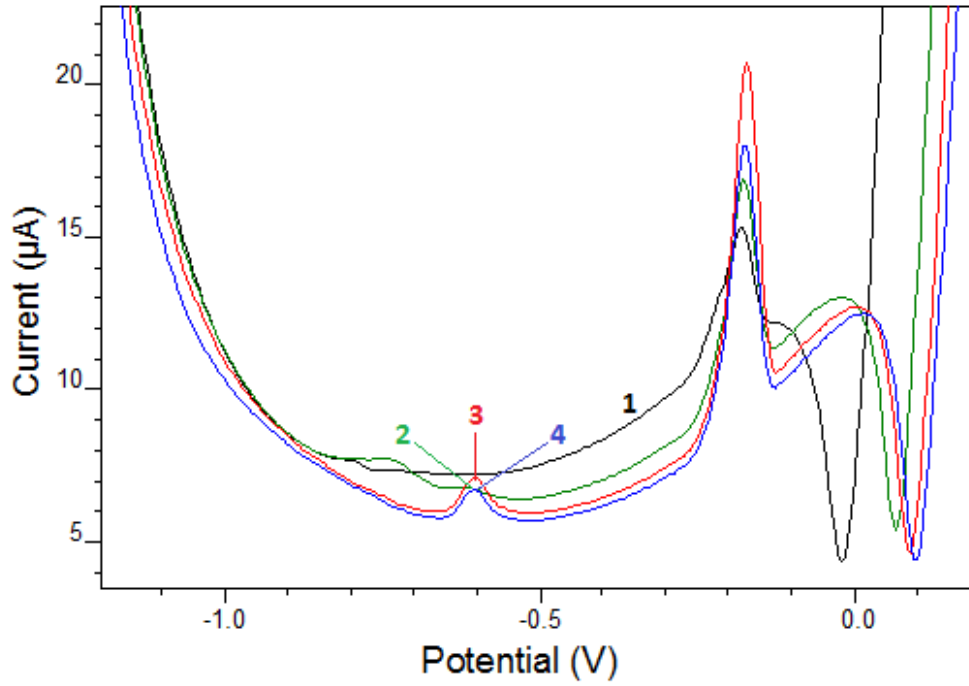
Nafyonun iletken bir sıvı olması, özellikle anyonları tutup girişim etkisini azaltıyor olmasından dolayı modifikasyon işlemlerinde tercih sebebi olmaktadır. Bu nedenle camımsı karbon üzerine nafyon modifiye camımsı karbon elektrot ile bir yöntem çalışıldı. $0.1 \text{ M pH } 4,5$ asetik asit/asetat tamponu, 1 mg/L Bi(III) ve $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Katekol ortamında Sn(II) sinyaliine ait elde edilen voltammogram Şekil 3.5’ te gösterildi. Yaklaşık -0.1 V civarındaki pik bizmuta aittir.



Şekil 3.5: Bi/Nafion/GCE’ de Sn^{2+} nin davranışı, (1) 0 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} , (2) 10 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} , (3) 20 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} , (4) 20 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + $1,5 \cdot 10^{-4}$ M Katekol, (5) 40 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + $1,5 \cdot 10^{-4}$ M Katekol (0.1 M pH 4,5 asetikasit/asetat tampon, 1 mg/L Bi^{3+} , E_b : -1200mV, t_b :120 s, E_{b2} : -300 mV, t_{b2} : 120 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 600 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 50 mV/s, DP).

3.1.6 Nafyon/polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/Nafion/GCE) ile Sn(II) Tayini

Modifikasyon işlemini iyileştirmek için yapılan nafyon modifiyesinin üzerine polimer sentezlenerek bir yöntem çalışıldı. Bu yöntemde in-sitü bizmut filmi oluşturularak 1 M HCl, 400 $\mu\text{g/L}$ Bi(III) ortamında Sn(II)’ ye ait sinyal incelendi (Şekil 3.6).

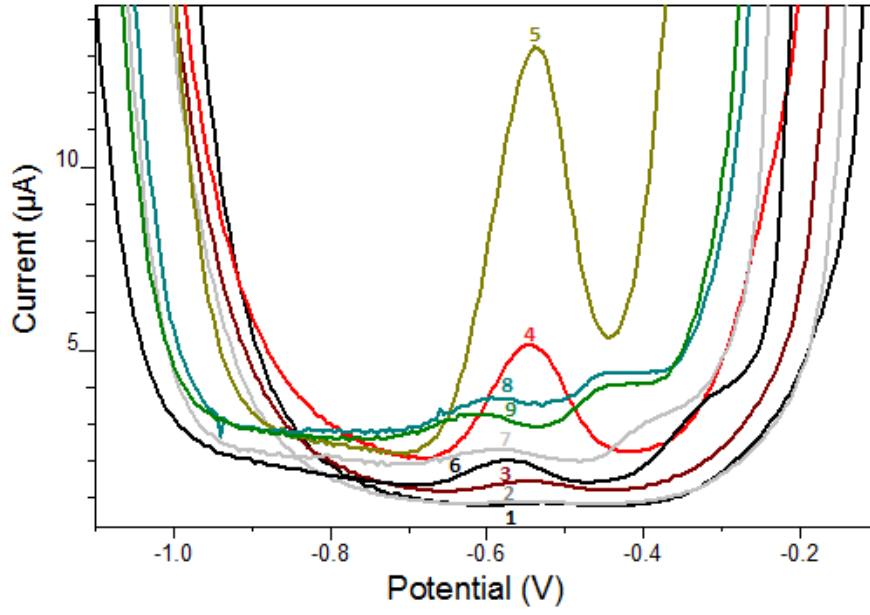


Şekil 3.6: Bi/poli(BPB)/Nafyon/GCE’de Sn^{2+} nin voltammogramları, (1) 0 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} , (2) 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} , (3) 100 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} , (4) 100 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 2.10^{-4} M Katekol (1 M HCl, 400 $\mu\text{g/L}$ Bi^{3+} , E_b : -1200mV, t_b :90 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).

3.2 Bizmut Film Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE) ile Sn(II) Tayini

3.2.1 Pik Akımına pH Etkisi

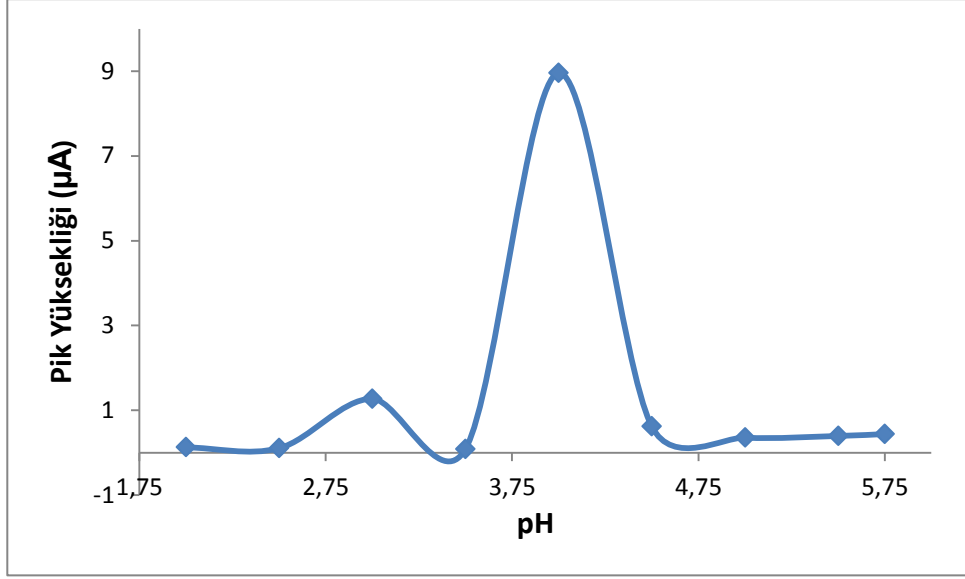
Sn -Katekol kompleksine pH’ nin etkisini incelemek için, 0,1 M pH 2 – 2,5 – 3 – 3,5 kloroasetikasit/kloroasetat tamponları ve 0,1 M pH 4 – 4,5 – 5 – 5,5 – 5,75 asetikasit/asetat tamponları alınarak ayrı ayrı SW modunda ölçümleri alınmış ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.7’ de verildi, bu voltammogramlardan elde edilen pik yükseklikleri Tablo 3.1’ de ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 3.8’ de verildi. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri $C_{\text{Sn(II)}}$: 100 $\mu\text{g/L}$, C_{Katekol} : $1,5.10^{-4}$ M ve $C_{\text{Bi(III)}}$: 10 mg/L olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 3.7: Pik yüksekliğinin ortam pH' si ile değişim voltammogramları (1) pH 2; (2) pH 2,5; (3) pH 3; (4) pH 3,5; (5) pH 4; (6) pH 4,5; (7) pH 5; (8) pH 5,5; (9) pH 5,75 ($C_{Sn(II)}$: 100 $\mu\text{g/L}$, C_{Katekol} : $1,5 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{Bi(III)}$: 10 mg/L, E_b : -1200mV, t_b :120 s, t_d : 15 s, $E_{baş}$: -1200 mV, $E_{bitiş}$: 300 mV, E_p : 50 mV, f: 25 Hz., E_{step} : 5mV, SW).

Tablo 3.1: Kalay-katekol kompleksinin pH' ye bağlı pik yükseklikleri.

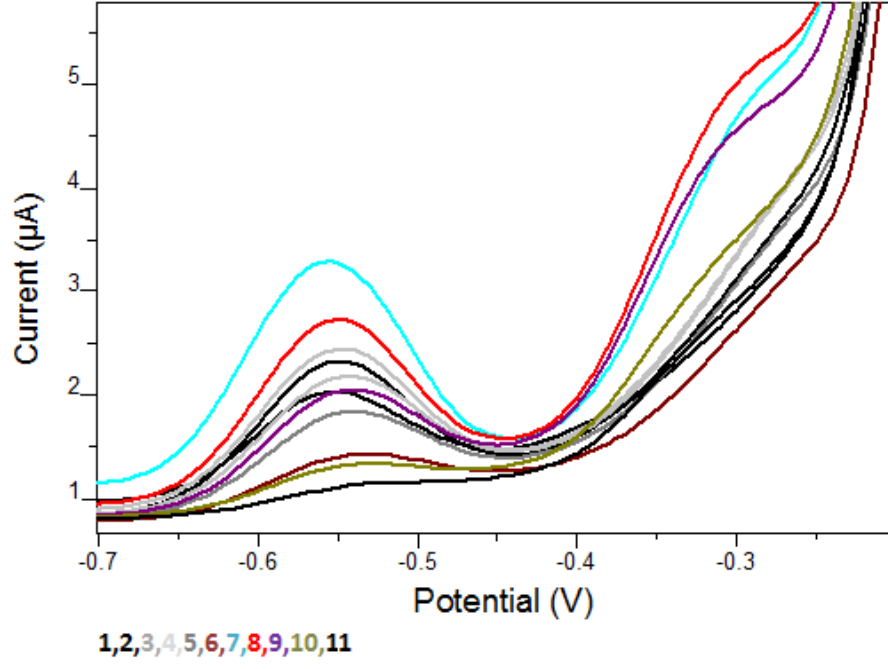
pH	Pik Yüksekliği (μA)
2,00	0,1261
2,50	0,1065
3,00	1,2729
3,50	0,0878
4,00	8,9576
4,50	0,6180
5,00	0,3556
5,50	0,3957
5,75	0,4400



Şekil 3.8: Pik yüksekliğinin pH'ye bağlı olarak değişimi ($C_{Sn(II)}$: 100 µg/L, $C_{Katekol}$: $1,5 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{Bi(III)}$: 10 mg/L).

3.2.2 Katekol Derişimi Etkisi

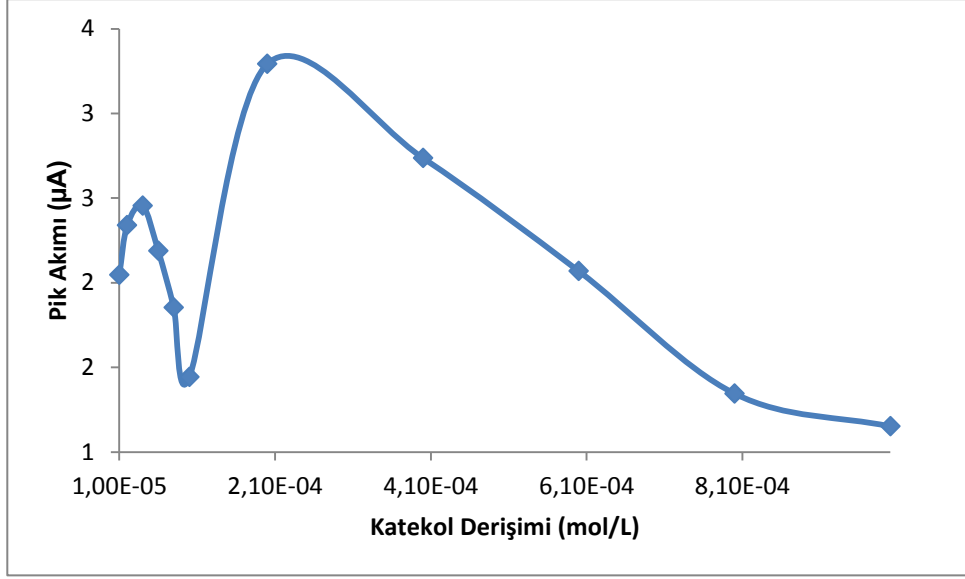
Katekol derişiminin Kalay' a bağılı pik akımının etkisini incelemek için, 0,1 M pH 4 asetik asit/asetat, $C_{Sn(II)}$: 100 µg/L, $C_{Bi(III)}$: 10 mg/L ortamında $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $2 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $4 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $6 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $6 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $8 \cdot 10^{-4}$ mol/L ve $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L Katekol derişimleri için voltammogramlar alındı ve Şekil 3.9' da verildi. Bu voltammogramlardan elde edilen pik akımları Tablo 3.2' de ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 3.10' da verildi.



Şekil 3.9: Pik yüksekliğinin katekol ile değişim voltammogramları (1) 1×10^{-5} mol/L; (2) 2×10^{-5} mol/L; (3) 4×10^{-5} mol/L; (4) 6×10^{-5} mol/L; (5) 8×10^{-5} mol/L; (6) 1×10^{-4} mol/L; (7) 2×10^{-4} mol/L; (8) 4×10^{-4} mol/L; (9) 6×10^{-4} mol/L; (10) 8×10^{-4} mol/L; (11) 1×10^{-4} mol/L Katekol (0,1 M pH 4 asetikasit/asetat, $C_{\text{Sn(II)}}$: 100 $\mu\text{g/L}$, $C_{\text{Bi(III)}}$: 10 mg/L, E_b : -1200mV, t_b :120 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 50 mV, f: 25 Hz., E_{step} : 5mV, SW).

Tablo 3.2: Katekol derişimine bağı Sn(II)' ye ait pik akımları.

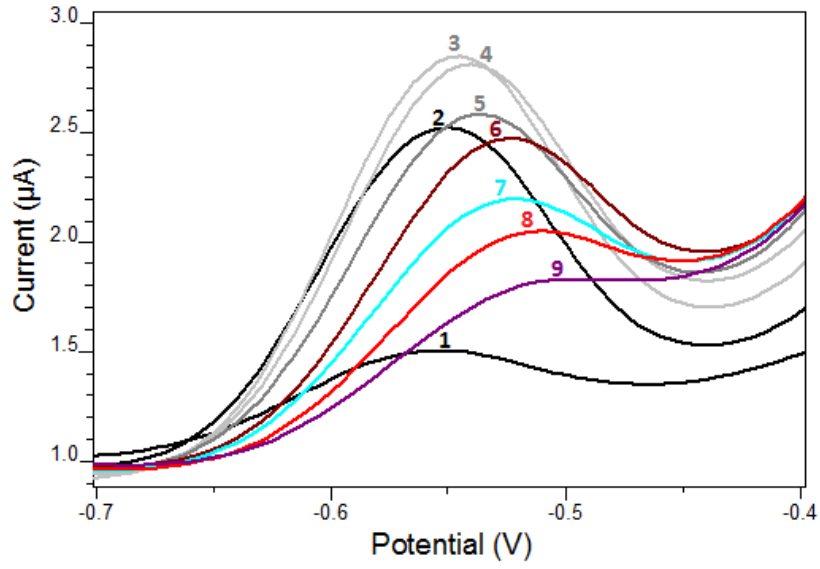
Katekol derişimi (mol/L)	Pik Akımı (μA)
$1 \cdot 10^{-5}$	2,0460
$2 \cdot 10^{-5}$	2,3380
$4 \cdot 10^{-5}$	2,4550
$6 \cdot 10^{-5}$	2,1880
$8 \cdot 10^{-5}$	1,8530
$1 \cdot 10^{-4}$	1,4420
$2 \cdot 10^{-4}$	3,2920
$4 \cdot 10^{-4}$	2,7360
$6 \cdot 10^{-4}$	2,0680
$8 \cdot 10^{-4}$	1,3450
$1 \cdot 10^{-3}$	1,1510



Şekil 3.10: Katekol derişiminin pik akımına etkisi. (0,1 M pH 4 asetik asit/asetat, $C_{Sn(II)}$: 100 µg/L, $C_{Bi(III)}$: 10 mg/L).

3.2.3 Bizmut Derişiminin Etkisi

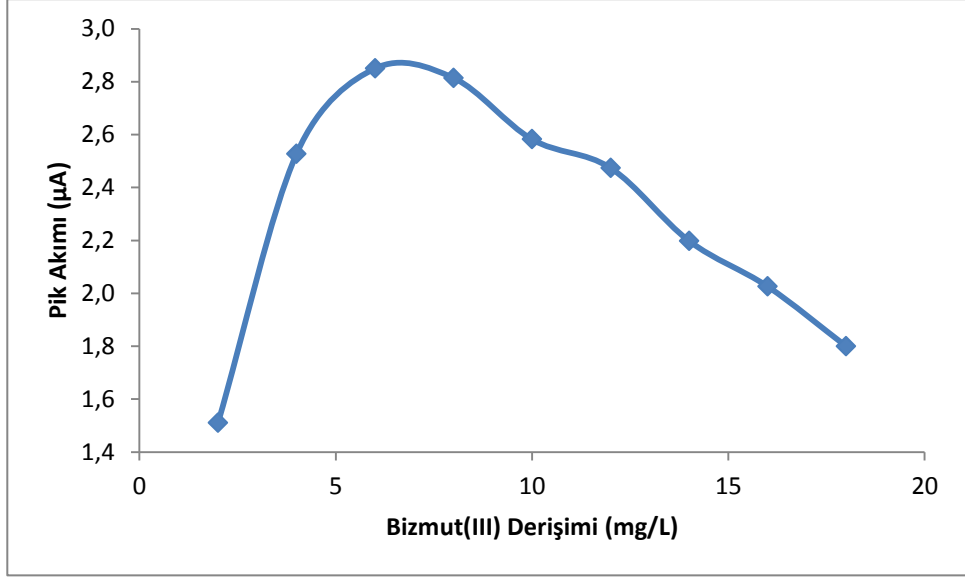
GC üzerinde Bizmut filmi oluşturmak üzere Bi(III) derişiminin etkisini incelemek için 0,1 M pH 4 asetik asit/asetat, $C_{Sn(II)}$: 100 µg/L ve $C_{Katekol}$: $1,5 \cdot 10^{-4}$ M ortamında 2 – 4 – 6 – 8 – 10 – 12 – 14 – 16 – 18 – 20 mg/L Bi(III) derişimlerinde ölçümler alındı ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.11’ de verildi. Bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.3’ de ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 3.12’ de verildi.



Şekil 3.11: Pik yüksekliğinin bizmut derişimi ile değişim voltammogramları (1) 2 mg/L; (2) 4 mg/L; (3) 6 mg/L; (4) 8 mg/L; (5) 10 mg/L; (6) 12 mg/L; (7) 14 mg/L; (8) 16 mg/L; (9) 18 mg/L Bi^{3+} (0,1 M pH 4 asetikasit/asetat, $C_{\text{Sn(II)}}$: 100 $\mu\text{g/L}$, C_{Katekol} : $1,5 \cdot 10^{-4}$ M, E_b : -1200mV, t_b :120 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 50 mV, f: 25 Hz., E_{step} : 5mV, SW).

Tablo 3.3: Bizmut derişimine bağlı Sn(II)' ye ait pik akımları.

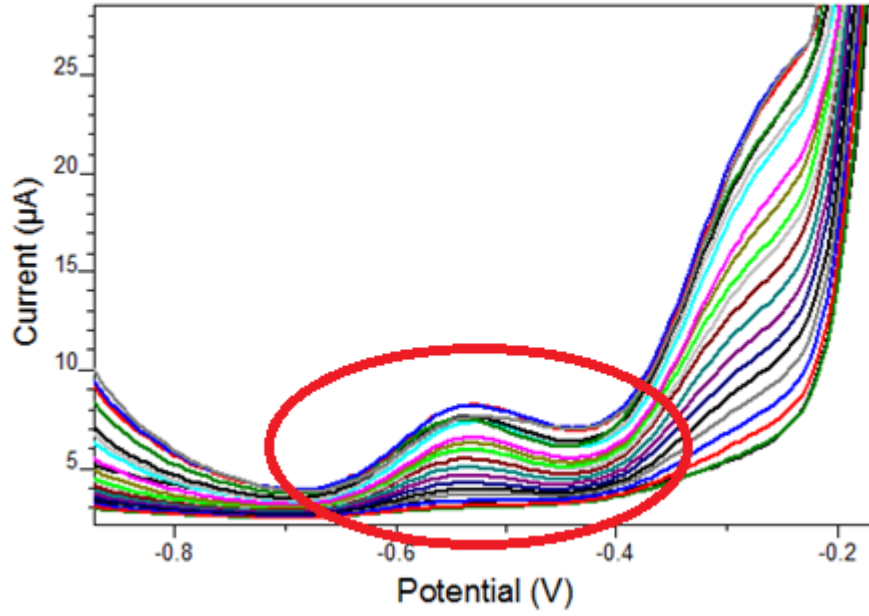
Bizmut(III) derişimi (mg/L)	Pik Akımı (μA)
2	1,510
4	2,527
6	2,850
8	2,814
10	2,582
12	2,474
14	2,198
16	2,026
18	1,800



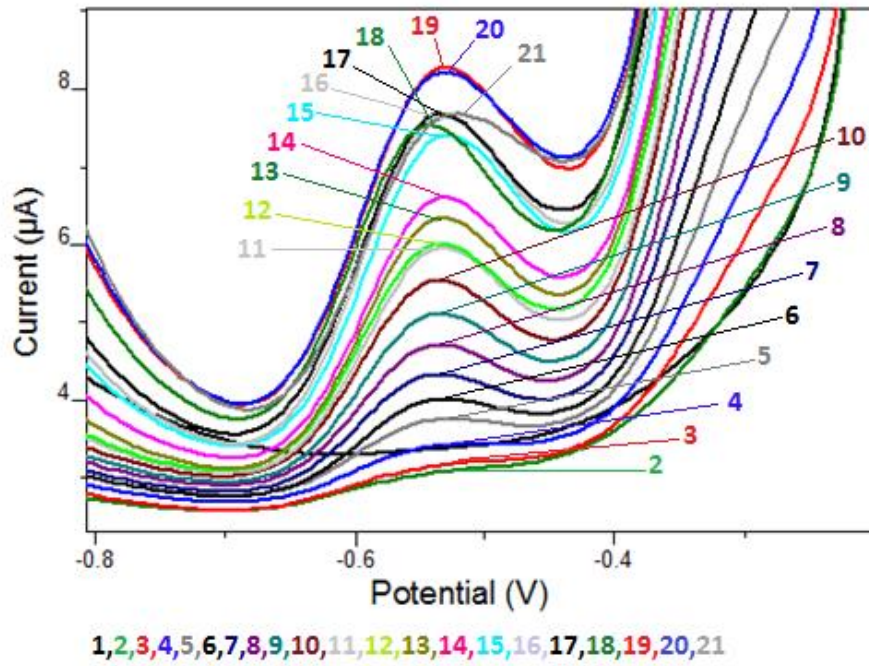
Şekil 3.12: Bizmut derişimine bağı Sn(II)' ye ait pik akımlarının grafiğı(0,1 M pH 4 asetikasit/asetat, $C_{\text{Sn(II)}}$: 100 µg/L, C_{Katekol} : $1,5 \cdot 10^{-4}$ M).

3.2.4 Kalibrasyon Grafiğı

0,1 mol/L pH 4 asetikasit/asetat tamponlu ortamda 6 mg/L Bi(III) ve $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L katekol üzerine artan derişimlerde Sn(II) ilave edilerek optimum koşullarda kalibrasyon grafiğı oluşturuldu. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.13 ve daha yakınlştırılmış hali Şekil 3.14' te, bu voltammogramlardan elde edilen pik yükseklikleri Tablo 3.4' te ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 3.15 ve Şekil 3.16' da verildi.



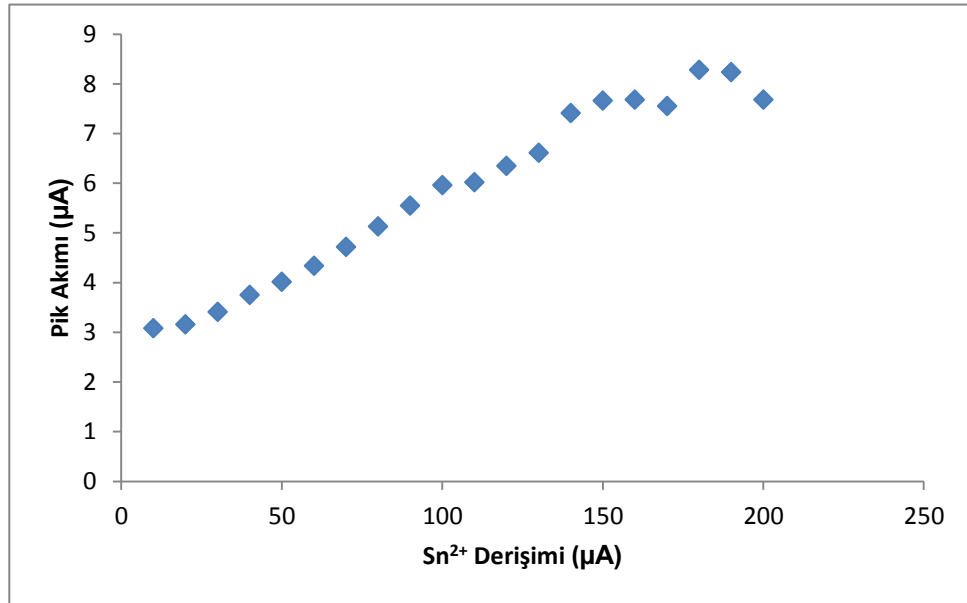
Şekil 3.13: Sn(II) için oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar I.



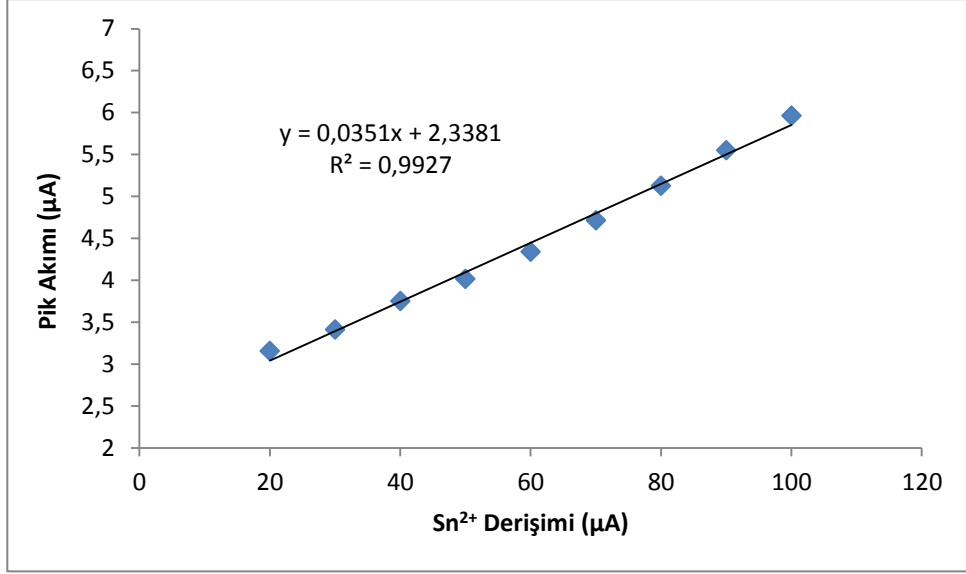
Şekil 3.14: Sn(II) için oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar II (1) 0 µg/L; (2) 10 µg/L; (3) 20 µg/L; (4) 30 µg/L; (5) 40 µg/L; (6) 50 µg/L; (7) 60 µg/L; (8) 70 µg/L; (9) 80 µg/L; (10) 90 µg/L; (11) 100 µg/L; (12) 110 µg/L; (13) 120 µg/L; (14) 130 µg/L; (15) 140 µg/L; (16) 150 µg/L; (17) 160 µg/L; (18) 170 µg/L; (19) 180 µg/L; (20) 190 µg/L; (21) 200 µg/L Sn²⁺ (0,1 M pH 4 asetikasit/asetat, C_{Bi(III)}: 6 mg/L, C_{Katekol}: 2.10⁻⁴ M Katekol, E_b: -1200mV, t_b:120 s, t_d: 15 s, E_{baş}: -1200 mV, E_{bitiş}: 300 mV, E_p: 50 mV, f: 25 Hz., E_{step}: 5mV, SW).

Tablo 3.4: Sn(II) için oluşturulan kalibrasyon grafiğinin pik akımları.

Sn(II) Derişimi ($\mu\text{g/L}$)	Pik Akımı (μA)
10	3,079
20	3,156
30	3,411
40	3,752
50	4,013
60	4,338
70	4,714
80	5,126
90	5,549
100	5,962
110	6,018
120	6,345
130	6,608
140	7,407
150	7,662
160	7,680
170	7,553
180	8,277
190	8,233
200	7,680



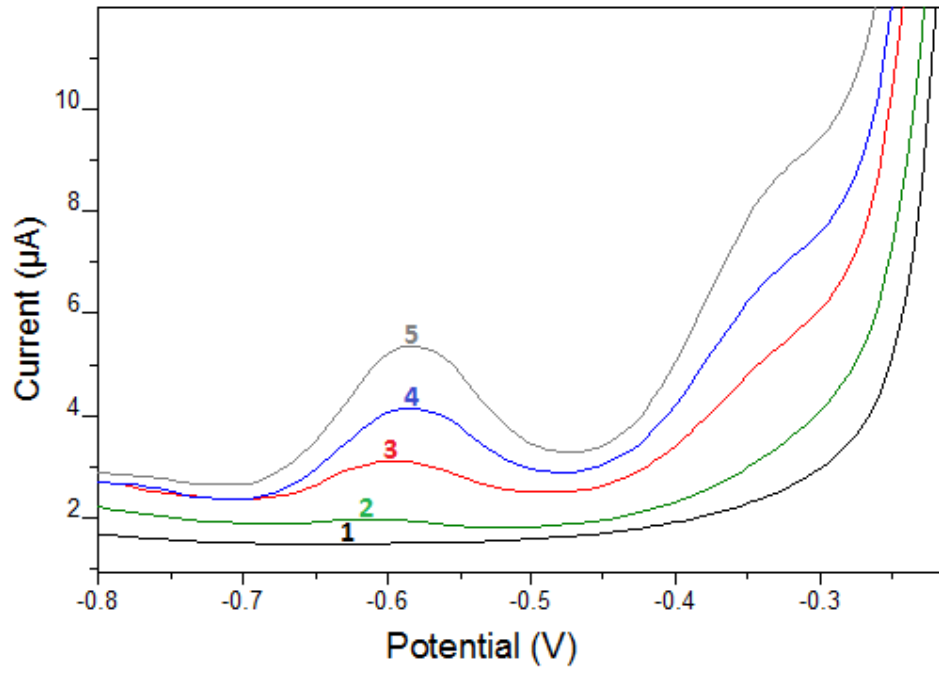
Şekil 3.15: Sn(II) için kalibrasyon grafiği I.



Şekil 3.16: Sn(II) için kalibrasyon grafiği II.

3.2.5 Örnek Uygulaması

Optimum koşullarda (0,1 M pH 4 asetik asit/asetat, $C_{\text{Bi(III)}}$: 6 mg/L, C_{Katekol} : $2 \cdot 10^{-4}$ M Katekol, E_p : 50 mV, f : 25 Hz., E_{step} : 5 mV/s) kalibrasyon grafiği oluşturulan yöntemin dere suyuna uygulaması yapılmıştır. Doğrudan ve 62,5 µg/L standart Sn(II) eklenmiş dere suyuna, Sn(II)' den her katım 10 µg/L olacak şekilde 3 standart eklenerek voltammogramlar alınmış Şekil 3.17' de gösterilmiştir. Her deneme 2 kez tekrarlanmıştır. Buna göre geri kazanımlar hesaplanmış Tablo 3.5' te verilmiştir.



Şekil 3.17: Standart katma voltammogramı (1) 0 µg/L; (2) 62,5 µg/L; (3) (2) + 10 µg/L; (4) (2) + 20 µg/L; (5) (2) + 30 µg/L Sn^{2+} (0,1 M pH 4 asetikasit/asetat, $C_{\text{Bi(III)}}$: 6 mg/L, C_{Katekol} : $2 \cdot 10^{-4}$ M Katekol, E_b : -1200mV, t_b :120 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 50 mV, f: 25 Hz., E_{step} : 5mV, SW).

Tablo 3.5: Kalay(II) eklenmiş dere suyu örneğinde geri kazanım.

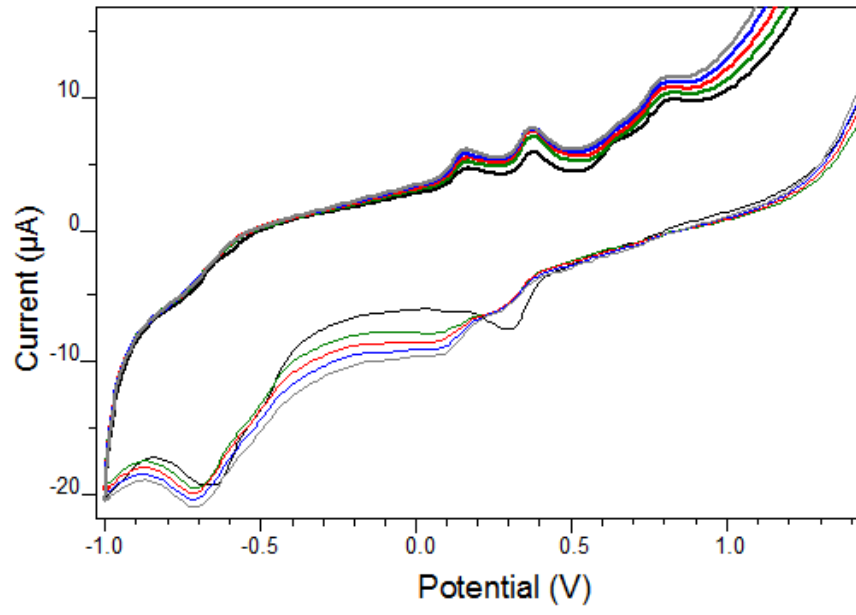
Örnek	Eklenen Sn^{2+} (µg/L)	Bulunan Sn^{2+} (µg/L)	Geri Kazanım (%R)
Dere suyu	-	< LOD	-
Dere suyu	62,500	18,586±1,422	29,737±2,275

3.3 Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE) ile Sn Tayini

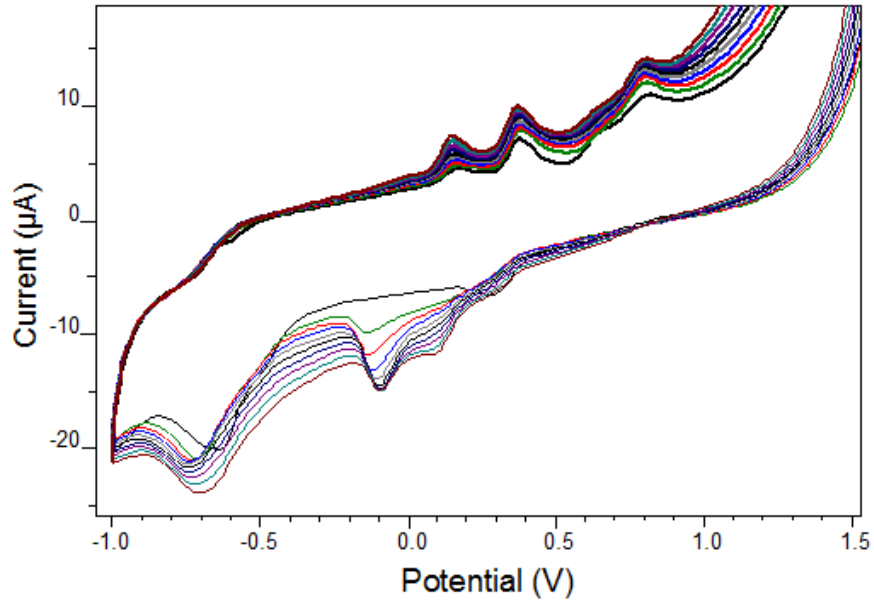
3.3.1 Modifikasyon için Döngü Sayısı Etkisi ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

GC elektrot üzerinde poli(BPB) filmi oluşturmak üzere döngü sayısının etkisini incelemek için, 5 – 10 – 15 – 20 – 30 döngülerde ardışık voltammogramlar alınarak poli(BPB) filmi elektrot üzerinde sentezlenmiştir. 5 döngü sonrasında elde edilen voltammogram Şekil 3.18’ de, 10 döngü için elde edilen voltammogram Şekil 3.19’ da, 15 döngü için elde edilen voltammogram Şekil 3.20’ de, 20 döngü için elde edilen voltammogram Şekil 3.21’ de ve 30 döngü için elde edilen voltammogram Şekil 3.22’ de verilmiştir. Her bir sentez sonrasında 1 M HCl, 400 µg/L Bi(III) ve 50 µg/L Sn(II) bulunan ortamda DP modunda voltammogramlar alınmış ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.23’ de verilmiştir. Bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.6’ da ve verilerle çizilen grafik Şekil 3.24’ te verilmiştir.

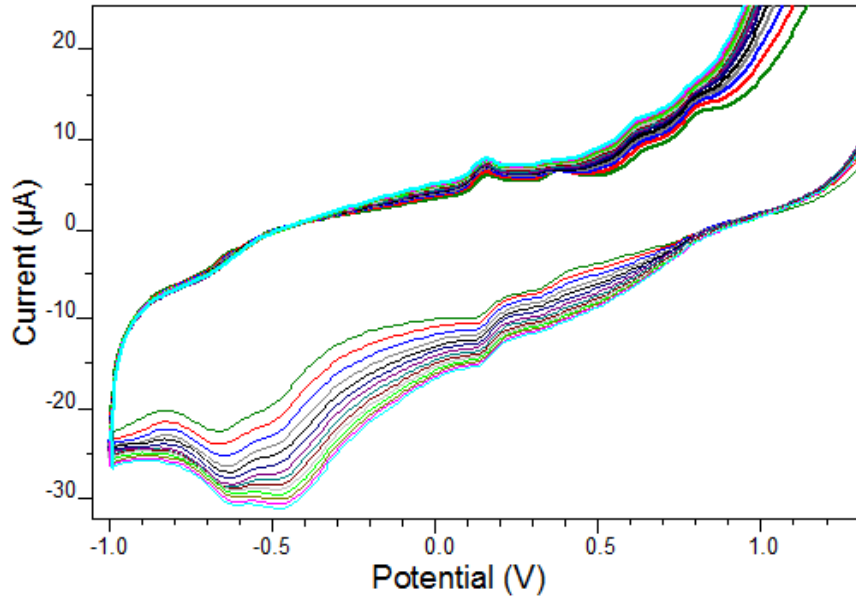
Yalın camımsı karbon ve yapılan modifikasyon sonrası optimum döngü sayısında, elde edilen modifikasyonun değerlendirilmesi için elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak elektrodun impedansı alındı. Cihaz ve çözelti parametreleri sırasıyla; başlangıç potansiyeli 0,2 V, rekans 57 Hz., $3 \cdot 10^{-5}$ M $K_3[Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KCl bulunan ortamda alınan impedansın ölçümleri Şekil 3.25’ te görülmektedir.



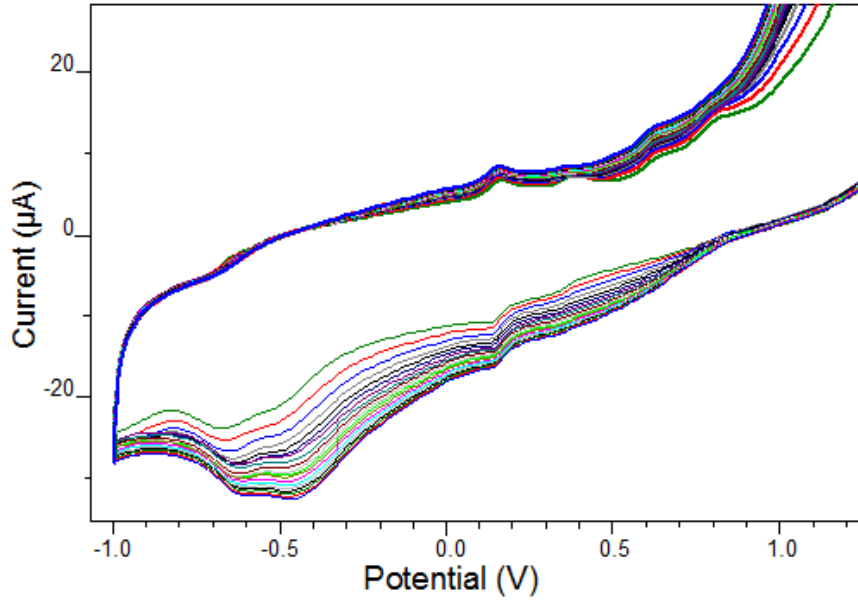
Şekil 3.18: Poli(BPB) 5 ardışık döngüseli ile sentezinin voltammogramı (0,1M pH 6 fosfat tamponu ve 5×10^{-4} mol/L BPB).



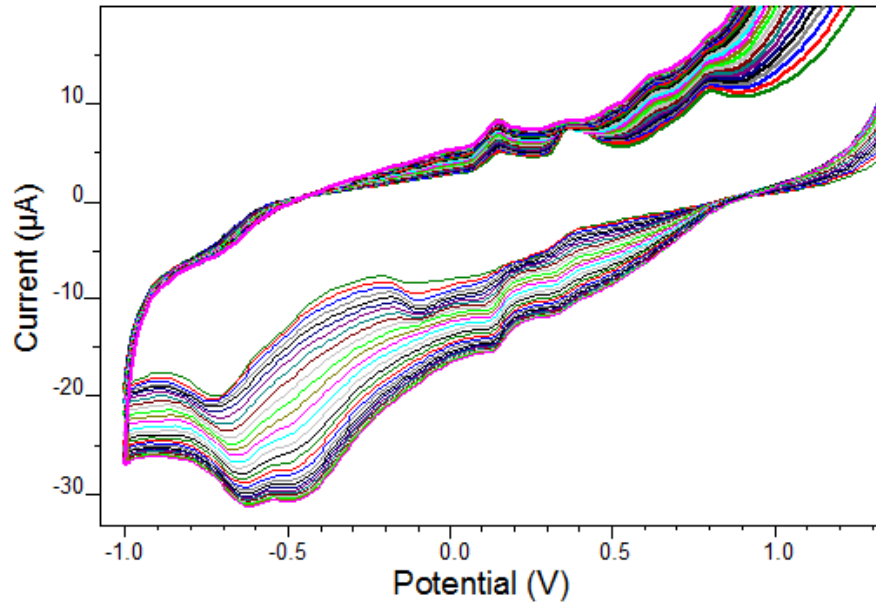
Şekil 3.19: Poli(BPB) 10 ardışık döngüseli ile sentezinin voltammogramı (0,1M pH 6 fosfat tamponu ve 5×10^{-4} mol/L BPB).



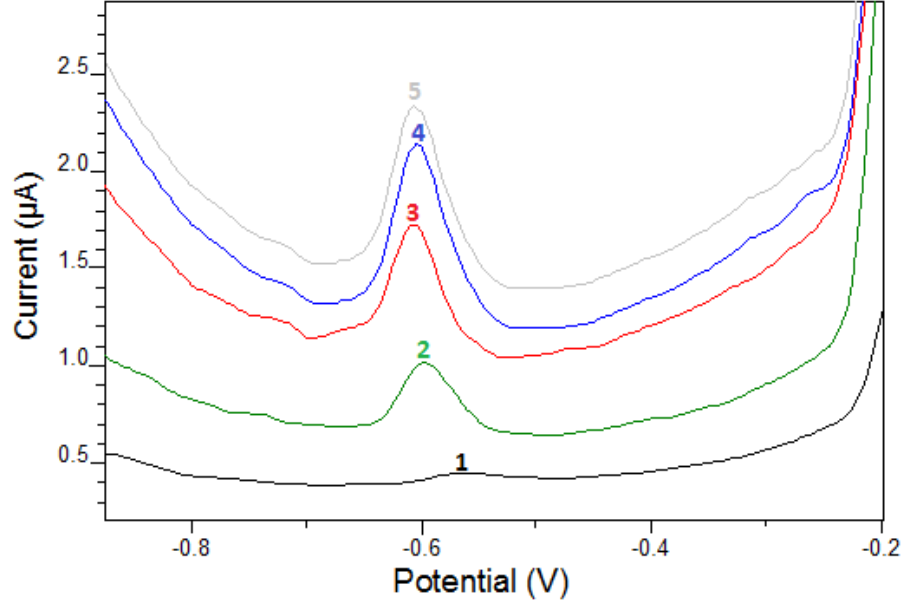
Şekil 3.20: Poli(BPB) 15 ardışık döngüseli ile sentezinin voltammogramı (0,1M pH 6 fosfat tamponu ve 5×10^{-4} mol/L BPB).



Şekil 3.21: Poli(BPB) 20 ardışık döngüseli ile sentezinin voltammogramı (0,1M pH 6 fosfat tamponu ve 5×10^{-4} mol/L BPB).



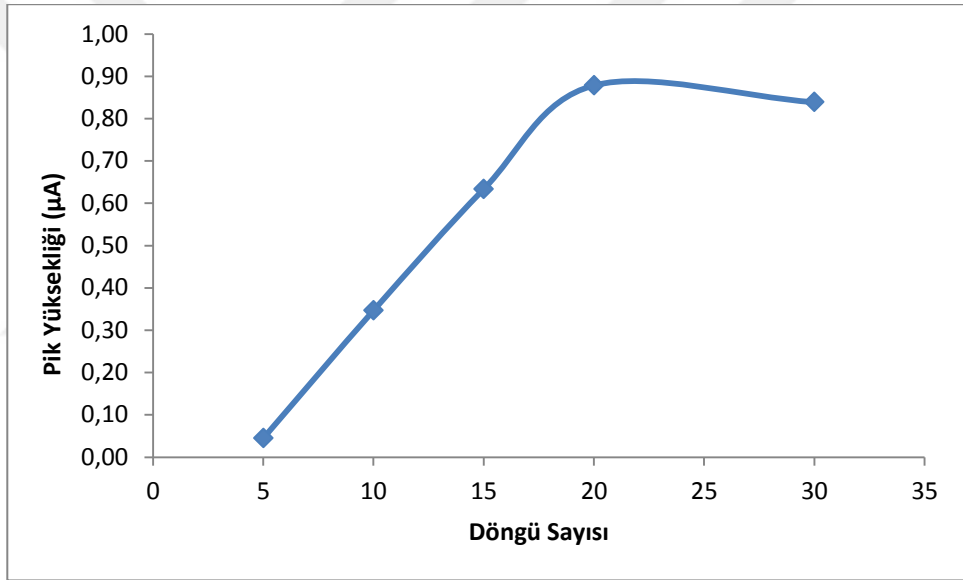
Şekil 3.22: Poli(BPB) 30 ardışık döngüseli ile sentezinin voltammogramı (0,1M pH 6 fosfat tamponu ve 5×10^{-4} mol/L BPB).



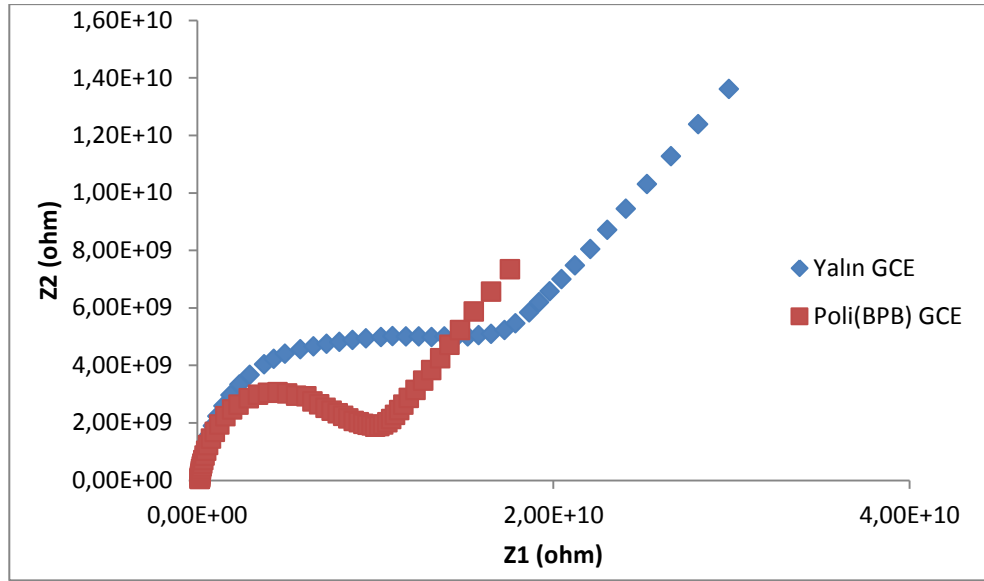
Şekil 3.23: Döngü sayısına bağlı olarak Sn(II) sinyalinin değişimi (1 M HCl, $400 \mu\text{g/L Bi}^{3+}$ ve $50 \mu\text{g/L Sn}^{2+}$, E_b : -1200mV, t_b :90 s, t_d : 15 s, $E_{baş}$: -1200 mV, $E_{bitiş}$: 300 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).

Tablo 3.6: Döngü sayısına bağlı olarak Sn(II)'ye ait pik yükseklikleri.

Döngü Sayısı	Pik Yüksekliği (μA)
5	0,0447
10	0,3464
15	0,6333
20	0,8784
30	0,8386



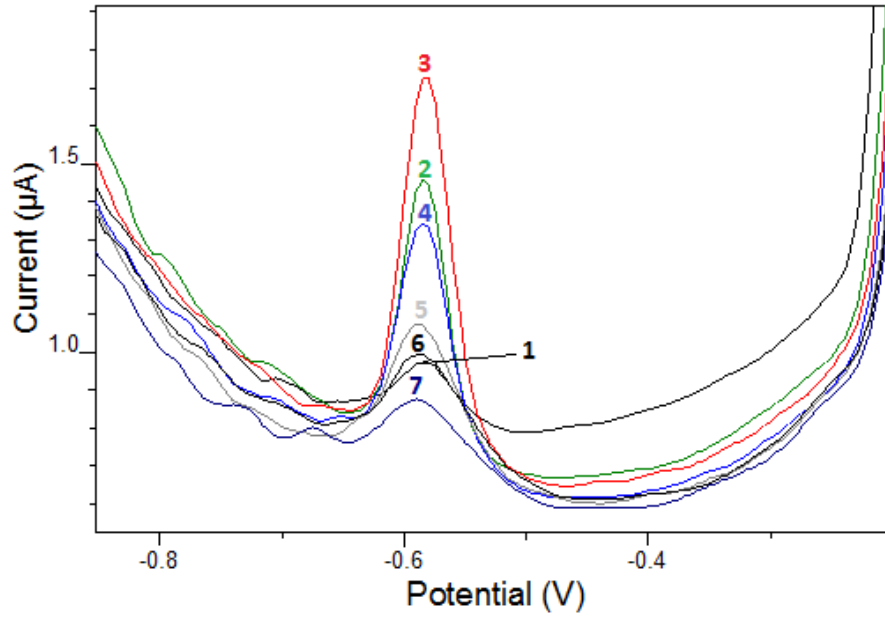
Şekil 3.24: Döngü sayısına bağlı olarak değişen Sn(II)'ye ait pik yüksekliklerinin grafiği.



Şekil 3.25: Yalın camımsı karbon ve poli(BPB) modifiye camımsı karbonun 3.10^{-5} M $K_3[Fe(CN)_6]$ ve 0,1 M KCl ortamında alınan impedansı.

3.3.2 Bizmut Derişimi Etkisi

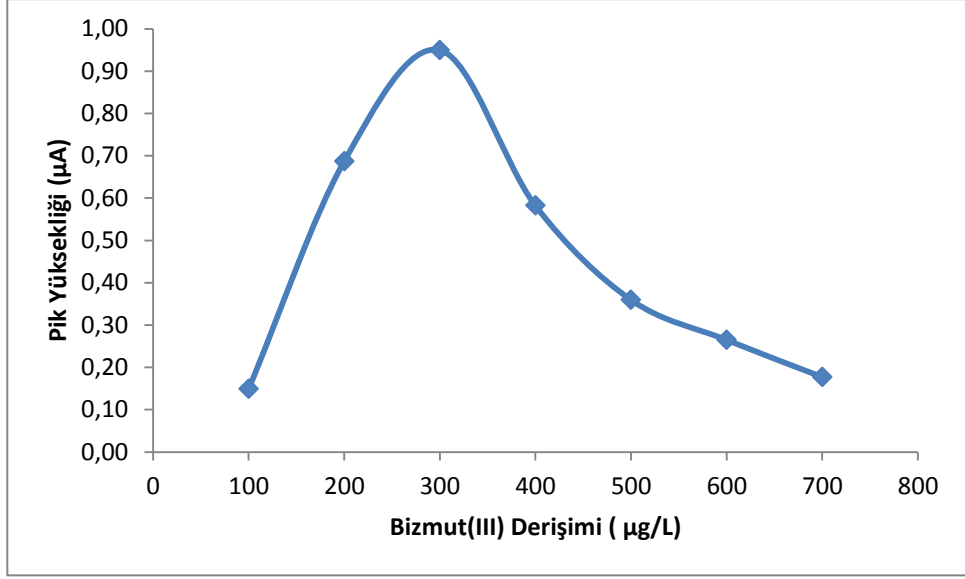
Yalın GC elektrot hazırlanıp polimer filmi oluşturulduktan sonra bizmut filmi oluşturmak üzere bizmut derişiminin etkisini incelemek için 1 M HCl, ve 50 $\mu\text{g/L}$ Sn(II) ortamında, 100 – 200 – 300 – 400 – 500 – 600 – 700 $\mu\text{g/L}$ Bi(III) derişimlerinde ölçümler alındı ve elde edilen voltammogram Şekil 3.26’ da verildi. Bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.7’ de ve verilerle çizilen grafik Şekil 3.27’ de verildi.



Şekil 3.26: Pik yüksekliğinin bizmut derişimi ile değişim voltammogramları (1) 100 $\mu\text{g/L}$; (2) 200 $\mu\text{g/L}$; (3) 300 $\mu\text{g/L}$; (4) 400 $\mu\text{g/L}$; (5) 500 $\mu\text{g/L}$; (6) 600 $\mu\text{g/L}$; (7) 700 $\mu\text{g/L}$ Bi^{3+} (1 M HCl, ve 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} , E_b : -1200mV, t_b :90 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).

Tablo 3.7: Bizmut(III) derişimine bağlı olarak Sn(II)' ye ait pik yükseklikleri.

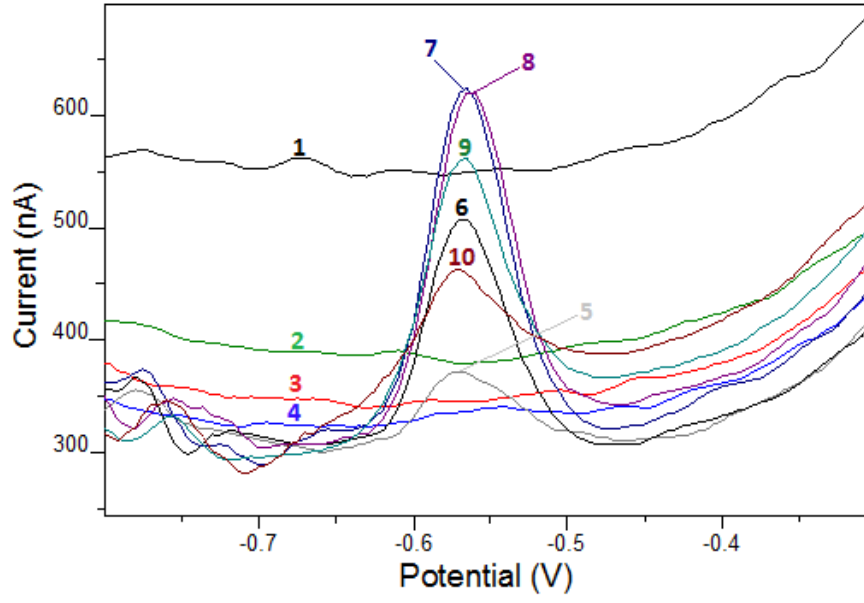
Bizmut(III) Derişimi ($\mu\text{g/L}$)	Pik Yüksekliği (μA)
100	0,1489
200	0,6869
300	0,9495
400	0,5822
500	0,3594
600	0,2648
700	0,1772



Şekil 3.27: Bizmut(III) derişimine bağı olarak Sn(II)'ye ait pik yüksekliklerinin grafiğı.

3.3.3 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

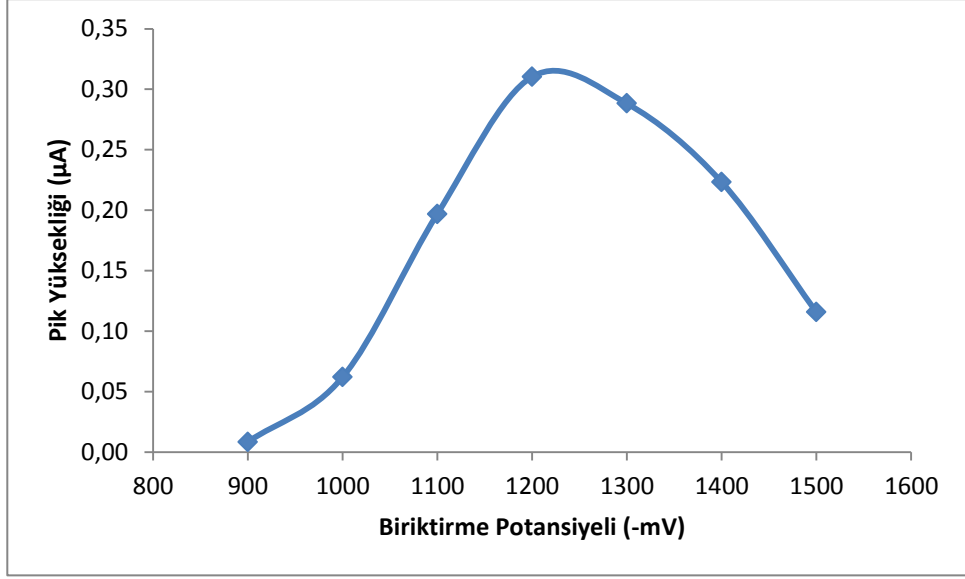
Biriktirme potansiyelinin pik yüksekliğıne olan etkisini incelemek için, 1 M HCl, 300 µg/L Bi(III) ve 50 µg/L Sn(II) ortamında -600, -700, -800, -900, -1000, -1100, -1200, -1300, -1400 ve -1500 mV biriktirme potansiyellerinde voltammogramlar alınarak Sn(II)' ye ait pikler incelendi. Bu voltammogramlar Şekil 3.28' de, bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.8' de, bu pik yüksekliklerine ait grafik ise Şekil 3.29' da verildi.



Şekil 3.28: Pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeli ile değişim voltammogramları (1) -600 mV; (2) -700 mV; (3) -800 mV; (4) -900 mV; (5) -1000 mV; (6) -1100 mV; (7) -1200 mV; (8) -1300 mV; (9) -1400 mV; (10) -1500 mV (1 M HCl, 300 $\mu\text{g/L}$ Bi^{3+} ve 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} , t_b :90 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).

Tablo 3.8: Biriktirme potansiyeline bağlı olarak değişen Sn(II)' ye ait pik yükseklikleri.

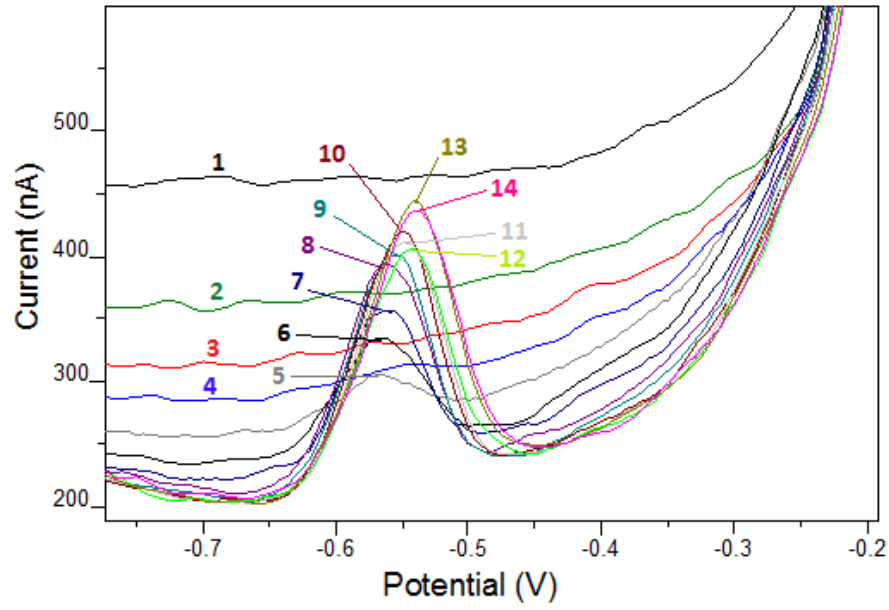
Biriktirme Potansiyeli (-mV)	Pik Yüksekliği (μA)
600	-
700	-
800	-
900	0,0083
1000	0,0619
1100	0,1968
1200	0,3103
1300	0,2882
1400	0,2233
1500	0,1158



Şekil 3.29: Biriktirme potansiyeline bağlı olarak değişen Sn(II)' ye ait pik yüksekliklerinin grafiği (1 M HCl, 300 µg/L Bi³⁺ ve 50 µg/L Sn²⁺, t_b:90 s, t_d: 15 s, E_{baş}: -1200 mV, E_{bitiş}: 300 mV, E_p: 10 mV, t_p: 10 ms, E_{step}: 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).

3.3.4 Biriktirme Süresinin Etkisi

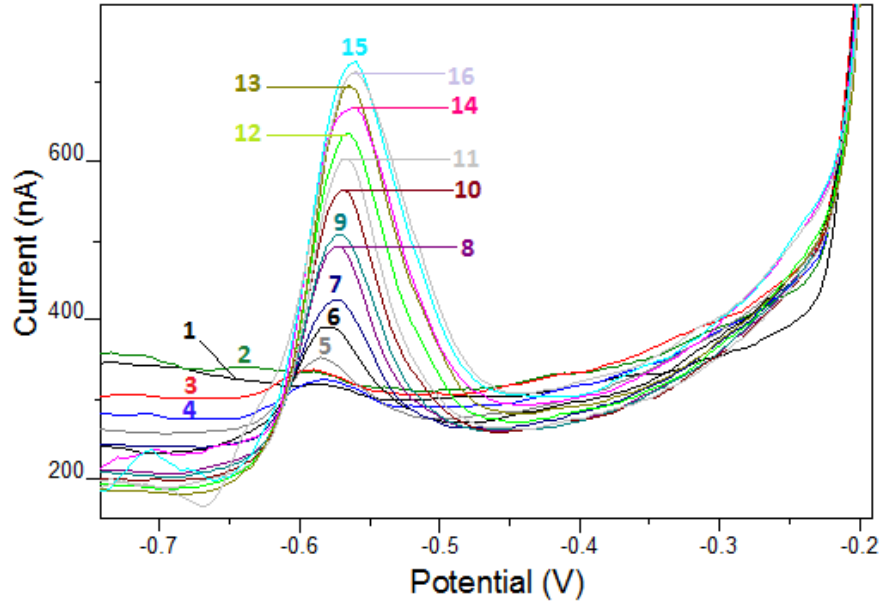
Biriktirme süresinin pik yüksekliğine olan etkisini incelemek için, 1 M HCl, 300 µg/L Bi(III) ve 10-50 µg/L Sn(II) bulunan iki ayrı ortamda 0 – 5 – 10 – 15 – 30 – 45 – 60 – 75 – 90 – 120 – 150 – 180 – 210 – 240 – 270 – 300 s biriktirme sürelerinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak Sn(II)' ye ait pikler incelendi. 10 µg/L Sn(II) bulunan ortamda biriktirme süresine bağlı olarak elde edilen voltammogramlar Şekil 3.30' da ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.9' da verilmiştir. 50 µg/L Sn(II) bulunan ortamda biriktirme süresine bağlı olarak elde edilen voltammogramlar Şekil 3.31' de ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.10' da verilmiştir. Verilerden elde edilen grafik ise şekil 3.32' de verilmiştir.



Şekil 3.30: Biriktirme süresine bağlı $10 \mu\text{g/L Sn}^{2+}$ Sn(II)'ya ait voltammogramlar (1) 0 s; (2) 5 s; (3) 10 s; (4) 15 s; (5) 30 s; (6) 45 s; (7) 60 s; (8) 75 s; (9) 90 s; (10) 120 s; (11) 150 s; (12) 180 s; (13) 210 s; (14) 240 s biriktirme süreleri (1 M HCl, $300 \mu\text{g/L Bi}^{3+}$, $10 \mu\text{g/L Sn}^{2+}$, E_b : -1200mV, t_d : 15 s, $E_{baş}$: -1200 mV, $E_{bitiş}$: 300 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).

Tablo 3.9: Biriktirme süresine bağlı $10 \mu\text{g/L Sn(II)}$ 'ye ait pik yükseklikleri.

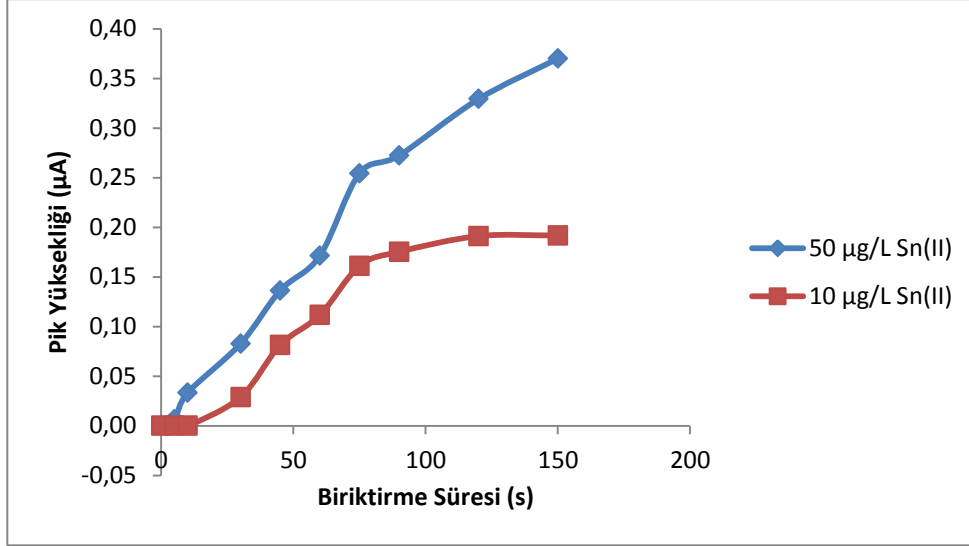
Biriktirme süresi (s)	Pik Yüksekliği (μA)
0	-
5	-
10	-
15	-
30	0,0289
45	0,0814
60	0,1116
75	0,1612
90	0,1753
120	0,1912
150	0,1918
180	0,1778
210	0,2127
240	0,2054



Şekil 3.31: Biriktirme süresine bağlı 50 µg/L Sn²⁺ Sn(II)'ya ait voltammogramlar (1) 0 s; (2) 5 s; (3) 10 s; (4) 15 s; (5) 30 s; (6) 45 s; (7) 60 s; (8) 75 s; (9) 90 s; (10) 120 s; (11) 150 s; (12) 180 s; (13) 210 s; (14) 240 s; (15) 270 s; (16) 300 s biriktirme süreleri (1 M HCl, 300 µg/L Bi³⁺, 50 µg/L Sn²⁺, E_b: -1200mV, t_d: 15 s, E_{baş}: -1200 mV, E_{bitiş}: 300 mV, E_p: 10 mV, t_p: 10 ms, E_{step}: 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).

Tablo 3.10: Biriktirme süresine bağlı 50 µg/L Sn(II)'ye ait pik yükseklikleri.

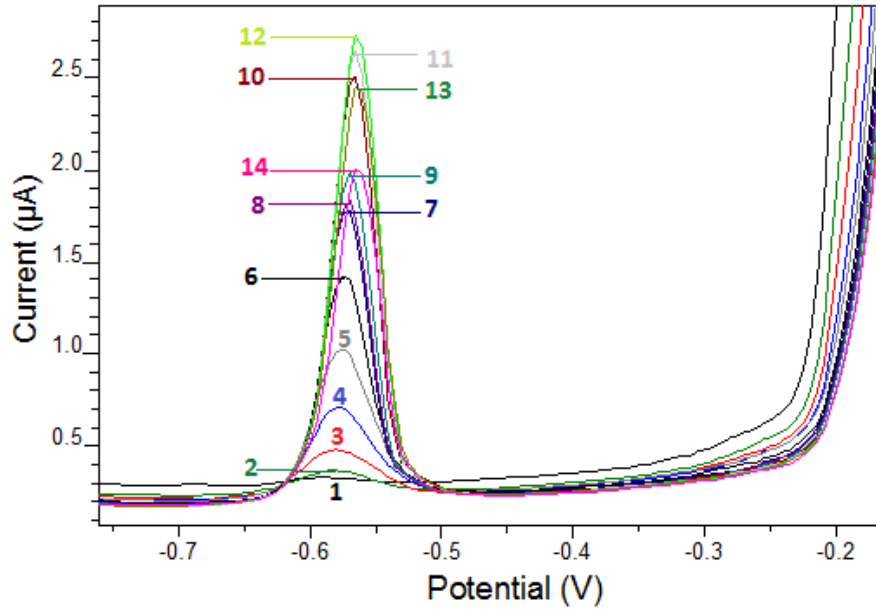
Biriktirme süresi (s)	Pik Yüksekliği (µA)
0	0,0073
5	0,0067
10	0,0333
15	0,0407
30	0,0827
45	0,1364
60	0,1713
75	0,2544
90	0,2724
120	0,3292
150	0,3700
180	0,3997
210	0,4592
240	0,4024
270	0,4766
300	0,4742



Şekil 3.32: Biriktirme süresine bağlı 10 ve 50 µg/L Sn(II)'ya ait voltammogramlar (1 M HCl, 300 µg/L Bi³⁺).

3.3.5 Kalibrasyon Grafiği

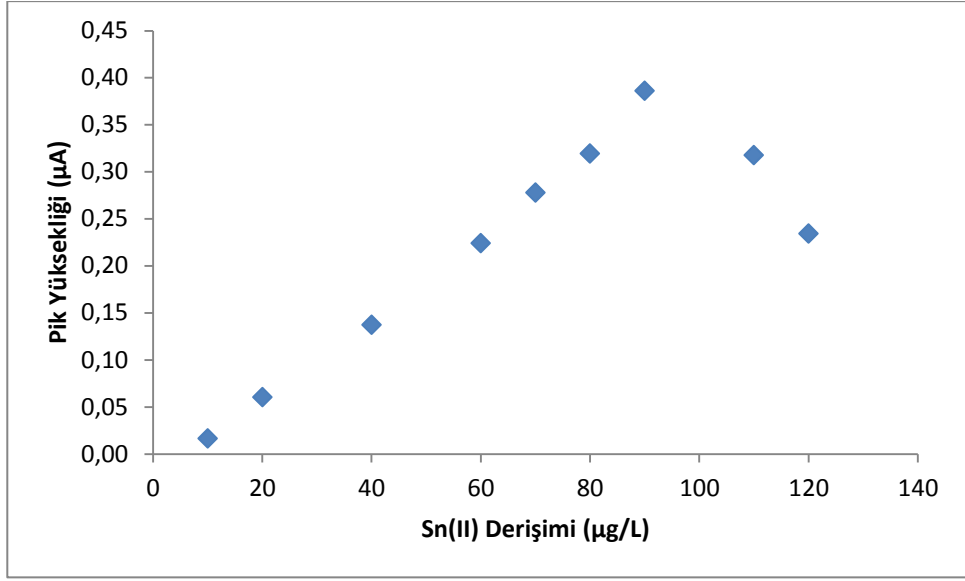
1 mol/L HCl ortamında 300 µg/L Bi(III) üzerine artan miktarlarda Sn(II) ilave edilerek optimum koşullarda kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.33' de, bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.11' de ve elde edilen grafik Şekil 3.34 ve Şekil 3.35' te verildi.



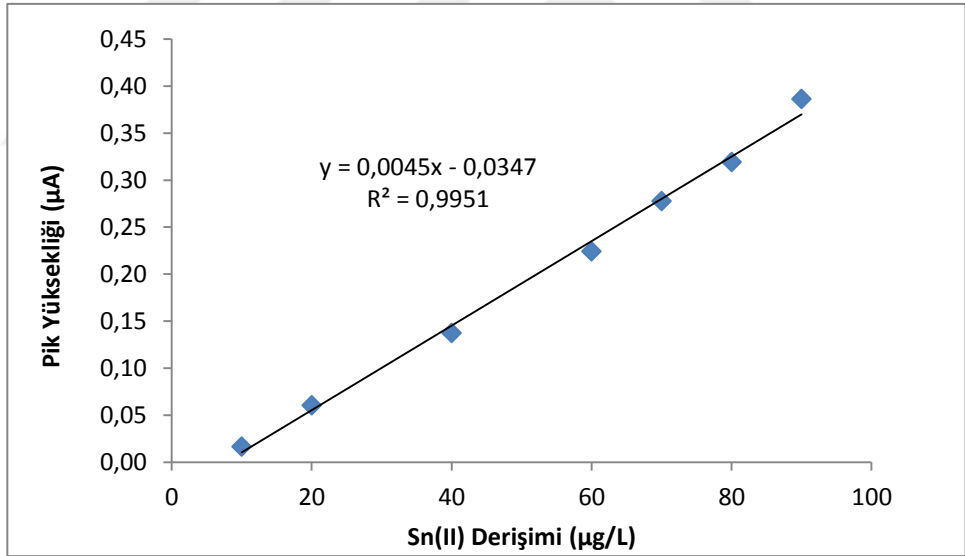
Şekil 3.33: Sn(II) için oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar (1) 0 µg/L; (2) 10 µg/L; (3) 20 µg/L; (4) 30 µg/L; (5) 40 µg/L; (6) 50 µg/L; (7) 60 µg/L; (8) 70 µg/L; (9) 80 µg/L; (10) 90 µg/L; (11) 100 µg/L; (12) 110 µg/L; (13) 120 µg/L; (14) 130 µg/L Sn²⁺ (1 M HCl, 300 µg/L Bi³⁺, E_b: -1200mV, t_b:90 s, t_d: 15 s, E_{baş}: -1200 mV, E_{bitiş}: 300 mV, E_p: 10 mV, t_p: 10 ms, E_{step}: 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).

Tablo 3.11: Sn(II) için oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait pik yükseklikleri.

Sn(II) Derişimi (µg/L)	Pik Yüksekliği (µA)
0	-
10	0,0164
20	0,0602
30	0,1750
40	0,1372
50	0,2622
60	0,2240
70	0,2777
80	0,3192
90	0,3861
100	0,2615
110	0,3177
120	0,2340



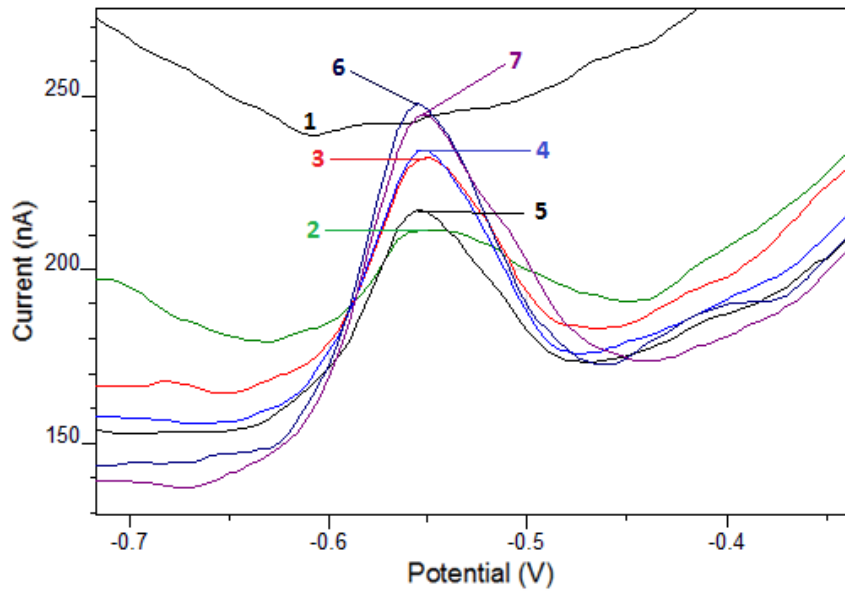
Şekil 3.34: Sn(II) için kalibrasyon grafiği I (1 M HCl, 300 µg/L Bi³⁺).



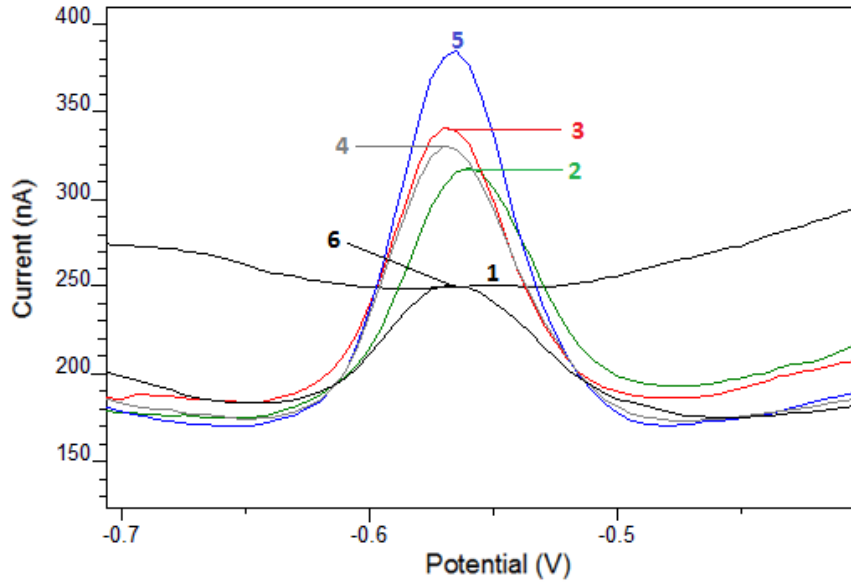
Şekil 3.35: Sn(II) için kalibrasyon grafiği II (1 M HCl, 300 µg/L Bi³⁺).

3.3.6 Girişim Etkileri (Seçicilik Çalışmaları)

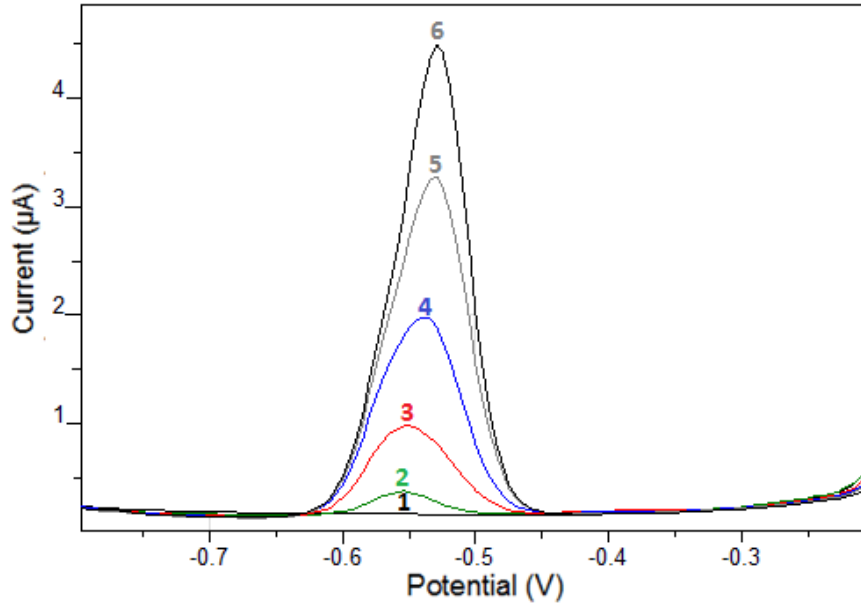
Yöntemin seçiciliği, 50 µg/L kalay içeren çözeltiye önce eşit miktarda sonra katları olacak şekilde Cu(II), Se(II), As(III), Pb(II), Mo(IV) ve Zn(II) iyonları eklenerek elde edilen voltammogramlar Şekil 3.36-41’ de ve elde edilen pik yükseklikleri Tablo 3.12’ de verildi. Girişimci etkisi pik akımında $\pm\%15$ bağlı hata esas alınarak değerlendirildi.



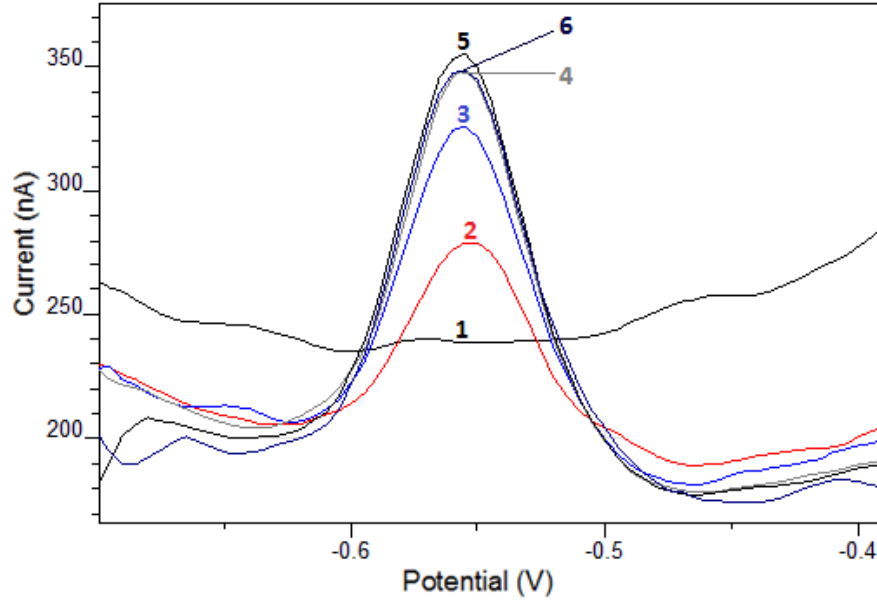
Şekil 3.36: Zn(II)’nin girişim etkisine ait voltammogram (1) 0 µg/L Sn^{2+} + 0 µg/L Zn^{2+} , (2) 50 µg/L Sn^{2+} + 0 µg/L Zn^{2+} , (3) 50 µg/L Sn^{2+} + 50 µg/L Zn^{2+} , (4) 50 µg/L Sn^{2+} + 100 µg/L Zn^{2+} , (5) 50 µg/L Sn^{2+} + 200 µg/L Zn^{2+} , (6) 50 µg/L Sn^{2+} + 1 mg/L Zn^{2+} , (7) 50 µg/L Sn^{2+} + 5 mg/L Zn^{2+} (1 M HCl, 300 µg/L Bi^{3+} , E_b : -1200mV, t_b : 90 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).



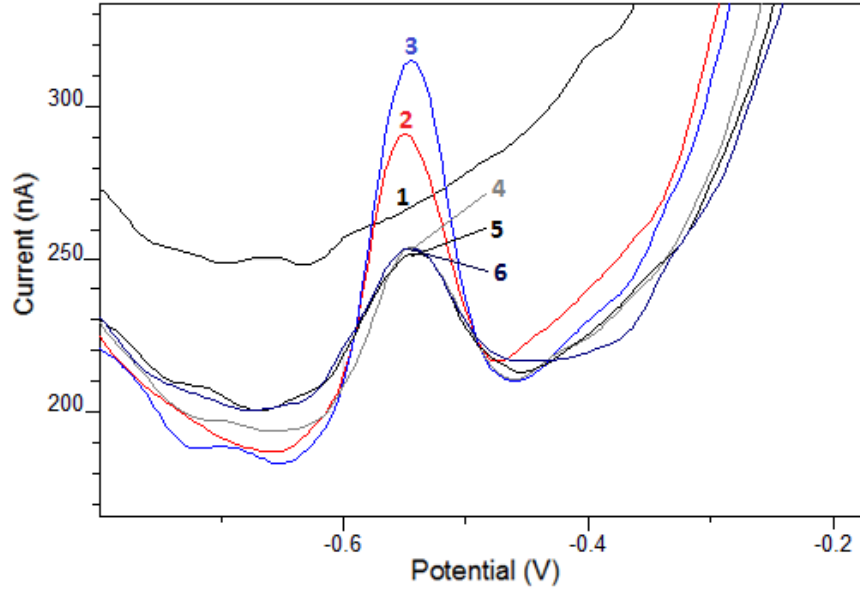
Şekil 3.37: Mo(IV)'nin girişim etkisine ait voltammogramı (1) 0 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 0 $\mu\text{g/L}$ Mo^{4+} , (2) 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 0 $\mu\text{g/L}$ Mo^{4+} , (3) 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 50 $\mu\text{g/L}$ Mo^{4+} , (4) 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 100 $\mu\text{g/L}$ Mo^{4+} , (5) 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 1 mg/L Mo^{4+} , (6) 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 5 mg/L Mo^{4+} (1 M HCl, 300 $\mu\text{g/L}$ Bi^{3+} , E_b : -1200mV, t_b :90 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).



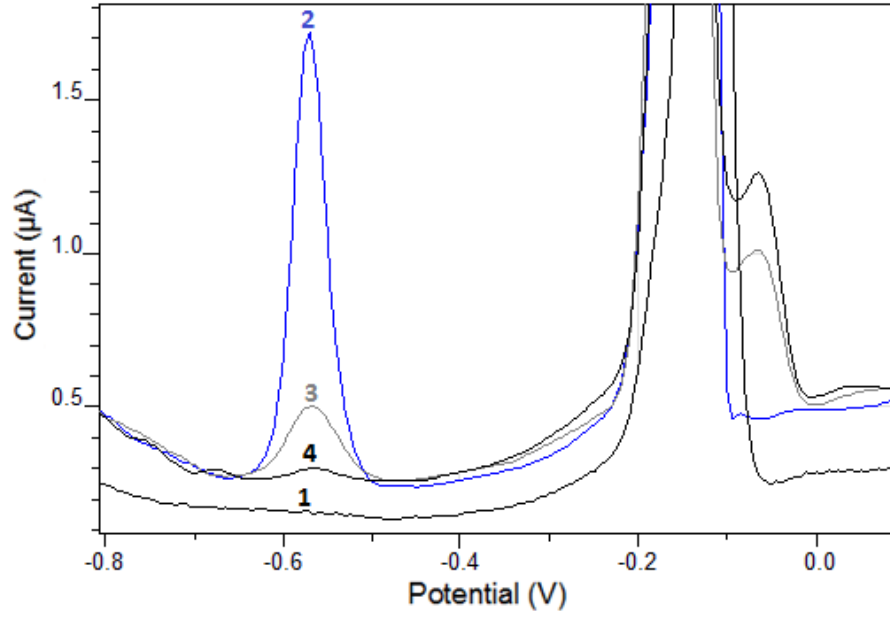
Şekil 3.38: Pb(II)'nin girişim etkisine ait voltammogramı (1) 0 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 0 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} , (2) 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 0 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} , (3) 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 50 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} , (4) 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 100 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} , (5) 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 150 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} , (6) 50 $\mu\text{g/L}$ Sn^{2+} + 200 $\mu\text{g/L}$ Pb^{2+} (1 M HCl, 300 $\mu\text{g/L}$ Bi^{3+} , E_b : -1200mV, t_b :90 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).



Şekil 3.39: As(III)'ün girişim etkisine ait voltammogramı (1) 0 µg/L Sn^{2+} + 0 µg/L As^{3+} , (2) 50 µg/L Sn^{2+} + 0 µg/L As^{3+} , (3) 50 µg/L Sn^{2+} + 50 µg/L As^{3+} , (4) 50 µg/L Sn^{2+} + 100 µg/L As^{3+} , (5) 50 µg/L Sn^{2+} + 150 µg/L As^{3+} , (6) 50 µg/L Sn^{2+} + 200 µg/L As^{3+} (1 M HCl, 300 µg/L Bi^{3+} , E_b : -1200mV, t_b :90 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).



Şekil 3.40: Se(II)'nin girişim etkisine ait voltammogramı (1) 0 µg/L Sn^{2+} + 0 µg/L Se^{2+} , (2) 50 µg/L Sn^{2+} + 0 µg/L Se^{2+} , (3) 50 µg/L Sn^{2+} + 50 µg/L Se^{2+} , (4) 50 µg/L Sn^{2+} + 100 µg/L Se^{2+} , (5) 50 µg/L Sn^{2+} + 150 µg/L Se^{2+} , (6) 50 µg/L Sn^{2+} + 200 µg/L Se^{2+} (1 M HCl, 300 µg/L Bi^{3+} , E_b : -1200mV, t_b :90 s, t_d : 15 s, $E_{\text{baş}}$: -1200 mV, $E_{\text{bitiş}}$: 300 mV, E_p : 10 mV, t_p : 10 ms, E_{step} : 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).



Şekil 3.41: Cu(II)'nin girişim etkisine ait voltammogramı (1) 0 µg/L Sn²⁺ + 0 µg/L Cu²⁺, (2) 50 µg/L Sn²⁺ + 0 µg/L Cu²⁺, (3) 50 µg/L Sn²⁺ + 50 µg/L Cu²⁺, (4) 50 µg/L Sn²⁺ + 100 µg/L Cu²⁺ (1 M HCl, 300 µg/L Bi³⁺, E_b: -1200mV, t_b:90 s, t_d: 15 s, E_{baş}: -1200 mV, E_{bitiş}: 300 mV, E_p: 10 mV, t_p: 10 ms, E_{step}: 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).

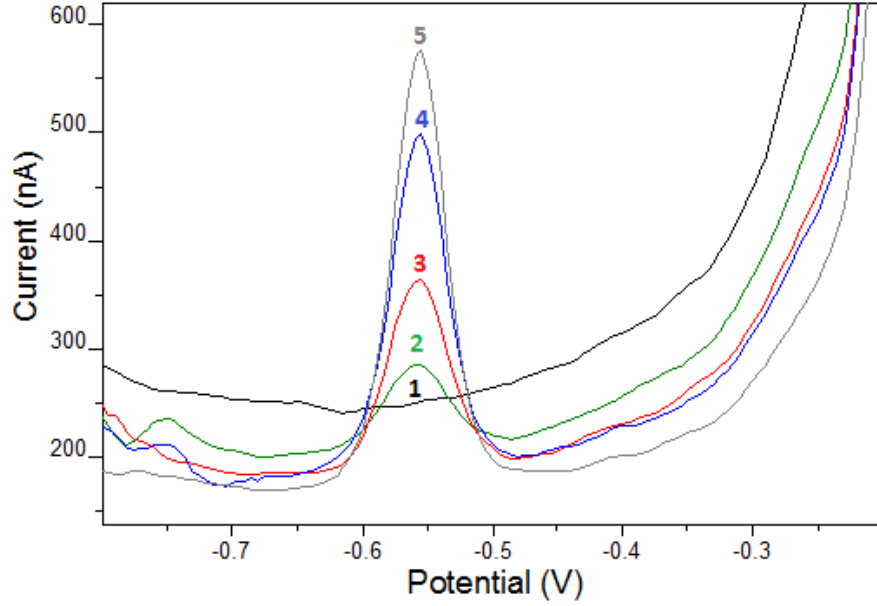
Tablo 3.12: Bazı metallerin yüzde bağıl hata olarak girişim miktarları.

Girişimci İyon	% Bağıl Hata				
	100 kat girişimci	20 kat girişimci	4 kat girişimci	2 kat girişimci	1:1 girişimci
Zn ²⁺	-15,65	-17,21	-2,79	-10,92	-9,93
Mo ⁴⁺	+21,21	-3,80	-	-20,86	-7,20
Se ²⁺	-	-	+12,77	+12,74	-8,21
As ³⁺	-	-	-24,65	-25,04	-16,73
Pb ²⁺	-	-	-	-	-154,18
Cu ²⁺	-	-	-	+82,54	+70,58

3.3.7 Örnek Uygulaması

Optimum koşullarda (1 M HCl, 300 µg/L Bi(III) , DP modunda puls süresi 10 ms, puls genliği 10 mV, adım genliği 5 mV, E_b: -1200 mV'da t_b: 90 s) girişim etkileri belirlenip kalibrasyon grafiği oluşturulan yöntemin dere suyuna uygulaması yapılmıştır. 0 ve 37,5 µg/L standart Sn(II) eklenmiş dere suyuna, Sn(II)'den her

katım 10 µg/L olacak şekilde 3 standart eklenerek voltammogramlar alınmış Şekil 3.42 'de gösterilmiştir. Her deneme 3 kez tekrarlanmıştır. Buna göre geri kazanımlar hesaplanmış Tablo 3.13' te verilmiştir.



Şekil 3.42: Standart katma voltammogramı (1) 1 M HCl, 300 µg/L Bi³⁺, (2) (1) + 30 µg/L Sn²⁺, (3) (2) + 10 µg/L Sn²⁺, (3) (2) + 20 µg/L Sn²⁺, (4) (3) + 30 µg/L Sn²⁺ (1 M HCl, 300 µg/L Bi³⁺, E_b: -1200mV, t_b:90 s, t_d: 15 s, E_{baş}: -1200 mV, E_{bitiş}: 300 mV, E_p: 10 mV, t_p: 10 ms, E_{step}: 5mV, tarama hızı: 100 mV/s, DP).

Tablo 3.13: Kalay(II) eklenmiş dere suyu örneğinde validasyon.

Örnek	Eklenen Sn(II) (µg/L)	Bulunan Sn(II) (µg/L)	Geri Kazanım (%R)	% Gerçeklik	% Bias	% BSS
Dere suyu	-	< LOD	-	-	-	-
Dere suyu(1)	37,50	38,75	103,33	-	-	-
Dere suyu(2)	37,50	37,67	100,45	-	-	-
Dere suyu(3)	37,50	34,73	92,62	-	-	-
Dere suyu(Ort.)	37,50	37,05±2,08	98,80±5,55	98,80	1,20	5,62

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Bi/MWCNT/GCE, Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE, Bi/Nafion/GCE, Bi/Poli(BPB)/Nafion/GCE, Bi/GCE ve Bi/Poli(BPB)/GCE elektrotlarla değişik ortamlarda voltammetrik Sn(II) tayini yapılmaya çalışıldı. Bu elektrotlardan sadece Bi/GCE ve Bi/Poli(BPB)/GCE kullanıldığı durumda Sn(II) için değerlendirilebilir sinyaller alınmış ve bu nedenle sonraki çalışmalar bu elektrotlarla sürdürüldü.

4.1 Bizmut Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (Bi/GCE) ile Sn(II) Tayini

Sn(II), katekol ile kararlı bir kompleks oluşturmakta ve bu kompleksin elektrot yüzeyine adsorplanması ve adsorplanmış kompleksteki Sn(II)'nin elektrot yüzeyinde indirgenerek biriktirilmesi ile voltammetrik Sn(II) tayini yapılabilmektedir (Hutton vd., 2006). Bi/GCE elektrodunda $1,5 \cdot 10^{-4}$ M katekol ve 10 mg/L Bi(III) varlığında pH 4,5 olan asetik asit/asetat tamponlu ortamda Sn(II) için elde edilen voltammogramları gösteren Şekil 3.1 incelendiğinde -0,5 V civarında Sn(II) derişimiyle artış gösteren pikler görüldü. Buradan bizim laboratuvar koşullarımızda hazırlanan bu elektrotta Sn(II) tayini yapılabileceği anlaşılmaktadır. Oluşan kompleksin kararlılığı ve dolayısıyla pik akımı ortam pH' sine ve katekol derişimine bağlıdır. Ayrıca elektrot modifikasyonunda kullanılan bizmut filminin biriktirme potansiyeli ve süresi de pik akımını etkileyen önemli parametrelerdir. Bu nedenle Sn(II) tayini için pH, bizmut derişimi ve katekol derişimi parametreleri optimize edildi.

4.1.1 Pik Akımına pH Etkisi

pH piklerin ayrılmasında ve pik yüksekliğinde etkili olan önemli çözelti parametrelerinden biridir. pH' nin pik yüksekliğine etkisi 0,1 M pH 2 – 2,5 – 3 – 3,5 kloroasetikasit/kloroasetat tamponları ve 0,1 M pH 4 – 4,5 – 5 – 5,5 – 5,75 asetikasit/asetat tamponları kullanılarak ayrı ayrı voltammogramları alınarak ve pik yükseklikleri ölçülerek Şekil 3.7' de ölçülen pik akımları Tablo 3.1' de ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 3.8' de verildi. Buna göre pik akımı pH 2' den 3,5' a kadar çok önemli bir değişim göstermezken pH 4' de ani bir değişim göstererek pik yapmış ve daha sonra yine pH 4,5' te ani bir düşme göstererek bu seviyede kalmıştır. Pik akımının en yüksek olduğu ortam pH 4 olarak alındı. Buradan katekol varlığında Sn(II)' nin voltammetrik tayininde pH' nin oldukça kritik bir parametre olduğu ve mutlaka bir tampon sistem kullanılması gerektiği anlaşıldı. Tampon sistem olarak asetikasit/asetat sistemi seçildi.

4.1.2 Katekol Derişimi Etkisi

Çözelti içerisinde kararlı bir kompleksin oluşması ve pik akımı ortamdaki ligant türüne ve derişiminde bağlıdır. Bu nedenle katekol derişiminin pik akımına etkisi değişik katekol derişimlerinde (10^{-5} - 10^{-3} mol/L arasında) voltammogramlar alınarak incelenmiş, elde edilen voltammogramlar Şekil 3.9, pik akımları Tablo 3.2' de ve bunlara ait grafik Şekil 3.10' da verildi. Buna göre başlangıçta düşük katekol derişimlerinde pik akımı 4.10^{-5} mol/L' ye kadar bir miktar artmış ve bu derişimde maksimum yaptıktan sonra 1.10^{-4} mol/L' ye kadar dramatik bir şekilde azaldı ve bu derişimden sonra 2.10^{-4} mol/L' de önemli bir artış göstererek maksimum yaptıktan sonra tekrar azalmaya başladı. Bu nedenle katekol derişimi bundan sonraki çalışmalar için 2.10^{-4} mol/L alındı. Katekol derişimi literatürde $1,5.10^{-4}$ mol/L olarak verilmektedir. Bu çalışmada elde edilen optimum değer de literatür ile uyum içinde olduğu görülmektedir.

4.1.3 Bizmut Derişimi Etkisi

Yalın camımsı karbon üzerinde bizmut filmi oluşturmak için ortamdaki bizmut derişiminin etkisi incelendiğinde 2-20 mg/L Bi(III) bulunan ortamlarda elde edilen voltammogramlar (şekil 3.10) değerlendirildiğinde pik akımının bizmut derişimiyle 6mg/L' ye kadar artarak bir maksimuma ulaştığı ve daha sonra artan derişimlerde hafif bir azalma görülmektedir. Bu nedenle pik akımının maksimum olduğu 6 mg/L Bi(III) derişimi optimum olarak tercih edildi.

4.1.4 Kalibrasyon Grafiği

Buraya kadar yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde uygun çalışma koşullarında artan Sn(II)' ye bağlı olarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu(şekil 3.12 ve 3.13). Grafikten doğrusallık sınırı 100  g/L olduğu saptandı. Buna göre grafik 20 – 100  g/L arasında doğrusal olup doğru denklemi $I_p(\mu A) = 0,0351(\pm 0,0027)C_{Sn} + 2,3381(\pm 0,1751)$ ($r = 0,9963$)' dir. K r  ozeltinin standart sapması esas alınarak belirtme alt sınırı (3s) ve tayin sınırı (10s) sırasıyla 10,426  g/L ve 34,755  g/L olarak hesaplandı. Kalibrasyon grafiğinin standart hatası ($s_{y/x}$) esas alınarak belirtme alt sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 7,519  g/L ve 25,063  g/L olarak hesaplandı.

4.1.5  rnek Uygulaması

Yöntem dere suyunda Sn(II) tayini için standart katma yöntemi kullanılarak uygulandı. Bunun için dere suyundaki Sn(II) miktarı belirlenmeye çalışıldı ve LOD' nin altında olduğu görüldü. Bunun  zerine son derişimi 62,5  g/L Sn(II) olacak şekilde Sn(II) eklenmiş dere suyundaki Sn(II) iki kez tekrarlı tayin edilerek geri kazanımlar sırasıyla 28,13 ve 31,35 ve ortalama % 29,73 olarak hesaplandı. Buradan standart katma yöntemiyle dere suyunda Sn(II) tayini için uygun olmadığı görüldü.

4.2 Polibromofenol Film Modifiye Bizmut Film Elektrot (Bi/Poli(BPB)/GCE) ile Sn Tayini

İletken polimer kaplanmış modifiye elektrotlar voltammetrik tayinde önemli yer tutmaktadır. Bu nedenle Sn(II) tayini için Bi/Poli(BPB)/GCE elektrodunun kullanım koşulları laboratuvar ortamında optimize edilmeye çalışıldı. Bölüm 2.3.2’ de verilen prosedüre göre hazırlanmış Bi/Poli(BPB)/GCE elektrodun Sn(II) tayini için Şekil 3.2’ de verilen voltammogramlar incelendiğinde 1 M HCl ve 400 µg/L Bi(III) derişimde Sn(II) yok iken herhangi bir pik gözlenmemekte, 30 µg/L Sn(II) varlığında yaklaşık -0,58 V’ da Sn(II) derişimiyle artan pikler gözlenmektedir. Buradan hazırlanan elektrodun Sn(II) tayini için kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Bu amaçla pik akımına etki eden parametreler olan döngü sayısı, Bi(III) derişimi, biriktirme potansiyeli ve süresi optimize edildi. Ayrıca modifikasyonun karakterizasyonu için döngüsel voltammetri ve EIS alınarak değerlendirildi.

4.2.1 Modifikasyon için Döngü Sayısı Etkisi ve Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

GC üzerine poli(BPB) sentezlemek için 0.1 M pH 6 fosfat tamponu ve 5.10^{-4} mol/L BPB ortamında farklı döngü sayılarında (5-10-15-20-30 döngü) poli(BPB) filmi oluşturularak voltammogramlar alındı (Şekil 3.18, Şekil 3.19, Şekil 3.20, Şekil 3.21, Şekil 3.22). Her bir döngü sayısında elektrot yüzeyinde polimer filmin oluştuğu anodik yönde yaklaşık 0.2 V, 0.4 V, ve 0.8 V civarlarında ardışık üç pik ve katodik yönde ise 0.1 V, -0.1 V ve -0,8 V’ daki piklerin her voltammogramda var olması ve artması izlenerek anlaşıldı. Bu voltammogramlar literatürdeki benzer çalışmalar ile aynı karakterde olduğu görüldü. Böylelikle poli(BPB) filminin elektrot yüzeyinde oluşturulduğu kanısına varıldı. Daha sonra 1 M HCl’ li ortamda 400 µg/L Bi(III) ve 50 µg/L Sn(II) içeren çözeltide her döngü için oluşturulan elektrot kullanılarak differansiyel puls voltammogramları alınarak Sn(II) tayininde döngü sayısının etkisi incelendi (Şekil 3.23 ve Şekil 3.24). Buna göre Sn(II)’ ye ait yaklaşık -0,6 V’ daki pik akımının döngü sayısı 5’ den 20’ ye kadar doğrusal olarak arttığı ve daha sonra sabit kaldığı görüldü. Ancak 20 döngü sayısında poli(BPB) filmi oluşturularak farklı derişimlerde Sn(II) içeren çözeltiler için alınan voltammogramlarda zeminde düzensiz farklanmalar gözlemlendi. Bunun nedeninin yüksek döngü sayılarında film

oluşturma aşamasında alınan ve film oluştuğunu gösteren voltammogramlarda anodik yöndeki -0,4 V ve 0,8 V’ daki piklerin kaybolması katodik yöndeki 0,1 V ve -0,1 V’ daki piklerin ise birleşerek tek bir pik olması yani istenilen polimer filmin sağlıklı oluşmaması olduğu düşünüldü. Bu nedenle söz konusu filmin oluştuğunu gösteren piklerin net olarak gözlemlendiği 10 döngü sayısı optimum olarak seçildi.

Oluşturulan poli(BPB) filminin yalın camımsı karbon elektrotdan farklı ve daha iyi bir yüzey oluşturduğunu anlamak amacıyla her iki elektrodun elektrokimyasal impedans spektroskopisi kaydedildi (Şekil 3.25). Buna göre poli(BPB) film kaplı camımsı karbon elektrot varlığında elde edilen yarım dairenin yalın elektroda göre daha küçük olması yüzeyi hem film ile kaplanmış olduğunu hemde iletkenliğin daha iyi olduğunu gösterdi.

4.2.2 Bizmut Derişimi Etkisi

Polimer film kaplanmış elektrodun Sn(II) tayininde üzerine bizmut filmde kaplanarak kullanılabildiğini bizmut derişiminin etkisi farklı bizmut derişimlerinde incelendi (Şekil 3.27). Buna göre pik akımının 300 µg/L’ ye kadar artıp bir maksimum yaptıktan sonra azaldığı görüldü. En yüksek pik akımının 300 µg/L Bi(III) derişimde görülmesi nedeniyle bu derişim optimum olarak seçildi.

4.2.3 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin pik yüksekliğine etkisini incelemek için, 1M HCl, 300 µg/L Bi(III) ve 50 µg/L Sn(II) bulunan ortamda -600, -700, -800, -900, -1000, -1100, -1200, -1300, -1400, -1500 mV biriktirme potansiyellerinde voltammogramlar alındı (Şekil 3.28 ve Şekil 3.29). Buna göre pik akımı -900 mV’ dan -1200 mV’ a kadar artış gösterip ve burada maksimum yaptıktan sonra daha negatif potansiyellerde azaldığı görüldü. Buna göre biriktirme potansiyeli olarak pik akımının en yüksek olduğu -1200 mV seçildi ve bundan sonraki çalışmalarda bu potansiyelde biriktirme uygulanarak çalışmalara devam edildi.

4.2.4 Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin pik yüksekliğine olan etkisini incelemek için 1M HCl, 300 µg/L Bi(III) ortamında ayrı ayrı 10 µg/L ve 50 µg/L Sn(II) derişimlerinde 0 – 5 – 10 – 15 – 30 – 45 – 60 – 75 – 90 – 120 – 150 – 180 – 210 – 240 – 270 – 300 s biriktirme sürelerinde voltammogramlar alındı (Şekil 3.30, Şekil 3.31) ve pik yükseklikleri biriktirme süresi arasında grafiğe geçirildi (Şekil 3.32). Buna göre her iki derişimde de pik akımı biriktirme süresiyle yaklaşık 90 s’ ye kadar doğrusal artış gösterirken bu süreden sonra hafif eğimli bir artış görüldü. Bu nedenle optimum biriktirme süresi 90 s olarak belirlendi.

4.2.5 Kalibrasyon Grafiği

Buraya kadar yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde uygun çalışma koşullarında poli(BPB) film kaplı bizmut film elektrot ile Sn(II) tayini için kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 3.34 ve 3.35). Grafiğin 90 µg/L Sn(II) derişimine kadar doğrusal olduğu bu derişimden sonra pik yüksekliğinin azalmaya başladığı görüldü. Buna göre grafiğin 23-90 µg/L arasında doğrusal, doğru denkleminin ise $I_p(\mu A) = 0,0045(\pm 0,0003)C_{Sn} - 0,0347(\pm 0,0206)$ ($r = 0,9975$) olduğu belirlendi. Yöntemin belirtme alt sınırı ve tayin alt sınırı kalibrasyon grafiğinin standart hatası ($s_{y/x}$) esas alınarak sırasıyla 6,972 µg/L ve 23,241 µg/L olarak hesaplandı. Bu hesaplama yöntemi kör çözeltideki zemin akımlarının çok farklı çıkması ve dolayısıyla körün standart sapmasının yüksek olması nedeniyle tercih edildi.

4.2.6 Girişim Etkileri (Seçicilik Çalışmaları)

Seçicilik çalışmaları için Cu(II), Se(II), As(III), Pb(II), Mo(VI) ve Zn(II) iyonlarının girişim etkileri girişimci yokken ve varken pik akımındaki değişimler incelendi. Bu değişimlerde seçicilik için matrikse ve analite göre farklı kabul kriterleri uygulanabilmektedir. Tablo 3.12’ de elde edilen sonuçlara göre girişimci varken ve yokken pik akımında $\pm\%$ 15 değişim kriteri esas alındığında 200 µg/L’ ye kadar Zn(II) ve Se(II), 1000 µg/L’ ye kadar Mo(VI)’ nın girişim yapmadığı, 50 µg/L

As(III) ve Cu(II)'nin girişim yaptığı, pik çakışması nedeniyle her derişimde Pb(II)'nin ciddi girişimci olduğu gözlemlendi.

4.2.7 Örnek Uygulamaları

Yöntem dere suyuna Sn(II) tayini için standart katma yöntemi kullanılarak uygulandı. Bunun için dere suyu örneğinde önce doğrudan Sn(II) tayini yapıldı ve içerisindeki Sn(II) belirtme sınırının altında bulundu. Aynı örnek üzerine 37,5 µg/L olacak şekilde Sn(II) eklendi ve üç tekrarlı ölçüm sonucunda ortalama geri kazanım % 98,80±5,55 olarak hesaplandı. Elde edilen verilerin istatistiksel değeriendirilmesi Tablo 3.5' te verildi. Buna yöntem dere sularında Sn(II) tayini için oldukça iyi sonuç verdiği ve yöntemin bu amaçla kullanılabileceğı gösterildi.

4.3 Sonuç

Bu çalışmada bizmut film (Bi/GCE), çok duvarlı karbon nanotüp modifiye bizmut film elektrot (Bi/MWCNT/GCE), çok duvarlı karbon nanotüp/polibromofenol film modifiye bizmut film elektrot (Bi/poli(BPB)/MWCNT/GCE), nafyon modifiye bizmut film elektrot (Bi/Nafion/GCE), nafyon/polibromofenol film modifiye bizmut film elektrot (Bi/Poli(BPB)/Nafion/GCE) ve polibromofenol film modifiye bizmut film elektrotlar (Bi/Poli(BPB)/GCE) laboratuvar koşullarında hazırlanan bu elektrotların voltammetrik Sn(II) tayininde kullanılabiliirliğı araştırıldı. Bu elektrotlardan sadece Bi/GCE ve Bi/poli(BPB)/GCE elektrotlarında voltammetrik Sn(II) tayini için sağlıklı sinyaller alınabildi ve bu elektrotlarla çalışma koşulları optimize edilerek yöntem validasyonu yapıldı. Her iki yöntem de dere suyu örneğinde voltammetrik Sn(II) tayini için uygulandı. Bunlardan sadece Bi/poli(BPB)/GCE elektrodunun dere suyu örneğinde Sn(II) tayini için doğru sonuç verdiği görüldü. Her iki yöntemin de farklı örneklerde Sn(II) tayini için uygulanabiliirliğinin araştırılması ileriki çalışmalara bırakıldı.

5. KAYNAKLAR

Boa Morte, E.S., Korn, M. G. A., Saraiva, M. L. M. F. S., Lima, J. L. F. C. and Pinto, P. C. A. G. (2009). Sequential injection fluorimetric determination of Sn in juices of canned fruits. *Talanta* 79, 110-103.

Blunden, S. and Wallace, T. (2003). Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect. *Food and chemical toxicology* 41, 1651-1662.

Boutakhrit, K., Yang, Z. P. And Kauffmann, J. M. (1995). Inorganic tin(II) determination by FIA with amperometric detection of its oxinate complex. *Talanta* 42, 1883-1890.

Division of toxicology. (2005). Tin and tin compounds. ATSDR.

Dursun, Z. ve Nişli, G., (2014). Kimyasal modifiye elektrotlarının hazırlanması, uygulanması ve karakterizasyonu (Ed: Ö. Karakoç, *Elektrokatalitik sistemler ve uygulamaları*, Balıkesir: Dinçer ofset, 107-129.

Frena, M., Campestrini, I., Braga, O. C. and Spinelli, A. (2011). In situ bismuth-film electrode for square-wave anodic stripping voltammetric determination of tin in biodiesel. *Electrochimica Acta* 56, 4678-4684.

Gökçel, H.İ., Anık, Ü. and Ertaş, F. N., (2014). Elektrokimyasal sıyırma teknikleri (Ed: Ö. Karakoç, *Elektrokatalitik sistemler ve uygulamaları*, Balıkesir: Dinçer ofset, 61-68.

Güley, M. ve Vural, N. (1978). *Toksikoloji*. Ankara: A.Ü., Eczacılık Fak.Yayınları.

Gündüz, T. (1994). *Çevre Sorunları*. Ankara: Kagıtsan Ltd.Sti.

Güney, S. (2010). Modifiye elektrotların geliştirilmesi ve voltammetrik tayinlerde kullanılmalarının incelenmesi, Doktora tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, İstanbul, 13.

Gürkan, R. and Altunay, N. (2015). Determination of total Sn in some canned beverages by FAAS after separation and preconcentration. *Food chemistry*, 177, 102-110.

Gholivand, M. B., Babakhanian, A. and Rafiee, E. (2008). Determination of Sn(II) and Sn(IV) after mixed micelle-mediated cloud point extraction using α -polyoxometalate as a complexing agent by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 76, 503-508.

Heppeler, F., Sander, S. and Henze, G. (1996). Determination of tin traces in water samples by adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* 319, 19-24.

Hubert, C., Ziemons, E., Rozet, E., Breuer, A., Lambert, A., Jasselette, C., De Bleye, C., Lejeune, R. and Hubert, Ph. (2010). Development and validation of a quantitative method for the selective determination of tin species in tin octoate by differential pulse polarography. *Talanta* 80, 1413-1420.

Huang, X., Zhang, W., Han, S. And Wang, X. (1997). Determination of tin in canned foods by UV/visible spectrophotometric technique using mixed surfactants. *Talanta* 44, 817-822

Hutton, E. A., Hocevar, S. B., Mauko, L. and Ogorevc, B. (2006). Bismuth film electrode for anodic stripping voltammetric determination of tin. *Analytica Chimica Acta* 580, 244-250.

Karabilgin, E. E. (2012). Camımsı karbon elektrot yüzeyinde 4-nitro-1-naftilaminin elektrokimyasal oksidasyonu ile yeni bir modifiye elektrot hazırlanması. Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Konya, 2-3.

Knapek, J., Herman, V., Buctova, R. And Vosmerova, D. (2009). Determination of Tin in Canned Foods by Atomic Absorption Spectrometry. *Czech j. food sci., CJFS*, 27, 407-409.

Li, Y., Xie, H., Zhou, F. and Guo, H. (2006). Determination of trace tin by anodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode. *Electroanalysis* 18, 976-980.

Li, Y., Long, H. and Zhou, F. (2005). Determination of trace tin by catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* 554, 86-91.

Lopez-Garcia, I., Arnau-Jerez, I., Campillo, N. and Hernandez-Cordoba, M. (2004). Determination of tin and titanium in soils, sediments and sludges using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sample introduction. *Talanta* 62, 413-419.

Madrakian, T., Afkhami, A., Moein, R. and Bahram, M. (2007). Simultaneous spectrophotometric determination of Sn(II) and Sn(IV) by mean centering of ratio kinetic profiles and partial least squares methods. *Talanta* 72, 1847-1852.

Narukawa, T. (1999). Determination of total tin in environmental and geological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using a tungsten furnace after pretreatment by solvent extraction and cobalt(III) oxide collection. *Journal of analytical atomic spectrometry, JAAS*, 14, 1081-1085.

Nisli, G., Ertas, F.N. (2006), Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu II Kitabı Ed., Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Bornova-İzmir.

Prior, C. (2010). Anodic stripping voltammetry of tin at the bismuth film electrode using cetyltrimethylammonium bromide. *Elektroanalysis*, 22, 1446-1454.

Prior, C. and Walker, S. (2010). The use of the bismuth film electrode for the anodic stripping voltammetric determination of tin. *Electroanalysis* 18, 823-829.

Quarrell, T. M., Powell, R. J. W. and Cluley, H. J. (1973). The determination of tin and antimony in lead alloy for cable sheathing by atomic-absorption spectroscopy. *Analyst*, 98, 443-449.

Radiometer Trace Lab 50 Introduction Manual.

Sabry, S. M. and Wahbi, A. M. (1999). Application of orthogonal functions to differential pulse voltammetric analysis simultaneous determination of tin and lead in soft drink. *Analytica Chimica Acta* 401, 173-183.

Sahin, İ. (2007). Voltammetrik Yöntemlerle Bor Tayini ve Uygulamaları. Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir.

Shams, E., Abdollahi, H., Yekehtaz, M. and Hajian, R. (2004). H-point standard addition method in the analysis by differential pulse anodic stripping voltammetry simultaneous determination of lead and tin. *Talanta* 63, 359-364.

Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Timothy, A.N. (1997). *Enstrümental Analiz*, Çeviri Ed. Kılıç, E., Köseoglu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, 563-670.

Spinola Costa, A. C., Teixeira, L. S. G. and Ferreira, L. C. (1995). Spectrophotometric determination of tin in copper-based alloys using pyrocatechol violet. *Talanta* 42, 1973-1978.

Sun, S. and Li, J. (2015). Determination of Zr, Nb, Mo, Sn, Hf, Ta and W in seawater by N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine extraction chromatographic resin and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Elsevier*, 119, 102-107.

Taher, M. A. and Puri, B. K. (1999). Differential pulse polarographic determination of tin in alloys and environmental samples after preconcentration with the ion pair of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and tetradecyldimethylbenzylammonium chloride onto microcrystalline naphthalene or by column method. *Talanta* 48, 355-362.

Tural, H., Gökçel, H.İ. ve Ertas, F.N. (2006)., *Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler*, Bornava-İzmir: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No:186.

Trandafir, I., Nour, V. and Ionica, M. E. (2012). Determination of tin in canned foods by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Pol. J. Environ. Stud.*, 21, 749-754.

Tünay, Z. (2010). Alizarin red s varlığında molibden ve bor'un ayrı ayrı voltammetrik tayini. Doktora tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir, 36-38.

WHO, (2004). Guidelines for Drinking-water Quality,1, pp. 313-314.

Wikipedia, (2015). Tin [online]. (26 Aralık 2015), <https://en.wikipedia.org/wiki/Tin>

Yang, Z. P., Alafandy, M., Boutakhrit, K., Kauffmann, J. M. and Arcos, J. (1996). Electrochemical oxidation of 8-hydroxyquinoline and selective determination of tin(II) at solid electrodes. *Electroanalysis*, 8, 25-29.

Yang, G., Wang, Y. and Qi, F. (2012). Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of traces of tin using a glassy carbon electrode modified with bismuth and a film of poly(bromophenol blue), *Microchim Acta*,177, 365-372.

Zaporozhets, O. A., Ivanko, L. S., Marchenko, I. V., Orlichenko, E. V. and Sukhan V. V. (2001). Quercetin immobilized on silica gel as a solid phase reagent for tin(IV) determination by using the sorption-spectroscopic method. *Talanta* 55, 313-319.