

**KOBALT VE NİKEL DİMETİLGİOKSİM
KOMPLEKSLERİ ÜZERİNE
NİTRİTİN KATALİTİK ETKİSİNİN
POLAROGRAFİK VE VOLTAMETRİK
İNCELENMESİ**

OKAN UÇARLI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KOBALT VE NİKEL DİMETİLGİOKSİM KOMPLEKSLERİ ÜZERİNE
NİTRİTİN KATALİTİK ETKİSİNİN
POLAROGRAFİK VE VOLTAMETRİK İNCELENMESİ**

OKAN UÇARLI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NECATİ MENEK**

SAMSUN – 2010

T.C.
ONDOKUZMAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Bu çalışma jürimiz tarafından 23/08/2010 tarihinde yapılan sınav ile Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Necati MENEK

Üye: Prof. Dr. Ender BİÇER

Üye: Doç. Dr. Bünyamin KARABULUT

ONAY:

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

....//2010

Prof. Dr. Hasan GÜMÜŞ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZ

KOBALT VE NİKEL DİMETİLGİOKSİM KOMPLEKSLERİ ÜZERİNE NİTRİTİN KATALİTİK ETKİSİNİN POLAROGRAFİK VE VOLTAMETRİK İNCELENMESİ

Son zamanlarda hassasiyeti ve duyarlılığı arttıran kare dalga voltametrisi (SWV) olmak üzere, eser miktardaki organik ve inorganik türlerin ölçümü için çok sayıda elektrokimyasal metod geliştirilmiştir. Cıva elektrotlu polarografi ve voltametri teknikleri, eser miktardaki nikel ve kobalt tayini için çok sık kullanılmıştır. Bu metodlarda tayin, nikel ve kobaltın cıva elektrot üzerinde Ni(II) ve Co(II) şeklinde kompleksleştirilmesi ve bu komplekslerin indirgenmesi sonucu analitik sinyallerin ortaya çıkmasıyla olur.

Bu çalışmada, kobalt(II)-dimetilglioksim (Co(II)-DMG) ve nikel(II)-dimetilglioksim (Ni(II)-DMG) komplekslerine nitritin katalitik etkisi polarografik ve voltametik incelenmiştir. Farklı elektrolit ortamlarda, Co(II)-DMG ve Ni(II)-DMG komplekslerinin elektrokimyasal davranışları üzerinde durulmuştur. Statik cıva damla elektrot (SMDE), asılı cıva damla elektrotlardaki (HMDE), polarografik ve voltametik davranışlar, nitritli ve nitritsiz ortamlarda incelenmiştir. Bu amaçla söz konusu komplekslerin voltamogramları ve polarogramları Metrohm 757 VA Computrace voltametik analiz cihazı yardımıyla kare dalga voltametrisi (SWV), diferansiyel puls polarografisi (DPP) ve adsorpsiyon sıyırma voltametrisi (AdSV) teknikleri uygulanarak kaydedilmiştir. Çalışma elektrodu multi mod elektrot (DME, SMDE, HMDE), referans elektrot olarak Ag /AgCl ve yardımcı elektrot olarak da Pt tel elektrotlarından oluşan, üçlü kombine elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu çalışma, Co(II)-DMG ve Ni(II)-DMG komplekslerinin amonyak ve tartarat tamponlarında elektrokimyasal davranışlarının karşılaştırılmasına dayanmaktadır. Nitrit konsantrasyonuna karşı pik akımlarının değişimi incelenmiştir. Nitrit konsantrasyonunun artmasıyla, Co(II)-DMG ve Ni(II)-DMG komplekslerinin pik akımları artmaktadır.

Anahtar Kelimeler: polarografi, voltametri, katalitik etki, Co(II)-DMG, Ni(II)-DMG, nitrit

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF POLAROGRAPHIC AND VOLTAMMETRIC OF CATALYTIC EFFECT OF NITRITE ON THE COBALT AND NICKEL DIMETHYLGLYOXIME COMPLEXES

In recent years, modern electroanalytical techniques, especially square wave voltammetry (SWV), which improve sensitivity and selectivity have promoted the development of many electrochemical methods for ultra-traces measurements of a variety of organic and inorganic species. Polarography and voltammetry at mercury electrode is often used for determination of trace nickel and cobalt. In these methods, nickel and cobalt are determined on the mercury electrode in the form of Ni(II) and Co(II) complexes and analytical signal is obtained as a results reduction of the complex.

In this work, it has been investigated that catalytic effects of nitrite on cobalt(II)-dimethyl-glyoxime (Co(II)-DMG) and nickel(II)-dimethyl-glyoxime (Ni(II)-DMG) complexes by polarographic and voltammetric techniques. This work deals with the determination of electrochemical behaviour of Co(II)-DMG and Ni(II)-DMG complexes in different electrolyte media. The polarographic and voltammetric behaviours at static mercury drop electrode (SMDE) and hanging mercury drop electrode (HMDE) have been studied in the presence and the absence of nitrite. For this purposes, polarograms and voltammograms of title complexes were recorded with a Metrohm 757 VA Computrace Electrochemical Analyser by employing square wave voltammetry (SWV), differential pulse polarography (DPP), and adsorptive stripping voltammetry (AdSV) techniques. A three electrode combination system which consists of a Multi Mode Electrode (DME, SMDE and HMDE), a Ag /AgCl reference electrode and Pt wire auxiliary electrode was used. The research is also based on the comparison of electrochemical behaviour of the Co(II)-DMG and Ni(II)-DMG complexes in ammonia and tartarate buffer media. The variation of peak currents (I) versus nitrite concentration has been investigated. The peak currents of Co(II)-DMG and Ni(II)-DMG complexes increase as the nitrite concentration increases.

Key words: polarography, voltammetry, catalytic effect, Co(II)-DMG, Ni(II)-DMG, nitrite

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimime başladığım andan itibaren, çalışmalarımın her aşamasında, gece gündüz demeden her zaman bana vakit ayıran, sorduğum her soruda değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, her konuda benden güler yüz, yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Necati MENEK'e en içten duygularıyla sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda bana öncülük eden, bilgi birikimleriyle çalışmalarına katkılar sağlayan değerli hocalarım Yrd.Doç.Dr. Yeliz KARAMAN ve Serpil BAŐARAN'a teşekkür ederim.

Beni her konuda destekleyen, maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen, her zaman yanımda olduklarını bildiğim sevgili babam Mehmet UÇARLI, annem Hanife UÇARLI' ya en içten duygularıyla sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ.....	1
1.1. ÇALIŞMANIN AMACI.....	2
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. ELEKTROKİMYA	3
2.1.1. Faraday Yasaları	3
2.2. POLAROGRAFİK VE VOLTAMETRİK YÖNTEMLER	4
2.2.1. Polarografi.....	4
2.2.1.1. Bozunma Potansiyeli	5
2.2.1.2. Yarı Dalga Potansiyeli ($E_{1/2}$).....	5
2.2.1.3. Limit Akım.....	5
2.2.1.4. Artık Akım	6
2.2.1.5. Difüzyon Akımı.....	6
2.2.1.6. Göç akımı.....	7
2.2.1.7. Damlayan Cıva Elektrodu	7
2.2.1.8. Altın, Platin ve Camsı Karbon Elektrot.....	7
2.2.1.9. Referans Elektrot.....	8
2.2.1.10. Yardımcı Elektrot	8
2.2.1.11. Destek Elektrolit.....	8
2.2.1.12. Azot Gazı.....	9
2.2.1.13. Sıcaklık Etkisi.....	10
2.2.2. Ilkovic Denklemi.....	10
2.2.3. Heyrovsky-Ilkovic Eşitliği.....	11
2.2.4. Yarı Dalga Potansiyelinin ($E_{1/2}$) Belirlenmesi.....	14
2.2.5. Tersinirlik	16
2.2.6. Polarografide Bulunan Akım Türleri	17
2.2.6.1. Faradaik Akım.....	17
2.2.6.2. Difüzyon Akımı.....	17
2.2.6.3. Göç Akımı	18
2.2.6.4. Kinetik Akım.....	18

2.2.6.5. Katalitik Akım	19
2.2.6.6. Adsorpsiyon Akımı.....	20
2.2.6.7. Kapasitif Akım.....	21
2.2.6.8. Çözelti pH'sı	21
2.2.7. Çözücü Etkisi	23
2.3. POLAROGRAFİK TEKNİKLER	24
2.3.1. Puls Polarografik Teknikler.....	24
2.3.2. Normal Puls Polarografisi (NPP).....	24
2.3.3. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)	26
2.3.4. Kare Dalga Voltametri (SWV)	28
2.4. KAYNAK ARAŞTIRMASI	29
3. MATERYAL VE METOT	35
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN KOMPLEKSLER.....	35
3.2. KULLANILAN DİĞER KİMYASAL MADDELER	36
3.3. KULLANILAN CİHAZLAR.....	36
3.4. KULLANILAN YÖNTEMLER	38
3.5. ÇÖZELTİ ORTAMI	38
3.6. VOLTAMETRİK ÇALIŞMALAR İÇİN DENEYSEL PARAMETRELER.....	39
4. DENEYSEL BULGULAR.....	40
4.1. Co(II)-DMG KOMPLEKSİ İÇİN DENEYSEL BULGULAR.....	40
4.1.1. SWV' de Co(II)-DMG Kompleksi İçin Deneysel Bulgular.....	40
4.1.1.1. Amonyak Tamponundaki Bulgular.....	40
4.1.1.2. Tartarat Tamponundaki Bulgular.....	43
4.1.2. DPP' de Co(II)-DMG Kompleksi İçin Deneysel Bulgular.....	47
4.1.2.1. Amonyak Tamponundaki Bulgular.....	47
4.1.2.2. Tartarat Tamponundaki Bulgular.....	50
4.1.3. Co(II)-DMG Kompleksi İçin Amonyak Tamponunda SWV' de Optimum Sıyırma Potansiyelinin Belirlenmesi.....	53
4.1.4. SWV' de Co(II)-DMG Kompleksi İçin Adsorpsiyon.....	59

4.1.4.1.Amonyak Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları.....	59
4.1.4.2.Tartarat Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları.....	62
4.1.5. DPP' de Co(II)-DMG Kompleksi İçin Adsorpsiyon	65
4.1.5.1.Amonyak Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları.....	65
4.1.5.2.Tartarat Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları.....	68
4.2. Ni(II)-DMG KOMPLEKSİ İÇİN DENEYSEL BULGULAR.....	71
4.2.1. SWW' de Ni(II)-DMG Kompleksi İçin Deneysel Bulgular.....	71
4.2.1.1.Amonyak Tamponundaki Bulgular.....	71
4.2.1.2.Tartarat Tamponundaki Bulgular.....	74
4.2.2. DPP' de Ni(II)-DMG Kompleksi İçin Deneysel Bulgular.....	77
4.2.2.1.Amonyak Tamponundaki Bulgular.....	77
4.2.2.2.Tartarat Tamponundaki Bulgular.....	80
4.2.3. Ni(II)-DMG Kompleksi için Amonyak Tamponunda SWV' de Optimum Sıyırma Potansiyelinin Belirlenmesi.....	83
4.2.4 SWV 'de Ni(II)-DMG Kompleksi İçin Adsorpsiyon	89
4.2.4.1.Amonyak Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları.....	89
4.2.4.2.Tartarat Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları.....	92
4.2.5. DPP' de Ni(II)-DMG Kompleksi için Adsorpsiyon	95
4.2.5.1.Amonyak Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları.....	95
Nitritsiz Ortamda Adsorpsiyon Bulguları.....	95
4.2.5.2.Tartarat Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları.....	99
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	102
6. KAYNAKLAR	107
7. ÖZGEÇMİŞ.....	110

ŞEKİLLER

Şekil 2.2.1. Polarografide elde edilen akım-potansiyel eğrisi	5
Şekil 2.2.2. Metal-çözelti ara yüzeyinin bir kondansatör gibi davranması,	6
Şekil 2.2.3. $E_{1/2}$ 'nin teğet çizme metoduyla belirlenmesi	15
Şekil 2.2.4. Heyrovsky-Ilkovic eşitliği yardımıyla $E_{1/2}$ 'nin belirlenmesi	15
Şekil 2.2.5. (—) tersinir ve (---) tersinmez prosesler için polarografik dalgalar	16
Şekil 2.3.1. a) Puls b) Akım-zaman grafikleri	25
Şekil 2.3.2. a) DPP potansiyel-zaman ilişkisi b) Çift tabaka akımı-zaman ilişkisi c) Faradaik akım-zaman ilişkisi d) Toplam akım-zaman ilişkisi	27
Şekil 2.3.3. SWV için potansiyel-zaman değişimi	28
Şekil 2.3.4. SWV voltamogramı	29
Şekil 3.1.1. Nikel(II)-dimetilglioksim	35
Şekil 3.1.2. Kobalt(II)-dimetilglioksim	35
Şekil 3.3.1. Voltametrik hücrenin görünümü	37
Şekil 4.1.1. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi	41
Şekil 4.1.2. Amonyak tamponunda $400 \mu\text{L } 10^{-7}$ M Co(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi	41
Şekil 4.1.3. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin $500 \mu\text{L}$ nitritli ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi	42
Şekil 4.1.4. Tartarat tamponunda 10^{-8} M Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi	44
Şekil 4.1.5. Tartarat tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-8}$ M Co(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi	44

Şekil 4.1.6. Tartarat tamponunda 10^{-8} M Co(II)-DMG kompleksinin 500 μ L nitritli ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi	45
Şekil 4.1.7. Tartarat tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin 500 μ L nitritli ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi	46
Şekil 4.1.8. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	48
Şekil 4.1.9. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	48
Şekil 4.1.10. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin 500 μ L nitritli ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	49
Şekil 4.1.11. Tartarat tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	51
Şekil 4.1.12. Tartarat tamponunda 200 μ L 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	51
Şekil 4.1.13. Tartarat tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin 500 μ L nitritli ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	52
Şekil 4.1.14. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-10} M Co(II)-DMG kompleksinin -0,4 V' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi	54
Şekil 4.1.15. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-10} M Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda -0,4 V' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi	54
Şekil 4.1.16. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-10} M Co(II)-DMG kompleksinin -0,5 V' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi	55
Şekil 4.1.17. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-10} M Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda -0,5 V' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi	55
Şekil 4.1.18. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-10} M Co(II)-DMG kompleksinin -0,6 V' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi	56

- Şekil 4.1.19.** Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,6 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 56
- Şekil 4.1.20.** Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,7 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 57
- Şekil 4.1.21.** Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,7 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 57
- Şekil 4.1.22.** Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,8 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 58
- Şekil 4.1.23.** Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,8 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 58
- Şekil 4.1.24.** Amonyak tamponunda $10^{-10} \text{ M } 200 \mu\text{L Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 60
- Şekil 4.1.25.** Amonyak tamponunda $10^{-10} \text{ M } 200 \mu\text{L Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 60
- Şekil 4.1.26.** Amonyak tamponunda $10^{-12} \text{ M } 200 \mu\text{L Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 61
- Şekil 4.1.27.** Amonyak tamponunda $10^{-12} \text{ M } 200 \mu\text{L Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 61
- Şekil 4.1.28.** Tartarat tamponunda $10^{-10} \text{ M } 200 \mu\text{L Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 63
- Şekil 4.1.29.** Tartarat tamponunda $10^{-10} \text{ M } 200 \mu\text{L Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 63
- Şekil 4.1.30.** Tartarat tamponunda $10^{-12} \text{ M } 200 \mu\text{L Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 64
- Şekil 4.1.31.** Tartarat tamponunda $10^{-12} \text{ M } 200 \mu\text{L Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 64

Şekil 4.1.32. Amonyak tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	66
Şekil 4.1.33. Amonyak tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	66
Şekil 4.1.34. Amonyak tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	67
Şekil 4.1.35. Amonyak tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	67
Şekil 4.1.36. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	69
Şekil 4.1.37. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	69
Şekil 4.1.38. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	70
Şekil 4.1.39. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	70
Şekil 4.2.1. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi	72
Şekil 4.2.2. Amonyak tamponunda 400 μ L 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi.....	72
Şekil 4.2.3. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin 500 μ L nitritli ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi	73
Şekil 4.2.4. Tartarat tamponunda 10^{-8} M Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi	75
Şekil 4.2.5. Tartarat tamponunda 400 μ L 10^{-8} M Ni(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi.....	75

Şekil 4.2.6. Tartarat tamponunda 10^{-8} M Ni(II)-DMG kompleksinin 500 μ L nitritli ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi	76
Şekil 4.2.7. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	78
Şekil 4.2.8. Amonyak tamponunda 400 μ L 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	78
Şekil 4.2.9. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin 500 μ L nitritli ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	79
Şekil 4.2.10. Tartarat tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	81
Şekil 4.2.11. Tartarat tamponunda 400 μ L 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	81
Şekil 4.2.12. Tartarat tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin 500 μ L nitritli ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi	82
Şekil 4.2.13. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-10} M Ni(II)-DMG kompleksinin -0,4 V' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi	84
Şekil 4.2.14. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-10} M Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda -0,4 V' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi	84
Şekil 4.2.15. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-10} M Ni(II)-DMG kompleksinin -0,5 V' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi	85
Şekil 4.2.16. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-10} M Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda -0,5 V' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi	85
Şekil 4.2.17. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-10} M Ni(II)-DMG kompleksinin -0,6 V' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi	86
Şekil 4.2.18. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-10} M Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda -0,6 V' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi	86

- Şekil 4.2.19.** Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,7 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 87
- Şekil 4.2.20.** Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,7 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 87
- Şekil 4.2.21.** Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,8 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 88
- Şekil 4.2.22.** Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,8 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 88
- Şekil 4.2.23.** Amonyak tamponunda $10^{-10} \text{ M } 200 \mu\text{L Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 90
- Şekil 4.2.24.** Amonyak tamponunda $10^{-10} \text{ M } 200 \mu\text{L Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 90
- Şekil 4.2.25.** Amonyak tamponunda $10^{-12} \text{ M } 200 \mu\text{L Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 91
- Şekil 4.2.26.** Amonyak tamponunda $10^{-12} \text{ M } 200 \mu\text{L Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 91
- Şekil 4.2.27.** Tartarat tamponunda $10^{-10} \text{ M } 200 \mu\text{L Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 93
- Şekil 4.2.28.** Tartarat tamponunda $10^{-10} \text{ M } 200 \mu\text{L Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 93
- Şekil 4.2.29.** Tartarat tamponunda $10^{-12} \text{ M } 200 \mu\text{L Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 94
- Şekil 4.2.30.** Tartarat tamponunda $10^{-12} \text{ M } 200 \mu\text{L Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi 94
- Şekil 4.2.31.** Amonyak tamponunda $10^{-10} \text{ M } 200 \mu\text{L Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi 96

Şekil 4.2.32. Amonyak tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	96
Şekil 4.2.33. Amonyak tamponunda 10^{-11} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	97
Şekil 4.2.34. Amonyak tamponunda 10^{-11} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	97
Şekil 4.2.35. Amonyak tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	98
Şekil 4.2.36. Amonyak tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	98
Şekil 4.2.37. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	100
Şekil 4.2.38. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	100
Şekil 4.2.39. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	101
Şekil 4.2.40. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi	101

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.6.1.	Deneysel Parametreler.....	39
---------------------	----------------------------	----

1.GİRİŞ

Nikel ve kobalt metalleri birçok uygulamalarda yer alır. Özellikle metal alaşımları olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir. Nikel toksin olup, dünya üzerinde en çok bulunan 24. elementtir (Pane ve ark, 2003). Kobalt biyolojik olarak gerekli elementtir (Godlewska ve ark, 1995). Bununla beraber, kobaltında insan üzerinde toksin etkisi vardır (Underwood, 1977). Diğer ağır metallerde olduğu gibi, nikel ve kobaltın da toksin etkileri nedeniyle çeşitli ortamlarda analiz edilmeleri ve buldukları ortamlardaki olası davranışlarının incelenmesi gerekir.

Özellikle nikel ve kobaltın iz analizlerinin belirlenmesinde direkt metotlardan ziyade metal kompleksleri kullanılarak araştırmalar yapıldığı görülür. Nikel ve Kobalt ile yapılan araştırmalarda nioksim, α -benzil dioksim, dimetilglioksim,1,10-fenantrolin, difenilglioksim gibi ligandlar literatürde kullanılmıştır. Özellikle DMG şelatından yararlanıldığı sıklıkla görülür. Literatür çalışmaları dikkate alındığında DMG çok dişli ligand olması nedeniyle bir çok metal iyonu ile kompleksler oluşturduğu bilinir (Gilbert ve ark., 1988; Bobrowski, 1989; Bobrowski ve Bond, 1991; Godlewska ve ark, 1995).

Metal analizlerinin belirlenmesinde elektrokimyasal yöntemlerde çok sıklıkla kullanılmaktadır. Özellikle potansiyometrik yöntemler çok yaygın olarak kullanılır (Ma ve ark.,1997). Asılı cıva damla elektrotta DMG ile nikel ve kobaltın şelatlarının adsorptif akümülyasyon prensibi 1980’li yıllarda uygulanmıştır (Nürnberg,1984; Ensafi ve ark., 1999). Son yıllarda polarografik ve voltametrik yöntemler özellikle, 1980’li yıllardan sonra hem organik hem de inorganik maddelerin analizlerinin yapılması yanında, fizikokimyasal parametreler bağımlı olarak olası reaksiyonlar ve bu reaksiyonların moleküler düzeyindeki etkileşimlerinin belirlenmesi amacıyla çok sıklıkla başvurulan elektrokimyasal yöntemlerin başında gelir. Son yıllarda iz analizlerinde, adsorptif ve indirgenmeli sıyrılmalı voltametrik tekniklerinin kombinasyonu sonucu, tayin limitleri 10^{-10} M düzeyine kadar gelmiştir (Zhang ve ark.,1988; Zhang ve ark.,1989).

Literatürde nikel ve kobalt üzerine yapılan çalışmalarda borat tamponu, amonyak tamponu, sitrat ve tartarat tamponları kullanımı yaygındır (Flora ve Nieboer, 1980).

Son yıllarda literatürde, adsorpsiyon sıyırma voltametrisi (AdSV) yöntemi kullanılarak, çalışma elektrotları olarak cıva, kurşun film ve bizmut film elektrotlarında çalışıldığı görülmektedir (Flora ve Nieboer, 1980; Krolicka ve ark. 2003; Bobrowski ve ark. 2009). Bu metotlarda metal, metal kompleksi halinde elektrot yüzeyinde toplanarak, komplekse ait analitik sinyaller elde edilmiştir. Özellikle Co(II)-DMG ve Ni(II)-DMG kompleksleri üzerine yapılan çalışmaların daha yoğun olduğu görülür. Co(II)-DMG kompleksi ile yapılan çalışmalarda nitrit iyonu varlığında katalitik prosesler dikkate alınarak araştırmalar son yıllarda daha çok yaygınlık gösterir.

Katalitik sıyırma tekniklerinde nitrit iyonu varlığında bazı problemlerin olduğu görülür. Nitrit genellikle, 0,1 M - 0,5 M konsantrasyon aralığında tercih edilir. Bu yüksek konsantrasyonlarda kirlilikten dolayı yüksek düzeyde körler (blank) elde edilir. Bu yüzden kristalizasyon ve saflaştırma yöntemleri çok önemlidir.

1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada polarografik ve voltametrik yöntemler kullanılarak, Nikel ve Kobaltın DMG ile yapmış oldukları kompleksler üzerine araştırmaların yapılması amaçlanmıştır. Bu amaçla, literatür çalışmaları da dikkate alınarak özellikle nitritin katalitik etkisi dikkate alınarak, komplekslerin fizikokimyasal parametrelere bağımlı olarak değişimleri incelenmiştir. Ayrıca, farklı polarografik ve voltametrik teknikler kullanılarak nitrit varlığında ve yokluğunda akım-potansiyel değişimlerinden yararlanılarak, nikel ve kobalt için optimum şartların belirlenmesi de amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. ELEKTROKİMYA

Elektrokimya, kimyasal süreçlerde meydana gelen elektriksel değişimleri inceleyerek olayları açıklayan bir bilim dalıdır. Elektrokimyada,

1. Elektriksel olay
2. Kimyasal olay

olmak üzere iki değişimden söz edilir. Genel olarak dışarıdan bir elektriksel enerji verilerek kimyasal olay gerçekleştiriliyorsa, olaya “elektroliz” eğer kimyasal bir olaydan da elektriksel enerjisi elde ediliyorsa, buna da “pil” denir. Her iki olayda da kimyasal ve elektriksel değişim aynı anda gerçekleşir. Çalışmalarda elektrokimyasal yöntemlerden biri olan polarografik ve voltametrik teknikler kullanılmıştır. Bu nedenle, polarografik ve voltametrik teknikler hakkında aşağıda genel bilgiler verilmiştir.

2.1.1. Faraday Yasaları

Polarografi elektrolizin özel bir şekli olması nedeniyle aşağıda Faraday kanunları kısaca özetlenmiştir.

Bir elektroliz hücresinde elektriksel ve kimyasal değişme arasındaki nicel ilişki ilk defa Michael Faraday tarafından bulunmuştur. Elektroliz sırasında çözüldüğü elektrik miktarı ile elektrotlarda ayrılan maddelerin miktarları arasındaki ilişkiyi araştıran Faraday, bulduğu sonuçları iki yasa halinde 1833 ve 1834 yıllarında yayınlamıştır.

1. Faraday yasasına göre: Elektrotlarda ayrılan bir elementin m kütlesi, çözüldüğü elektrik miktarı ile doğru orantılıdır.

2. Faraday yasasına göre: Elektrotlarda ayrılan bir elementin m kütlesi, E eşdeğer molar kütlesi ile doğru orantılıdır. Elektrotlarda ayrılan bir elementin molar miktarı $n = m / M$ ve eşdeğer molar miktarı,

$$n' = \frac{m}{E} = \frac{m}{M/z} = \frac{Q}{F} \quad (2.1.1)$$

eşitliği içinde özetlenebilir.

2.2. POLAROGRAFİK ve VOLTAMETRİK YÖNTEMLER

Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektrokimyasal yöntemlerin genel adıdır. Çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodu (DCE) kullanılması durumunda teknik polarografi adını almaktadır.

2.2.1. Polarografi

Polarografi, elektrokimyasal olarak indirgenebilen veya yükseltgenebilen elektroaktif maddeler içeren çözeltinin damlayan cıva elektrodu (DCE) ve referans elektrot kullanmak suretiyle potansiyel-akım (E-I) değişimini inceleyen bir yöntemdir. Elektrotlar üzerine uygulanan potansiyel değiştirilerek akımdaki değişme ölçülür. Herhangi bir elektroaktif madde M^{n+} ile gösterilirse, M^{n+} iyonlarının damlayan cıva elektrodunda indirgenmesiyle,



reaksiyonu meydana gelir. Çözelti içerisindeki M^{n+} iyonları elektroda üç yolla ulaşabilir (Meites, 1965; Zuman ve Perrin, 1969; Crow, 1969; Bard ve Faulkner, 1980; Bond, 1980; Riley ve Watson, 1987; Menek, 1994):

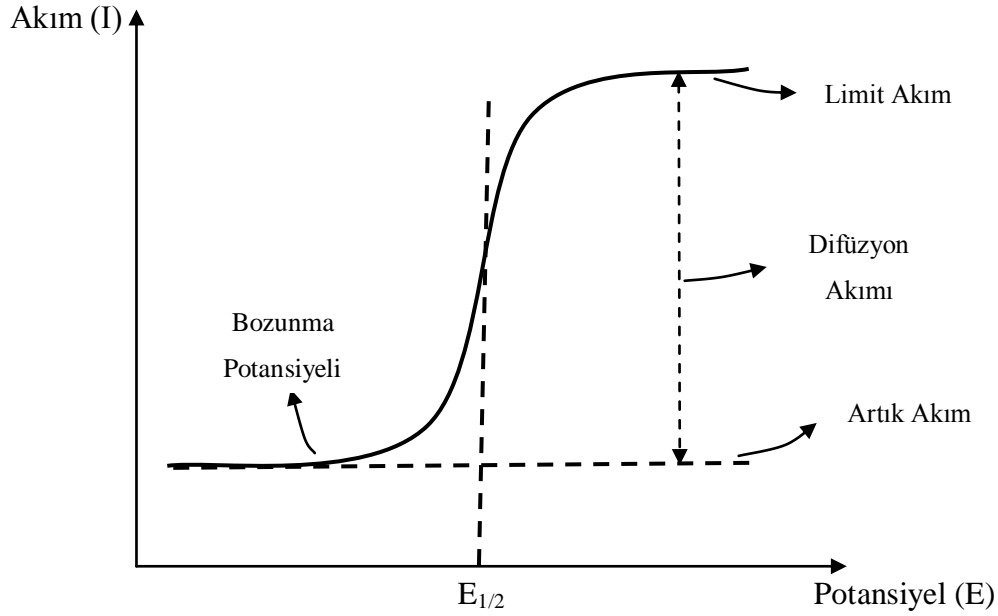
1. Konveksiyon
2. Elektrostatik çekim (iyon göçü)
3. Difüzyon.

Konveksiyon, mekanik ve termik karışımlardan dolayı oluşur. Elektrostatik çekim, elektrotlara uygulanan potansiyelin elektrotlardan birini pozitif, diğerini negatif yüklediği zaman (elektroliz sisteminde anot pozitif, katot ise negatif yüklüdür), çözeltideki iyonların elektrostatik kuvvet altında elektroda doğru çekilmesi veya itilmesinden dolayı meydana gelir. Difüzyon ise, maddenin derişik olduğu bölgeden seyreltik olduğu bölgeye doğru derişim farkı nedeniyle olan hareketidir.

Konveksiyon, analizin durgun bir ortamda ve sabit sıcaklıkta yapılmasıyla önlenir. Elektrostatik çekim ise, ortama analizi yapılacak maddeden daha zor indirgenebilen, iyonik iletkenliği daha fazla olan ve anyon ile katyon hareketlilikleri

birbirine yakın olan bir elektroaktif madde (destek elektrolit) eklenerek engellenir. Polarografide maddelerin elektroda yalnızca difüzyon yoluyla ulaşması istenir.

Polarografide akım-potansiyel değişimini veren grafikler polarogram olarak adlandırılır. Aşağıda Şekil 2.2.1.'de bir polarogramla ilgili bazı terimler verilmiştir.



Şekil 2.2.1. Polarografide elde edilen akım-potansiyel eğrisi

2.2.1.1. Bozunma Potansiyeli

Elektroaktif maddenin bozunmaya uğradığı potansiyele “bozunma potansiyeli” denir. Bu potansiyelden önce elektroaktif madde bozunmaz. Buradan itibaren çok küçük bir potansiyel değişimine karşılık oluşan akımda hızlı bir artış meydana gelir. Bu artış bölgesinde elektrot yüzeyindeki elektroaktif maddenin tamamının reaksiyon vermesi için potansiyel yeterli değildir.

2.2.1.2. Yarı Dalga Potansiyeli ($E_{1/2}$)

Difüzyon akımının yarısına karşılık gelen potansiyel değerine “yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$)” denir.

2.2.1.3. Limit Akım

Toplam akım ya da limit akım birkaç farklı akımın katkısını içermektedir. Bunlar artık akım, göç akımı ve difüzyon akımıdır. Akım-potansiyel grafiğinde akımın sabit

Şekil 2.2.1.'den elektroaktif maddelerle ilgili bilgiler, yarı dalga potansiyeli ve akımdaki değişimlerden yararlanarak elde edilir.

2.2.1.6. Göç akımı

Göç akımının değeri, damla yüzeyinde indirgenen ya da yükseltgenen iyonun taşıma sayısına bağlıdır. Taşıma sayısı ne kadar büyükse, iyonun hareketiyle taşınan akımın kesri de o kadar büyük olacaktır. Çözeltideki herhangi bir j iyonu için, taşıma sayısı aşağıdaki (t_j) eşitlikle verilebilir.

$$t_j = c_j \lambda_j / \sum_i c_i \lambda_i \quad (2.2.2)$$

λ : İyonik eşdeğer iletkenlik,

c : Derişim'dir.

2.2.1.7. Damlayan Cıva Elektrodu

Polarografide çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodu kullanılır. Bu elektrodun avantajları aşağıdaki gibi verilebilir.

1. Elektrot her zaman taze bir yüzeye sahip olduğu için, elektrokimyasal reaksiyon tekrarlanabilir özelliğe sahiptir. Ayrıca akım şiddeti elektroliz süresine bağımlı değildir.
2. Elektrokimyasal reaksiyona uğrayan madde miktarı ve oluşan akım çok az olduğu için, deney çok defa tekrarlanabilir.
3. Cıva üzerinde hidrojenin aşırı gerilimi büyük olduğundan, oldukça negatif potansiyellerde çalışılabilir.
4. Cıva geniş bir potansiyel aralığında soy metal karakteri taşır. +0,4 V ile -2,6 V gibi geniş bir potansiyel aralığına sahiptir.
5. Boyutları küçük olduğundan küçük hacimli çözeltilerle çalışılabilir.
6. Küresel olduğu için yüzeyi kolayca hesaplanabilir.
7. Normal şartlar altında sıvı olduğundan homojen bir yüzeye sahiptir.

2.2.1.8. Altın, Platin ve Camsı Karbon Elektrot

Bu elektrotlar, temel olarak anodik tarama için kullanılırlar. Anodik tarama için sınırlama, asidik çözeltilerde 1 V'dan (DKE'ya karşı) daha pozitif potansiyellerde suyun yükseltgenmesinden kaynaklanır (Adams, 1969). Katı elektrotların dezavantajı, her

analizden önce yüzeylerinin iyi bir şekilde temizlenme gerekliliğidir. Temiz katı elektrotların aktif yüzeyi asetona batırılmış yumuşak bir kağıt ile ya da aşındırıcı pasta (destile su içinde 0,3 µm alumina tozu) ile dikkatli bir şekilde silinerek temizlenir. En son destile su ile yıkama yapılır. Kabuk bağlamış elektrot yüzeyleri 2 M nitrik asit (HNO₃) çözeltisine daldırıldıktan sonra, destile su ile yıkanarak temizleme yapılır.

Temizleme işleminden sonra, her yeni elektrot oluşturulduğu zaman, metalik safsızlıkları ortadan kaldırmak için katodik temizleme yapılmalıdır. Katodik temizlemeyi analiz sırasında her potansiyel taramasından önce yapmak uygun olmaktadır.

2.2.1.9. Referans Elektrot

Polarografik çalışmalarda genellikle referans elektrot olarak Ag/AgCl ya da doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılır.

2.2.1.10. Yardımcı Elektrot

Polarografik çalışmalarda genellikle yardımcı elektrot olarak platin elektrot kullanılır.

2.2.1.11. Destek Elektrolit

Polarografide istenmeyen elektrostatik çekim, destek elektrolit kullanılarak ortadan kaldırılabilir. Destek elektrolitin iki önemli rolü vardır (Hart ve Smyth, 1980). Bunlardan birincisi, destek elektrolitin derişimi hücrenin elektriksel direncini düzenler. Polar bir çözücü olan su kullanıldığında bile, direnç oldukça yüksektir. Aprotik çözücülerde bu direnç daha da yüksektir ve destek elektrolit eklenmedikçe pratikte elektroliz yapılamaz.

İkinci olarak ise, destek elektrolit, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki iyonik göçü kontrol eder. Bir iyonun hareketliliği (u), bir iyon tarafından taşınan toplam göç akımının kesrine ve bu kesrin bir ölçüsü olan taşıma sayısına (t) bağlıdır. Çözeltide potansiyel değişimi altında iyonların göçü, yalnız net iyon transfer işlemiyle olur. Bununla beraber, elektrot yakınlarında derişim farkı meydana gelebilir. Bu farklılıklar difüzyon akımını (I_d) artırır. Bu difüzyon akımı ve göç akımının bağlı büyüklüklerinin belirlenmesi polarografi için çok önemlidir. Elektrotta toplam akım,

$$I = I_d + I_m \text{ 'dır. Taşıma sayısı } (t_i), \quad (2.2.3)$$

$$t_i = \frac{(z)_i(u)_i(c)_i}{\sum (z)_i(u)_i(c)_i} \quad (2.2.4)$$

şeklinde ifade edilirse, I_m / I_d oranı polarografik çalışmalarda destek elektrolitin ne denli önemli olduğunu gösterir. Yukarıdaki eşitlikte ,

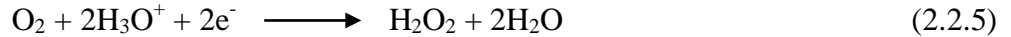
- I_m : Göç akımı,
- z_i : İyonik taneciğin yükü,
- u_i : İyonik taneciğin hareketliliği,
- c_i : Derişim'dir.

Buradaki taşıma sayısı (t_i), bir iyon tarafından taşınan toplam göç akımının kesrini vermektedir.

Elektroaktif maddeden daha yüksek derişimde destek elektrolit çözeltiye eklendiğinde, elektroaktif maddenin iyonik göçü ihmal edilebilir ve elektroaktif maddenin elektroda yalnızca difüzyonla ulaşması sağlanır. Çözeltiye eklenen destek elektrolitin elektroaktif maddeden en az 100 kat daha derişik olması gerekir. Çok yaygın olarak kullanılan destek elektrolitler, KCl, LiClO₄, HCl, HClO₄ ve KOH çözeltileridir. Bununla beraber, zayıf organik asitlerin tampon çözeltileri de kullanılır. Aprotik ve sulu aprotik çözücülerde kullanılan destek elektrolitler, tetraalkil amonyum tuzları ($R_4N^+X^-$)'dir, ($R = CH_3, C_2H_5, t-C_4H_9, X = ClO_4^-, BF_4^-, Cl^-, Br^-, I^-$).

2.2.1.12. Azot Gazı

Bütün çözücülerde oksijen az veya çok çözünür. Oksijen elektroaktif bir madde olup, sulu ortamda iki basamaklı indirgenme reaksiyonu verir. Asidik ortamda,



nötral ve bazik ortamlarda ise,



indirgenme reaksiyonları verir. Bunlar DCE çalışma aralığına düşer. Yukarıdaki reaksiyonlar polarografide iki çeşit probleme neden olur (Strandis ve Glezer, 1979).

İndirgenme reaksiyonuna ait polarogramlar çalışma aralığına düştüğünden dolayı, bu bölgede alınan polarogramlar maskelenir ve iyi bir ayırma gözlenemez.

Oksijenin indirgenmesi sonucu oluşan H_2O_2 ve OH^- , elektroaktif maddeyle reaksiyon verebilir. Elektrot reaksiyonunun koordinatını etkiler.

Bu nedenlerden dolayı, hücrede çözünmüş halde bulunan oksijen uzaklaştırılmalıdır. Bu amaçla, polarogram alınmadan önce ortamdaki azot gazı geçirilmek suretiyle oksijen uzaklaştırılır.

2.2.1.13. Sıcaklık Etkisi

Hücre sıcaklığının kontrol edilmemesi, elektroaktif maddenin difüzyon katsayısında değişime neden olmaktadır. Genellikle difüzyon katsayıları (D), sıcaklıktaki her derece artış için %1-2 oranında yükselir. Bu nedenden dolayı, polarografik ve voltametrik çalışmalarda hücre sıcaklığı sabit tutulmalıdır (Riley ve Watson, 1987).

2.2.2. Ilkovic Denklemi

Ilkovic denkleminin türetilmesi üç kanuna dayanılarak yapılır (Meites, 1965; Crow, 1969; Bard ve Faulkner, 1980).

1. Faraday Kanunu
2. Fick'in I. Kanunu
3. Fick'in II. Kanunu

Faraday Kanunu,

$$I = nF \left(\frac{dN}{dt} \right) \quad (2.2.9)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada I, elektroliz süresince uygulanan akımı, n elektrokimyasal reaksiyon sırasında transfer edilen elektron sayısını ve dN/dt ise, birim zamanda elektroda ulaşan elektroaktif maddenin mol sayısını göstermektedir.

Fick'in I. kanununa göre,

$$dN = DS \left(\frac{dC}{dx} \right) dt \quad (2.2.10)$$

dN , x uzaklığında S yüzey alanından karşı tarafa difüzlendiği maddenin mol sayısını, dC/dx derişim değişimini, D difüzyon katsayısını göstermektedir. Difüzyon akımı, elektrot

yüzeyindeki derişim gradyenti (zamana bağlı) tarafından belirlenir ve böylece aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$I = nFSD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.2.11)$$

Fick'in II. Kanunu ise, birim zamanda birim hacimde derişimdeki net değişim,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (2.2.12)$$

eşitliği ile verilir. Yukarıdaki denklemlerin birlikte değerlendirilmesiyle, akım düzlemsel sabit bir elektroda doğru olursa,

$$I = nFSD \frac{(C_{\text{öz}} - C_0)}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (2.2.13)$$

ya da limit akım için,

$$I_l = nFSD \frac{C_{\text{öz}}}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (2.2.14)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklem Cottrell eşitliği olarak bilinir (Adams, 1969). Küresel bir elektroda elektroaktif bir maddenin difüzyonu için, Fick'in II. Kanununda küresel koordinatlar dikkate alındığında, difüzyon akımı,

$$I_d = 708nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.2.15)$$

ortalama difüzyon akımı ise,

$$\bar{I}_d = 607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.2.16)$$

olarak verilir. Burada, \bar{I}_d : Ortalama difüzyon akımı (A), D: Difüzyon katsayısı ($m^2 s^{-1}$), C: Derişim ($\text{mol } m^{-3}$), m: Cıvanın akış hızı ($kg s^{-1}$), t: Cıva damla ömrü (s)'dir. Bulunan son eşitlikler "Ilkovic Denklemi" olarak adlandırılır (Meites, 1965; Crow, 1969; Bard ve Faulkner, 1980).

2.2.3. Heyrovsky-Ilkovic Eşitliği

Elektrokimyasal bir reaksiyonda, indirgenebilen veya yükseltgenebilen elektroaktif maddelerin davranıőına bağımlı olarak, Heyrovsky-Ilkovic denklemi farklı şekillerde uygulanabilir. İndirgenebilen veya yükseltgenebilen maddelere uygulanan Heyrovsky-Ilkovic denklemi, iki denklemden hareketle türetilir (Meites, 1965; Riley ve Watson, 1987).

1. Ilkovic denklemi

2. Nernst denklemi

İndirgenebilen veya yükseltgenebilen maddeler elektrokimyasal reaksiyon sonunda ya çözeltiliye geçerler ya da cıva damlasıyla amalgam oluştururlar.



şeklinde bir reaksiyon için Ilkovic denklemi,

$$I = 708nD_{yük}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (C^{yük} - C_o^{yük}) \quad (2.2.18)$$

veya

$$I = k(C^{yük} - C_o^{yük}) \quad (2.2.19)$$

şeklinde yazılabilir. Benzer reaksiyon,



$$I = 708nD_{ind}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} (C_0^{ind} - C^{ind}) \quad (2.2.21)$$

veya

$$I = k'(C_0^{ind} - C^{ind}) \quad (2.2.22)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Elektroda ulaşan elektroaktif madde çok hızlı bir şekilde indirgendiğinden, indirgenme reaksiyonları için (katodik) elektrot yüzeyinde yükseltgenmiş madde derişimi sıfırdır. Başlangıçta çözeltide yalnızca yükseltgenmiş tür olduğundan, çözeltide indirgenmiş madde derişimi sıfırdır.

$$I = kC^{yük} \text{ (katodik) ve } I = k' C_0^{ind} \text{ (anodik)} \quad (2.2.23)$$

Bu eşitlikler Nernst denkleminde kullanılırsa, Nernst eşitliği aşağıdaki şekilde verilir.

$$E = E^o - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{C_0^{ind}}{C^{yük}} \quad (2.2.24)$$

Yukarıda elde edilen eşitliklerden C_0^{ind} ve $C^{yük}$ çekilip, Nernst eşitliğinde yerine konularak gerekli düzenlemeler yapıldığında, aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\left(\frac{D_{yük}^{1/2}}{D_{ind}^{1/2}}\right) \left(\frac{I}{I_d - I}\right) \right] \quad (2.2.25)$$

$$E = E^{\circ} - \left[\left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{D_{yük}^{1/2}}{D_{ind}^{1/2}}\right) \right] - \left[\left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left(\frac{I}{I_d - I}\right) \right] \quad (2.2.26)$$

Yukarıdaki eşitliklerde, derişim yerine aktiflikler (çözeltinin çok seyreltik olması durumunda aktiflik yerine derişim alınabilir) yazılırsa,

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\left(\frac{f_o^{ind}}{f_o^{yük}}\right) \left(\frac{D_{yük}^{1/2}}{D_{ind}^{1/2}}\right) \right] - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{I}{I_d - I} \right] \quad (2.2.27)$$

eşitliği elde edilir. Burada, f elektrot yüzeyinde indirgenebilen veya yükseltgenen elektroaktif maddenin aktiflik katsayısıdır.

Bu denklem, ilk defa Heyrovsky-Ilkovic tarafından türetildiği için “Heyrovsky-Ilkovic Denklemi” olarak adlandırılmaktadır. Yarı dalga potansiyelinin nicel belirlenmesi ve elektroaktif maddelerin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi açısından bu denklem önemlidir. $E_{1/2}$ için,

$$E_{1/2} = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\left(\frac{f_o^{ind}}{f_o^{yük}}\right) \left(\frac{D_{yük}^{1/2}}{D_{ind}^{1/2}}\right) \right] \quad (2.2.28)$$

ifadesi yazılabilir.

Sonuç olarak, Heyrovsky-Ilkovic denklemi için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{I}{I_d - I} \right] \quad (2.2.29)$$

Anodik reaksiyonlar için benzer şekilde,



reaksiyonu için,

$$E = E^{\circ} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{D_{ind}^{1/2}}{D_{yük}^{1/2}} \right] - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{I_d - I}{I} \right] \quad (2.2.31)$$

Anodik ve katodik reaksiyonların birlikte olması durumunda, Heyrovsky-Ilkovic denklemi katodik reaksiyonlar için,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{I}{(I_d - I)} \right] \quad (2.2.32)$$

eşitliği ile, anodik reaksiyonlar için de,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{(I_d - I)}{I} \right] \quad (2.2.33)$$

eşitliği ile ifade edilir. Her iki eşitliğin beraber değerlendirilmesiyle genel denklem,

$$E = E_{1/2} - \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \left[\frac{(I_d)_a - I}{I - (I_d)_k} \right] \quad (2.2.34)$$

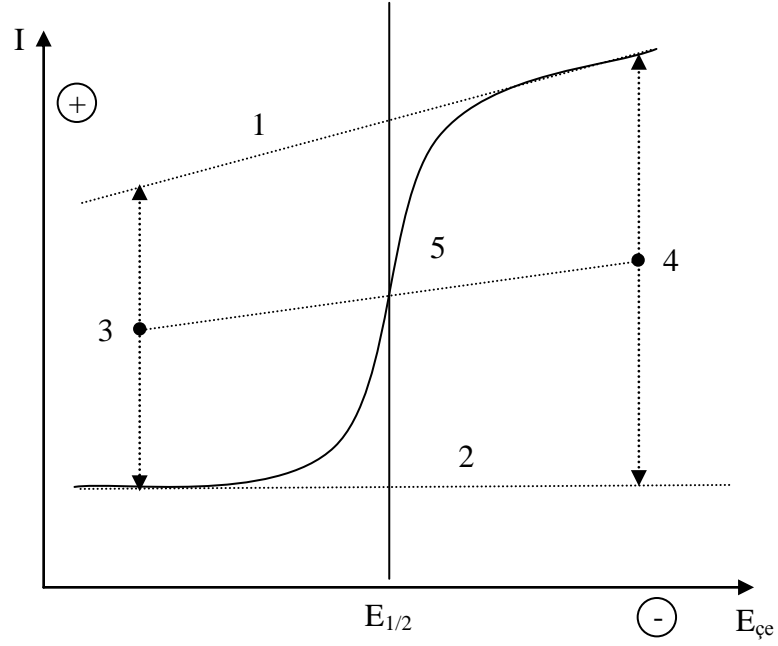
elde edilir. Burada, $(I_d)_a$ ve $(I_d)_k$ sırasıyla anodik ve katodik difüzyon akımlarını göstermektedir.

2.2.4. Yarı Dalga Potansiyelinin ($E_{1/2}$) Belirlenmesi

Polarografik dalgaya ait $E_{1/2}$ üç şekilde belirlenebilir (Riley ve Watson, 1987).

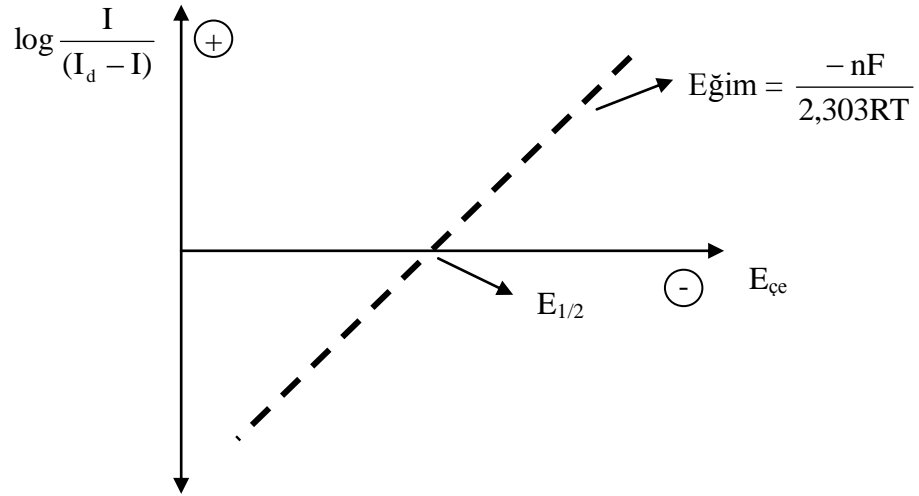
1. Şekil 2.2.1.'de görüldüğü gibi, polarografik dalganın yarısına karşılık gelen noktadan potansiyel eksenine dikme çizilirse, bu dikmenin potansiyel eksenini kestiği nokta yarı dalga potansiyelini ($E_{1/2}$) verir.

2. Şekil 2.2.4.'de görüldüğü gibi, artık akım ve limit akım bölgesine çizilen doğrulardan hareketle yarı dalga potansiyeli belirlenebilir. Bu çizilen doğrular paralel olmasa bile, bu yöntem uygulanabilir. 3 ve 4 doğruları 1 ve 2 doğrularına dik olarak çizilir. Daha sonra 3 ve 4 doğrularının orta noktaları birleştirilerek polarogramı kestiği noktadan potansiyel eksenine dikme indirilirse, $E_{1/2}$ kolaylıkla belirlenebilir.



Şekil 2.2.3. $E_{1/2}$ 'nin teğet çizme metoduyla belirlenmesi

3. Diğer bir yöntemde ise, Heyrovsky-Ilkovic denkleminin grafiğe geçirilmesiyle $E_{1/2}$ bulunabilir (Şekil 2.2.5.). Doğru akım polarogramından elde edilen her bir potansiyele karşı akım değerleri belirlenir. Daha sonra elde edilen bu değerler, Heyrovsky-Ilkovic eşitliğinde yerine yazılarak çalışma elektrodunun potansiyeline ($E_{çe}$) karşı $\log [I / (I_d - I)]$ grafiği çizilir. Çizilen grafikte, potansiyel eksenini kesen nokta, $E_{1/2}$ 'yi vermektedir.



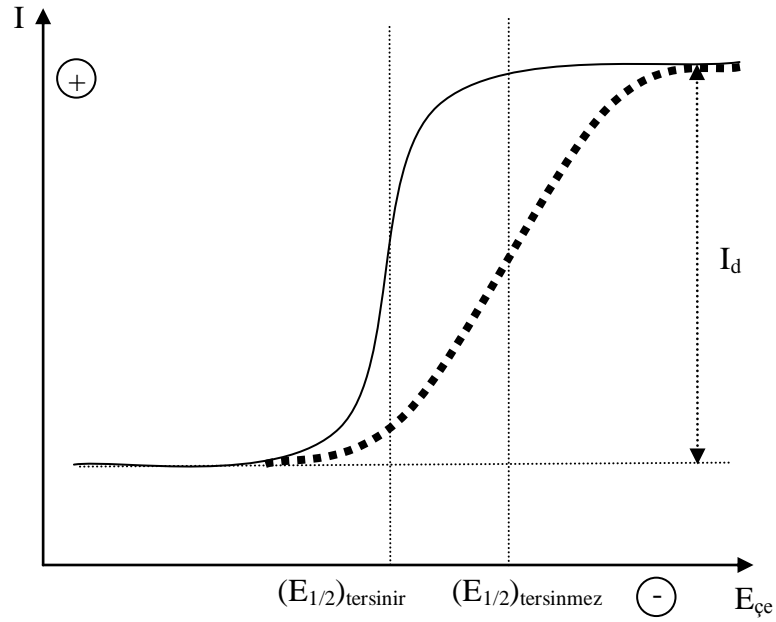
Şekil 2.2.4. Heyrovsky-Ilkovic eşitliği yardımıyla $E_{1/2}$ 'nin belirlenmesi

2.2.5. Tersinirlik

Bir elektrot reaksiyonunun tersinir olup olmadığını anlamamıza yarayan en temel faktör, elektron transfer sürecinin hızıdır. Elektron transfer prosesinin hızı, hız sabiti (k^0) yoluyla ölçülür ve genel olarak,

$k^0 > 2 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ise reaksiyon tersinirdir,

$k^0 < 2 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ ise reaksiyon tersinmezdir.



Şekil 2.2.5. (—) tersinir ve (---) tersinmez prosesler için polarografik dalgalar

Şekil 2.2.5.'de tersinir ve tersinmez elektrot reaksiyonları için polarogramlar verilmektedir. Buna göre, her iki proses için de difüzyon akımı aynı olmasına rağmen, yarı dalga potansiyelleri değişmektedir (Riley ve Watson, 1987).

2.2.6. Polarografide Bulunan Akım Türleri

Polarografide birçok akım türü ile karşılaşılır. Bu akımların çoğu, analitik amaçlar için uygun değildir. Bunlardan yaygın olarak kullanılan difüzyon kontrollü akımdır. Polarografide karşılaşılan akım türleri aşağıda verilmiştir (Meites, 1965; Riley ve Watson, 1987).

2.2.6.1. Faradaik Akım

Bu terim, çözeltide bulunan kimyasal türlerin elektrolizi sonucu oluşan tüm akımlar için genel bir terimdir. Bu nedenle elektroliz olayları Faraday kanunu ile açıklanır.

2.2.6.2. Difüzyon Akımı

Difüzyon kontrollü bir olayda, limit akım çözeltide bulunan türlerin elektrot yüzeyine olan difüzyon hızı ile kontrol edilir. Difüzyon akımı, elektroaktif maddenin elektrot yüzeyi ile çözeltideki net derişim farkı sonucu oluşur.

Difüzyon akımı,

$$I_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (2.2.35)$$

Ortalama akım,

$$\bar{I}_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C \quad (2.2.36)$$

eşitlikleri ile verilir. Bu denklemde, n ve D elektroaktif maddenin karakteristik sabitleri, m ve t ise elektrot parametreleridir. Bu nedenle, elektroaktif maddenin çözeltideki derişimiyle difüzyon akımı arasında doğrusal bir ilişki vardır.

Difüzyon akımını belirlemek için, gerekli olan özellikler aşağıda verilmiştir.

1. Dalga yüksekliği derişimle orantılıdır.
2. Dalga yüksekliği cıva kolonu yüksekliğinin karakökü ile orantılıdır.
3. Akım damla ömrüne bağlı olarak ölçülürse, difüzyon akımı $t^{1/6}$ ile orantılı olmaktadır.
4. Difüzyon akımı, sıcaklığa karşı çok duyarlı değildir. Difüzyon katsayısı, sıcaklığın 1 derece artışıyla %1,8 oranında artar.
5. Difüzyon akımı, genellikle inorganik maddeler için pH'dan bağımsızdır. Fakat organik bileşiklerin çoğunda, birçok metal kompleksinde yarı dalga potansiyeli pH'ya bağımlıdır.

2.2.6.3. Göç Akımı

Bu akım, iyonların elektrostatik çekim kuvvetleri nedeniyle elektroda doğru hareketlerinden kaynaklanır. Kullanışlı bir akım türü değildir. Derişimle arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Destek elektrolitin aşırısı eklenerek göç akımı ortadan kaldırılabilir. Göç akımı ile ilgili daha detaylı bilgi bölüm 2.2.1.6.'da verilmiştir.

2.2.6.4. Kinetik Akım

Kinetik akımın birçok şekli vardır. Tüm bu şekillerde, başlangıçta ortamda elektroaktif madde bulunmaz, fakat bazen çözeltilde, bazen de elektrot yüzeyinde kimyasal reaksiyon sonucu oluşur. Elektroaktif madde bir kimyasal reaksiyon sonucu meydana geliyorsa ve elektron transferi yeterince hızlı ise, akım kimyasal reaksiyonun hızı ile kontrol edilir. Bu tür akımlara kinetik akım denilir. O'nun elektroaktif madde, Y'nin elektroaktif madde olduğu kabul edilirse, kimyasal reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.

Kimyasal reaksiyon,



kabul edilirse, elektrokimyasal reaksiyon,



şeklinde yazılabilir. Kinetik kontrollü akım, Y ve O'nun ana çözeltildeki denge derişimlerine, k_i ve k_g hız sabitlerine bağımlıdır. k_i değeri küçük ise, diğer bir ifadeyle Y'nin O'ya dönüşüm hızı yavaş ise, oluşan akım yalnızca kinetik kontrollüdür. Bu şartlar altında kolaylıkla görülebilir ki, akım Y'nin O'ya dönüşüm hızı ile orantılı olacaktır. Ortalama kinetik akım için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$I_k = 493nD^{1/2}C_Ym^{2/3}t^{2/3}(k_i / k_g^{1/2}) \quad (2.2.39)$$

Bu denklemde, I_k damla ömrü boyunca olan ortalama kinetik akımı, D, Y ya da O için difüzyon katsayısını (Bu maddeleri oluşturan moleküller yaklaşık eşit büyüklükte olduğu

için, difüzyon katsayıları eşit alınabilir), C_Y ana çözeltideki elektroaktif madde derişimini, m cıvanın akış hızını, t cıva damla ömrünü göstermektedir.

Kinetik akım için, belirleyici olan özellikler aşağıda verilmiştir.

1. Dalga yüksekliği derişimle orantılıdır.
2. Dalga yüksekliği cıva kolonu yüksekliğinden bağımsızdır.
3. Akım cıva damla ömrüne bağı olarak ölçülürse, $t^{2/3}$ ile doğru orantılıdır.
4. Kinetik akım sıcaklıktaki değişimlere karşı fazla duyarlı olup, sıcaklığın artmasıyla artar. Bunun nedeni, kimyasal reaksiyonların hızının sıcaklığa bağımlı olmasıdır. 1 derece sıcaklık artışıyla kinetik akım %10-20 oranında artar.

5. Kinetik akım pH'ya bağımlı olarak değişir, bunun nedeni, kimyasal reaksiyonların hızının pH'ya karşı duyarlı olmasıdır. Ancak, bu durum her zaman gözlenmeyebilir.

6. Kinetik akımlar genellikle karşılık geldikleri difüzyon akımından daha küçüktür.

2.2.6.5. Katalitik Akım

Bu akım türü, kinetik akım olarak da kabul edilir. Elektroaktif O maddesi elektron transferi ile R'ye dönüştükten sonra, katalitik bir kimyasal reaksiyon ile tekrar O'ya dönüürse, akım katalitik kontrollü olur. Böyle elektrot olayları için, aşağıdaki mekanizma



yazılabilir.

Eğer ileri yöndeki reaksiyon hızı küçük ise, O'nun oluşum hızı ihmal edilebilir ve akım difüzyon kontrollü olur. Eğer O'nun oluşum hızı büyükse, akım katalitik kontrollü olur ve aşağıdaki denklemlerle ifade edilir.

$$I_k = 493nD_o^{1/2} C_o m^{2/3} t^{2/3} [(k_i + k_g) C_Z^o]^{1/2} \quad (2.2.42)$$

Katalitik akım için, belirleyici olan özellikler aşağıdaki gibi verilebilir.

a) Dalga yüksekliği derişimle orantılıdır, fakat bazı durumlarda pik maksimumları oluşabilir. Bu, katalitik reaksiyonun elektrot yüzeyinde ya da çözeltide meydana gelmesine bağlı olarak değişir.

b) Dalga yüksekliği cıva kolonu yüksekliğinden bağımsızdır. Bazı olaylarda, cıva kolonu yüksekliğine bağlılığın, katalizin doğasına bağlı olarak değiştii bulunmuştur. Cıva kolonu yüksekliğinin azalmasıyla dalga yüksekliğinin artması, katalitik bir olayın meydana geldiğini gösterir.

c) Akım damla ömrüne bağlı olarak ölçülürse, dalga yüksekliği $t^{2/3}$ ile orantılı olmaktadır.

d) Kimyasal reaksiyonların hızlarının sıcaklığa bağımlı olması nedeniyle, katalitik akımlar sıcaklığa karşı duyarlıdır.

e) Kimyasal reaksiyonların hızlarının pH'ya karşı duyarlı olması nedeniyle, katalitik akımlar pH'ya bağımlıdır.

f) Katalitik akımlar genellikle karşılık geldikleri difüzyon akımından daha büyüktür.

2.2.6.6. Adsorpsiyon Akımı

Elektrot yüzeyine madde adsorplanması sonucu meydana gelen akımdır. Adsorpsiyon akımı iki şekilde meydana gelir.

1. Elektroaktif türler ya da elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürün elektrot yüzeyine adsorplanabilir. Bu durumda, adsorpsiyon dalgası olarak adlandırılan ayrı bir dalga oluşur. Elektroaktif maddenin indirgenmeye uğramadan elektrot yüzeyine adsorplanması ile oluşan dalgaya ön dalga denir. İndirgenme ürününün elektrot yüzeyine adsorplanması ile polarografik dalgadan sonra oluşan dalgaya da son dalga denir. Bu tür dalgalar, limit akım bölgesinde maksimum, minimum ve diğer düzensizliklere de neden olabilir.

2. Çözeltinin diğer bileşenleri elektrot yüzeyine adsorplanabilir. Bu durum, elektrot olayını etkileyebileceği gibi, dalganın kaymasına, yarılmasına veya bozulmasına neden olabilir (Meites, 1965; Bond, 1980).

Elektrot yüzeyinin tamamen kaplanması durumunda adsorpsiyon akımı,

$$I_a = nZF0,85m^{2/3}t^{-1/3} \quad (2.2.43)$$

olur. Daha sonra bu eşitlik,

$$I_a = kh \quad (2.2.44)$$

şeklinde yazılabilir. Burada k bir sabit, h cıva kolonu yüksekliğidir. Bu eşitlikten görüleceği gibi, adsorpsiyon akımı cıva kolonu yüksekliğine bağımlı ve derişimden bağımsızdır.

Adsorpsiyon akımı için, belirleyici olan özellikler aşağıdaki gibi verilebilir.

- a) Belli bir derişimden sonra, dalga yüksekliği derişimden bağımsızdır.
- b) Dalga yüksekliği cıva kolonu yüksekliği ile orantılıdır.
- c) Akım damla ömrüne bağılı olarak ölçülürse, $t^{-1/3}$ ile orantılı olarak azalır.
- d) Adsorpsiyon ön ve son dalgaları, genellikle sıcaklıktan bağımsızdır. Bazen sıcaklıkta meydana gelen artış, türlerin desorpsiyonundan dolayı adsorpsiyon akımında azalmaya neden olabilir.
- e) Adsorpsiyon ön ve son dalgaları, geniş bir aralıkta pH'dan bağımsızdır.
- f) Çözeltiye yüzey aktif madde eklenmesi, ön ve son dalgaları ortadan kaldırarak dalganın normal şekline dönmesini sağlayabilir.

2.2.6.7. Kapasitif Akım

Elektrokimyasal bir reaksiyon olmaması nedeniyle, kapasitif akım faradaik bir akım değildir. Elektrot ile çözelti ara yüzeyinde bir çift tabaka meydana gelir ve kapasitör gibi davranır. Elektroda negatif bir potansiyel uygulandığı zaman, cıva yüzeyi negatif yüklenir. Çözelti ara yüzeyi ise, pozitif olarak yüklenir. Elektrot-çözelti ara yüzeyindeki potansiyel, doğrudan cıva yüzeyindeki yük yoğunluğuna bağılıdır. Bu yükün derecesine bağılı olarak oluşan akıma, kapasitif akım denir. Kapasitif akım, genellikle kendisine ait ayrı dalgalar oluşturmaz. Bölüm 2.2.1.4.'de belirtildiği gibi, artık akımın oluşmasının temel nedenlerinden biridir. Kapasitif akım potansiyelin artmasıyla artar.

2.2.6.8. Çözelti pH'sı

Birçok organik maddenin indirgenme reaksiyonunda genellikle hidrojen iyonları yer almaktadır. İndirgenme reaksiyonunda nötral moleküle elektron katılması olurken, proton katılması da olabilir. Bu tip bir reaksiyon aşağıdaki gibi verilebilir (Zuman ve Perrin, 1969; Riley ve Watson, 1987).



Yukarıdaki reaksiyonda hidrojen iyonu olmasından dolayı, Nernst eşitliği yazılırken hidrojen iyonu derişimi dikkate alınmalıdır. Bu durumda Nernst eşitliği,

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c^{yük} c_{H^+}^p}{c^{ind}} \quad (2.2.46)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikten görüleceği gibi, potansiyel çözeltinin pH'sına bağımlı olarak değişecektir. Nernst denklemi yalnızca termodinamik olarak tersinir olan sistemlere uygulanabilirken, hidrojen iyonlarını içeren eşdeğer ifade, tüm indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına uygulanabilir. Böyle bir reaksiyon için, polarografik dalgaya ait yarı dalga potansiyeli pH'ya bağımlı olacaktır. Genel bir durum için, n elektron, p proton sayısı olmak üzere yarı dalga potansiyeli,

$$E_{1/2} = E_{sabit} + \frac{RT}{nF} \ln c_{H^+}^p \quad (2.2.47)$$

ya da,

$$E_{1/2} = E_{sabit} - \frac{2,303pRT}{nF} pH \quad (2.2.48)$$

şeklinde yazılabilir. Termodinamik olarak tersinmez sistemler için, 0 ile 1 arasında değer alan α (elektron transfer katsayısı) sabitinin bu eşitliğe eklenmesi ile aşığıdaki eşitlik elde edilir.

$$E_{1/2} = E_{sabit} - \frac{2,303pRT}{\alpha nF} pH \quad (2.2.49)$$

Böylece, çözeltide bulunan türlerin indirgenme ve yükseltgenmelerine ait yarı dalga potansiyelinin, hidrojen ve elektron sayılarına bağlı olarak pH birimi başına sabit hızda kaydığı görülebilir. İndirgenme reaksiyonları için, artan pH değerıyla yarı dalga potansiyeli daha negatif potansiyellere kayar ve indirgenme olayı daha güç gerçekleşir. Yükseltgenme reaksiyonları için de, artan pH değerıyla yarı dalga potansiyeli daha negatif potansiyellere kayar. Ancak yükseltgenme olayı daha kolay gerçekleşir.

Birçok elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu birkaç basamakta meydana gelmektedir. Bunlar, hız belirleyen ve potansiyel belirleyen basamaktır. Sonraki reaksiyonlar daha hızlı olup potansiyeli etkilemez, yalnızca dalganın yüksekliğini etkiler. pH'ya bağımlı olarak yarı dalga potansiyelinde meydana gelen kayma, potansiyel

belirleyen adımdan önce ve potansiyel belirleyen adımda yer alan hidrojen iyonu sayısına bağlı olarak belirlenir.

Elektroliz olayında hidrojen iyonları yer alıyorsa, çözelti yeterince tamponlanmalıdır. Tamponlanmamış bir çözeltideki indirgenme için, elektroliz olayında hidrojen iyonları harcanarak derişimleri azalır. Bu durum, elektrot yüzeyindeki pH değerini artırarak reaksiyona ait potansiyelde kaymaya neden olur. Eğer çözelti yüksek derişimde pH tamponu içerirse ($>0,01 \text{ mol dm}^{-3}$), elektrot yüzeyindeki pH değeri sabit kalmış olur. Bu durumda, oluşan dalgalarda bozunma olmaz.

Metal iyonlarının indirgenmesi genellikle hidrojen iyonları içermediğinden, tamponlanmamış çözeltilerde düzgün dalgalar elde edilebilir. Bununla birlikte, çözeltide bulunan metal ve ligantlar arasında oluşan çoğu kompleksin kararlılığı pH'ya bağımlıdır. Kompleksleşme metal iyonunun polarografik davranışını değiştireceği için, eğer ortamda kompleksleyici ligant varsa, iyi tamponlanmış bir çözelti kullanmak uygun olur.

2.2.7. Çözücü Etkisi

Su, polarografik çalışmalarda en yaygın olarak kullanılan çözücülerden biridir. Bundan başka, dimetilformamid, dimetil sülfoksit, asetonitril, metanol ve etanol gibi çözücüler veya organik çözücü karışımları kullanılır. Organik çözücülerde inorganik tuzların çözünmemesi nedeniyle, destek elektrolit olarak tetraalkilamonyum tuzları kullanılır. Organik çözücülerin oluşan elektrolitik ara ürünlerin kararlılığını etkilemesi nedeniyle, reaksiyon mekanizmaları hakkında daha detaylı bilgiler elde edilebilir (Riley ve Watson, 1987).

2.3. POLAROGRAFİK TEKNİKLER

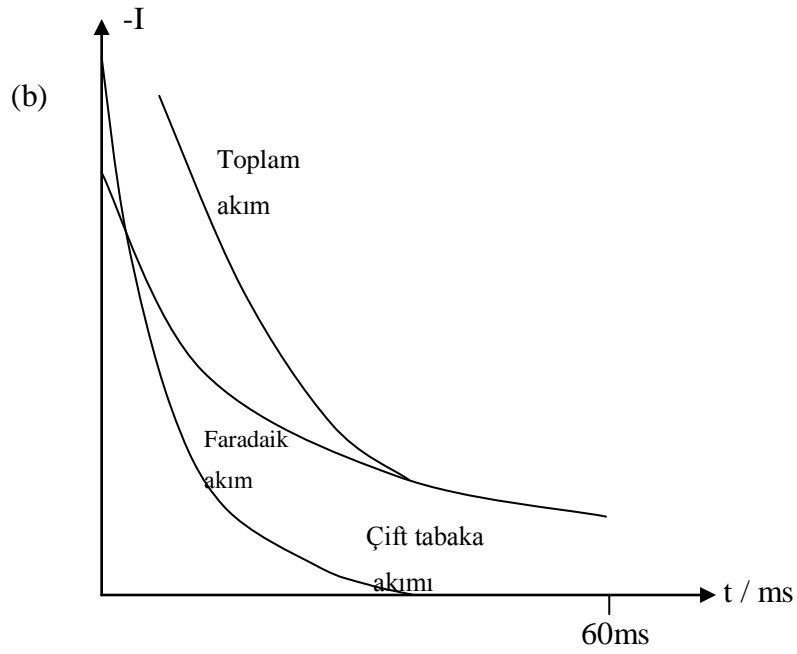
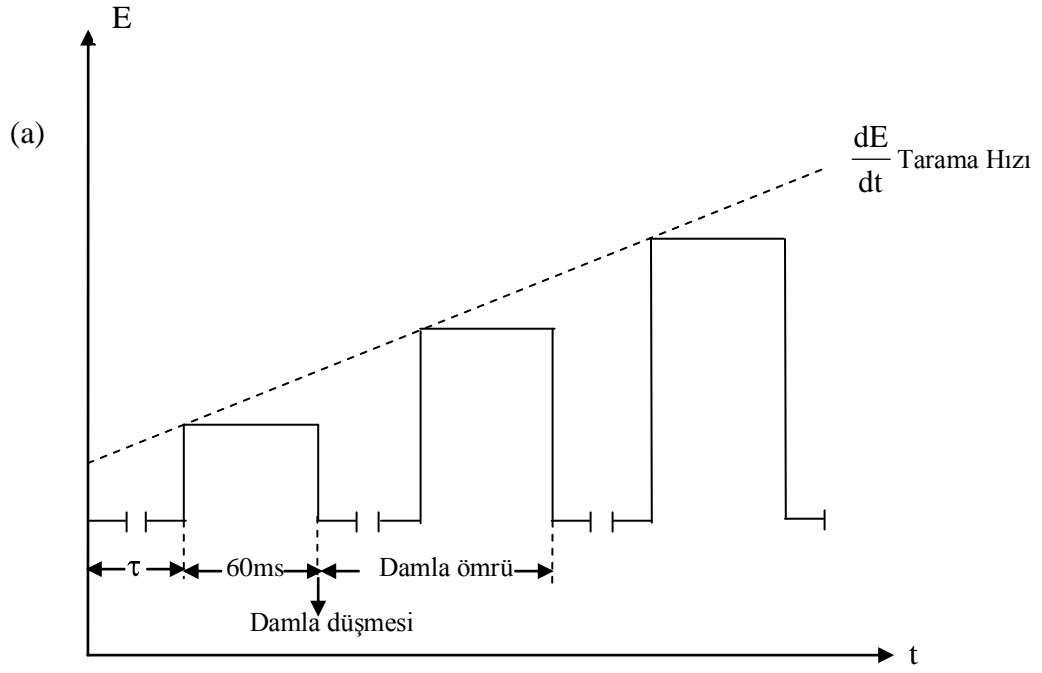
Elektrokimyasal olarak indirgenebilen ve yükseltgenebilen elektroaktif maddeler içeren çözeltinin DCE ve referans elektrot kullanmak suretiyle potansiyel-akım değişimini inceleyen yöntem polarografi denildiği daha önce açıklanmıştı. Yüzeyi sabit olan bir elektrot kullanılması durumunda ise, bu yöntem voltametri denilir.

2.3.1. Puls Polarografik Teknikler

Puls polarografik teknikler, analitik kimyada daha duyarlı çalışmalar yapmak ve tayin sınırlarını düşürmek amacıyla, 1950'li yılların sonuna doğru geliştirilmiştir. Ancak, aletlerin kullanım zorluğu ve pahalılık yüzünden bu tekniklerin kullanımı uzun süre gecikmiştir. Bununla birlikte, son yirmi yılda elektronik bilgide meydana gelen gelişme ile güvenilir puls polarografik teknikler rakiplerine göre daha düşük maliyetle duyarlılık sağlamaktadır. Bugün puls teknikleri analitik polarografide kullanılan en yaygın metotlardan biridir (Bard ve Faulkner, 1980; Greef ve ark., 1985).

2.3.2. Normal Puls Polarografisi (NPP)

NPP'de, elektroda herhangi bir reaksiyonun oluşmadığı bir E_1 potansiyeli uygulanır. Şekil 2.3.1.'de akımın zamanla değişimi ve dalga şekilleri verilmiştir. Damla ömrü boyunca potansiyel sabit bir değerde tutulur. Daha sonra, damla ömrü sonlarına doğru kısa bir bekleme pulsu uygulanır (60ms) ve potansiyel E_1 değerine gelmeden akım kaydedilir. Potansiyel E_1 değerine geldiğinde damla düşer. Akım pulsu uygulanmasından sonra ölçüldüğü için, çift tabaka akımı 0'a doğru azalır. Ve ölçülen akım tamamen faradaiktir. NPP, difüzyon katsayılarının belirlenmesi için de, iyi bir tekniktir. Tipik olarak, NPP'deki faradaik akım klasik DCP polarografisindekinin yaklaşık on katıdır. Kapasitif akımdan dolayı, hala bir problem vardır. Bir potansiyel pulsu uygulandığı zaman, bu potansiyeli oluşturmak için dikkate değer bir kapasitif akım gerekli olacaktır. Bununla birlikte damla ömrü sonlarına doğru, özellikle uygulanan pulsun kısa olmasına bağlı olarak damlanın yüzey alanındaki büyümenin durduğu kabul edilebilir. Böylece elektrodun sabit bir yüzeye sahip olduğu kabul edilir. Kapasitif akım düşük sabit bir değere ulaştığından, akım ölçümü potansiyel pulsunun sonuna doğru (kısa bir puls aralığında 15 ms kadar) yapılır.

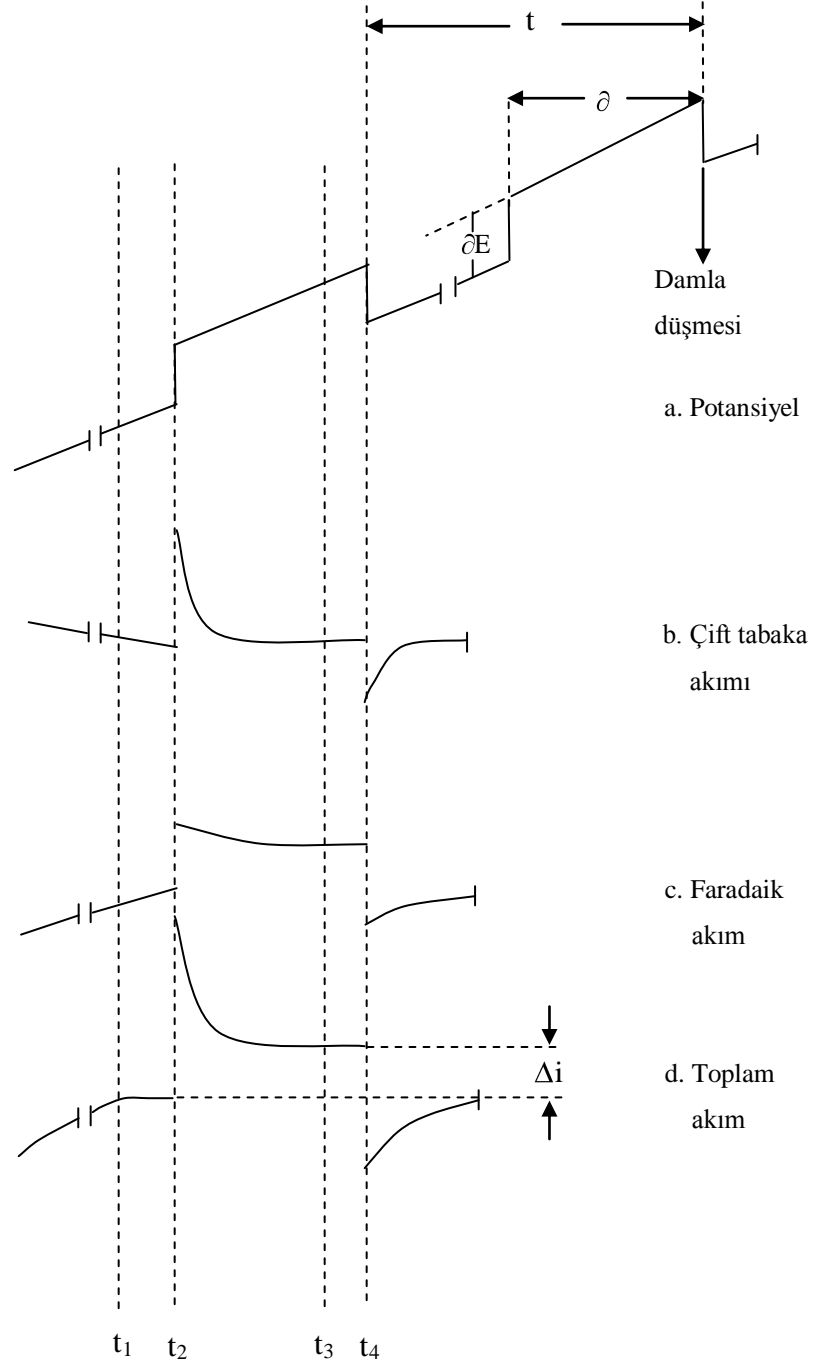


Şekil 2.3.1. a) Puls b) Akım-zaman grafikleri (Greef ve ark., 1985)

2.3.3. Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)

Günümüzde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. NPP'den farkı, potansiyel pulsu uygulandıktan sonra, potansiyel başlangıç değerine geri dönmez. Doğru akım potansiyeli üzerine sabit genlikli (10-100mV) pulslar bindirilir (Şekil 2.3.2.). Akım ölçümü, puls uygulanmasından hemen önce ve pulsun sonuna doğru yapılır. Bulunan iki akım değeri arasındaki fark son akım değerini verir. Bu iki akım değeri, birbirinden 10-100mV'luk bir puls genliğiyle ayrılan iki potansiyel değerindeki akımlar arasındaki farkı gösterir. Akımdaki bu fark, polarografik dalganın dik yükselen kısmında (yarı dalga potansiyeli civarında) büyük olacaktır. Bu nedenle, DPP'de elde edilen polarogramlar pik şeklindedir. DPP, NPP'ye göre daha duyarlı bir tekniktir. DPP için tayin sınırları 10^{-7} - 10^{-8} M iken, NPP için tayin sınırları 10^{-6} - 10^{-7} M ve klasik DCP için yalnızca 10^{-4} - 10^{-6} M'dır (Greef ve ark., 1985; Riley ve Watson, 1987).

DPP'de piklerin ayırım gücü daha fazladır. Düşük derişimlerde bile düzgün pikler elde edilebilir. Damla ömrü sonlarına doğru damlanın büyümesi neredeyse durur ve kapasitif akım hemen hemen sabit düşük bir değere ulaşır. İki akım değerinin ölçüldüğü pulslar arasındaki 10-100mV'luk potansiyel sıçramasının, kapasitif akım ve diğer faradaik olmayan gürültü kaynakları üzerine etkisi çok azdır. Diğer taraftan, potansiyeldeki küçük bir değişim faradaik akımda büyük bir değişime neden olacaktır. DCP'de dalgaların ayırt edilebilmesi için, yarı dalga potansiyelleri arasında en az 200mV ya da daha fazla bir fark olmalıdır. DPP'de ise, pik potansiyelleri arasındaki farkın 50-100mV olması piklerin ayırımını için yeterlidir.



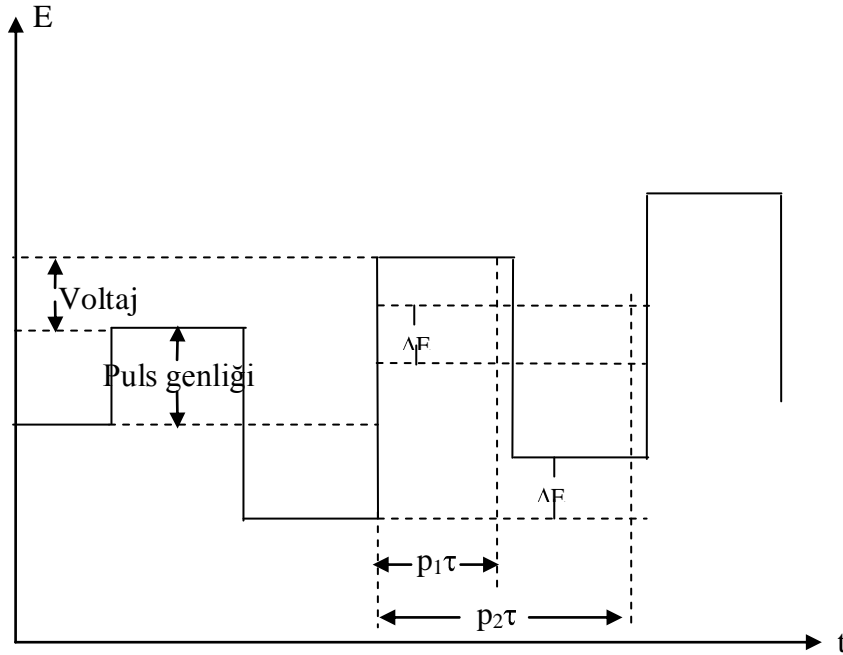
Şekil 2.3.2. a) DPP potansiyel-zaman ilişkisi b) Çift tabaka akımı-zaman ilişkisi c) Faradaik akım-zaman ilişkisi d) Toplam akım-zaman ilişkisi (Greef ve ark., 1985)

2.3.4. Kare Dalga Voltametrisi (SWV)

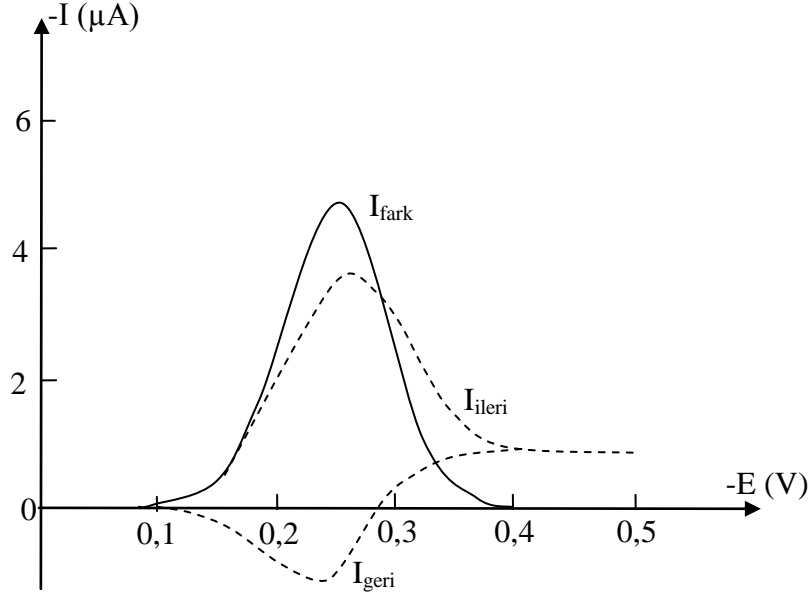
Son yıllarda SWV'si, yeni puls tekniği olarak çeşitli uygulamalarda kullanılmaya başlamıştır. Adından da anlaşılacağı gibi, elektroda küçük genlikli kare dalgalar şeklinde bir voltaj uygulanır. Elektroda zamana bağlı olarak uygulanan potansiyel Şekil 2.3.3.'de gösterilmektedir. $p_1\tau$ zamanında ileri yönde bir puls ve $p_2\tau$ zamanında geri yönde bir puls uygulanarak, her bir kare dalga yarı periyodu sonlarına doğru ileri (I_{ileri}) ve geri yöndeki akımlar (I_{geri}) ölçülür. Aradaki fark potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Tersinir bir sistem için, Şekil 2.3.4.'de kare dalga voltametrisi ile elde edilen bir voltamogram gösterilmektedir (Greef ve ark., 1985).

Genellikle puls yüksekliği 5 ile 100mV arasında uygulanır ve tarama hızı 30 mV'dan birkaç yüz volta kadar değişebilir. SWV, kinetik çalışmalar için son derece uygun bir tekniktir.

SWV'si, NPP ve DPP'ne göre daha geniş bir kullanım alanına sahip ve aynı zamanda daha hızlı ve duyarlı bir tekniktir. DPP ve NPP ile birkaç dakikada yapılan analizler SWV'si ile birkaç saniyede yapılabilmektedir.



Şekil 2.3.3. SWV için potansiyel-zaman değişimi (Greef ve ark., 1985)



Şekil 2.3.4. SWV voltamogramı (Greef ve ark., 1985)

2.4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

B.Pihlar, P.Valenta ve H.W.Nürnberg (1986) taraflarından yapılan çalışmada, zayıf alkali ortamda, değişik elektrokimyasal teknikler kullanarak nikel(II) iyonunun DMG ligandı varlığında, cıva elektrotundaki davranışını incelemişlerdir. Çalışılan metodun hassasiyeti çoktur ve nikel 1×10^{-10} M konsantrasyona kadar tayin edilmiştir. Ayrıca çalışma elektrot reaksiyonunun mekanizmasıyla da ilgilidir. Çalışmada DC polarogramlarını yorumlayarak, pH = 9,3 de 0,1 M amonyak tamponunda DMG'nin indirgenmesini dönüşümsüz olduğu, limit akımın difizyon kontrollü olduğu ve yarı dalganın pH'a bağlı olduğu sonucuna varmıştır. Bazik ortamda farklı elektrokimyasal teknikler kullanılarak nikel iyonunu Ni-DMG kompleksi oluşturularak elektrokimyasal davranışını incelemiştir. Çalışmada Ni-DMG kompleksinin reaksiyon mekanizmasını araştırılmıştır. Yapılan çalışmada Ni-DMG kompleksinin adsorpsiyon etkilerine bağımlı olarak akım-potansiyel değişimleri irdelenmiştir.

Andrzej Bobrowski, (1989) tarafından yapılan çalışmada; Co(II)-dioxime-Nitrit sistemi incelenmiştir. DME, SMDE, HMDE ve Pt elektrotları kullanılarak Co(II)-dioxime kompleksi voltametik ve polarografik incelenmiştir. 0,1 M amonyak destek elektrolit ortamında $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ kompleksinin, pik akımının nioksim eklendiğinde yaklaşık 100 kat arttığını gözlemlemiştir. Ayrıca 0,5 M sodyum nitrit eklenmesiyle kobaltnioksim kompleksinin pik akımının 45 kat arttığını belirtmiştir. Buna karşın Ni(II)-dioxime kompleksine nitrit eklendiğinde katalitik etkiyi gözlenmemiştir. Amonyak tamponunda dioksim varlığında, pik akımları $\text{Co-DMG} < \text{Co-nioxime} = \text{Co-}\alpha\text{-benzil dioxime} < \text{Co-}\alpha\text{-fural dioxime}$ sırasını, buna karşın 0,5M nitrit eklendiğinde sıra; $\text{Co-}\alpha\text{-fural dioxime-NO}_2^- < \text{Co-}\alpha\text{-benzil dioxime-NO}_2^- = \text{Co-DMG-NO}_2^- < \text{Co-nioxime-NO}_2^-$ sırasını izlediği belirlenmiştir. Bu sıra amonyak destek elektrolit ortamında $\text{pH} = 8,5 - 9,5$ 'de bulunmuştur. Tampon kapasitesinin artışıyla kobaltın polarografik eğrilerinin şeklinin değiştiğini ve tampon konsantrasyonunun 0,01 – 0,4 M aralıkta pik akımının arttığını bulmuştur. Adsorpsiyon tekniğiyle yapılan çalışmada, hem Co(II)-nioxime hem de Co(II)-nioxime- NO_2^- sistemleri için en yüksek toplama potansiyelinin -0,4 V ile -0,8 V arasında olduğunu kanıtlamıştır. 0,1 M amonyak tamponunda 1×10^{-4} M nioksim ve 0,5 M sodyum nitritli ortamın kobalt ve hatta nikelin aşırı konsantrasyonu olsa bile en uygun olduğunu gözlemlemiştir.

Andrzej Bobrowski ve Alan M. Bond (1992) taraflarından yapılan araştırmada; destek elektrolit olarak amonyak tamponu, DMG ve NaNO_2 kullanarak, eser miktar kobalt tayini yüksek hassasiyetli katalitik adsorptif sıyrılmalı voltametik metot kullanılarak DMG ve diğer dioksimlerle oluşturdukları kompleksler kıyaslanmıştır. Sırasıyla kobalt ve nikelin optimum ortamları tayin edilmiştir. Nitrit varlığında Co-DMG kompleksinin hassasiyeti 20 kat artmıştır. Bu çalışmada tayin limitini 4×10^{-11} M olduğunu belirtmiştir. Bu metodu, kobaltın katalitik etki göstermesi sebebiyle nikel ve çinkoya nazaran daha hassas olduğunu gözlemlemiştir.

Silvana Ramirez, Gabriel J. Gordillo ve Dionisio Posadas (1996) taraflarından yapılan çalışmada, $\text{pH} = 9,3 \pm 0,2$ de 1 M $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ tamponunda ve 0,1 M borat tamponunda çalışmıştır. Çalışmada, $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ 'nin cıva elektrotta indirgenme mekanizmasını açıklanmasını amaçlamıştır. Sonuç olarak, deneysel veriler $\text{Ni}(\text{DMGH})_2$ 'nin indirgenmesi boyunca hem Ni(II) hem de DMGH^- adsorbe olmuş komplekse ait olduğunu

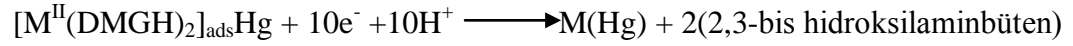
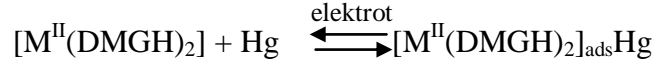
belirtmiştir. Merkez katyonunun, kompleks ligandının indirgenmesini desteklediğini ileri sürmüştür.

Marisol Vega ve Constant M.G.Van Den Berg (1997) taraflarından yapılan çalışmada, deniz suyunda pikomolar seviyesindeki kobaltın tayini için yeni bir öneri sunmuştur. Öncelikle pH = 7,8 de HEPES, pH = 8,6' da borat ve pH = 9,2' de amonyak klorür / amonyak tamponu ortamlarında yapılan çalışmalar karşılaştırılmıştır. Bu araştırmada, yüksek konsantrasyonda amonyağın bulunmadığı ortamda, kobaltın hassasiyetinin düşük olduğunu ve kobalt üzerine katalitik etki olmadığını gözlemlemiştir. pH = 9,1 olan 80 mM amonyak tamponunda, 6 µM nioksim varlığında 0,5 M nitrit eklendiğinde indirgenme akımının katalitik olarak arttığını gözlemlemiştir. Kobalt için optimum şart olarak -0,7 V ve 30 s adsorpsiyonda diferansiyel puls voltametri tekniğini önermiştir. Önerilen reaksiyon mekanizmasına göre, nitrit nioksim ve yüksek miktar amonyak eklenmesiyle birlikte Co(II), Co(III)'e yükseltgenmekte elektrot yüzeyinde, Co(III)-amonyak-nitrit kompleksi adsorbe olmakta, voltametrik tarama boyunca Co(III)-nioksim kompleksi halinde Co(II)'ye indirgenmekte, nitrit tarafından tekrar kimyasal olarak yükseltgenmekte ve bu da akımın katalitik olarak arttığını göstermektedir.

Feng Ma, Daniel Jagner ve Lars Renman (1997) taraflarından yapılan çalışmada, cıva film elektroda adsorbe olan Ni(II) ve Co(II)-DMG indirgenmesinin 10 elektronlu indirgenme sürecini şekillendirerek, reaksiyon mekanizmasını önermişlerdir. M(II)-DMG kompleksinin indirgenmesinde 2 tanesi metal iyonu 4 tanesi her bir iki ligand için toplam 10 elektronun gerekli olduğunu belirtmiştir. Bulunan sonuçlar yaklaşık 0-5 µg L⁻¹ konsantrasyon aralığında serbest Ni(II) ve Co(II)'nin tayininde, bu tekniğin indirgenme metodunun kullanılabileceğini göstermiştir.

Lesley A. M. Baxter, Andrzej Bobrowski, Alan M. Bond, Graham A. Heath, Rowena L. Paul, Robert Mrzljak ve Jerzy Zarebski (1998) taraflarından yapılan çalışmada, dimetilglioksim (DMG), kobalt ve nikel çözeltilerinde yapılan voltametrik çalışmalarda, elementlerin eser miktarlarının tayinlerinde genişçe kullanıldığını belirtmişlerdir. İndirgenme prosesinin üzerine ayrıntılı elektrokimyasal ve spektroskopik çalışmaları, amonyak tamponunda, asılı cıva, damlayan cıva ve havuz tipi elektrotları kullanarak tartışılmıştır. Hem DMG ligandı hemde kobalt iyonları adsorpsiyon basamağında

indirgendiğini ve tüm indirgenme prosesinde 10 elektron katılımı şeklinde indirgenme reaksiyon mekanizmasını aşağıdaki gibi önermişlerdir.



Agnieszka Krolicka, Andrzej Bobrowski, Kurt Kalcher, Jan Mocak, Ivan Svancara, Karel Vytras (2002) taraflarından yapılan çalışmada, destek elektrolit olarak 0,5 M LiBr ve 1 M HCl çözelti desteği ile camsı karbonla hazırlanan [BiFE] bizmut film elektrot adsorptif sıyrılmalı voltametri (Adsv) ve katalitik adsorptif sıyrılmalı voltametri (CAAdSV) kullanılarak eser miktar kobalt analizi tayininde kullanılabileceği önerilmiştir. AdSV metodu kullanılarak kobalt, Co-DMG kompleksi halinde 0,3 µg/L' ye kadar ölçüm yapmak mümkün olduğunu bulunmuştur. Amonyak DMG içeren çözeltiye NaNO₂ eklenmesiyle, Co-DMG kompleksinin indirgenmesi boyunca katalitik etki gözlenmesi sebebiyle kobaltın voltametrik sinyalinin 15 kat arttığını gözlemlemiştir. Optimize edilmiş şartlar altında, bizmut film elektrot kullanılması, tayin limiti (1,75 µA/(µg/L)) olduğu belirlenmiştir.

Silvana Ramirez, Gabriel J. Gordillo ve Fernando Cordon (2002) taraflarından yapılan çalışmalarda, Co(II)-DMG kompleksinin, borat tamponunda, adsorpsiyon davranışını ve elektrokimyasal indirgenmesini göstermeyi amaçlamışlardır. pH = 9,3' de 0,1 M sodyum borat tamponunda, 1x10⁻⁴ M H₂DMG ve Co(II)'nin 10⁻⁵ M - 10⁻⁷ M konsantrasyon aralığındaki çözeltilerinde çalışılmıştır. Çalışmada elektrokimyasal parametreler değiştirilerek optimum şartlar belirlenmiştir.

Agnieszka Krolicka ve Andrzej Bobrowski (2003) taraflarından yapılan çalışmada, adsorptif sıyrılmalı voltametri için dizayn edilen bizmut film elektrotun özellikleri elektrokimyasal ve mikroskopik tekniklerle incelenmiştir. Brom iyonu içeren kaplama çözeltisi bizmut filmin camsı karbon üzerine üretimi test edildiğini belirtmiştir. Kaplama çözeltisinin içeriği, toplama potansiyelinin etkisi ve bizmut kaplamasının stabilitesi tartışılmıştır. Bizmut film elektrotun analitik olarak kullanılabilirliği için öngörülen mekanizma

0,1 M amonyak tamponu 1×10^{-4} M DMG ve eser miktar kobaltın adsorptif sıyırma metodu için tahmin edilmiştir. Analitik amaçlar için, camsı karbon üzerine kaplanan bizmut çözeltisinin optimum kalitesi 0,02 M $(\text{Bi}(\text{NO}_3))_3$, 1 M HCl ve 0,5 M LiBr ile birlikte 20 s' de $-0,28$ V kaplama potansiyeliyle bulunmuştur.

Andrzej Bobrowski (2003) tarafından yapılan çalışmada, Co(II)-dioksim-nitrit sisteminde katalitik – adsorptif etki sisteminin adsorptif sıyırma voltametri tekniği ile incelenmiştir. Aynı zamanda nikel ve çinko gibi girişim etkisi yapan elementlerin etkisini güçlü bir şekilde azalttığını gözlemlemiştir. Bu çalışmada amaç olarak, DPP ve adsorptif sıyırma voltametri teknikleriyle, destek elektrolit olarak amonyak tamponu, α -furildioksim ile nitritli ve nitritsiz ortamda eser miktar nikel ve kobaltın voltametri özelliklerini belirlemiştir. Adsorptif sıyırma metodun, DMG ligandı ile eser miktar kobalt ve nikelin kesin tayinlerinde yüksek hassasiyet sağladığı bulunmuştur. Ancak kobalt ve çinko yada kobalt ve nikelin dalgaları üst üste çakıştığında dolayı kobalt tayininde çinko ve nikelin aşırısının girişim yaptığını gözlemlemiştir. Kobalt ve nikelin α -furildioksim kompleksleri halinde çinkonun matriks etkisi varlığında analitik parametreleri optimize etmiştir. Optimum destek elektrolitin içeriği 0,1 M NH_4Cl , 0,5 M NH_3 , 4×10^{-5} M α -furildioksim, 0,5 M NaNO_2 olarak bulunmuştur. 20 s toplanma zamanında 0,03-2,4 $\mu\text{g/L}$ kobalt ve 0,3-9 $\mu\text{g/L}$ nikel için doğrusal bir artış olduğunu gözlemlemiştir. Bu metot ile 20 s adsorpsiyon zamanında aşırı çinko varlığından tayin limiti sırasıyla kobalt ve nikel için 0,02 $\mu\text{g/L}$ ve 0,2 $\mu\text{g/L}$ olduğu belirlenmiştir.

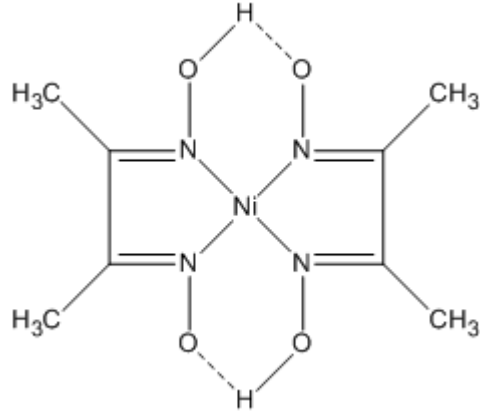
Pawel Kapturski ve Andrzej Bobrowski (2007) taraflarından yapılan bu çalışmada, gümüş amalgam film elektrotu (Hg(Ag)FE) uygulamasının adsorptif sıyırma voltametri tekniği tarafından kobalt ve nikel tayini için analitik uygulanabilirliği sunulmuştur. Metot Hg(Ag)FE' de 0,1 M amonyak tamponu ve 50 μM sikloheksadion dioksim içeren destek elektrolitteki analitlerin adsorpsiyon etkisi dikkate alınarak incelenmiştir. Kobaltın indirgenme akımı 0,4 M nitrit varlığında arttığı gözlemlenmiştir. $5,8 \times 10^{-11}$ M kobalt ve $2,2 \times 10^{-10}$ M nikel hesap edilmiş ve 60 s akümülyasyon zamanı için tayin limitleri ortaya çıkmıştır. Pik akımının tekrarlanabilirliği kobalt için %5,8, nikel için %5,6' dır. 0,01-7 $\mu\text{g/L}$ kobalt ve 0,1-10 $\mu\text{g/L}$ nikel için kalibrasyon eğrilerinin doğrusal olduğu gözlemlenmiştir.

S.Bahrami, S.Abbasi, Y.A. Ghorbani ve A.A. Miran-Beigi (2008) taraflarından yapılan çalışmada, çok hassas ve seçici eser miktar, kobalt ölçümü katalitik adsorptif katodik sıyırma prosedürü sunulmuştur. Araştırmada indirgenme akımına nitritin katalitik etkisi olduğu gözlemlenmiştir. pH, CCA konsantrasyonu, nitrit konsantrasyonu, toplama potansiyeli ve toplama zamanı gibi parametrelere ve seçiciliğe etki eden birçok parametreler üzerinde çalışılmıştır. Kobalt analizinde optimum şart olarak, pH = 5,2 de asetat tamponu, 2,1 µM CCA, 0,032 M sodyum nitrit ve 0,05 V akümülyasyon potansiyeli bulunmuştur. Bu sistemin temel avantajının AdSV tekniğiyle mikro düzeyde kobalt tayininin yapılabileceğinin ortaya konmasıdır. Bu metodu su numunesinde kobalt tayinine ve bazı sınıf analitik tuzlara uygulayarak tatmin edici sonuç aldığını belirtmiştir.

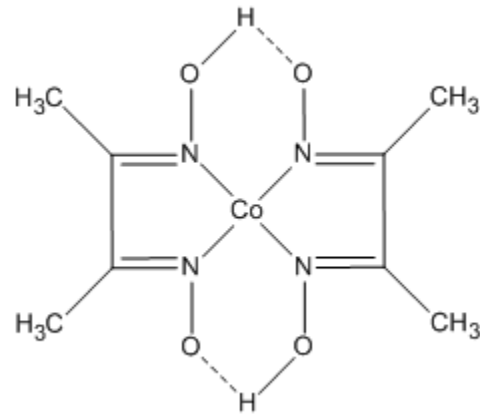
Andrzej Bobrowski, Kurt Kalcher ve Katarzyna Kurowska (2009) taraflarından yapılan çalışmada, kurşun film elektrotlar (PbFE), camsı karbon veya karbon pasta elektrotlarla kaplandığını ve son zamanlarda organik ve inorganik maddelerin adsorptif sıyırma voltametik tayininde kullanıldığını belirtmektedir. Bu çalışmada amonyak tamponunda hazırlanan kurşun film elektrot, taramalı elektron mikroskopu, atomik force mikroskopu ve çeşitli voltametik tekniklerle incelenmiştir. Kurşun film elektrotun faydasını ve elektrokimyasal karakterinin incelemek için 0,1 M amonyak tamponu, $2,5 \times 10^{-5}$ M nioksim ve 0,25 M NaNO₂ içeren çözeltiyle birlikte katalitik adsorptif kobalt ve nikel sistemi kullanılmıştır. PbFE' nin uygun olduğunu eser miktar kobalt ve nikel tayininde incelemek için, DP, doğrusal tarama ve kare dalga gibi değişik voltametik modlar yanında sıyırma kronopotansiyometri kullanılmıştır. Hem kobalt hem de nikel için doğrusal tarama tekniğinde tarama hızıyla, pik akımı değişimini doğrusal olarak bulmuştur. PbFE için hem nötral hem de bazik destek elektrolit ortamında potansiyel çalışma aralığı incelenmiştir. Ulaşılabilir potansiyel penceresi, negatif potansiyel bölgesinde destek elektrolitin kompozisyonu tarafından sınırlandırıldığı sonucuna varılmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Çalışmada Kullanılan Kompleksler



Şekil 3.1.1. Nikel(II)-dimetilglioksim



Şekil 3.1.2. Kobalt(II)-dimetilglioksim

3.2. Kullanılan Diğer Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda gerekli çözeltileri hazırlamak için, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tuzu, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tuzu, nitrik asit, hidroklorik asit, tartarik asit (Merck), amonyak (Merck), amonyum klorür (Merck), sodyum nitrit (Merck), dimetilgliksim (Merck) ve etil alkol (Merck) maddeleri kullanılmıştır. Bütün çözeltiler ultra saf suda hazırlanmıştır.

3.3. Kullanılan Cihazlar

- Metrohm marka 757 VA Computrace Model Voltametrik Analiz Cihazı

Metrohm 757 Computrace Analizör cihazı 6 Bölümden oluşmaktadır.

1. Bilgisayar

a) Potansiyostat Kontrol Kartı

b) Bilgisayar Programı

2. Multi Mod Elektrot Sistemi (Damlayan cıva elektrot (DME), Statik cıva damla elektrot (SMDE) ve Asılı cıva damla elektrot (HMDE)

3. RDE Elektrot Sistemi

4. Yazıcı

5. Otomatik örnek ekleyicisi (Dosimat özelliği)

6. Termostat (Huber polystat $\text{cc}1 \pm 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$)

- Çalışma elektrodu olarak, Cıva Damla Elektrot: Multi Mod Elektrot (DME, SMDE, HMDE), Referans ve ikincil elektrot olarak da, sırayla Ag/AgCl elektrodu (3 M KCl) ve platin tel kullanılmıştır.
- pH ölçümleri Jenway 3040 model pH metre ile yapılmıştır.

pH ölçümleri yapılmadan önce, pH metre pH:4,0, pH:7,0 ve pH:10,0 stok çözeltileriyle kalibre edilmiştir. pH ölçümleri, çalışmalarda kalibrasyon yapıldıktan sonra, hazırlanan çözeltiler denge konumuna geldiğinde sürekli izlenerek yapılmıştır.



Rotating disk electrode (RDE) can be used in the same stand.

Multi-Mode Electrode ME - the time-proven all-purpose electrode



Şekil 3.3.1. Voltametrik hücrenin görünümü

3.4. Kullanılan Yöntemler

- Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP)
- Kare Dalga Voltametrisi (SWV)
- Adsorpsiyon Sıyırnalı Diferansiyel Puls Polarografisi (AdSDPP)
- Adsorpsiyon Sıyırnalı Kare Dalga Voltametrisi (AdSSWV)

3.5. Çözelti Ortamı

Deneyel çalışmalar Amonyak tamponu (pH=9,2) ve Tartarat tamponu (pH=9,2) çözeltileri ile yapılmıştır. Cıva içerisinde bulunan maddeler, elektrot reaksiyonunu olumsuz yönde etkileyeceğinden, polarografide kullanılan cıvanın çok saf olması gerekir. Deneyel çalışmalarda kullanılan cıva polarografik saflıktadır. Hücreden, çözeltide bulunan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 300 s (5 dak.) saf azot gazı geçirilmiştir.

Amonyak Tamponu, 1 M olacak şekilde amonyum klorür tuzu ve % 26' lık amonyak çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır.

Tartarat Tamponu, 1 M olacak şekilde tartarik asit ve % 26' lık amonyak çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır.

Standart Nikel Çözeltisi, 1×10^{-3} M olacak şekilde stok hazırlanır. Gerekli miktar $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (merck) tuzu % 1'lik HNO_3 'de çözülerek saf su ile 1 lt'ye tamamlanır.

Standart Kobalt Çözeltisi, 1×10^{-3} M olacak şekilde stok hazırlanır. Gerekli miktar $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (merck) tuzu % 1'lik HCl 'de çözülerek saf su ile 1 lt'ye tamamlanır.

Sodyum nitrit Çözeltisi, 5 M olacak şekilde saf suda çözülerek deneyden hemen önce taze hazırlanır.

Dimetilglioksim Çözeltisi, % 1'lik olacak şekilde etil alkolde çözülerek deneyden hemen önce taze hazırlanır.

3.6. Voltametrik Çalışmalar için Deneysel Parametreler

Yapılan deneylerin tümü oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Seçilen polarografik ve voltametrik tekniklerin deneysel parametreleri aşağıda verilmiştir. Deneysel parametreler nikel ve kobaltın, DMG ligandı ile yaptığı kompleks çalışmaları için aynı seçilmiştir.

Tablo 3.6.1. Deneysel Parametreler

			AdSV	
	SWV	DPP	SWV	DPP
Denge zamanı	5saniye	5saniye	5saniye	5saniye
Gaz geçirme süresi	300 saniye	300 saniye	300 saniye	300 saniye
Potansiyel adımı	4 mV	4 mV	4 mV	4 mV
Puls yüksekliği	50 mV	50 mV	50 mV	50 mV
Tarama hızı	200mV/sn	-	200mV/sn	-
Damla süresi	-	1 saniye	-	1 saniye
Damla boyutu	9	9	6	6
Depolama potansiyeli	-	-	-0,6V	-0,6V
Elektrot tipi	HMDE	SMDE	HMDE	HMDE

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1.Co(II)-DMG KOMPLEKSİ İÇİN DENEYSEL BULGULAR

4.1.1. SWV' de Co(II)-DMG Kompleksi İçin Deneysel Bulgular

4.1.1.1.Amonyak Tamponundaki Bulgular

Nitritsiz Ortamda yapılan çalışmalar

10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2) ve 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram (blank) alınır. Bu çözeltiliye daha sonra 100 μ L 10^{-3} M kobalt(II) çözeltisi eklenir ve ölçüm alınır. Bu ölçümler, 100 μ L kobalt(II) çözeltisinden başlayarak, miktar 100 μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınarak yapılır. Bu işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M, kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

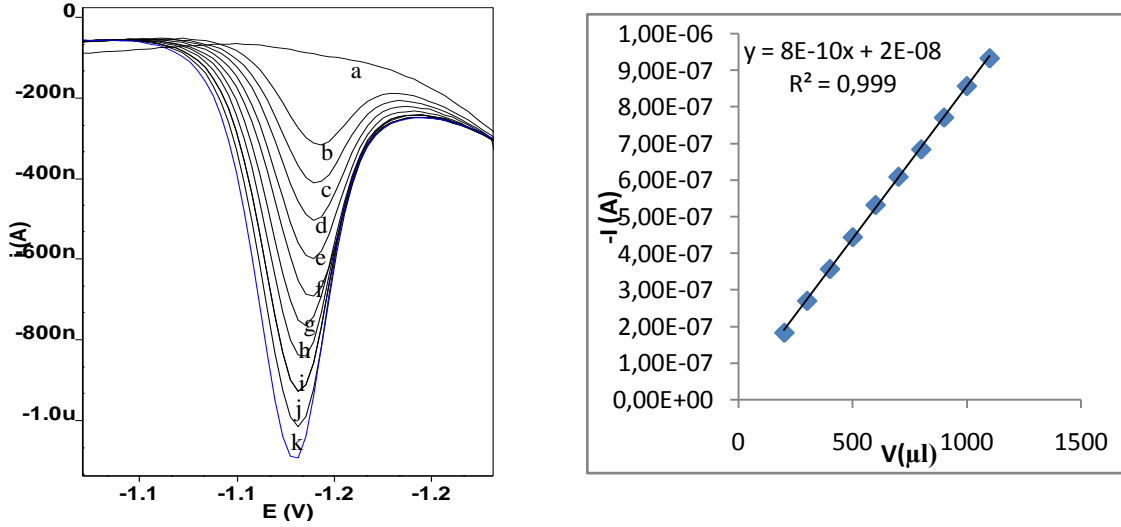
Nitritli Ortamda katalitik etkinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar

10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 200 μ L 10^{-3} M kobalt(II) çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram (blank) alınır. Daha sonra 100 μ L nitrit çözeltisi eklenerek ve nitritin hacmi 100'er μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınır. Bu işlemler yapıldıktan sonra kobaltın 400 μ L hacmi için de voltamogramlar alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Optimum Nitritli ortamda Co(II)-DMG kompleksi üzerine yapılan çalışmalar

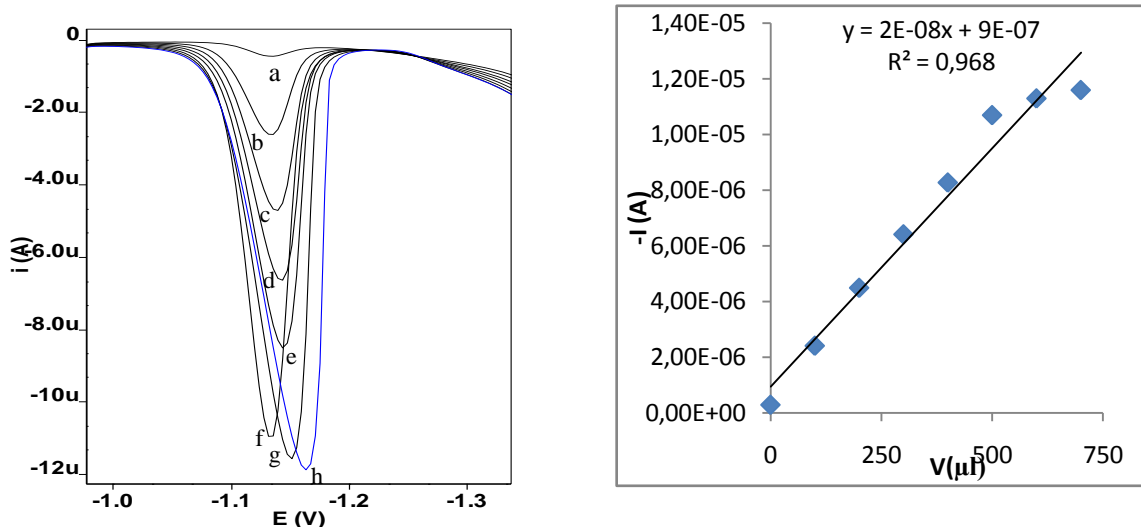
Önce 10 ml amonyak tamponu 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 500 μ L nitrit çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram (blank) alınır. Sonra bu çözeltiliye 10^{-3} M 100 μ L kobalt(II) çözeltisi eklenerek ve kobalt(II) çözeltisinin hacmi 100'er μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Amonyak tamponu (pH=9,2) destek elektrolit ortamında alınan Co(II)-DMG kompleksine ait 10^{-5} M için akım-potansiyel değişimleri ve akımın

konsantrasyona bağımlılığını veren grafikler Şekil 4.1.1, 4.1.2 ve 4.1.3'de verilmiştir. Benzer grafikler yukarıda verilen konsantrasyon değerleri için de elde edilmiştir.



Şekil 4.1.1. Amonyak tamponunda 10^{-7} M $Co(II)$ -DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi

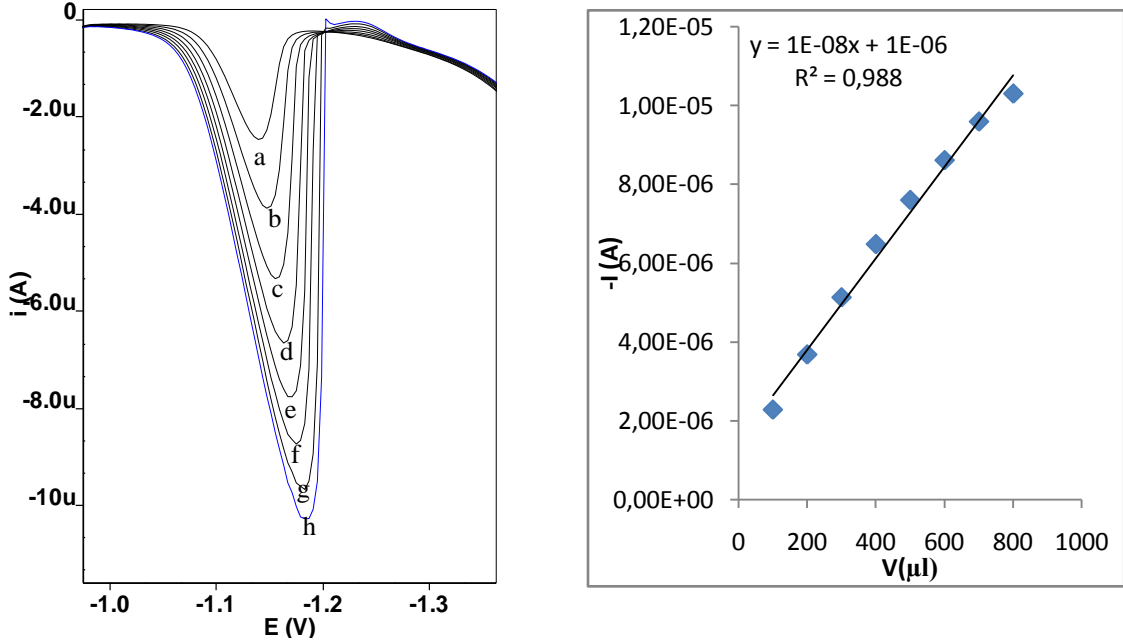
a=kör, b=100 μL , c= 200 μL , d=300 μL , e=400 μL , f=500 μL , g=600 μL , h=700 μL , i=800 μL , j=900 μL , k=1000 μL $Co(II)$ çözeltisi ilavesi



Şekil 4.1.2. Amonyak tamponunda 400 μL 10^{-7} M $Co(II)$ -DMG kompleksine nitrit ilavesinin SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi

a=kör, b=100 μL , c= 200 μL , d=300 μL , e=400 μL , f=500 μL , g=600 μL , h=700 μL , nitrit çözeltisi ilavesi

Yukarıda farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda nitrit konsantrasyonuna bağımlı olarak Co(II)-DMG pik akımı ve potansiyel değişimleri 500 μL nitrit ilavesinde tüm konsantrasyonlar için geçerli olacak optimum değerler elde edildiği için aşağıda Co(II)-DMG kompleksine ait pik akımı potansiyel değişimleri farklı kobalt(II) konsantrasyonları için Şekil 4.1.3'de verilmiştir.



Şekil 4.1.3. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin 500 μL nitritli ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi
a=100 μL , b=200 μL , c= 300 μL , d=400 μL , e=500 μL , f=600 μL , g=700 μL , h=800 μL ,
Co(II) çözeltisi ilavesi

4.1.1.2. Tartarat Tamponundaki Bulgular

Nitritsiz Ortamda yapılan çalışmalar

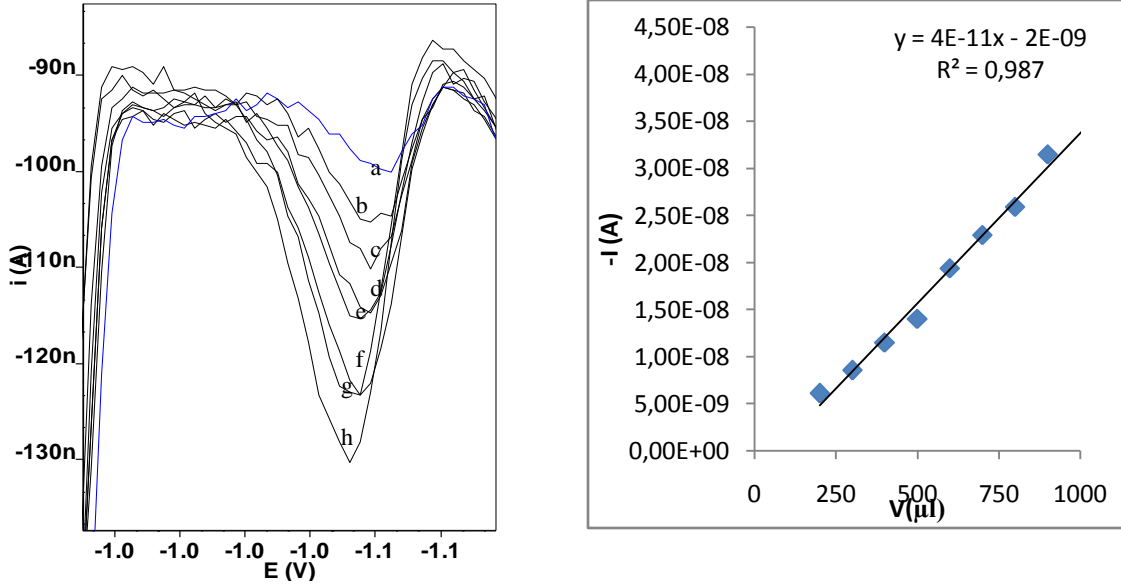
10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml tartarat tamponu (pH=9,2) ve 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram (blank) alınır. Bu çözeltiliye daha sonra 100 μ L 10^{-3} M kobalt(II) çözeltisi eklenir ve ölçüm alınır. Bu ölçümler, 100 μ L kobalt(II) çözeltisinden başlayarak, miktar 100 μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınarak yapılır. Bu işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M, kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda katalitik etkinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar

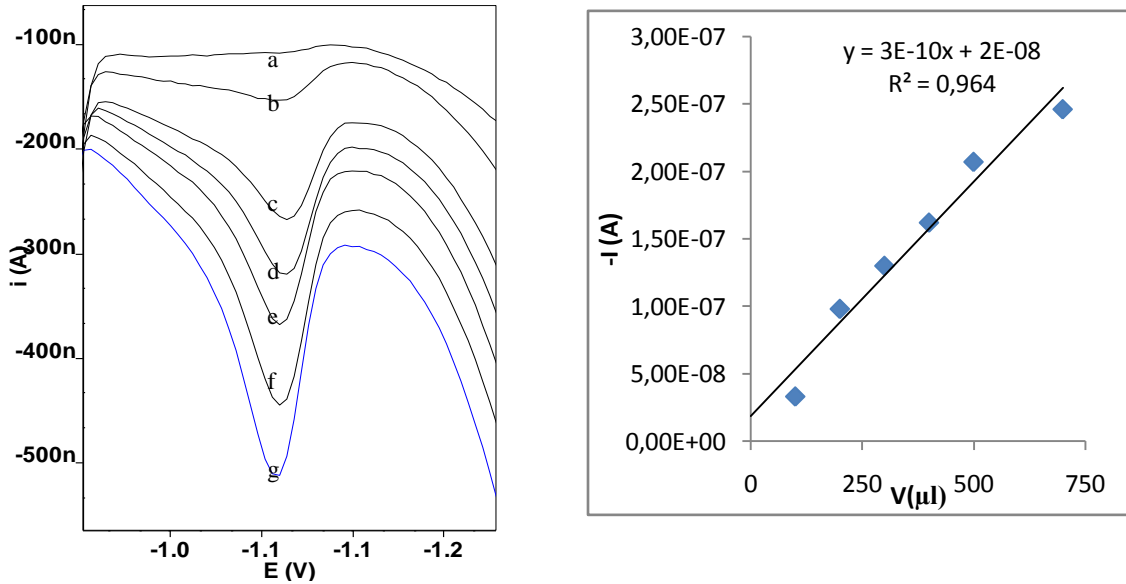
10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml tartarat tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 200 μ L 10^{-3} M kobalt(II) çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram (blank) alınır. Daha sonra 100 μ L nitrit çözeltisi eklenerek ve nitritin hacmi 100'er μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınır. Bu işlemler yapıldıktan sonra kobaltın 400 μ L hacmi için de SWV voltamogramları alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Optimum Nitritli ortamda Co(II)-DMG kompleksi üzerine yapılan çalışmalar

Önce 10 ml tartarat tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 500 μ L nitrit çözeltisi hücreye eklenerek SWV'de voltamogram (blank) alınır. Sonra bu çözeltiliye 10^{-3} M 100 μ L kobalt(II) çözeltisi eklenerek ve kobalt(II) çözeltisinin hacmi 100'er μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Tartarat tamponu destek elektrolit ortamında alınan Co(II)-DMG kompleksine ait 10^{-5} M için akım-potansiyel değişimleri ve akımın konsantrasyona bağımlılığını veren grafikler değişimler Şekil 4.1.4, 4.1.5, 4.1.6 ve 4.1.7' de verilmiştir. Benzer grafikler yukarıda verilen konsantrasyon değerleri için de elde edilmiştir.

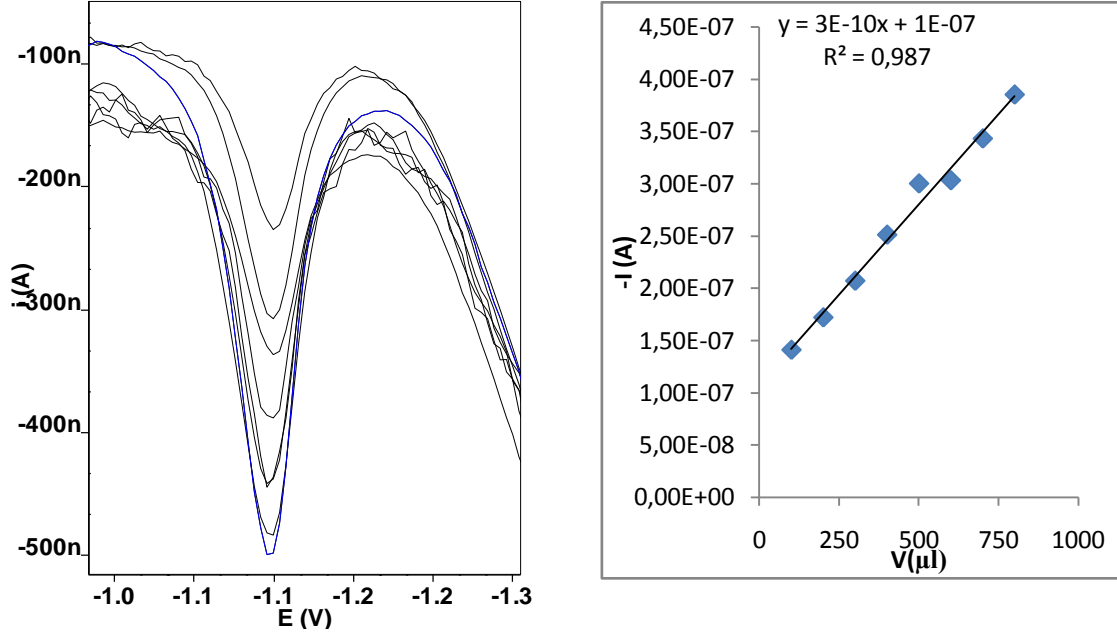


Şekil 4.1.4. Tartarat tamponunda 10^{-8} M Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi
a=200 μL , b=300 μL , c= 400 μL , d=500 μL , e=600 μL , f=700 μL , g=800 μL , h=900 μL ,
Co(II) çözeltisi ilavesi

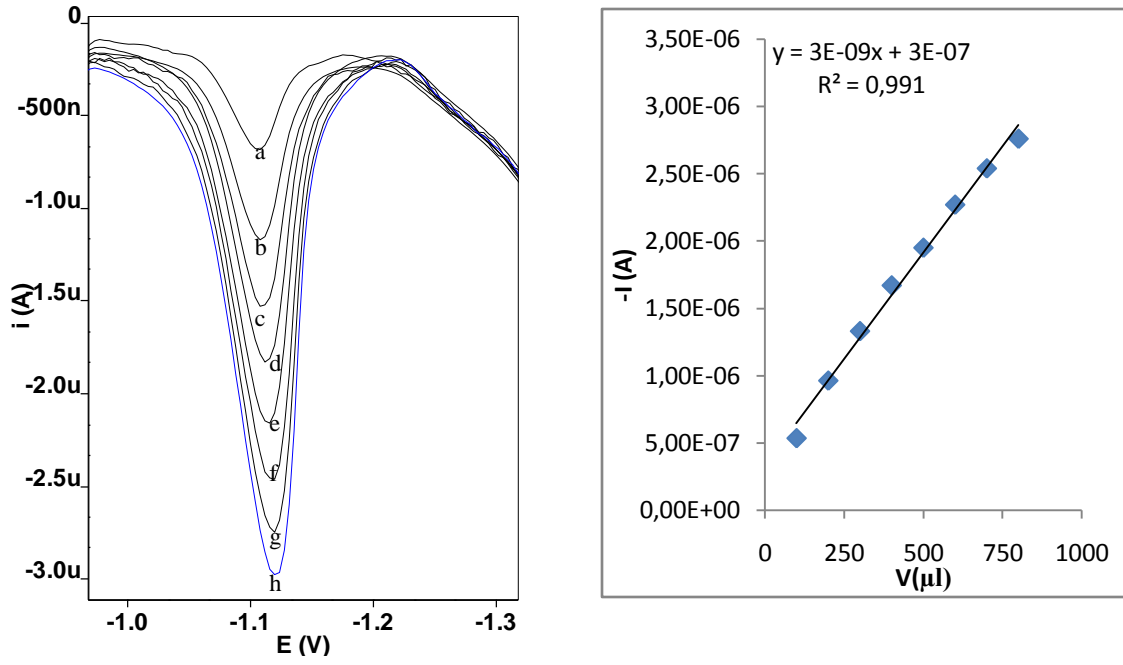


Şekil 4.1.5. Tartarat tamponunda 200 μL 10^{-8} M Co(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi
a=kör, b=100 μL , c=200 μL , d=300 μL , e=400 μL , f=500 μL , g=600 μL , h=700 μL ,
nitrit çözeltisi ilavesi

Yukarıda farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda nitrit konsantrasyonuna bağımlı olarak Co(II)-DMG pik akımı ve potansiyel değişimleri 500 μ L nitrit ilavesinde tüm konsantrasyonlar için geçerli olacak optimum değerler elde edildiği için aşağıda Co(II)-DMG kompleksine ait pik akımı potansiyel değişimleri farklı kobalt(II) konsantrasyonları için Şekil 4.1.6 ve Şekil 4.1.7 'de verilmiştir.



Şekil 4.1.6. Tartarat tamponunda 10^{-8} M Co(II)-DMG kompleksinin 500 μ L nitritli ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.7. Tartarat tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin 500 μL nitritli ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi
a=100 μL , b=200 μL , c= 300 μL , d=400 μL , e=500 μL , f=600 μL , g=700 μL , h=800 μL ,
Co(II) çözeltisi ilavesi

4.1.2. DPP' de Co(II)-DMG Kompleksi İçin Deneysel Bulgular

4.1.2.1. Amonyak Tamponundaki Bulgular

Nitritsiz Ortamda yapılan çalışmalar

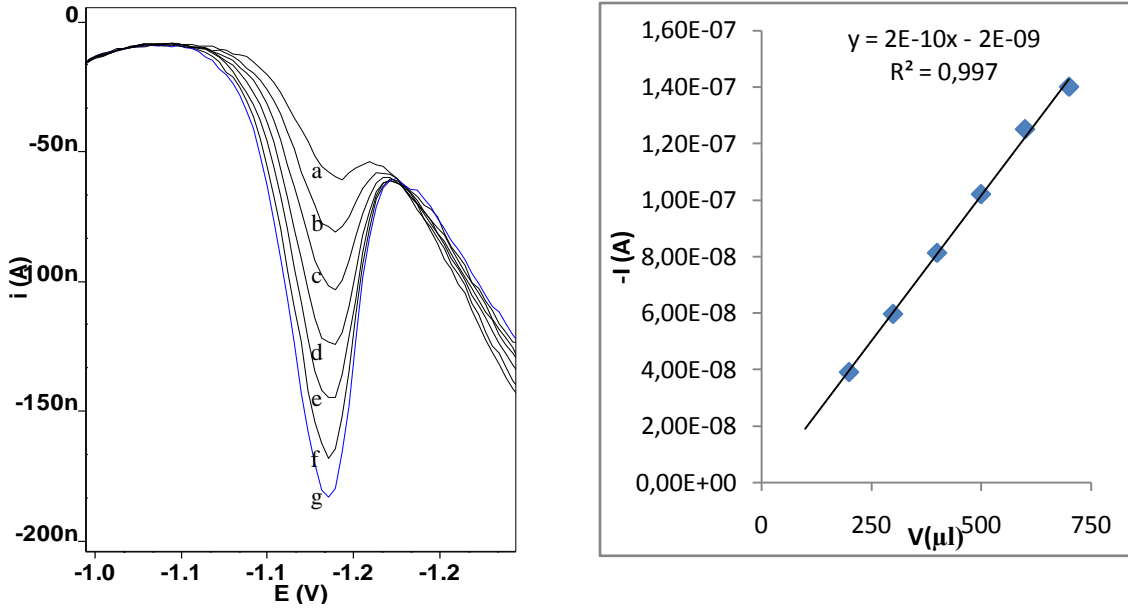
10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2) ve 100 μ L dimetilgliksim çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram (blank) alınır. Bu çözeltiliye daha sonra 100 μ L 10^{-3} M kobalt(II) çözeltisi eklenir ve ölçüm alınır. Bu ölçümler, 100 μ L kobalt(II) çözeltilisinden başlayarak, miktar 100 μ L arttırılarak yeteri kadar polarogram alınarak yapılır. Bu işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M, kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda katalitik etkinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar

10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilgliksim çözeltisi ve 200 μ L 10^{-3} M kobalt(II) çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram (blank) alınır. Daha sonra 100 μ L nitrit çözeltisi eklenerek ve nitritin hacmi 100' er μ L arttırılarak yeteri kadar DPP polarogramları alınır. Bu işlemler yapıldıktan sonra kobaltın 400 μ L hacmi için de polarogramlar alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

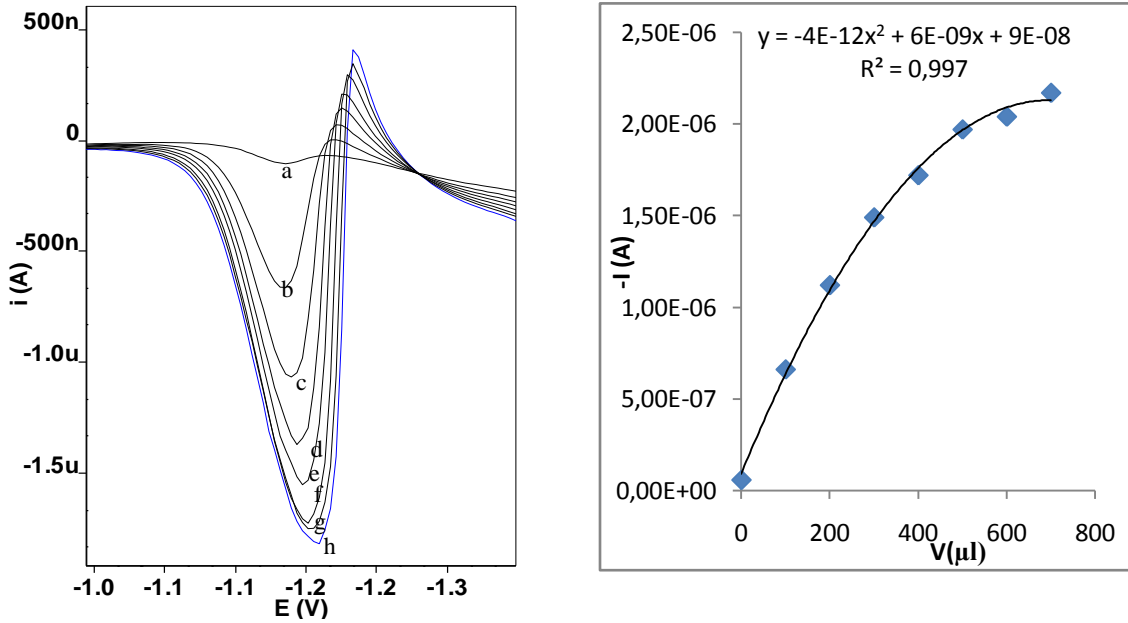
Optimum Nitritli ortamda Co(II)-DMG kompleksi üzerine yapılan çalışmalar

Önce 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilgliksim çözeltisi ve 500 μ L nitrit çözeltisi hücreye eklenerek DP polarografisinde polarogram (blank) alınır. Sonra bu çözeltiliye 10^{-3} M 100 μ L kobalt(II) çözeltisi eklenerek ve kobalt(II) çözeltilisinin hacmi 100' er μ L arttırılarak yeteri kadar DP polarogramları alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Amonyak tamponu destek elektrolit ortamında alınan Co(II)-DMG kompleksine ait 10^{-5} M için akım potansiyel değişimleri ve akımın konsantrasyona bağımlılığını veren grafikler Şekil 4.1.8, 4.1.9 ve 4.1.10' da verilmiştir. Benzer grafikler yukarıda verilen konsantrasyon değerleri için de elde edilmiştir.



Şekil 4.1.8. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi

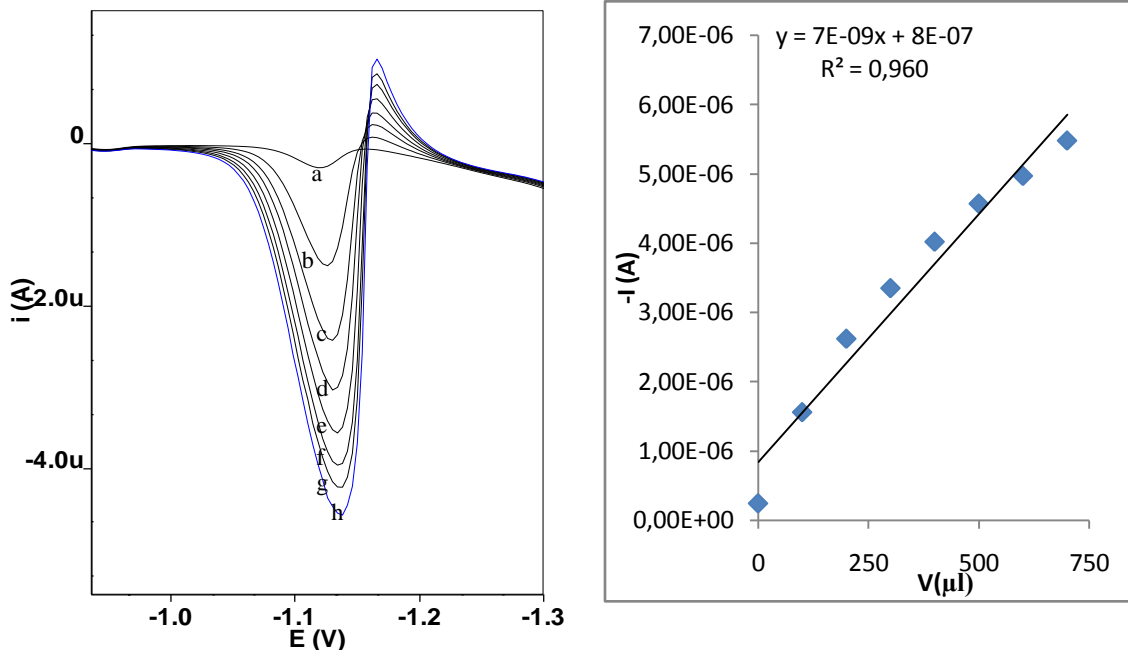
a=100 μ L, b=200 μ L, c= 300 μ L, d=400 μ L, e=500 μ L, f=600 μ L, g=700 μ L, Co(II) çözeltisi ilavesi



Şekil 4.1.9. Amonyak tamponunda 200 μ L 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi

a=kör, b=100 μ L, c=200 μ L, d=300 μ L, e=400 μ L, f=500 μ L, g=600 μ L, h=700 μ L, nitrit çözeltisi ilavesi

Yukarıda farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda nitrit konsantrasyonuna bağımlı olarak Co(II)-DMG pik akımı ve potansiyel değişimleri 500 μL nitrit ilavesinde tüm konsantrasyonlar için geçerli olacak optimum değerler elde edildiği için aşağıda Co(II)-DMG kompleksine ait pik akım-potansiyel değişimleri farklı kobalt(II) konsantrasyonları için Şekil 4.1.10'da verilmiştir.



Şekil 4.1.10. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin 500 μL nitritli ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi
a=100 μL , b=200 μL , c= 300 μL , d=400 μL , e=500 μL , f=600 μL , g=700 μL , h=800 μL
Co(II) çözeltisi ilavesi

4.1.2.2. Tartarat Tamponundaki Bulgular

Nitritsiz Ortamda yapılan çalışmalar

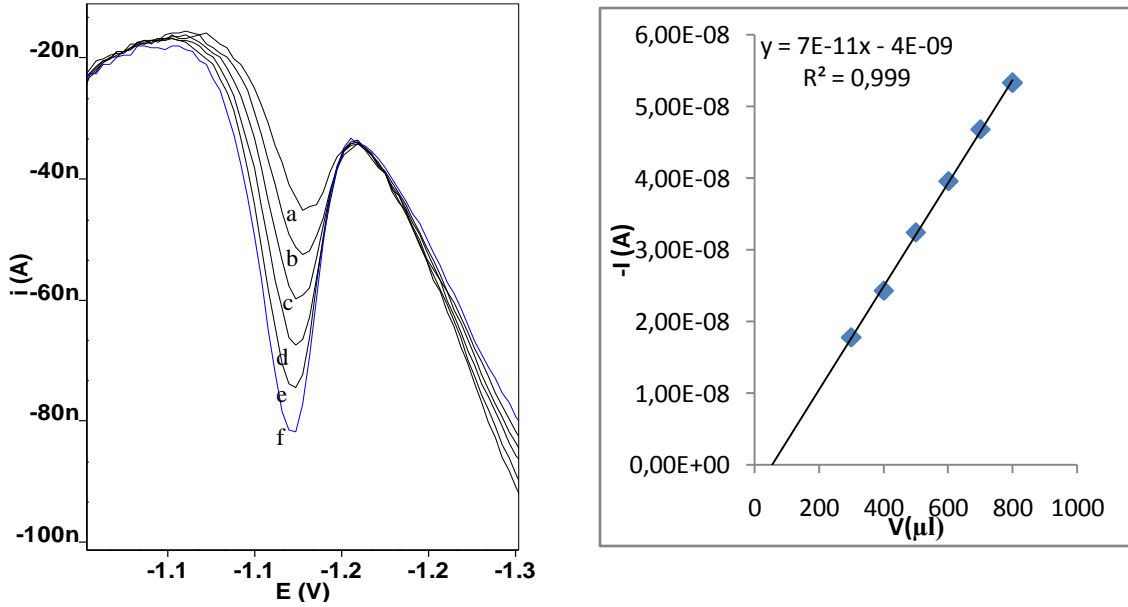
10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml tartarat tamponu (pH=9,2) ve 100 µL dimetilglioksim çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram (blank) alınır. Bu çözeltiliye daha sonra 100 µL 10^{-3} M kobalt(II) çözeltisi eklenir ve ölçüm alınır. Bu ölçümler, 100 µL kobalt(II) çözeltisinden başlayarak, miktar 100 µL arttırılarak yeteri kadar DPP polarogramı alınarak yapılır. Bu işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M, kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda katalitik etkinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar

10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml tartarat tamponu (pH=9,2), 100 µL dimetilglioksim çözeltisi ve 200 µL 10^{-3} M kobalt(II) çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram (blank) alınır. Daha sonra 100 µL nitrit çözeltisi eklenerek ve nitritin hacmi 100' er µL arttırılarak yeteri kadar DPP polarogramı alınır. Bu işlemler yapıldıktan sonra kobaltın 400 µL hacmi için de DPP polarogramı alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

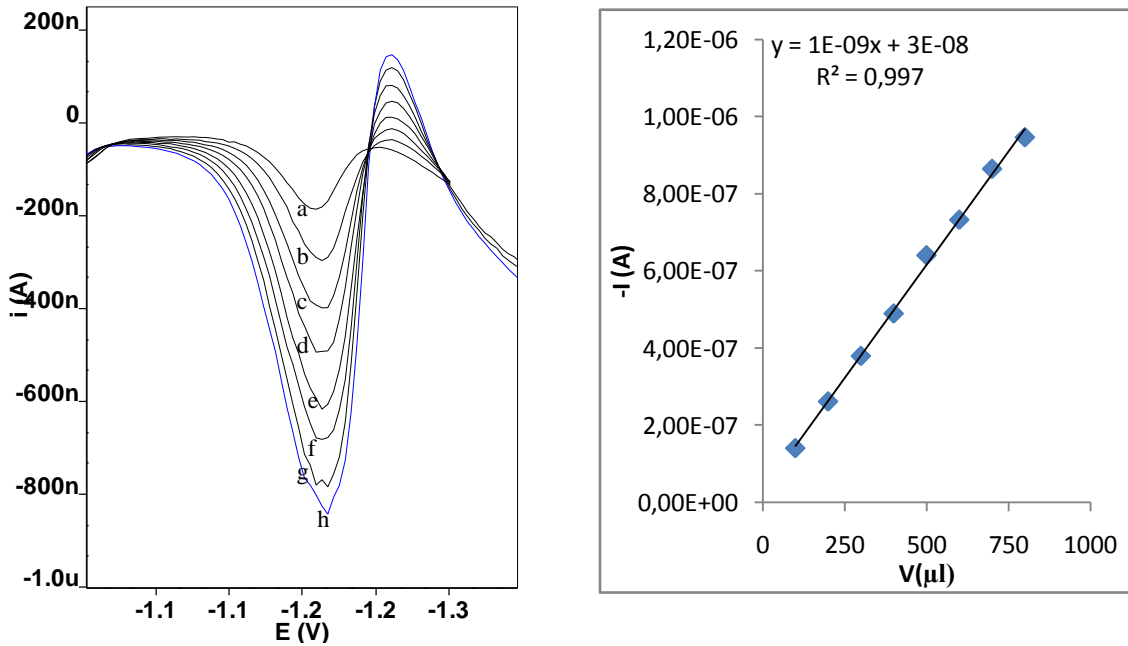
Optimum Nitritli ortamda Co(II)-DMG kompleksi üzerine yapılan çalışmalar

Önce 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 µL dimetilglioksim çözeltisi ve 500 µL nitrit çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram (blank) alınır. Sonra bu çözeltiliye 10^{-3} M 100 µL kobalt(II) çözeltisi eklenerek ve kobalt(II) çözeltisinin hacmi 100' er µL arttırılarak yeteri kadar DPP polarogramı alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M kobalt(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Amonyak tamponu (pH=9,2) destek elektrolit ortamında alınan Co(II)-DMG kompleksine ait 10^{-5} M için akım-potansiyel değişimleri ve akımın konsantrasyona bağımlılığını veren grafikler Şekil 4.1.11, 4.1.12 ve 4.1.13' de verilmiştir. Benzer grafikler yukarıda verilen konsantrasyon değerleri için de elde edilmiştir.



Şekil 4.1.11. Tartarat tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi

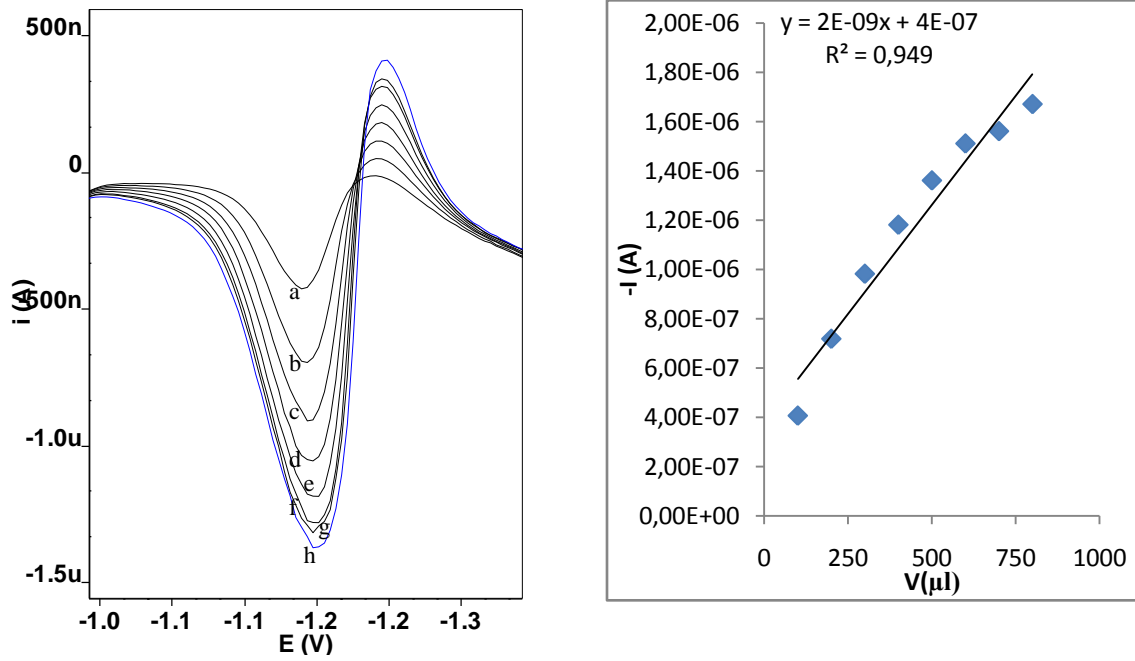
a=300 μL , b=400 μL , c= 500 μL , d=600 μL , e=700 μL , f=800 μL ,
Co(II) çözeltisi ilavesi



Şekil 4.1.12. Tartarat tamponunda 200 μL 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi

a=100 μL , b=200 μL , c=300 μL , d=400 μL , e=500 μL , f=600 μL , g=700 μL , h=800 μL ,
nitrit çözeltisi ilavesi

Yukarıda farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalarda nitrit konsantrasyonuna bağımlı olarak Co(II)-DMG pik akımı ve potansiyel değişimleri 500 μL nitrit ilavesinde tüm konsantrasyonlar için geçerli olacak optimum değerler elde edildiği için aşağıda Co(II)-DMG kompleksine ait pik akım-potansiyel değişimleri farklı kobalt(II) konsantrasyonları için Şekil 4.1.13’de verilmiştir.



Şekil 4.1.13. Tartarat tamponunda 10^{-7} M Co(II)-DMG kompleksinin 500 μL nitritli ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi
a=100 μL , b=200 μL , c=300 μL , d=400 μL , e=500 μL , f=600 μL , g=700 μL , h=800 μL ,
Co(II) çözeltisi ilavesi

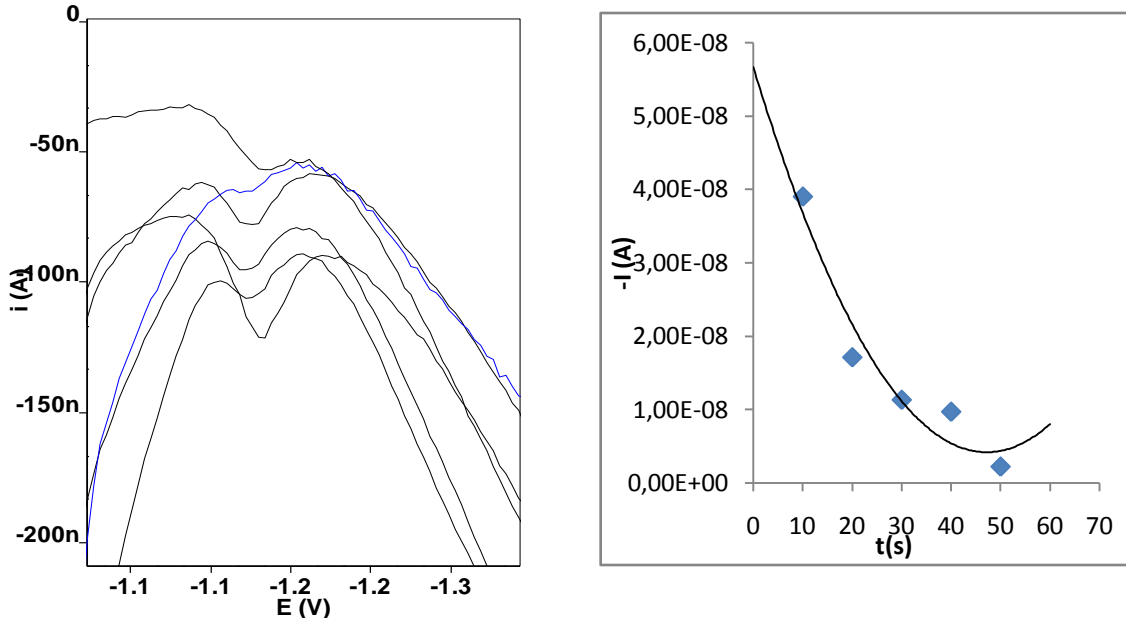
4.1.3. Co(II)-DMG Kompleksi İçin Amonyak Tamponunda SWV' de Optimum Sıyırma Potansiyelinin Belirlenmesi

Nitritsiz Ortamda Optimum Adsorpsiyonun Belirlenmesi

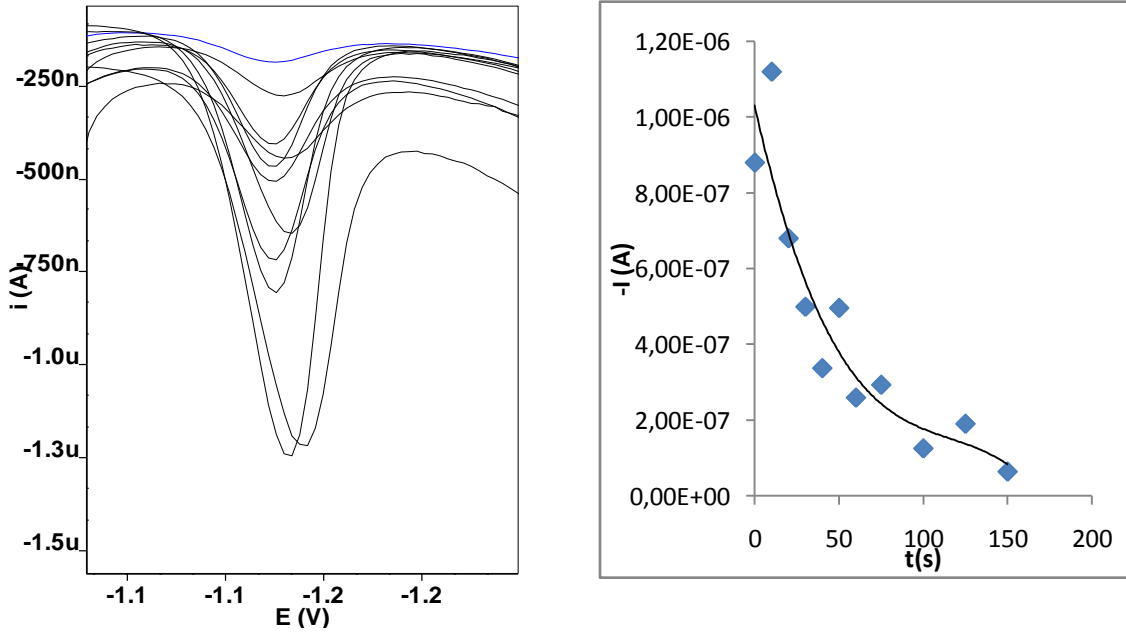
10^{-8} M kobalt(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon potansiyeli ise -0,4 V alınır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 200 μ L 10^{-8} M kobalt(II) çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlayarak pik akımının azaldığı zamana kadar periyodik olarak arttırılır. Aynı işlemler -0,5 V, -0,6 V, -0,7 V, -0,8 V adsorpsiyon potansiyellerinde de yapılır. Adsorpsiyon zamanına karşı pik akımı grafikleri çizilerek optimum adsorpsiyon potansiyeli belirlenir.

Nitritli Ortamda Optimum Adsorpsiyonun Belirlenmesi

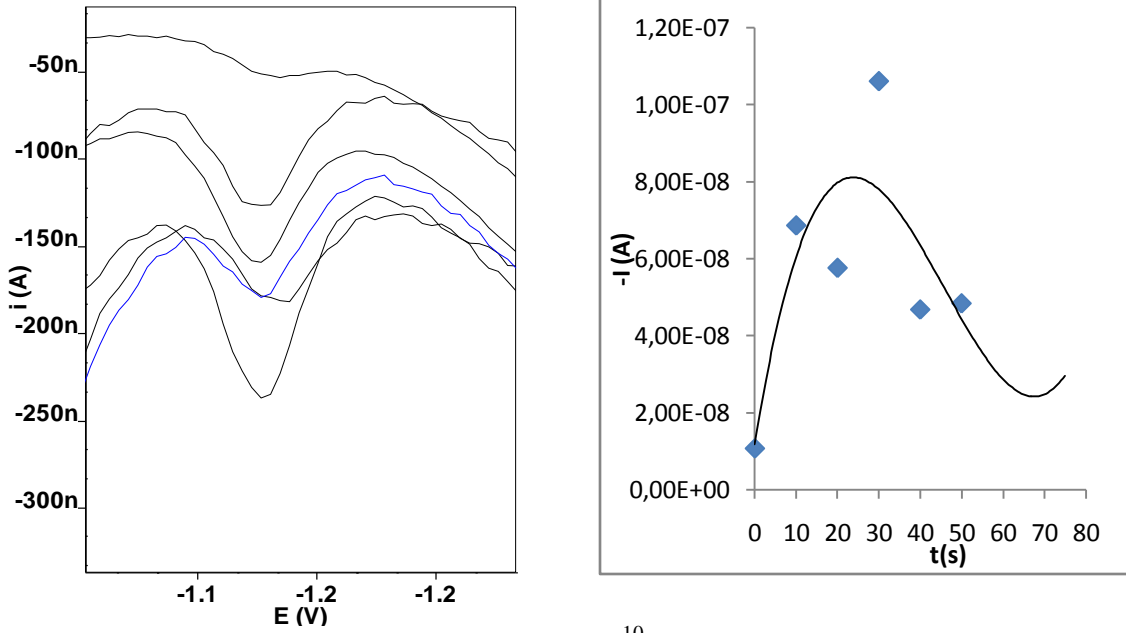
10^{-8} M kobalt(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon potansiyeli ise -0,4 V alınır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi, 200 μ L nitrit çözeltisi ve 200 μ L 10^{-8} M kobalt(II) çözeltisi hücreye eklenerek SWV'de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlayarak pik akımının azaldığı zamana kadar periyodik olarak arttırılır. Aynı işlemler -0,5 V, -0,6 V, -0,7 V, -0,8 V adsorpsiyon potansiyellerinde de yapılır. Adsorpsiyon zamanına karşı pik akımı grafikleri çizilerek optimum adsorpsiyon potansiyeli belirlenir.



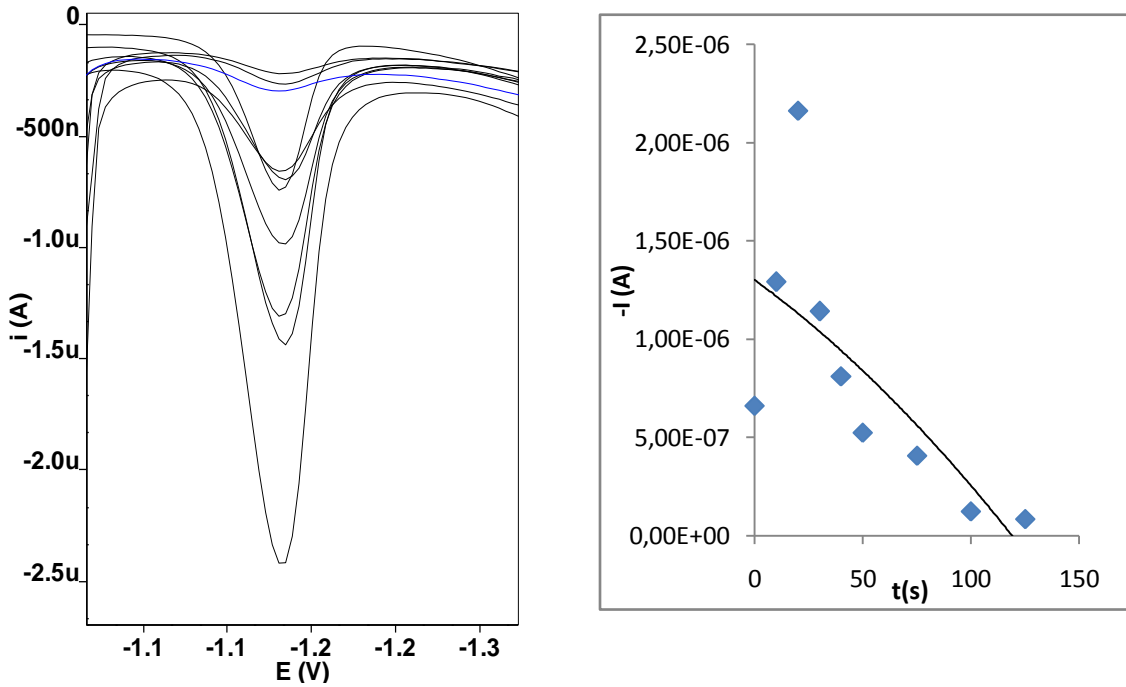
Şekil 4.1.14. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,4 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



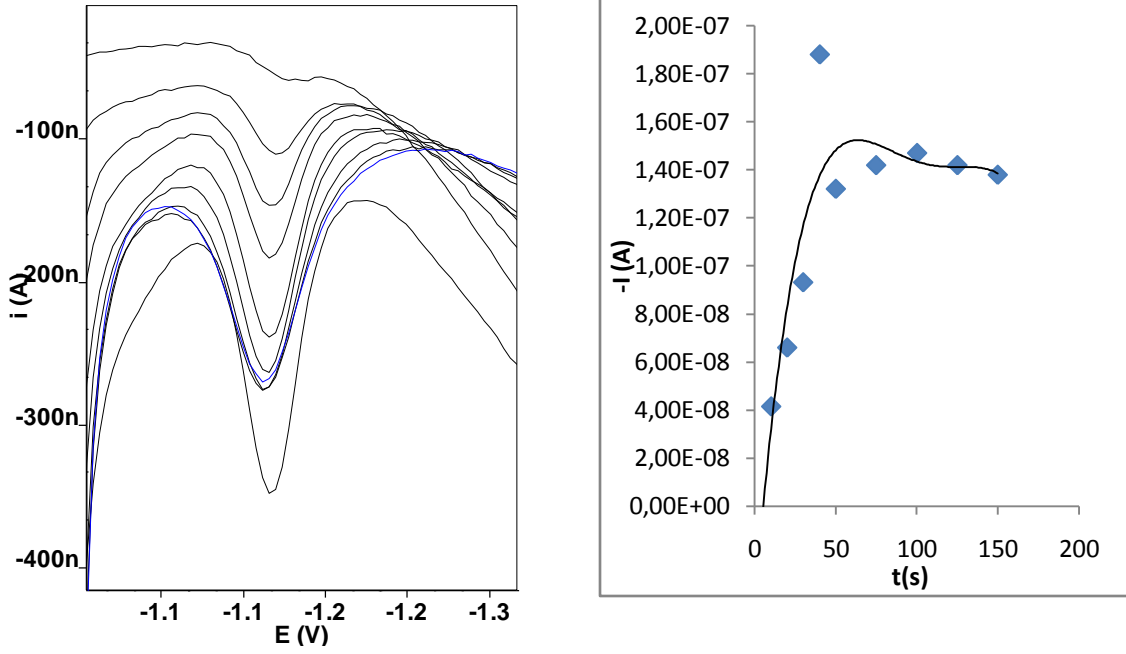
Şekil 4.1.15. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,4 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



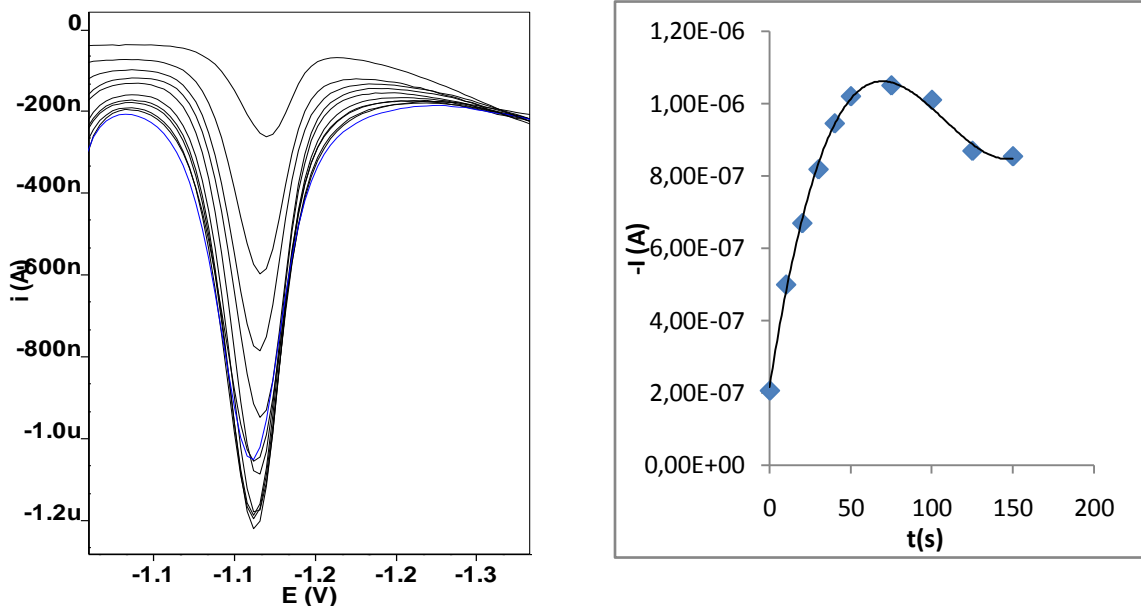
Şekil 4.1.16. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,5 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



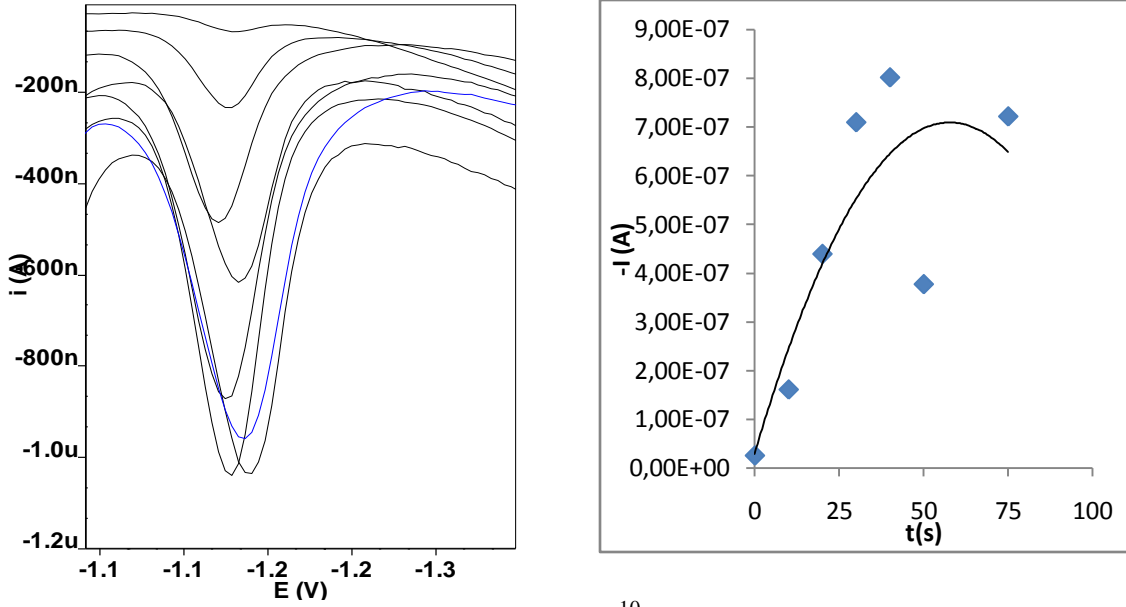
Şekil 4.1.17. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,5 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



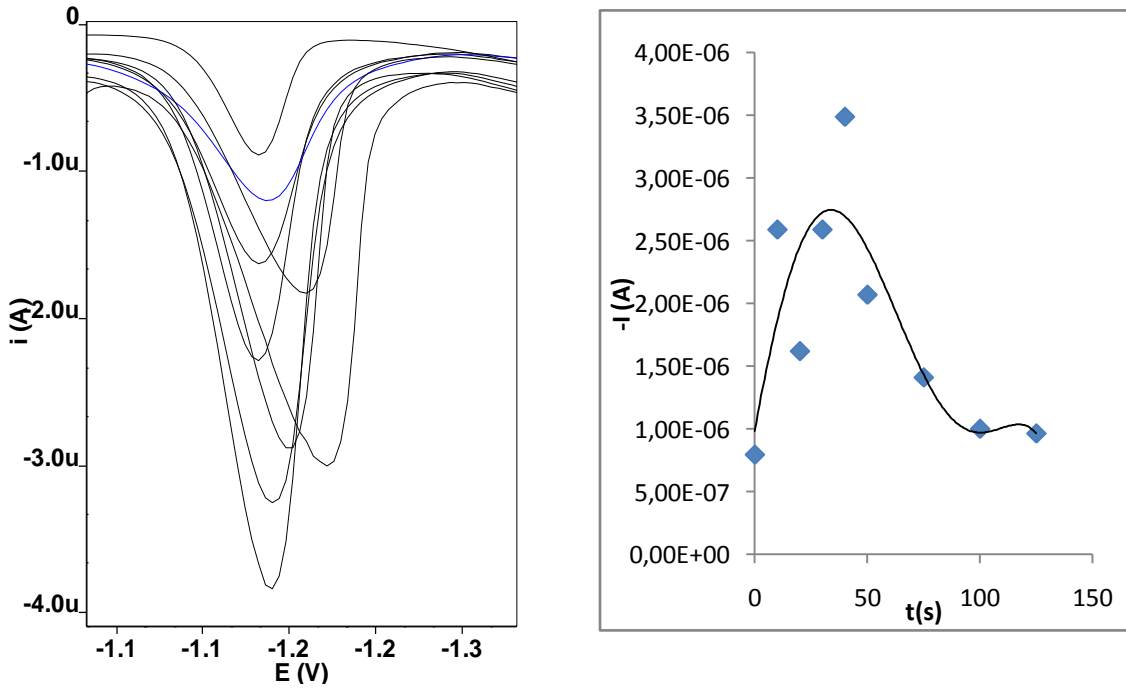
Şekil 4.1.18. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,6 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



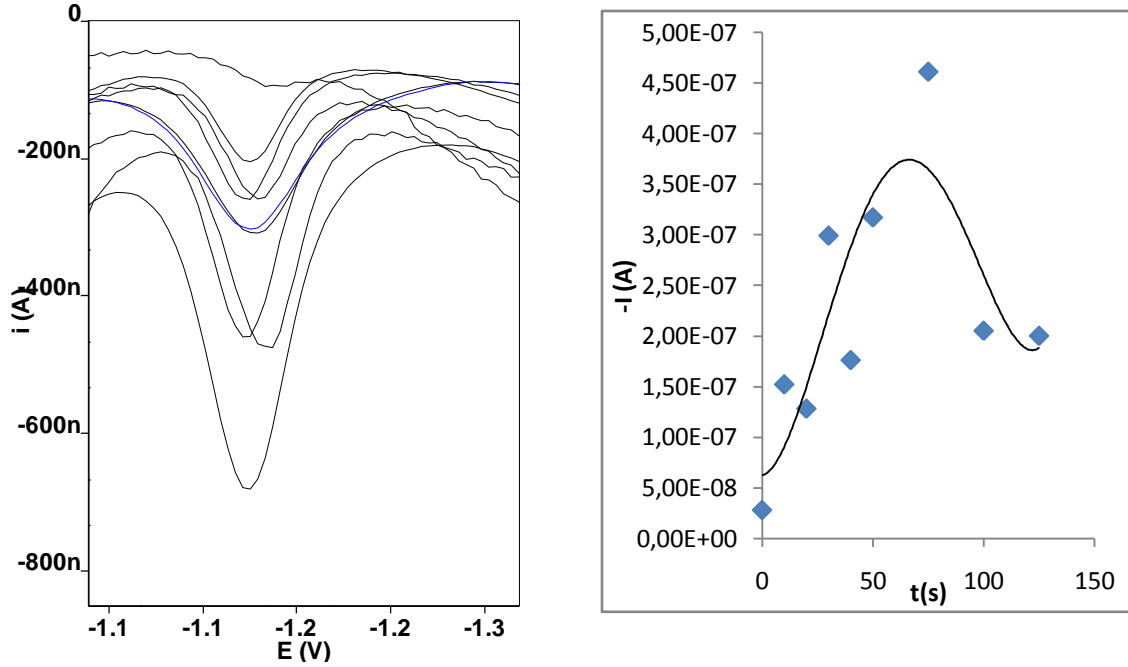
Şekil 4.1.19. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,6 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



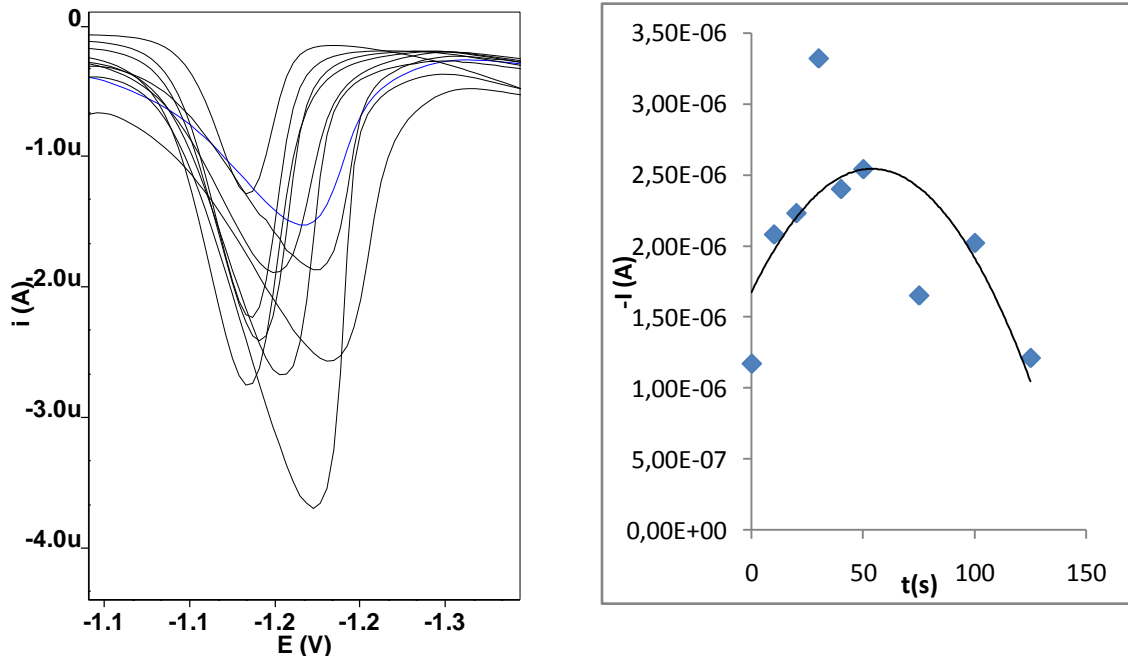
Şekil 4.1.20. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,7 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.21. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,7 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.22. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,8 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.23. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Co(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,8 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi

4.1.4. SWW' de Co(II)-DMG Kompleksi İçin Adsorpsiyon

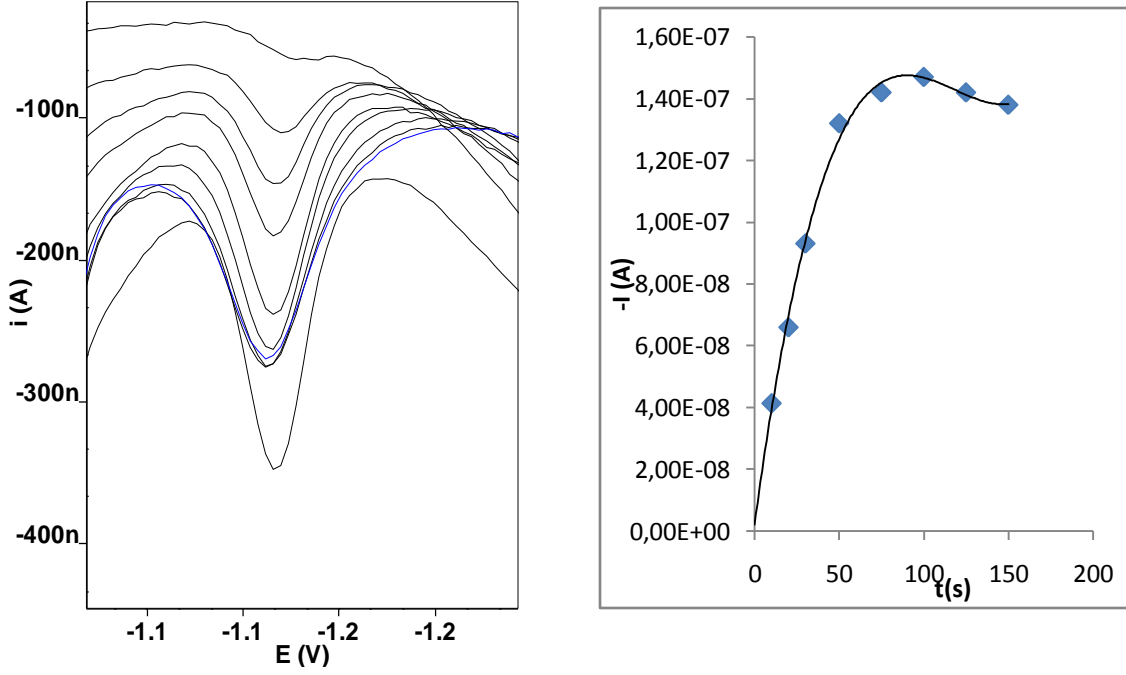
4.1.4.1.Amonyak Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları

Nitritsiz Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

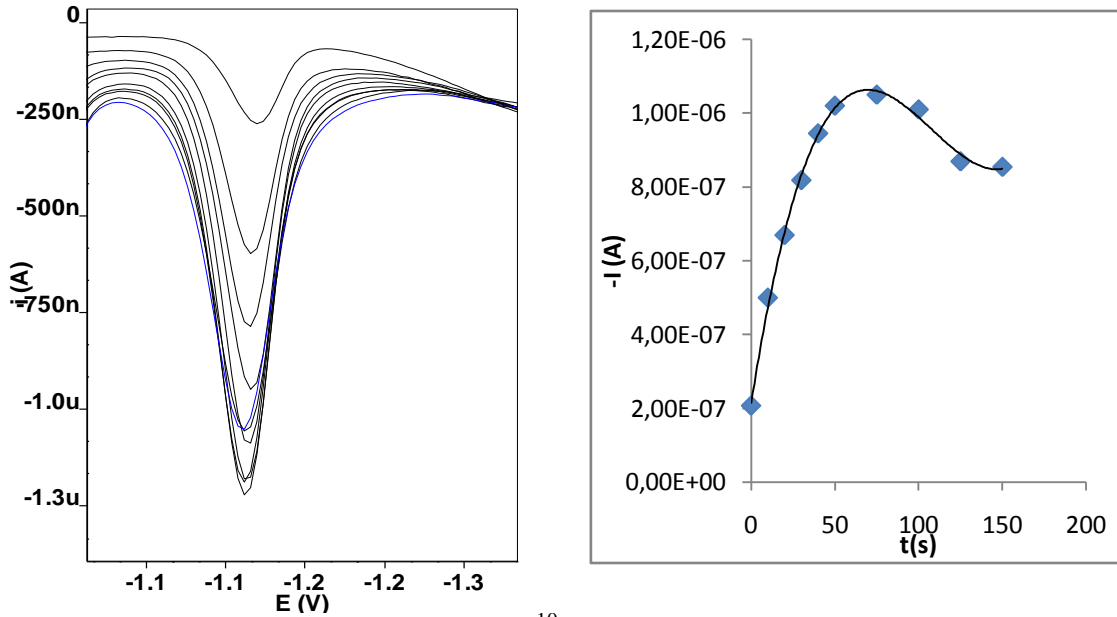
10^{-7} M, kobalt(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml amonyak tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L kobalt(II) çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar voltamogramlar SWV' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

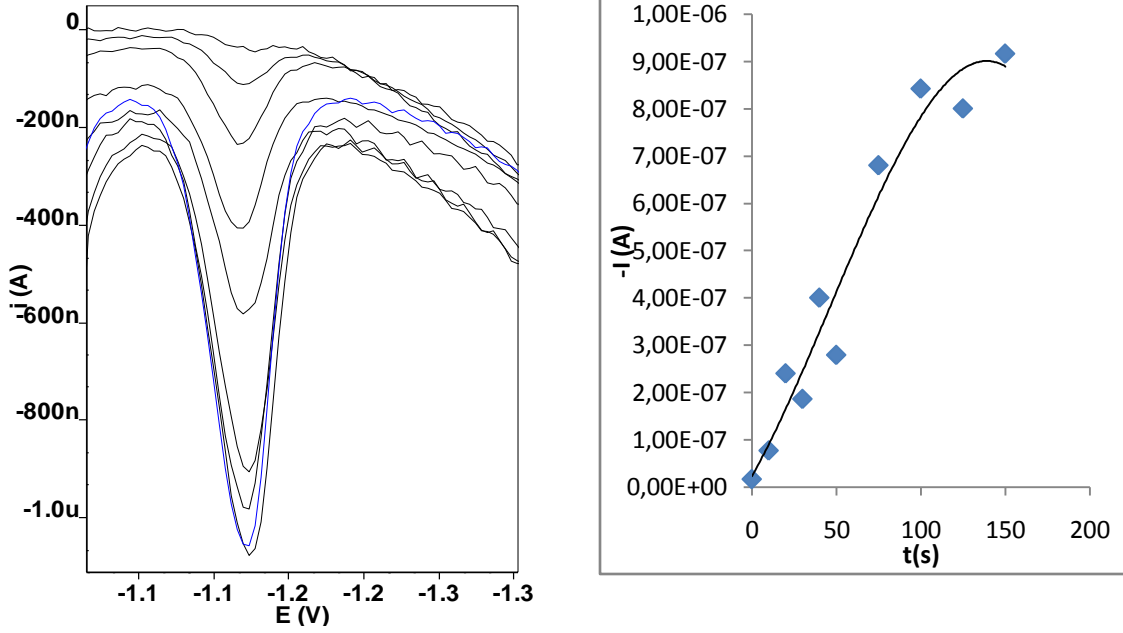
10^{-7} M, kobalt(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml amonyak tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L kobalt(II) çözeltisi 200 μ L sodyum nitrit çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar voltamogramlar SWV' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.



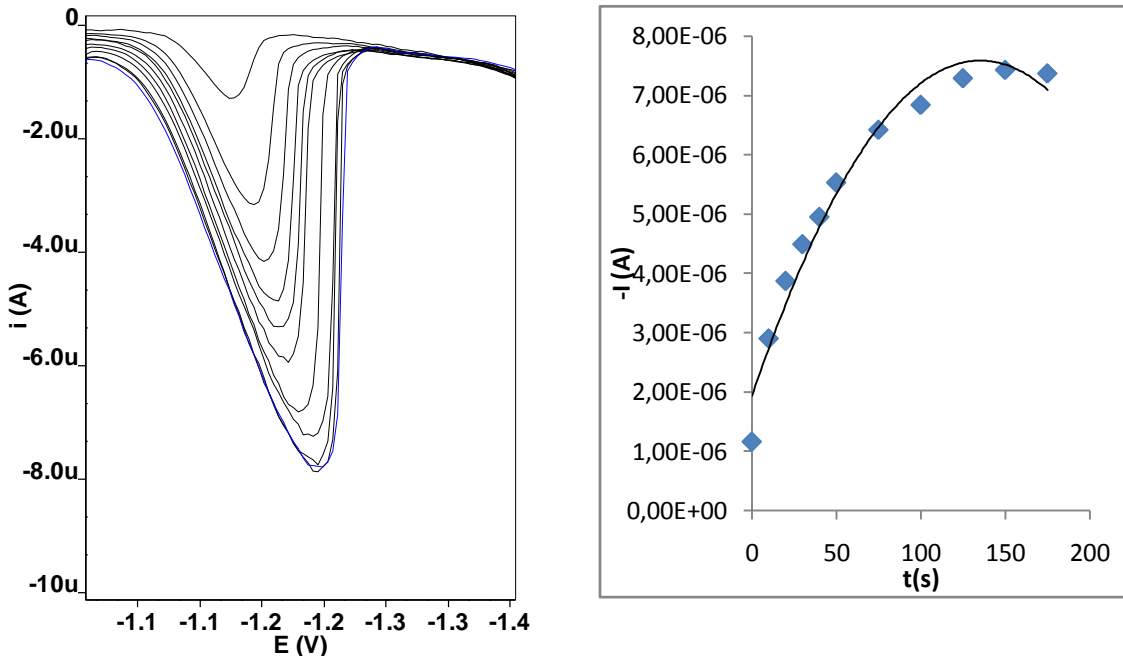
Şekil 4.1.24. Amonyak tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.25. Amonyak tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.26. Amonyak tamponunda 10^{-12} M $200 \mu\text{L}$ Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.27. Amonyak tamponunda 10^{-12} M $200 \mu\text{L}$ Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi

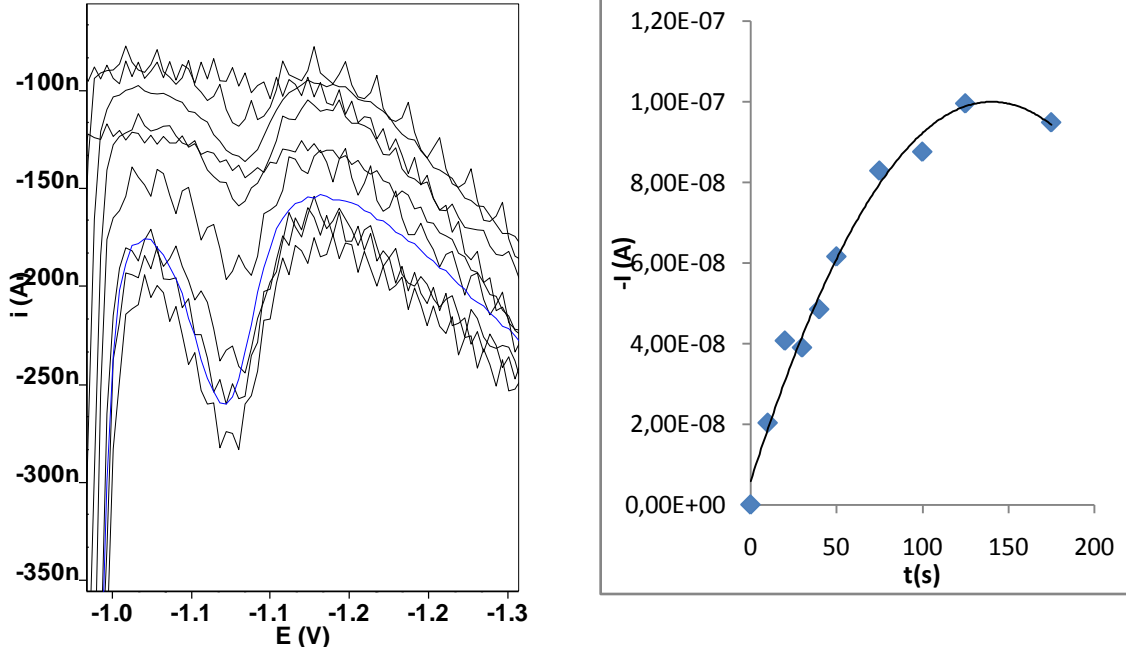
4.1.4.2.Tartarat Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları

Nitritsiz Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

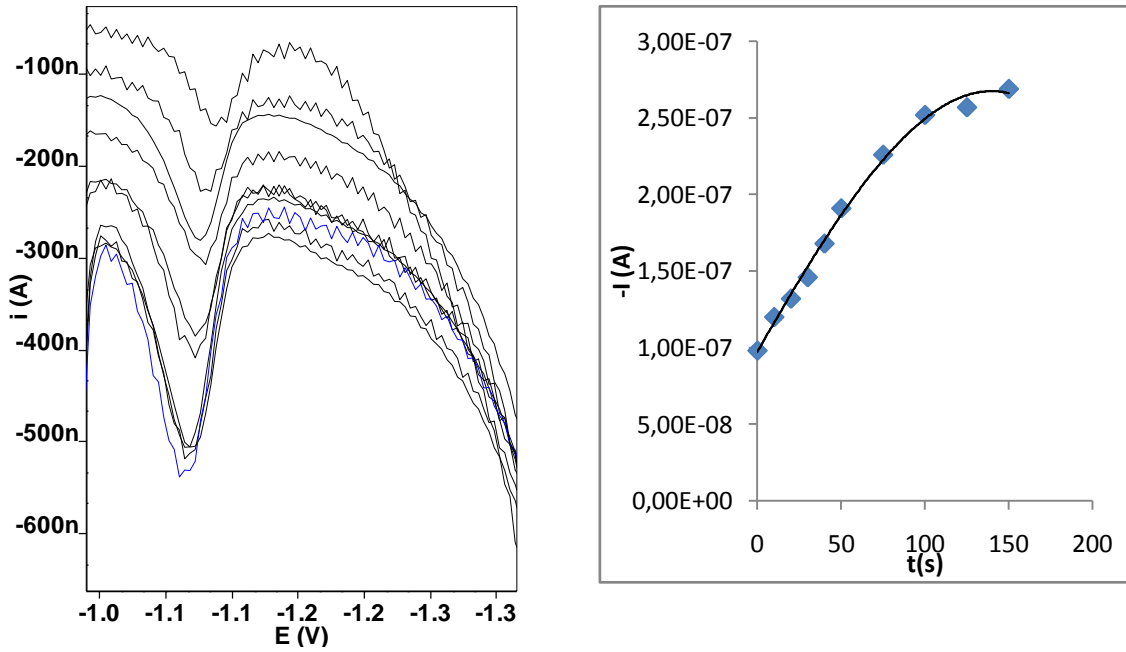
10^{-7} M, kobalt(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml tartarat tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L kobalt(II) çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar voltamogramlar SWV' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

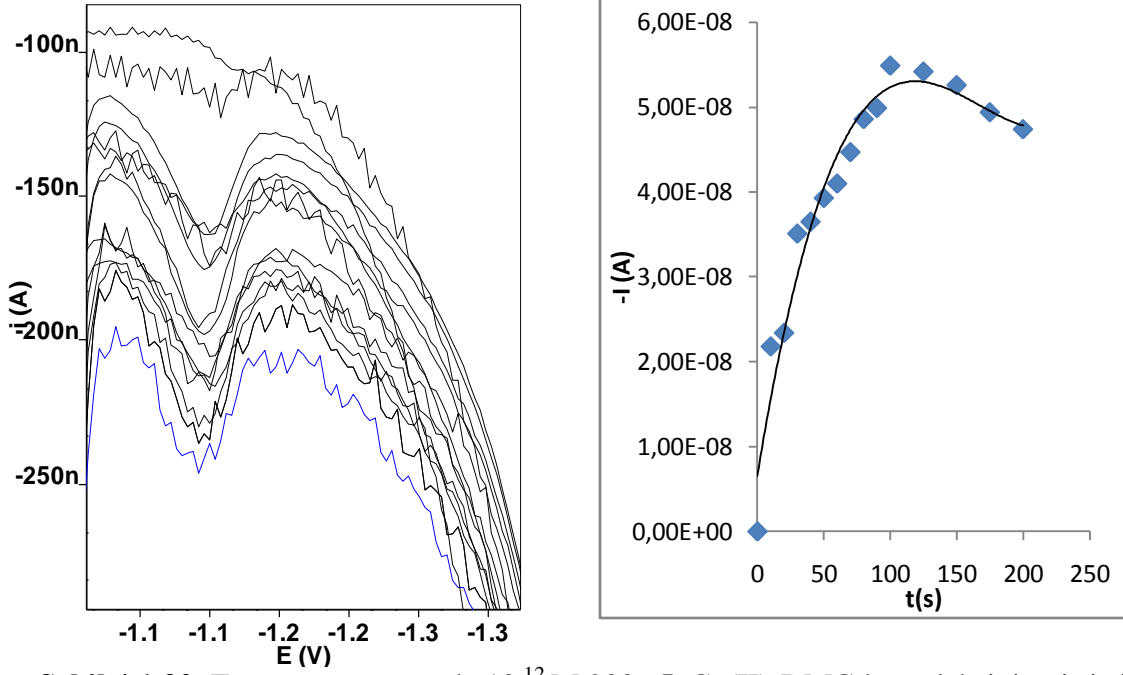
10^{-7} M, kobalt(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml tartarat tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L kobalt(II) çözeltisi 200 μ L sodyum nitrit çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar voltamogramlar SWV' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.



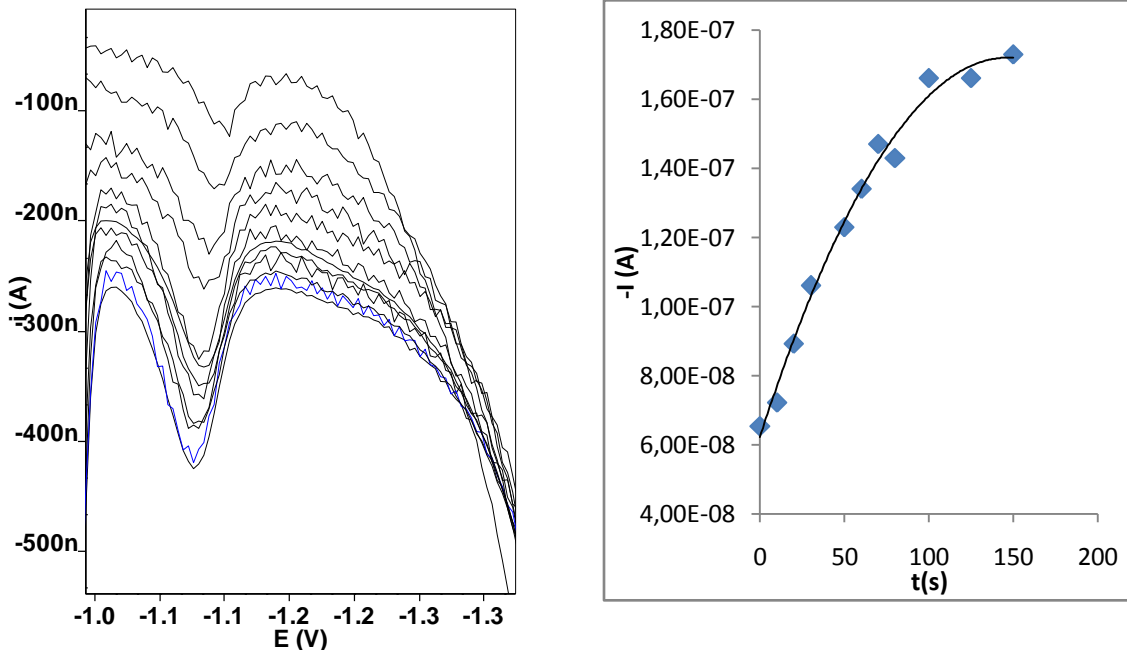
Şekil 4.1.28. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.29. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.30. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.31. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi

4.1.5. DPP' de Co(II)-DMG Kompleksi İçin Adsorpsiyon

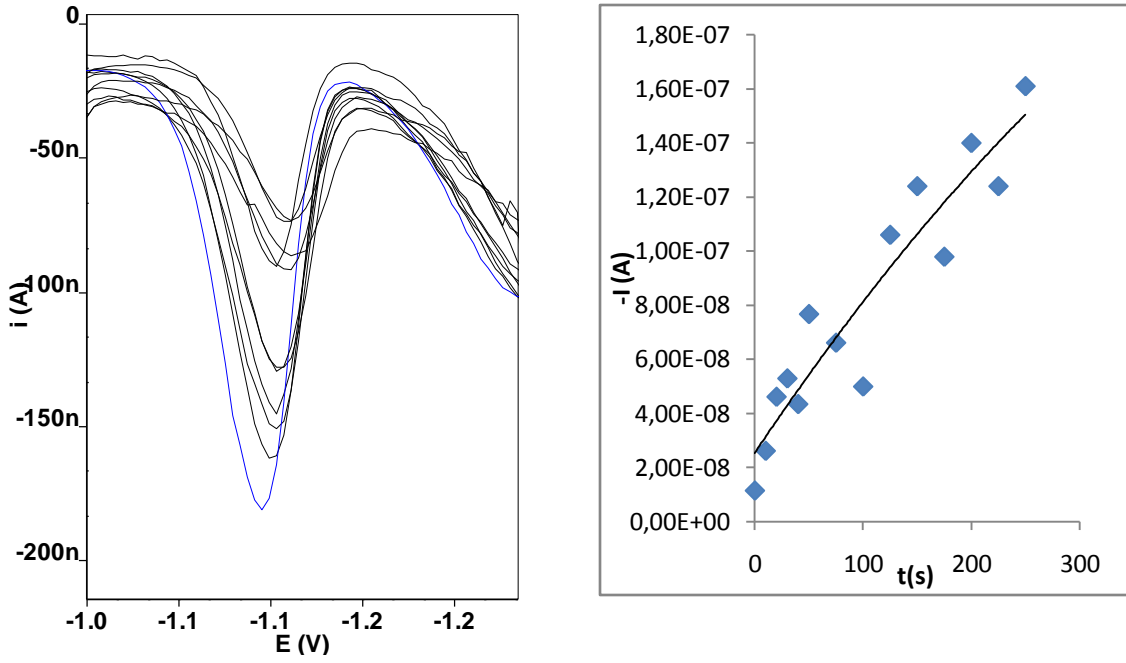
4.1.5.1. Amonyak Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları

Nitritsiz Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

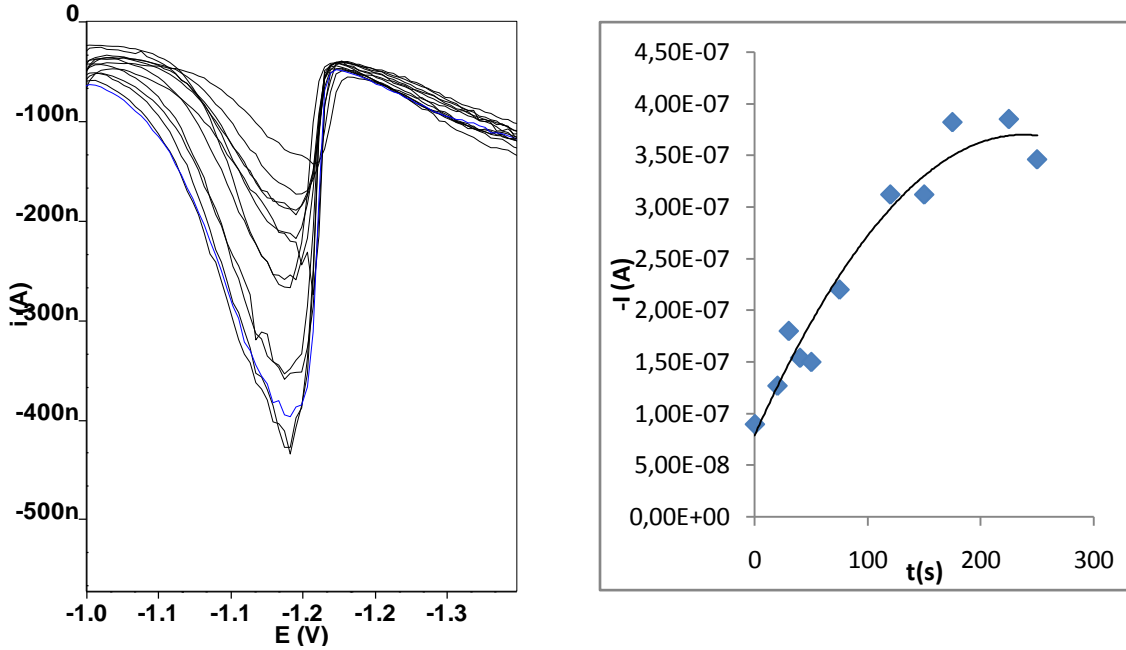
10^{-7} M, kobalt(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml amonyak tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 µL kobalt(II) çözeltisi ve 100 µL DMG çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar polarogramlar DPP' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

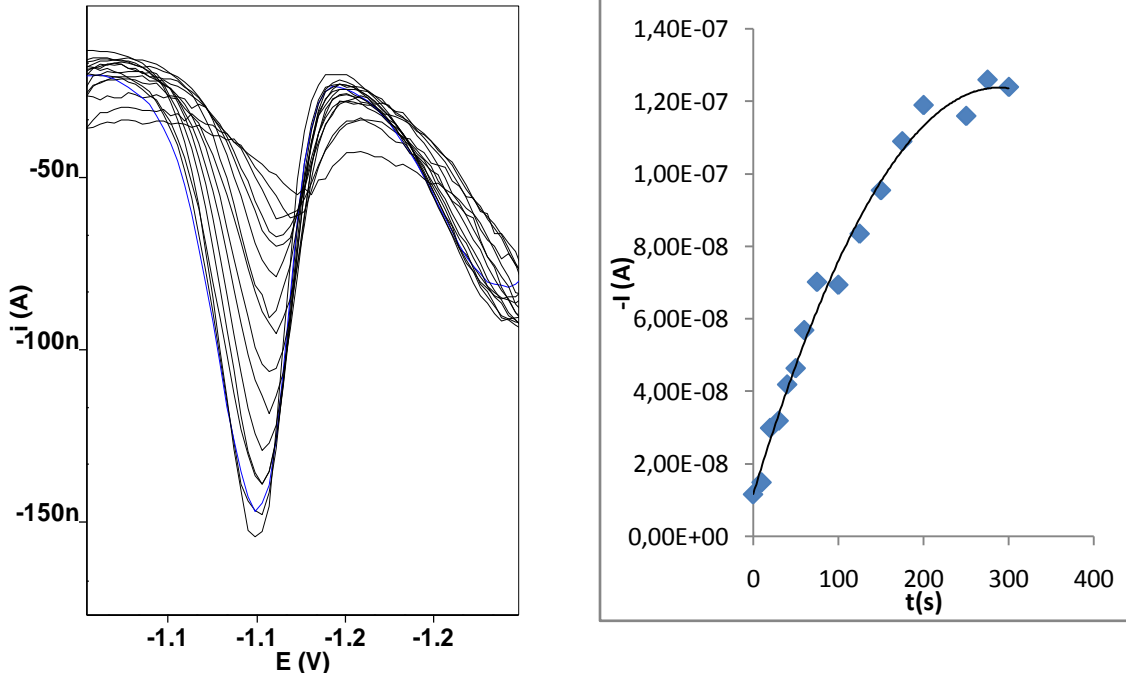
10^{-7} M, kobalt(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml amonyak tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 µL kobalt(II) çözeltisi 200 µL sodyum nitrit çözeltisi ve 100 µL DMG çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar polarogramlar DPP' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.



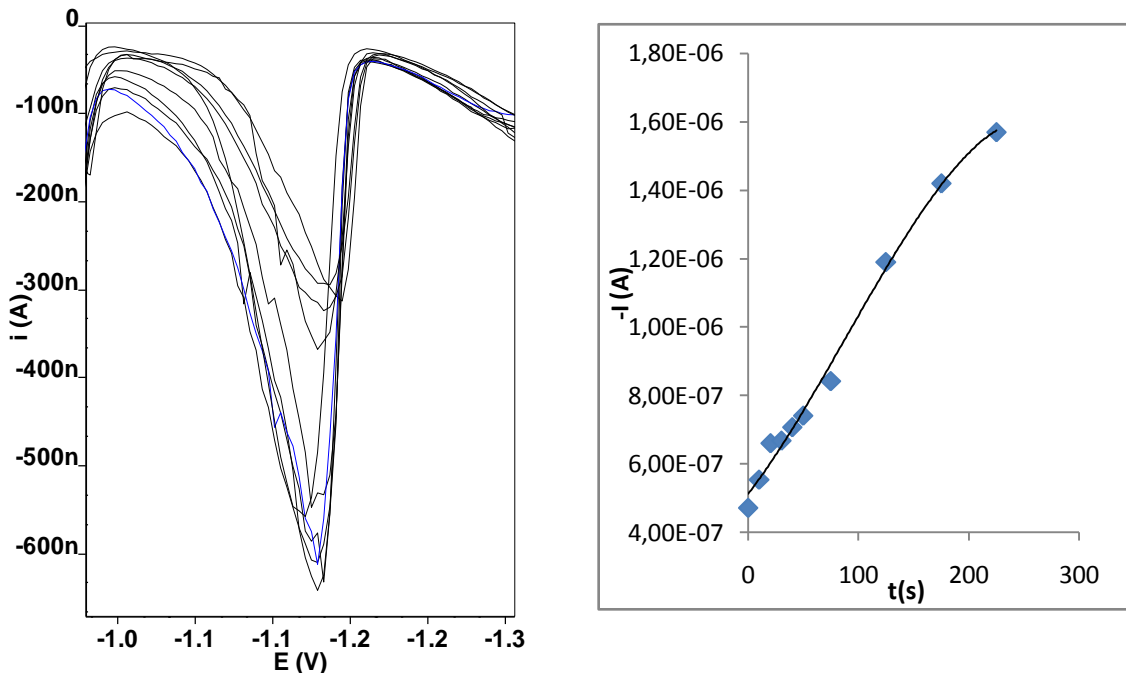
Şekil 4.1.32. Amonyak tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.33. Amonyak tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.34. Amonyak tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.35. Amonyak tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi

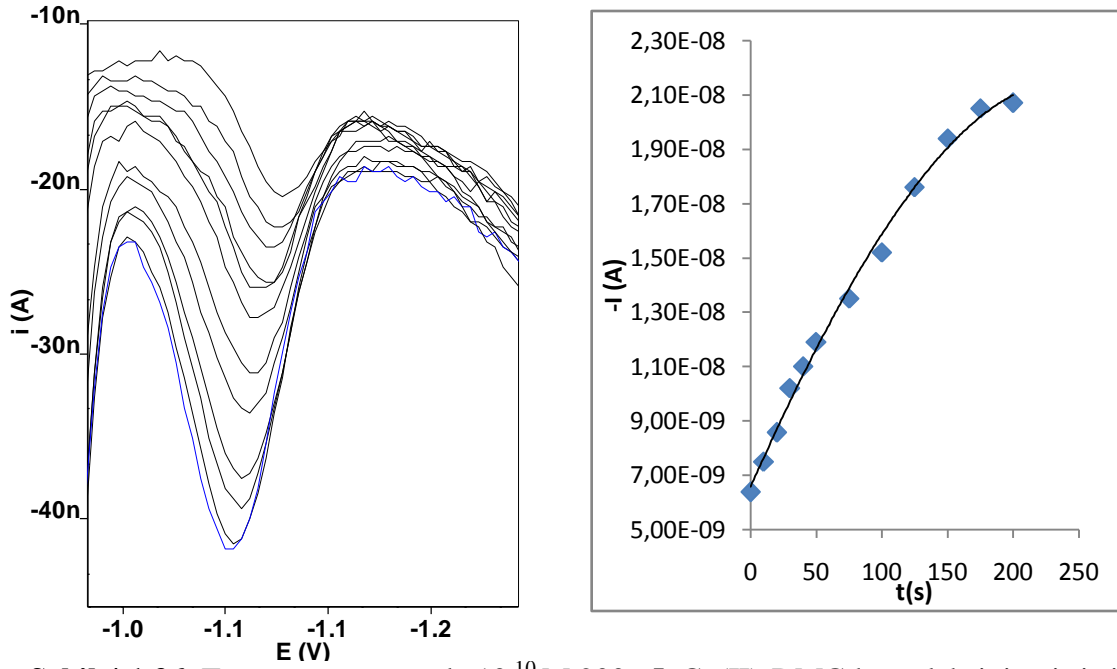
4.1.5.2. Tartarat Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları

Nitritsiz Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

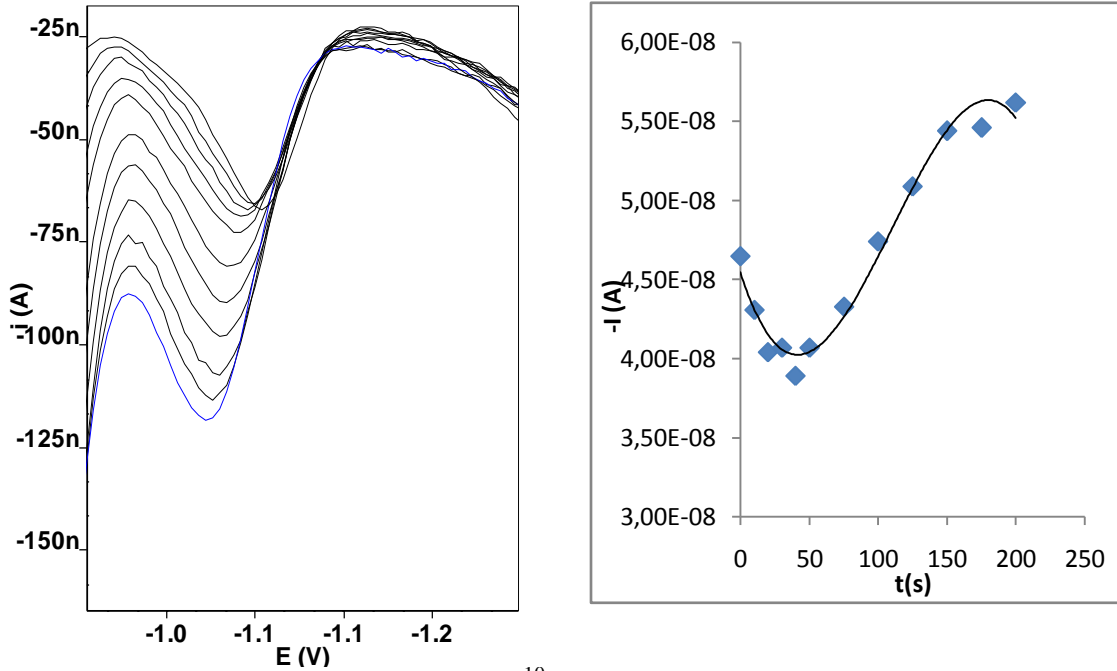
10^{-7} M, kobalt(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml tartarat tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L kobalt(II) çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar polarogramlar DPP' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

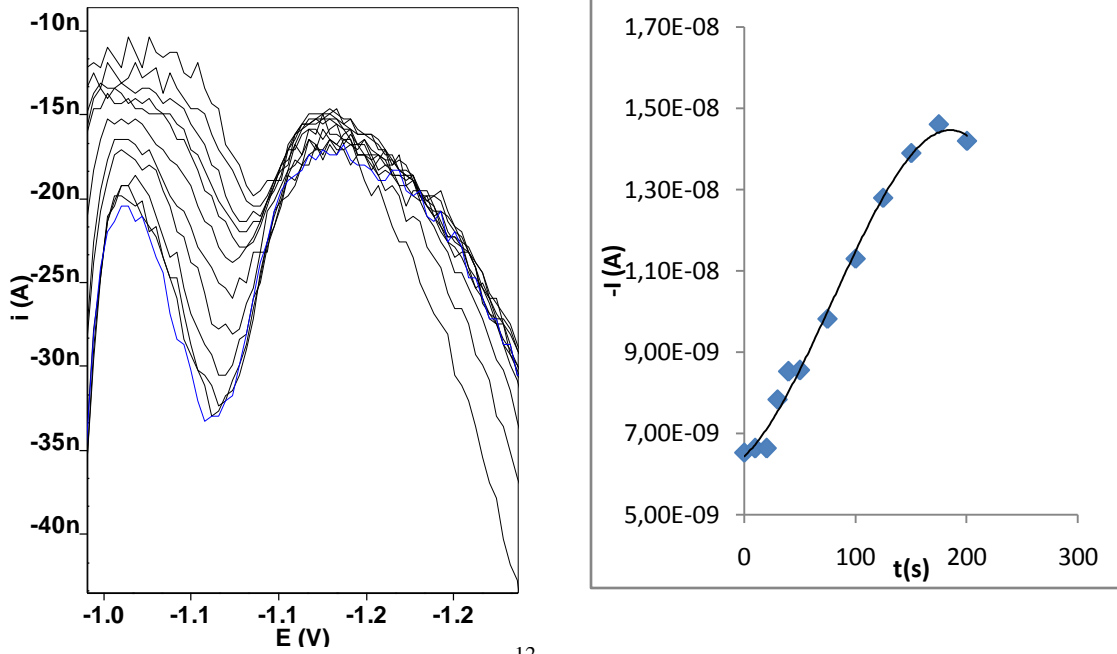
10^{-7} M, kobalt(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml tartarat tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L kobalt(II) çözeltisi 200 μ L sodyum nitrit çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar polarogramlar DPP' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M kobalt(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.



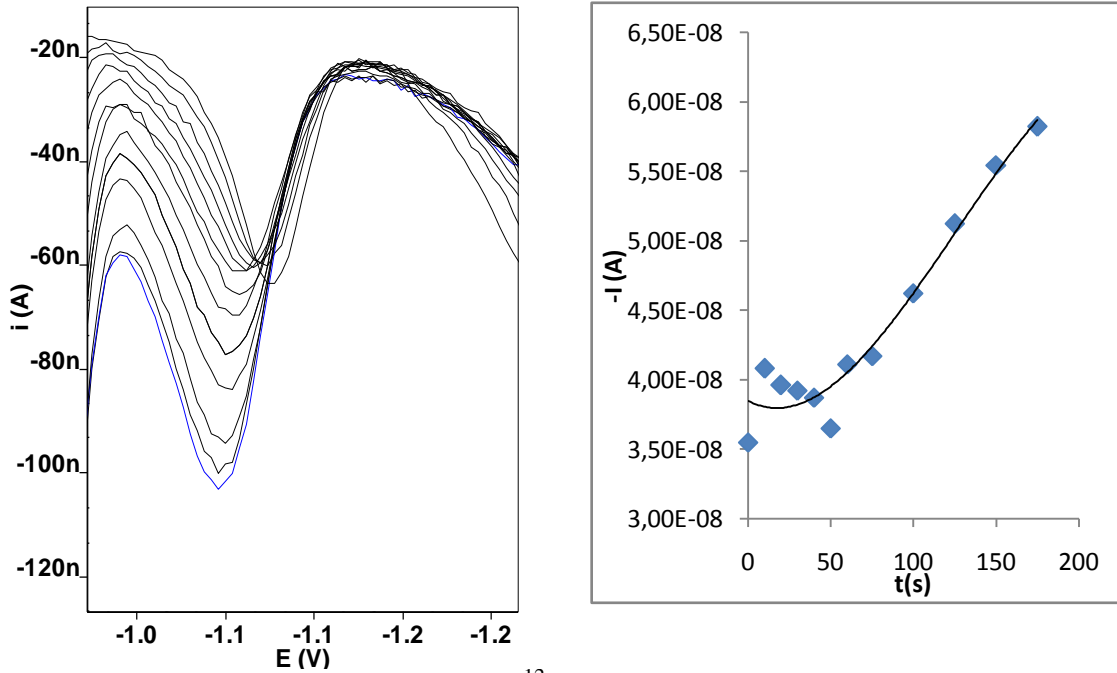
Şekil 4.1.36. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.37. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.38. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.1.39. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Co(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi

4.2. Ni(II)-DMG Kompleksi İçin Deneysel Bulgular

4.2.1. SWV' de Ni(II)-DMG Kompleksi İçin Deneysel Bulgular

4.2.1.1. Amonyak Tamponundaki Bulgular

Nitritsiz Ortamda yapılan çalışmalar

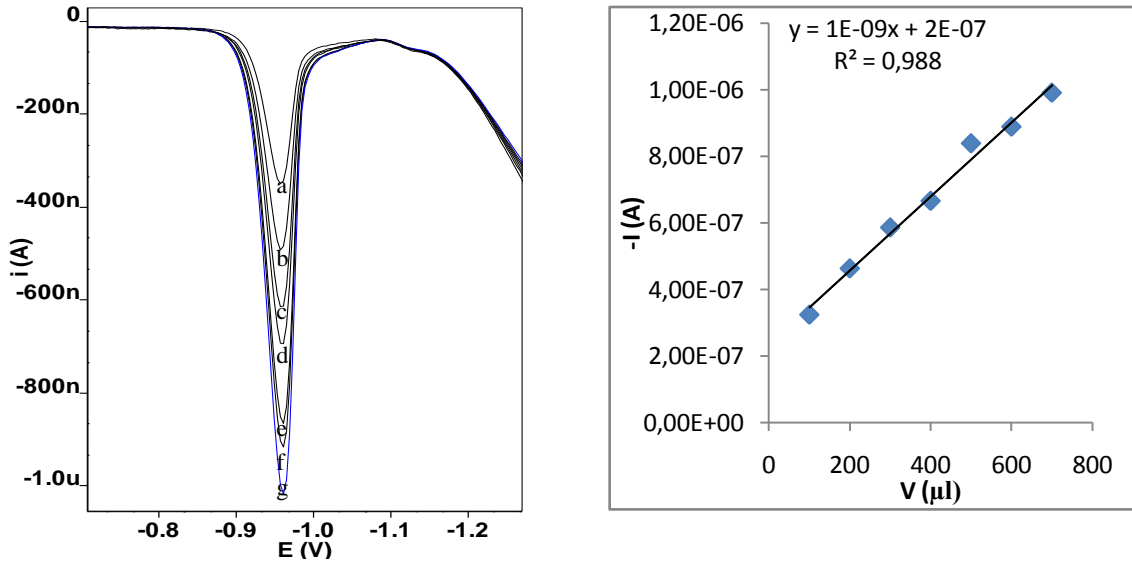
10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2) ve 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram (blank) alınır. Bu çözeltiliye daha sonra 100 μ L 10^{-3} M nikel(II) çözeltisi eklenir ve ölçüm alınır. Bu ölçümler, 100 μ L nikel(II) çözeltisinden başlayarak, miktar 100 μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınarak yapılır. Bu işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M, nikel(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda katalitik etkinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar

10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 200 μ L 10^{-3} M nikel(II) çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram (blank) alınır. Daha sonra 100 μ L nitrit çözeltisi eklenerek ve nitritin hacmi 100'er μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınır. Bu işlemler yapıldıktan sonra nikelin 400 μ L hacmi için de SWV voltamogramları alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

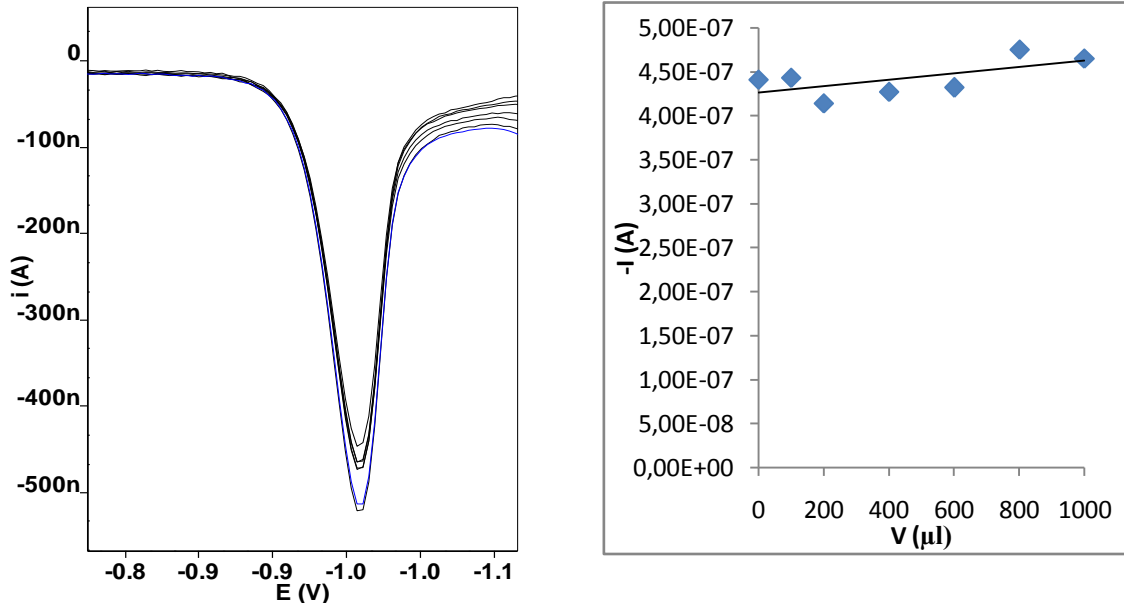
Optimum Nitritli ortamda Ni(II)-DMG kompleksi üzerine yapılan çalışmalar

Önce 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 500 μ L nitrit çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram (blank) alınır. Sonra bu çözeltiliye 10^{-3} M 100 μ L nikel(II) çözeltisi eklenerek ve nikel(II) çözeltisinin hacmi 100'er μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Amonyak tamponu destek elektrolit ortamında alınan Ni(II)-DMG kompleksine ait 10^{-5} M için akım-potansiyel değişimleri ve akımın konsantrasyona bağımlılığını veren grafikler Şekil 4.2.1, 4.2.2 ve 4.2.3' de verilmiştir. Benzer grafikler yukarıda verilen konsantrasyon değerleri için de elde edilmiştir.

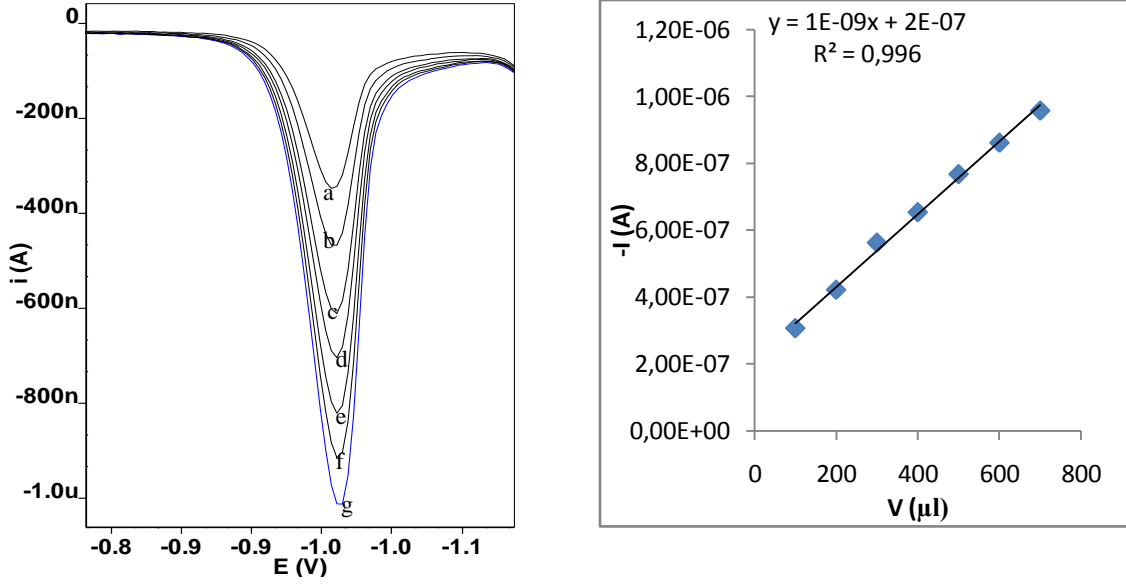


Şekil 4.2.1. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi

a=100 μ L, b=200 μ L, c=300 μ L, d=400 μ L, e=500 μ L, f=600 μ L, g=700 μ L,
Ni(II) çözeltisi ilavesi



Şekil 4.2.2. Amonyak tamponunda 400 μ L 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.3. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin 500 μ L nitritli ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi
a=100 μ L, b=200 μ L, c=300 μ L, d=400 μ L, e=500 μ L, f=600 μ L, g=700 μ L, h=800 μ L,
Ni(II) çözeltisi ilavesi

4.2.1.2.Tartarat Tamponundaki Bulgular

Nitritsiz Ortamda yapılan çalışmalar

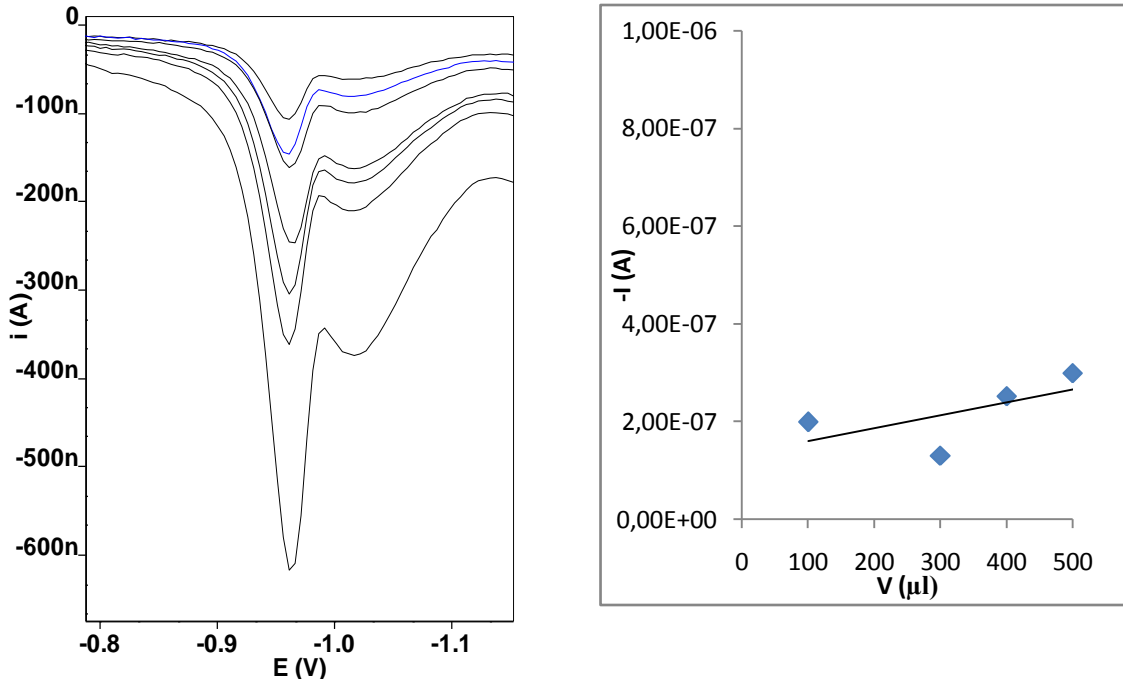
10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml tartarat tamponu (pH=9,2) ve 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram (blank) alınır. Bu çözeltiliye daha sonra 100 μ L 10^{-3} M nikel(II) çözeltisi eklenir ve ölçüm alınır. Bu ölçümler, 100 μ L nikel(II) çözeltilisinden başlayarak, miktar 100 μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınarak yapılır. Bu işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M, nikel(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda katalitik etkinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar

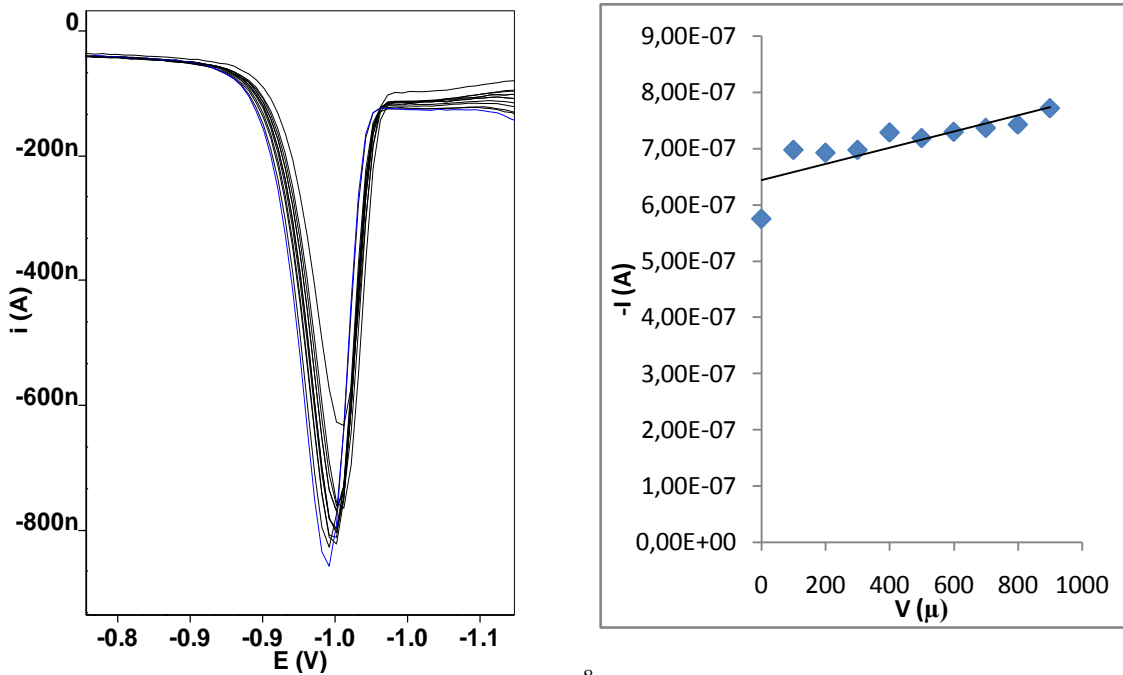
10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml tartarat tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 200 μ L 10^{-3} M nikel(II) çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram (blank) alınır. Daha sonra 100 μ L nitrit çözeltisi eklenerek ve nitritin hacmi 100' er μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınır. Bu işlemler yapıldıktan sonra nikelin 400 μ L hacmi için de SWV voltamogramları alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Optimum Nitritli ortamda Ni(II)-DMG kompleksi üzerine yapılan çalışmalar

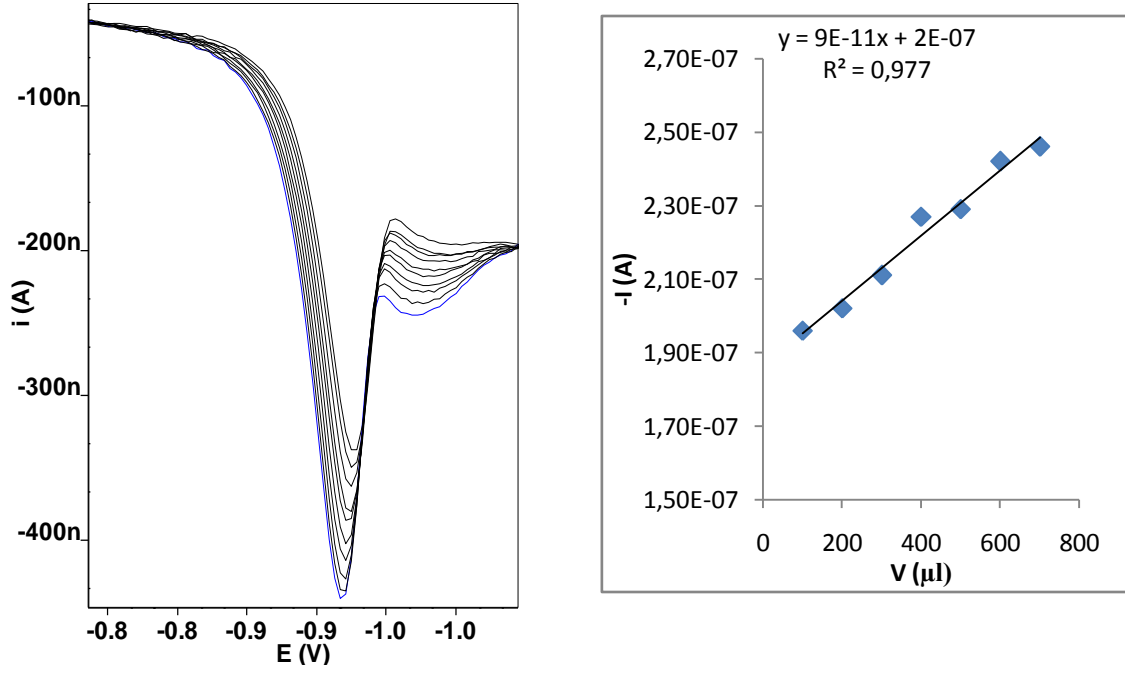
Önce 10 ml tartarat tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 500 μ L nitrit çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram (blank) alınır. Sonra bu çözeltiliye 10^{-3} M 100 μ L nikel(II) çözeltisi eklenerek ve nikel(II) çözeltilisinin hacmi 100' er μ L arttırılarak yeteri kadar SWV voltamogramları alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Tartarat tamponu destek elektrolit ortamında alınan Ni(II)-DMG kompleksine ait 10^{-6} M için akım potansiyel değişimleri ve akımın konsantrasyona bağımlılığını veren grafikler değişimler Şekil 4.2.4, 4.2.5 ve 4.2.6' da verilmiştir. Benzer grafikler yukarıda verilen konsantrasyon değerleri için de elde edilmiştir.



Şekil 4.2.4. Tartarat tamponunda 10^{-8} M Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.5. Tartarat tamponunda 400μ L 10^{-8} M Ni(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.6. Tartarat tamponunda 10^{-8} M Ni(II)-DMG kompleksinin 500 μ L nitritli ortamda miktar artışının SWV voltamogramı ve kalibrasyon eğrisi

4.2.2. DPP' de Ni(II)-DMG Kompleksi İçin Deneysel Bulgular

4.2.2.1. Amonyak Tamponundaki Bulgular

Nitritsiz Ortamda yapılan çalışmalar

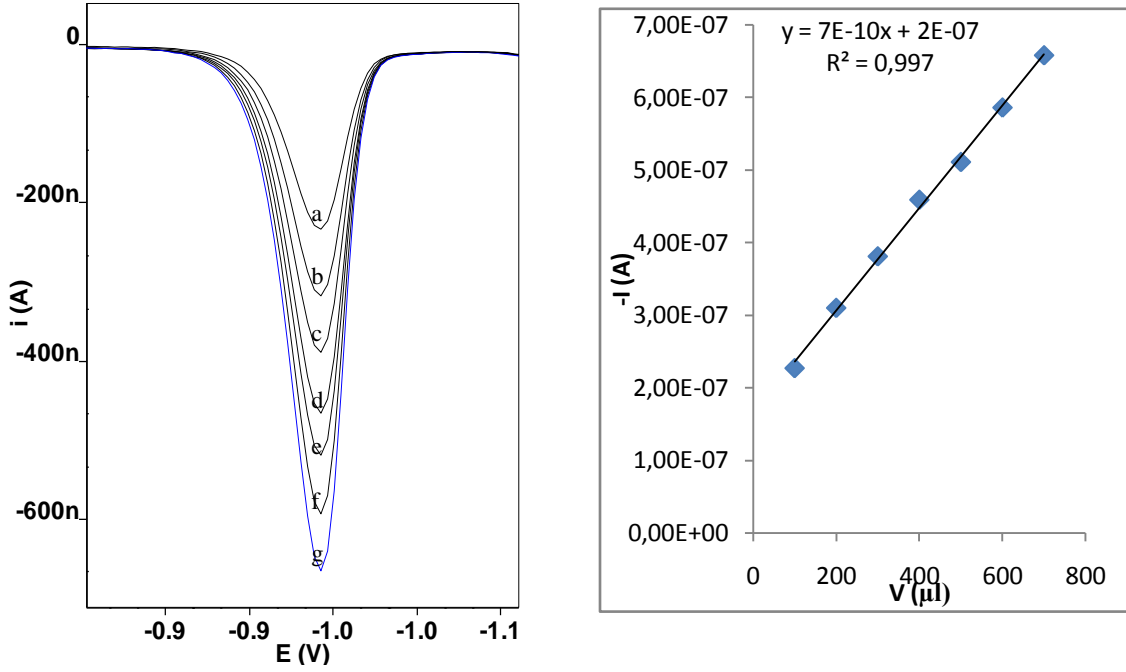
10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) özelteleri hazırlanır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2) ve 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram (blank) alınır. Bu çözeltiye daha sonra 100 μ L 10^{-3} M nikel(II) özeltisi eklenir ve ölçüm alınır. Bu ölçümler, 100 μ L nikel(II) özeltisinden başlayarak, miktar 100 μ L arttırılarak yeteri kadar DPP polarogramı alınarak yapılır. Bu işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M, nikel özelteleri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda katalitik etkinin belirlemesi amacıyla yapılan çalışmalar

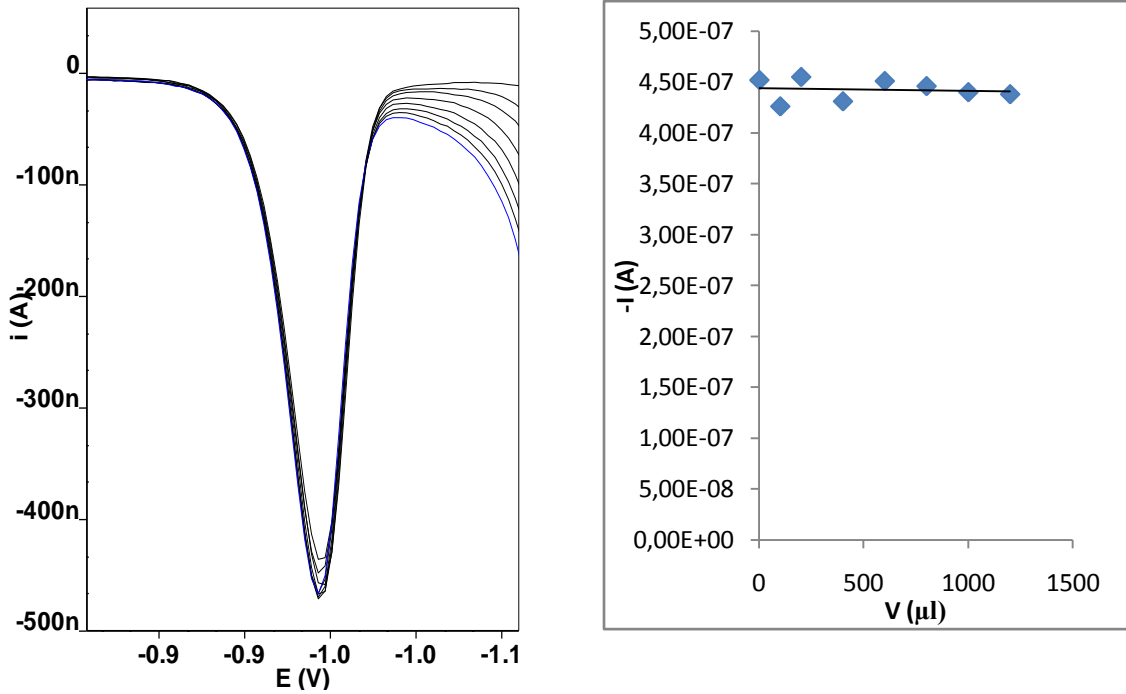
10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) özelteleri hazırlanır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 200 μ L 10^{-3} M nikel(II) özeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram (blank) alınır. Daha sonra 100 μ L nitrit çözeltisi eklenerek ve nitritin hacmi 100' er μ L arttırılarak yeteri kadar DPP polarogramı alınır. Bu işlemler yapıldıktan sonra nikelin 400 μ L hacmi için de DPP polarogramı alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) özelteleri için tekrar yapılır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Optimum Nitritli ortamda Ni(II)-DMG kompleksi üzerine yapılan çalışmalar

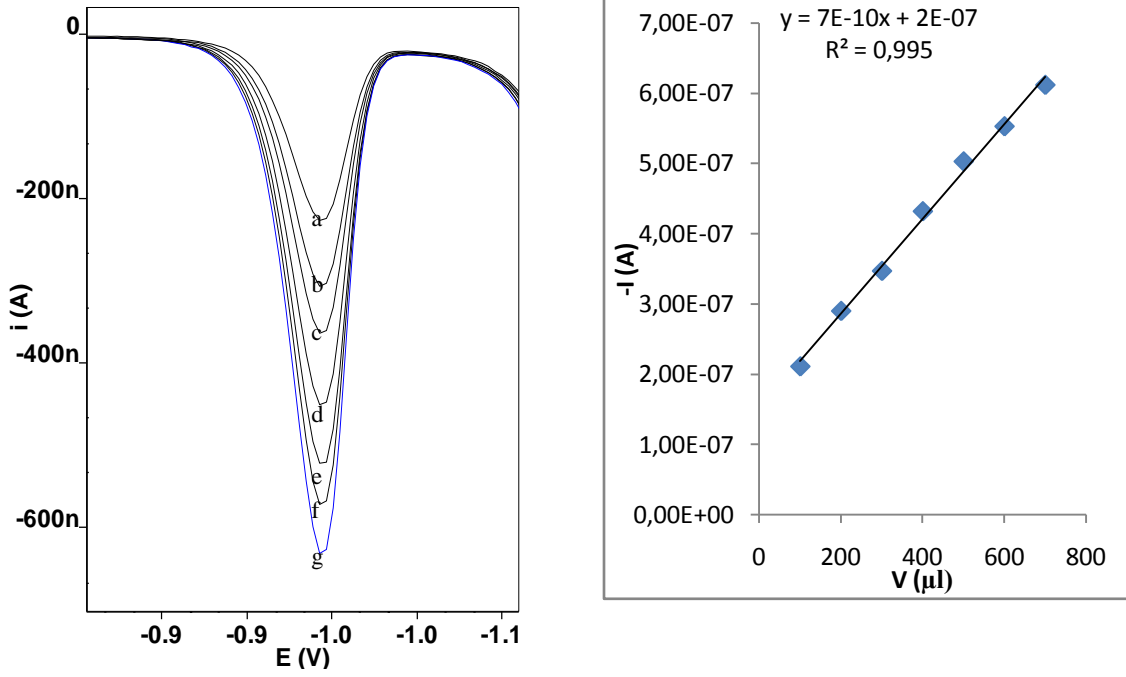
Önce 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 500 μ L nitrit çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram (blank) alınır. Sonra bu çözeltiye 10^{-3} M 100 μ L nikel(II) özeltisi eklenerek ve nikel(II) özeltisinin hacmi 100' er μ L arttırılarak yeteri kadar DPP polarogramı alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) özelteleri için tekrar yapılır. Amonyak tamponu destek elektrolit ortamında alınan Ni(II)-DMG kompleksine ait 10^{-5} M için akım-potansiyel değişimleri ve akımın konsantrasyona bağımlılığını veren grafikler Şekil 4.2.7, 4.2.8 ve 4.2.9' da verilmiştir. Benzer grafikler yukarıda verilen konsantrasyon değerleri için de elde edilmiştir.



Şekil 4.2.7. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi
a=100 μ L, b=200 μ L, c=300 μ L, d=400 μ L, e=500 μ L, f=600 μ L, g=700 μ L, h=800 μ L, Ni(II) çözeltisi ilavesi



Şekil 4.2.8. Amonyak tamponunda 400 μ L 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.9. Amonyak tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin 500 μL nitritli ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi
a=100 μL , b=200 μL , c=300 μL , d=400 μL , e=500 μL , f=600 μL , g=700 μL ,
Ni(II) çözeltisi ilavesi

4.2.2.2. Tartarat Tamponundaki Bulgular

Nitritsiz Ortamda yapılan çalışmalar

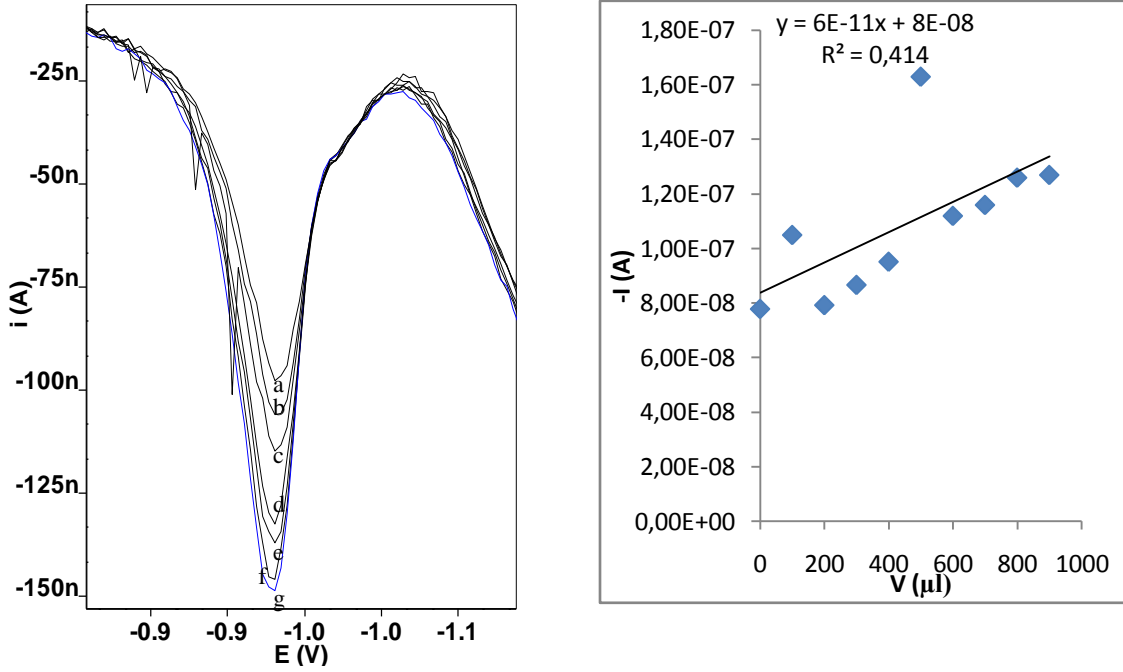
10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml tartarat tamponu (pH=9,2) ve 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram (blank) alınır. Bu çözeltiliye daha sonra 100 μ L 10^{-3} M nikel(II) çözeltisi eklenir ve ölçüm alınır. Bu ölçümler, 100 μ L nikel(II) çözeltilisinden başlayarak, miktar 100 μ L arttırılarak yeteri kadar DPP polarogramı alınarak yapılır. Bu işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M, nikel(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda katalitik etkinin belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar

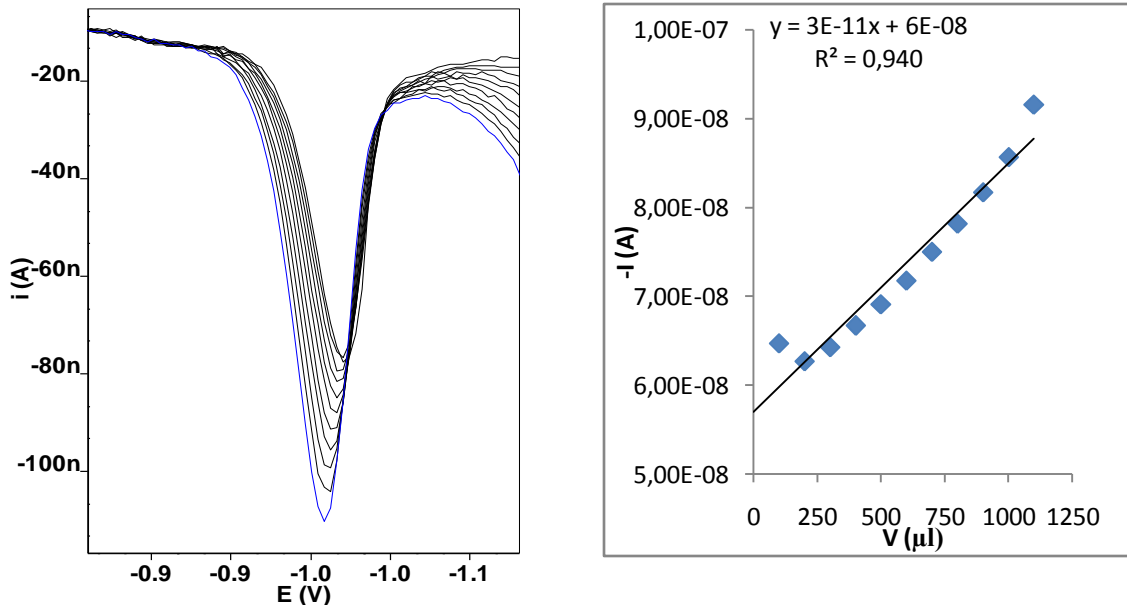
10^{-3} M, 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri hazırlanır. Sonra 10 ml tartarat tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 200 μ L 10^{-3} M nikel(II) çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram (blank) alınır. Daha sonra 100 μ L nitrit çözeltisi eklenerek ve nitritin hacmi 100' er μ L arttırılarak yeteri kadar DPP polarogramı alınır. Bu işlemler yapıldıktan sonra nikelin 400 μ L hacmi için de DPP polarogramı alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Optimum Nitritli ortamda Ni(II)-DMG kompleksi üzerine yapılan çalışmalar

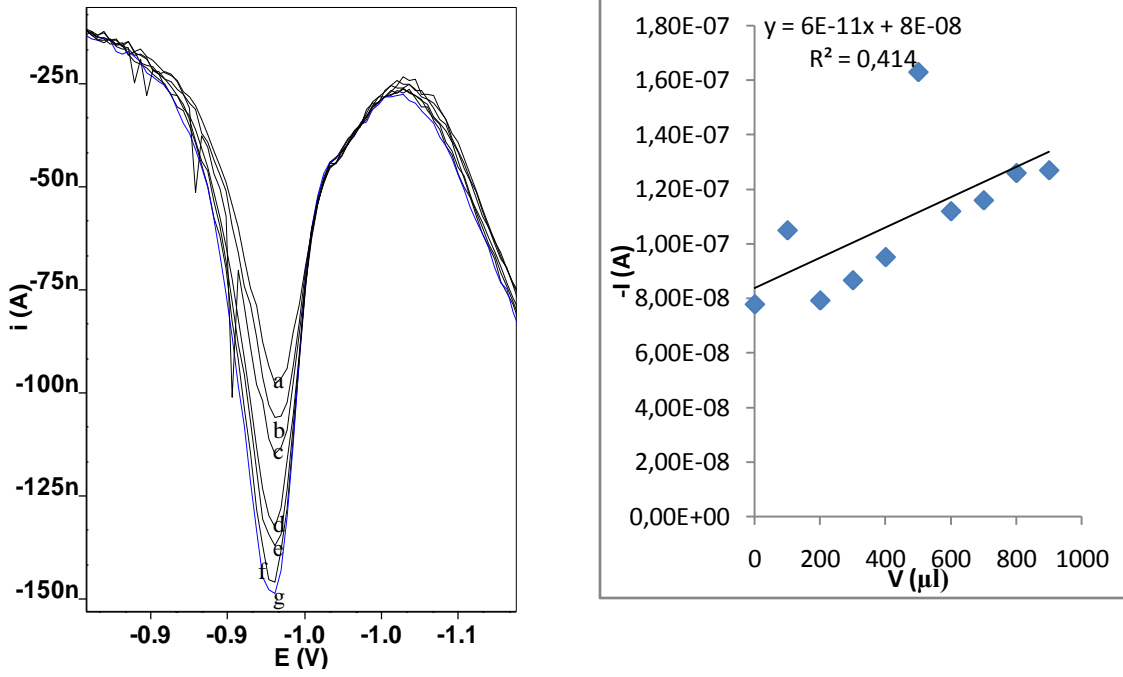
Önce 10 ml tartarat tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 500 μ L nitrit çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram (blank) alınır. Sonra bu çözeltiliye 10^{-3} M 100 μ L nikel(II) çözeltisi eklenerek ve nikel(II) çözeltilisinin hacmi 100' er μ L arttırılarak yeteri kadar DPP polarogramı alınır. Aynı işlemler 10^{-5} M, 10^{-6} M nikel(II) çözeltileri için tekrar yapılır. Tartarat tamponu destek elektrolit ortamında alınan Ni(II)-DMG kompleksine ait 10^{-5} M için akım-potansiyel değişimleri ve akımın konsantrasyona bağımlılığını veren grafikler Şekil 4.2.10, 4.2.11 ve 4.2.12' de verilmiştir. Benzer grafikler yukarıda verilen konsantrasyon değerleri için de elde edilmiştir.



Şekil 4.2.10. Tartarat tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi
 a=200 μL , b=300 μL , c=400 μL , d=600 μL , e=700 μL , f=800 μL , g=900 μL ,
 Ni(II) çözeltisi ilavesi



Şekil 4.2.11. Tartarat tamponunda 400 μL 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksine nitrit ilavesinin DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.12. Tartarat tamponunda 10^{-7} M Ni(II)-DMG kompleksinin 500 μL nitritli ortamda miktar artışının DPP polarogramı ve kalibrasyon eğrisi
 a=200 μL , b=300 μL , c=400 μL , d=600 μL , e=700 μL , f=800 μL , g=900 μL ,
 Ni(II) çözeltisi ilavesi

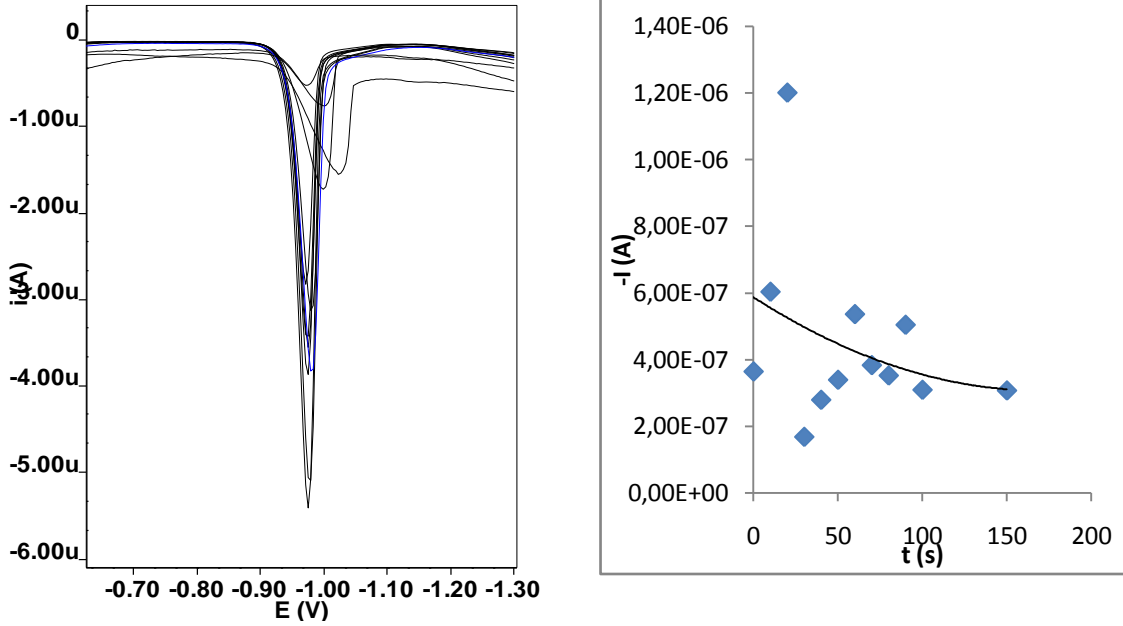
4.2.3. Ni(II)-DMG Kompleksi için Amonyak Tamponunda SWV' de Optimum Sıyırma Potansiyelinin Belirlenmesi

Nitritsiz Ortamda Optimum Adsorpsiyonun Belirlenmesi

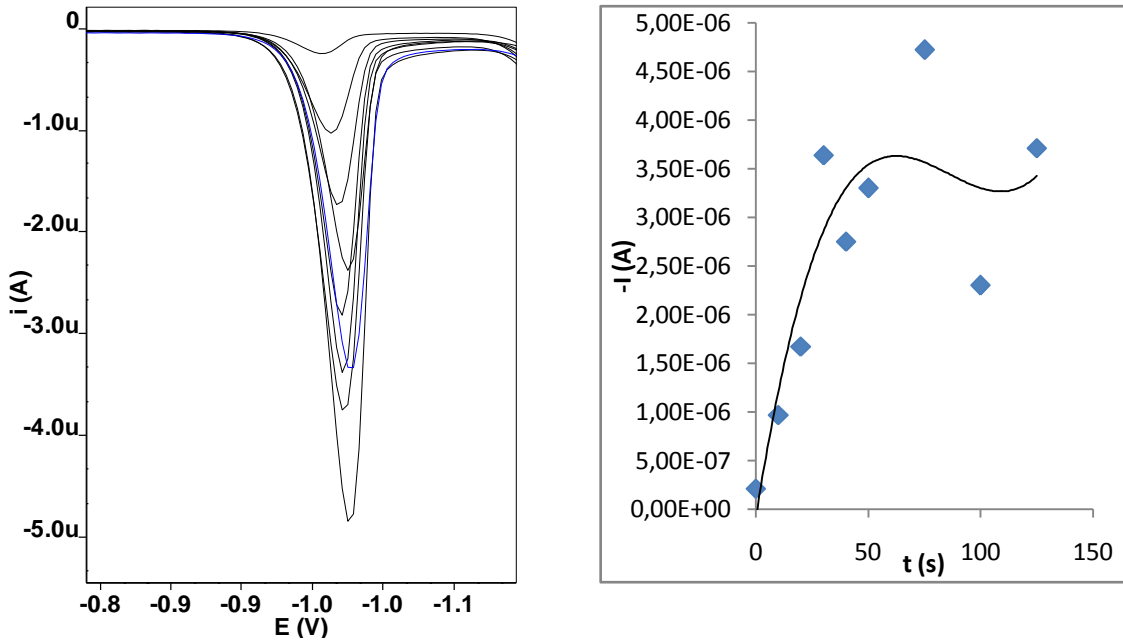
10^{-8} M nikel(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon potansiyeli ise -0,4 V alınır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi ve 200 μ L 10^{-8} M nikel(II) çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlayarak pik akımının azaldığı zamana kadar periyodik olarak arttırılır. Aynı işlemler -0,5 V, -0,6 V, -0,7 V, -0,8 V adsorpsiyon potansiyellerinde de yapılır. Adsorpsiyon zamanına karşı pik akımı grafikleri çizilerek optimum adsorpsiyon potansiyeli belirlenir.

Nitritsiz Ortamda Optimum Adsorpsiyonun Belirlenmesi

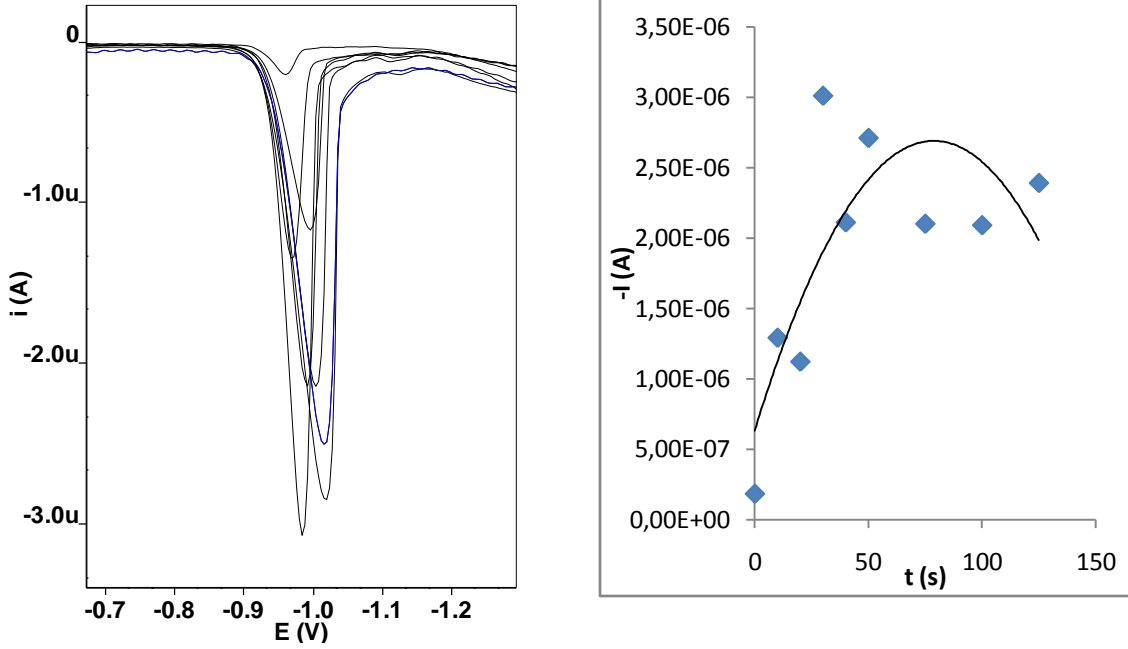
10^{-8} M nikel(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon potansiyeli ise -0,4 V alınır. Sonra 10 ml amonyak tamponu (pH=9,2), 100 μ L dimetilglioksim çözeltisi, 200 μ L nitrit çözeltisi ve 200 μ L 10^{-8} M nikel(II) çözeltisi hücreye eklenerek SWV'de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlayarak pik akımının azaldığı zaman kadar periyodik olarak arttırılır. Aynı işlemler -0,5 V, -0,6 V, -0,7 V, -0,8 V adsorpsiyon potansiyellerinde de yapılır. Adsorpsiyon zamanına karşı pik akımı grafikleri çizilerek optimum adsorpsiyon potansiyeli belirlenir.



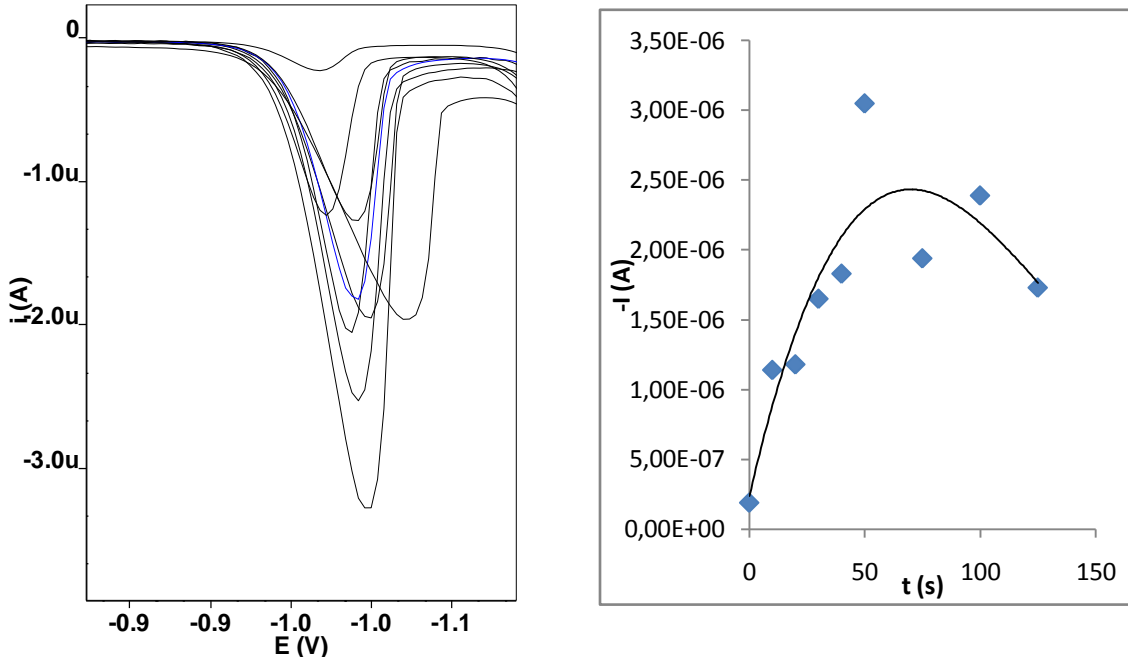
Şekil 4.2.13. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,4 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



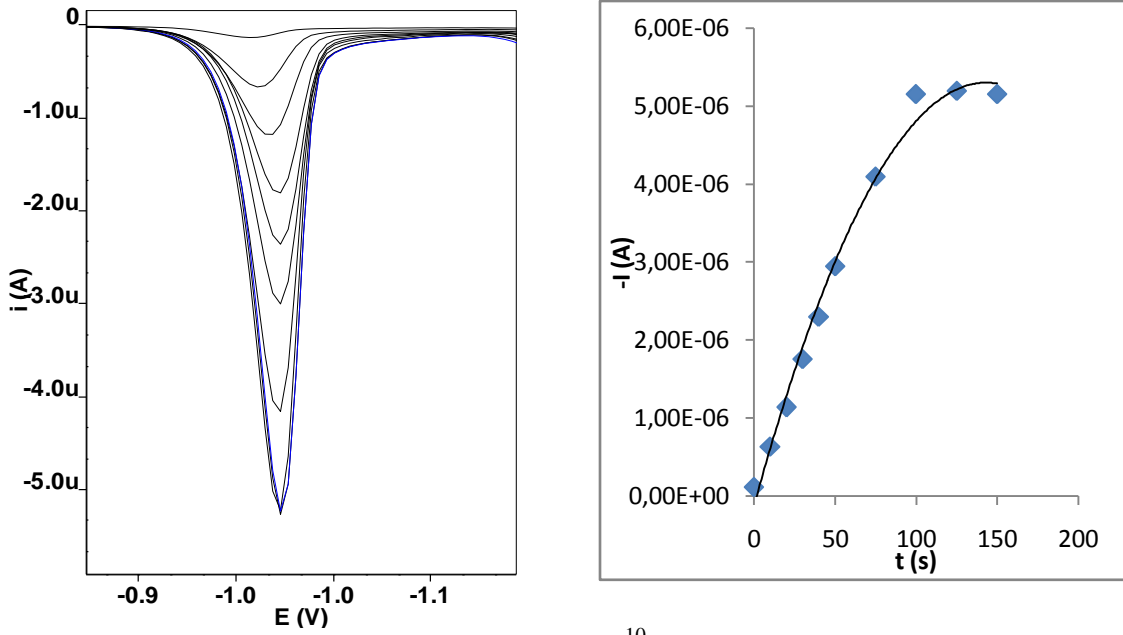
Şekil 4.2.14. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,4 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



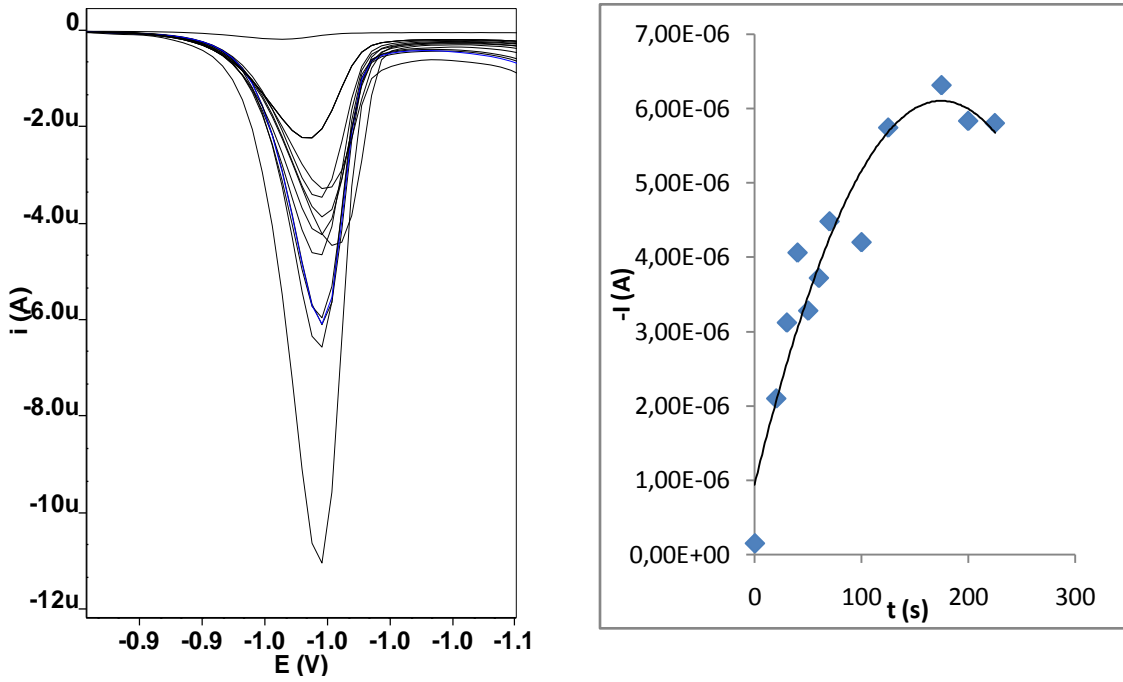
Şekil 4.2.15. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,5 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



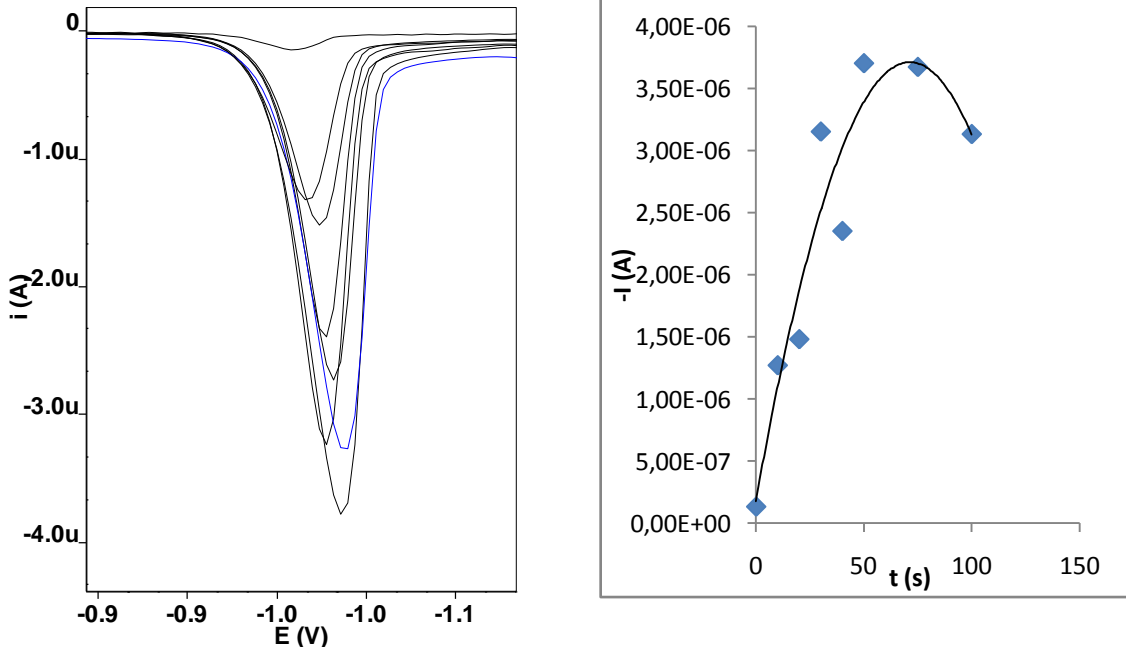
Şekil 4.2.16. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,5 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



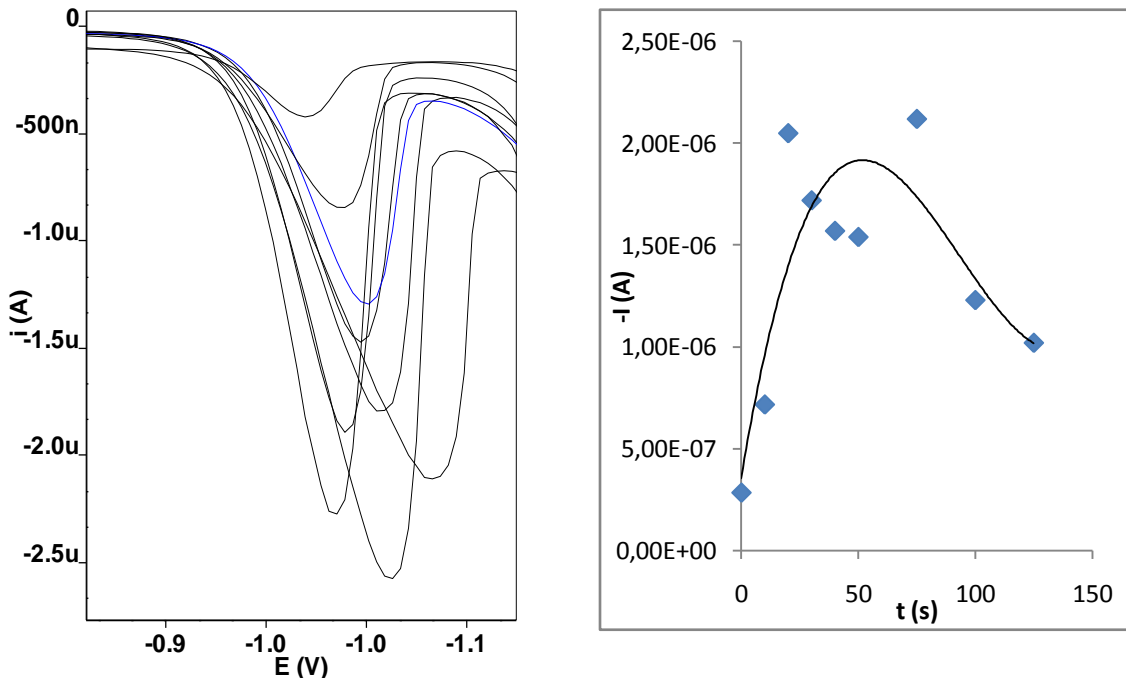
Şekil 4.2.17. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,6 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



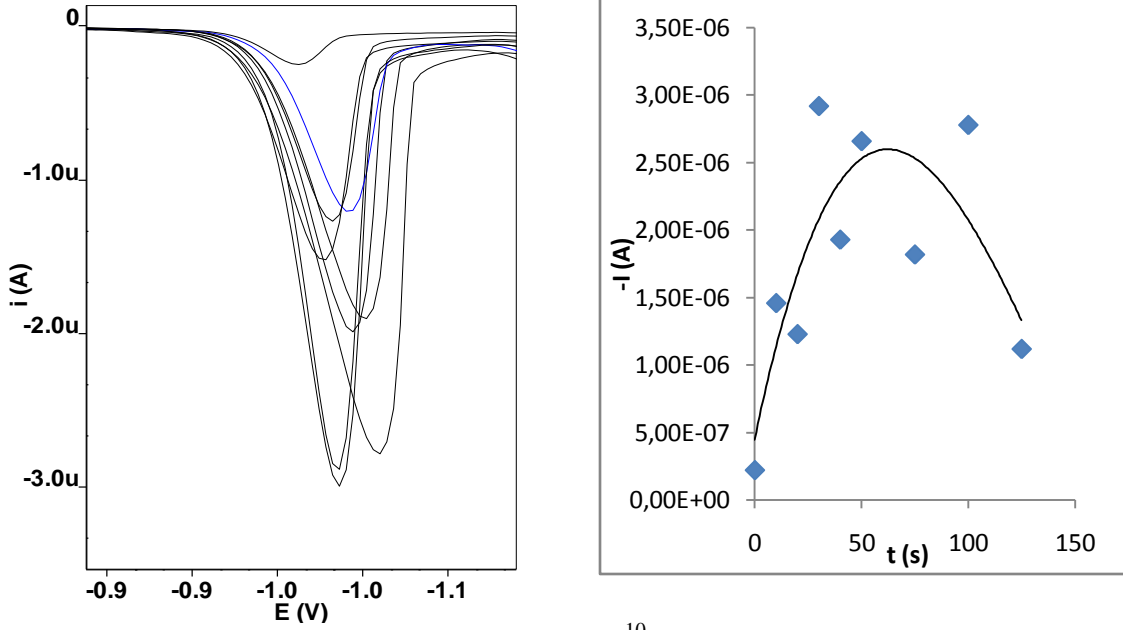
Şekil 4.2.18. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,6 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



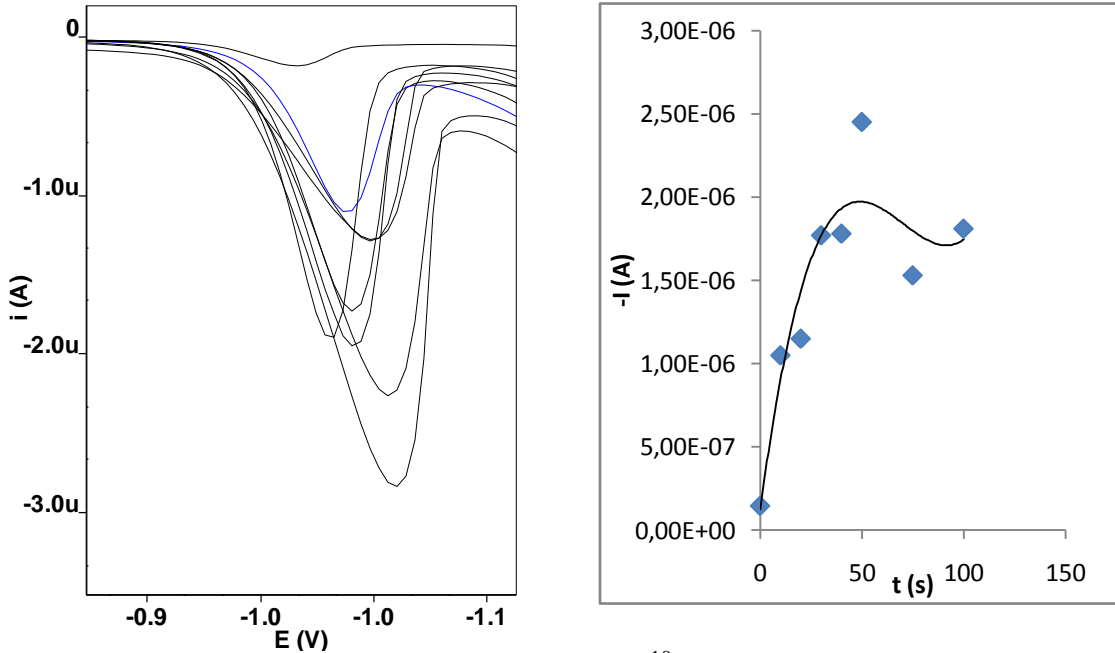
Şekil 4.2.19. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,7 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.20. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,7 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.21. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin $-0,8 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.22. Amonyak tamponunda $200 \mu\text{L } 10^{-10} \text{ M Ni(II)-DMG}$ kompleksinin nitritli ortamda $-0,8 \text{ V}$ ' da adsorpsiyonunun SWV voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi

4.2.4 SWV 'de Ni(II)-DMG Kompleksi İçin Adsorpsiyon

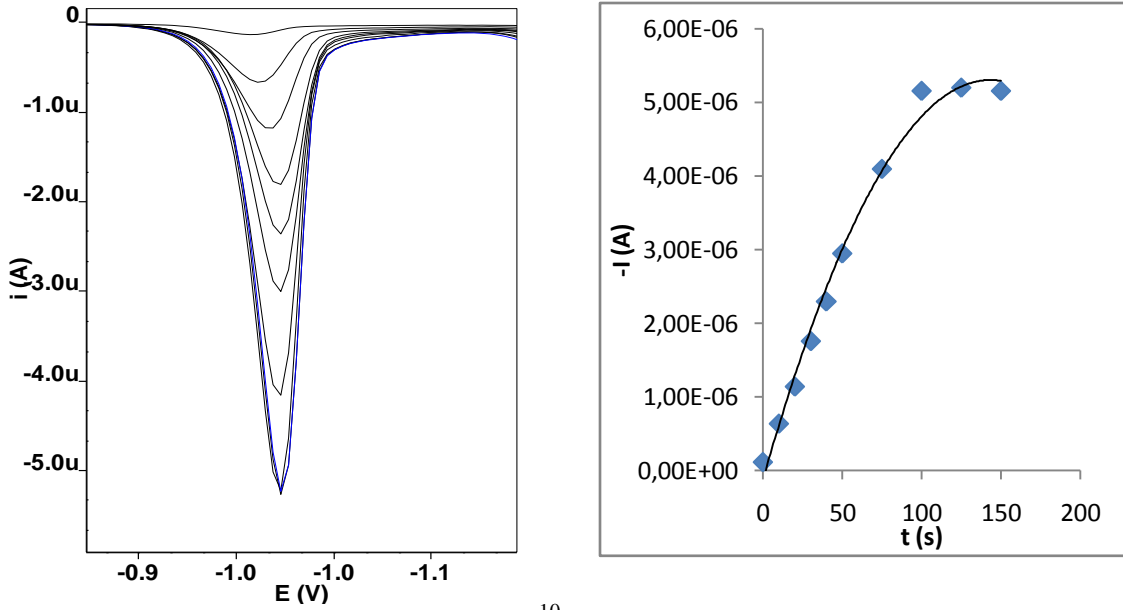
4.2.4.1.Amonyak Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları

Nitritsiz Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

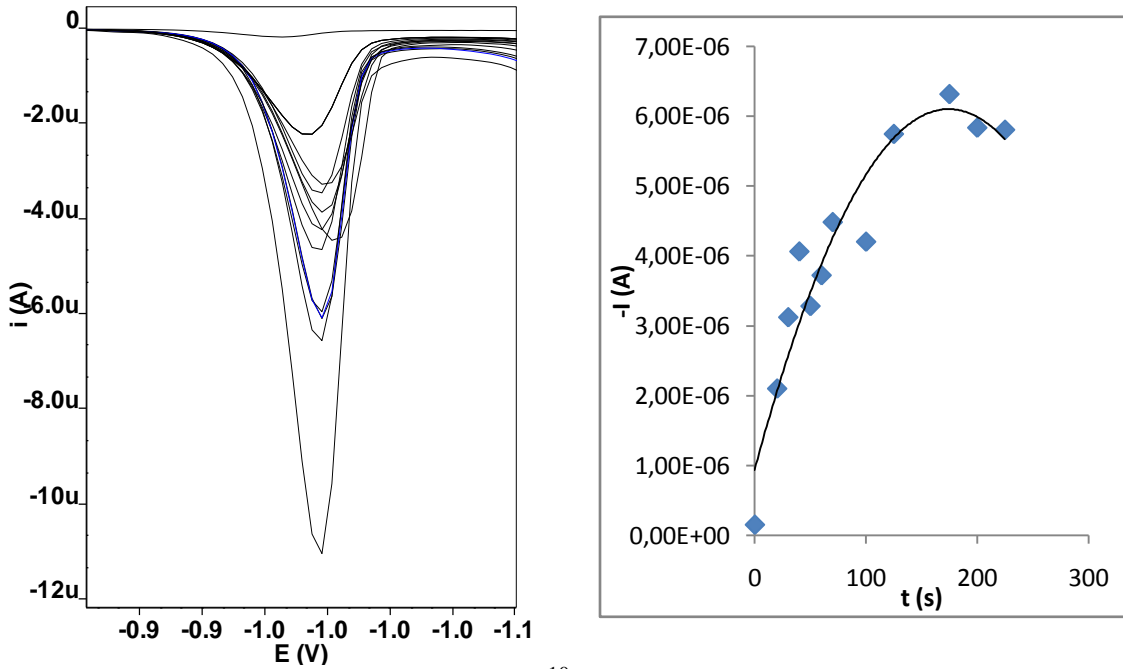
10^{-7} M, nikel(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml amonyak tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L nikel(II) çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar voltamogramlar SWV' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M nikel(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

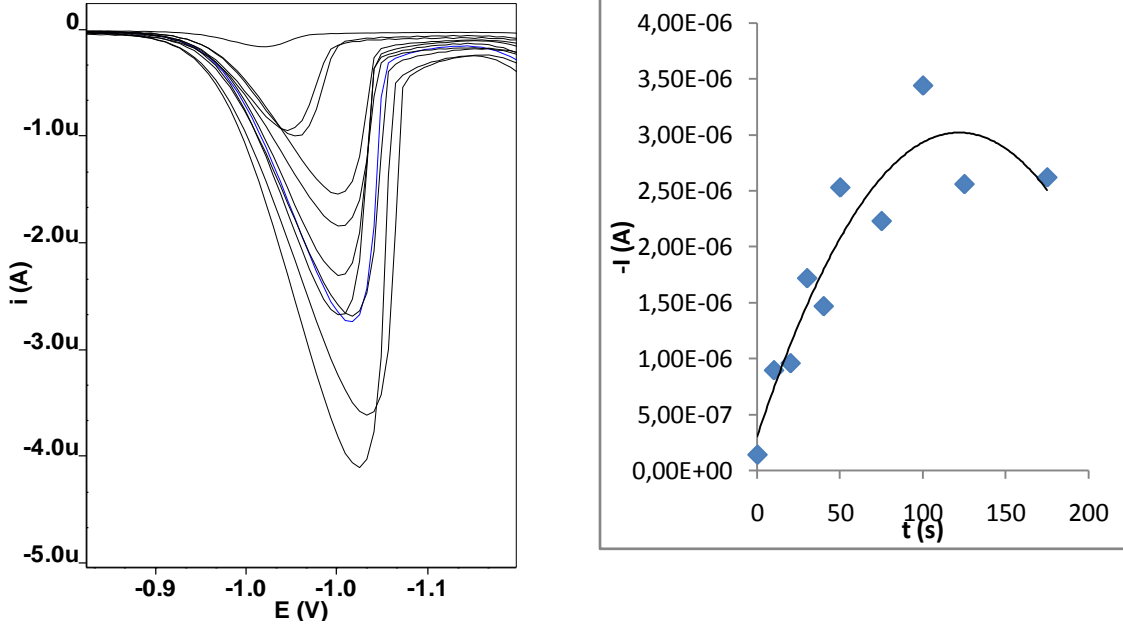
10^{-7} M, nikel(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml amonyak tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L nikel(II) çözeltisi 200 μ L sodyum nitrit çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar voltamogramlar SWV' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M nikel(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.



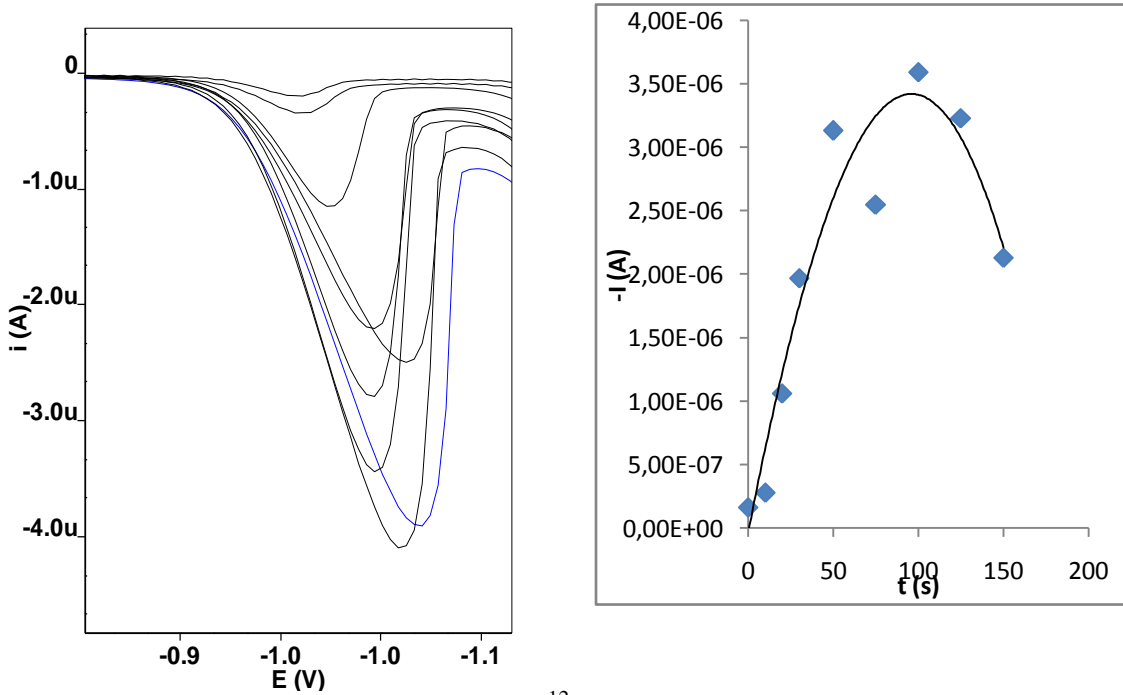
Şekil 4.2.23. Amonyak tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.24. Amonyak tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.25. Amonyak tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.26. Amonyak tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi

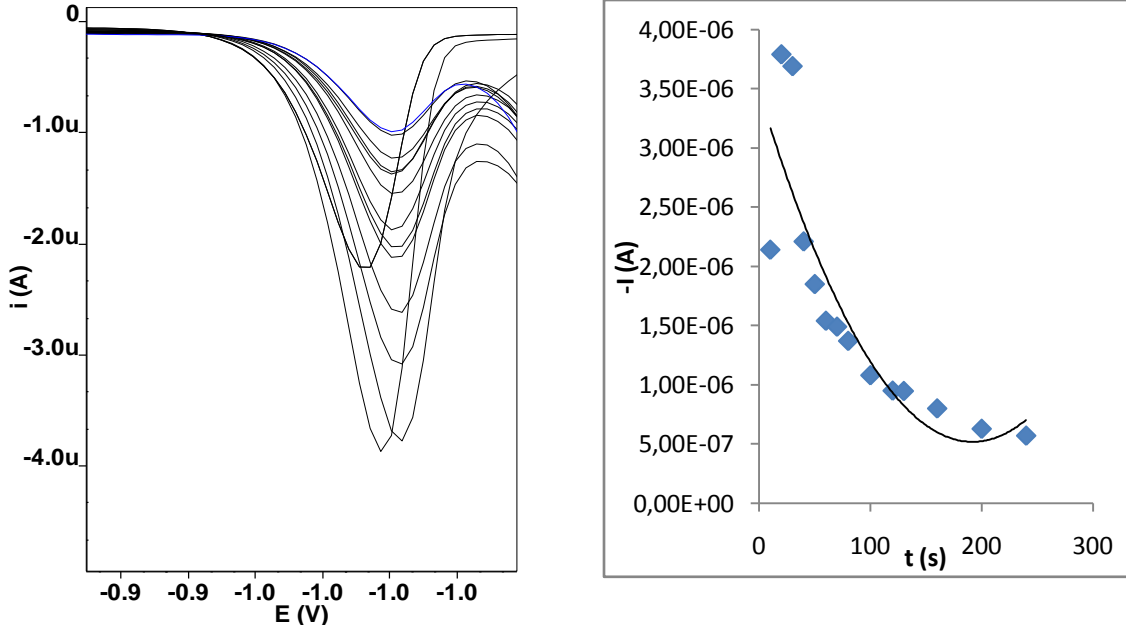
4.2.4.2. Tartarat Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları

Nitritsiz Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

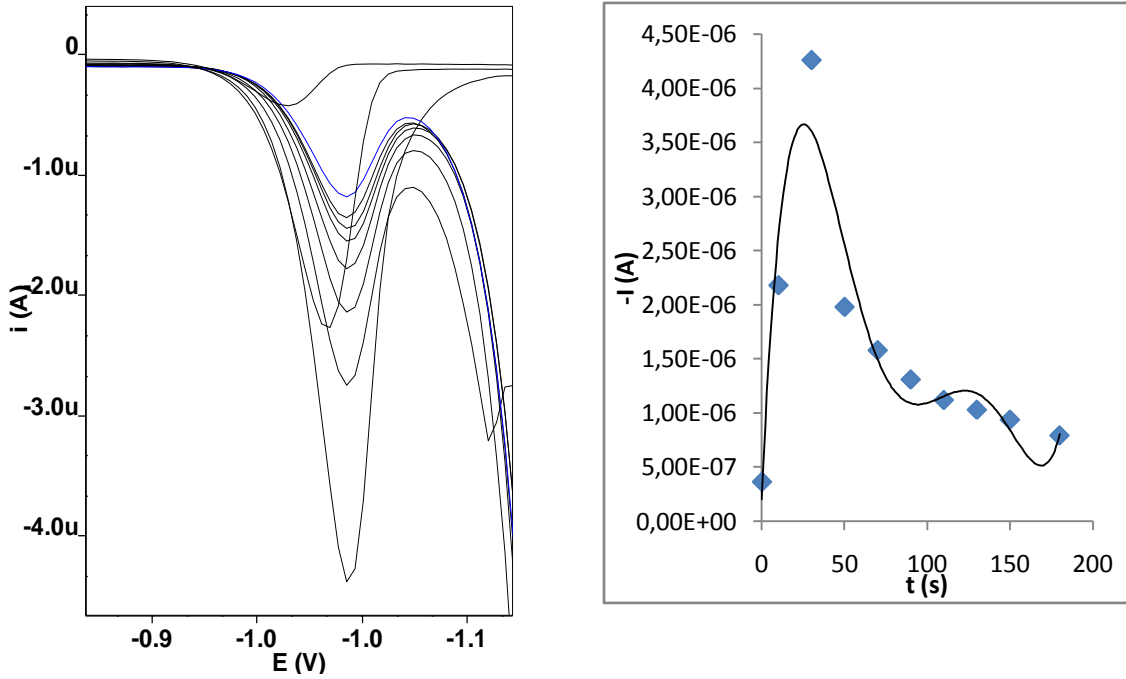
10^{-7} M, nikel(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml tartarat tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L nikel(II) çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar voltamogramlar SWV' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M nikel(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

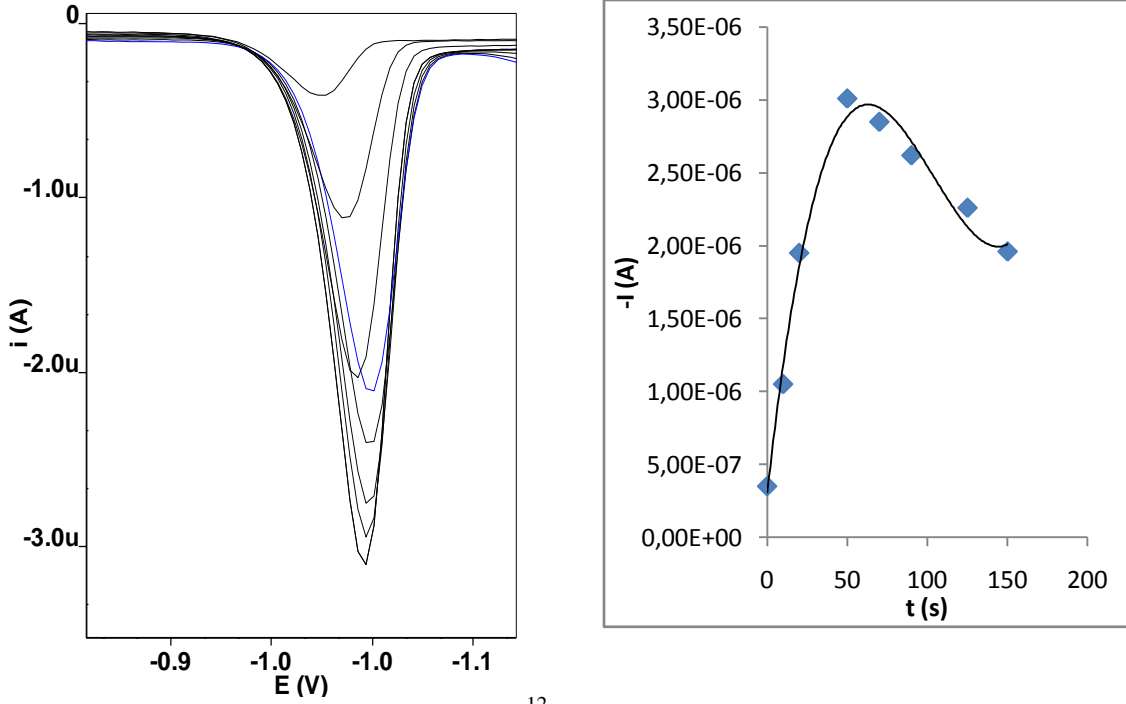
10^{-7} M, nikel(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml tartarat tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L nikel(II) çözeltisi 200 μ L sodyum nitrit çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek SWV' de voltamogram alınır. Adsorpsiyon süresi 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar voltamogramlar SWV' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M nikel(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.



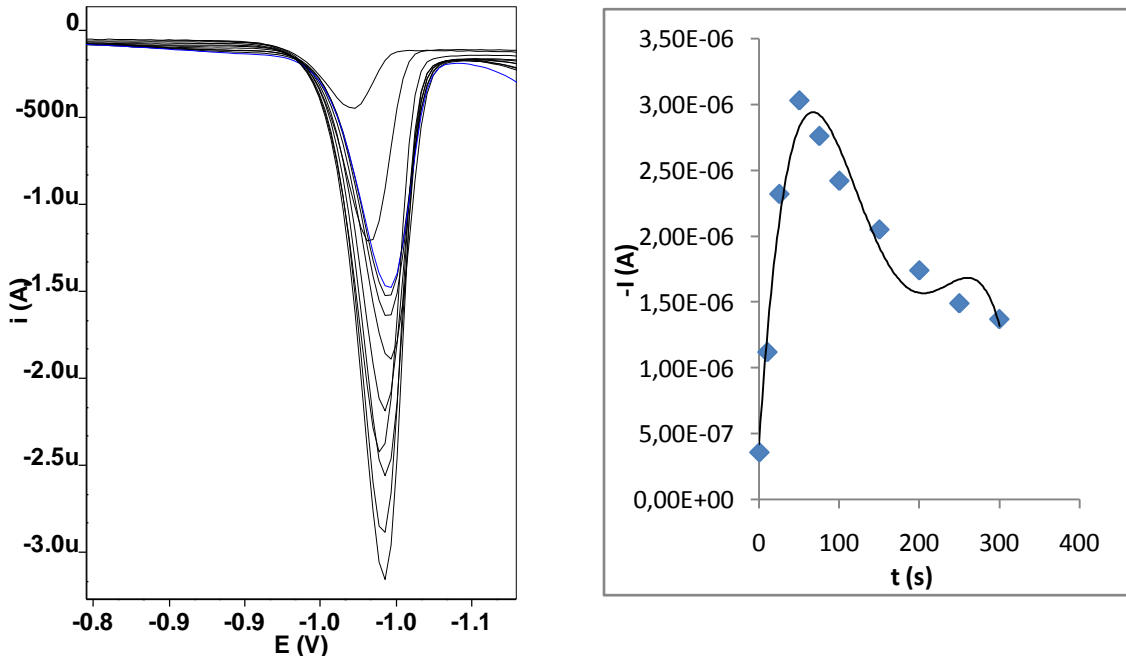
Şekil 4.2.27. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.28. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.29. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.30. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSSWV' de zamana bağlı voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi

4.2.5. DPP' de Ni(II)-DMG Kompleksi için Adsorpsiyon

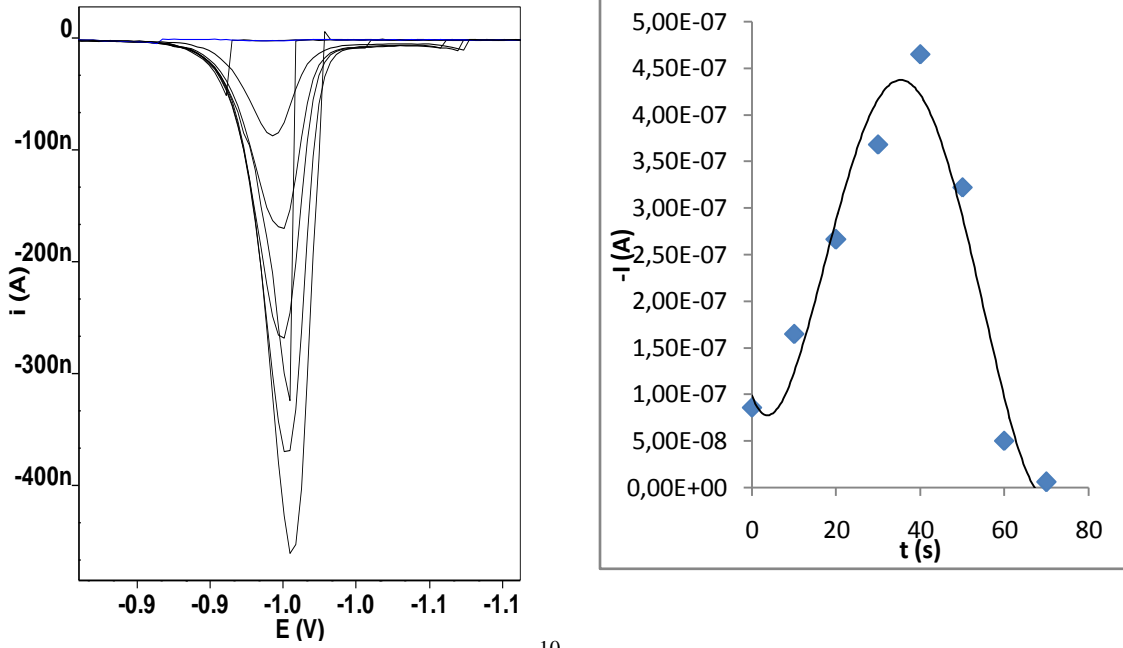
4.2.5.1. Amonyak Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları

Nitritsiz Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

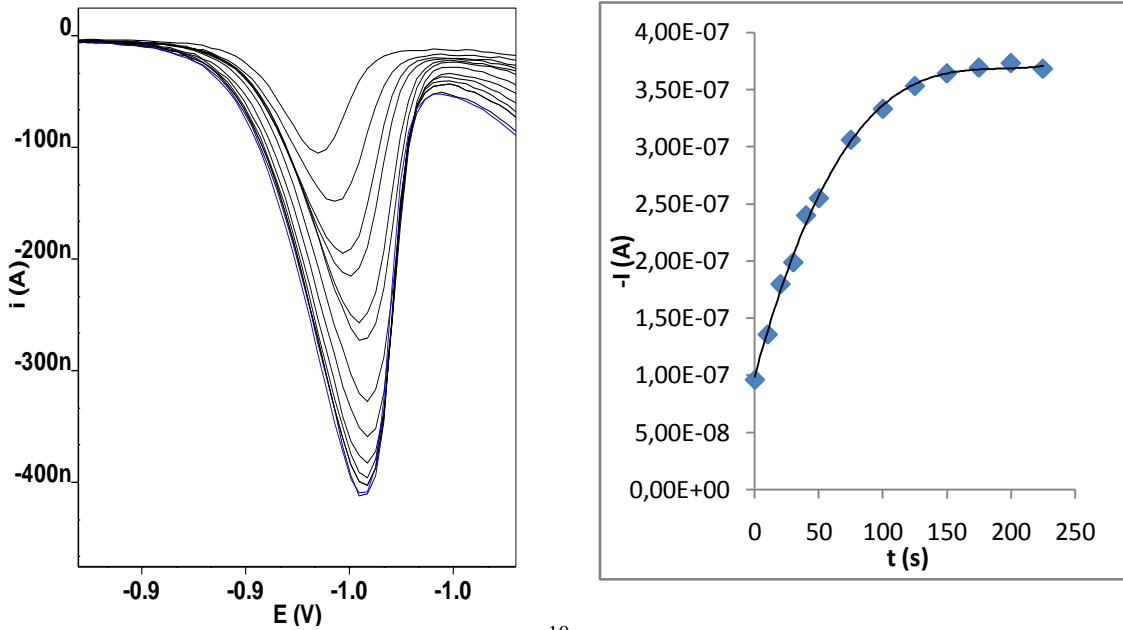
10^{-7} M, nikel(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml amonyak tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L nikel(II) çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar polarogramlar DPP' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M nikel(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

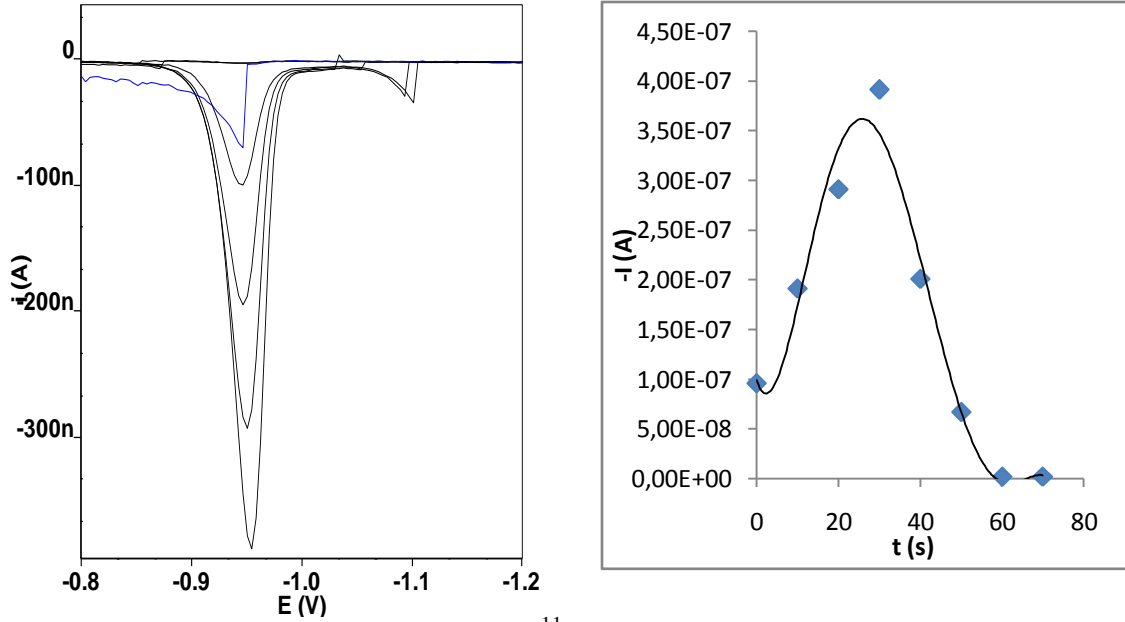
10^{-7} M, nikel(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml amonyak tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L nikel(II) çözeltisi 200 μ L sodyum nitrit çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar polarogramlar DPP' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M nikel(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.



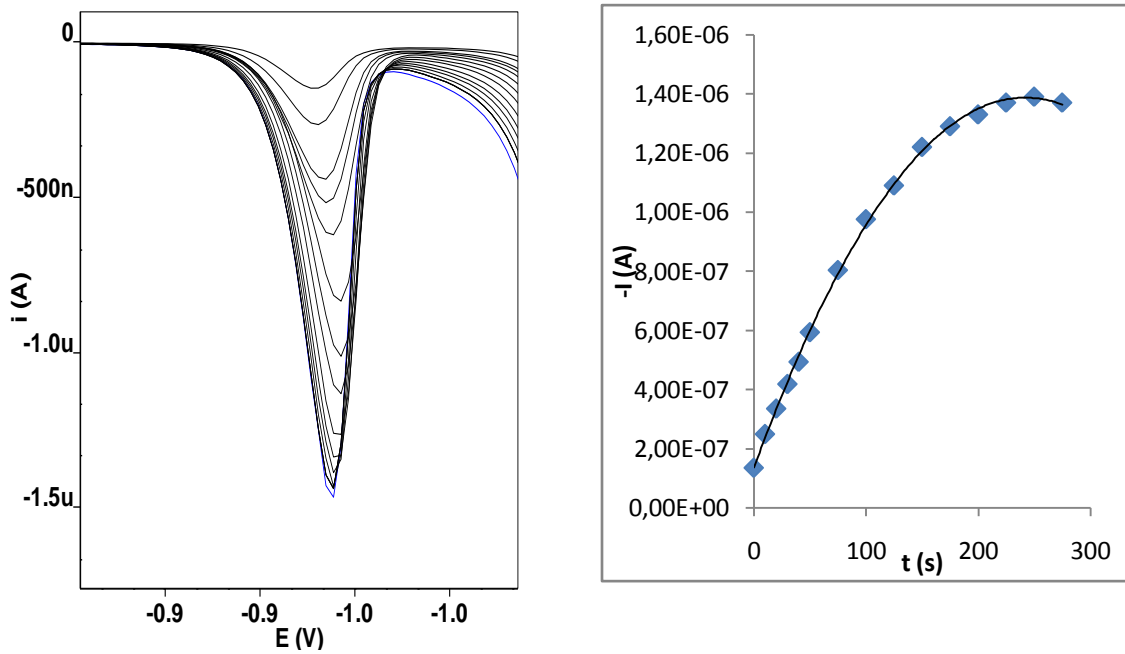
Şekil 4.2.31. Amonyak tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



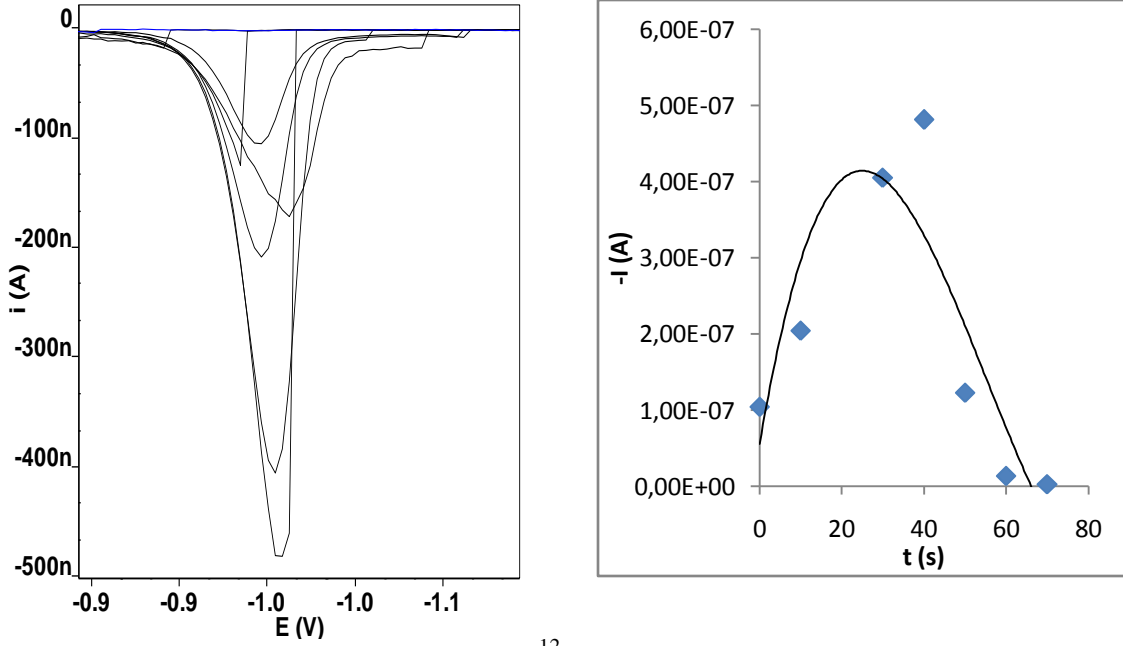
Şekil 4.2.32. Amonyak tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



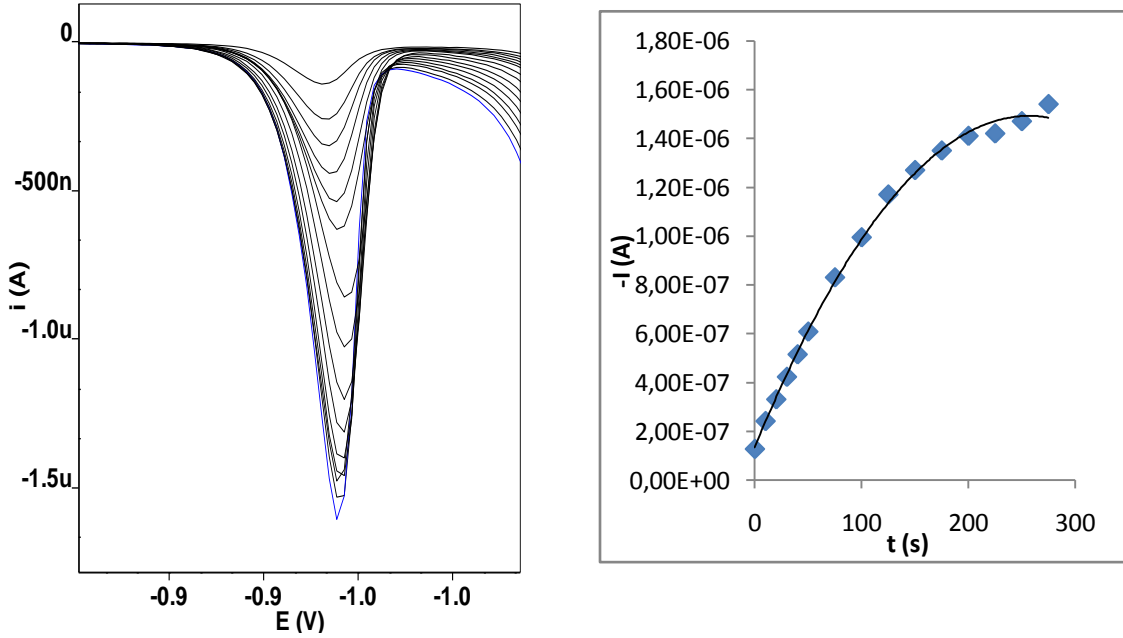
Şekil 4.2.33. Amonyak tamponunda 10^{-11} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.34. Amonyak tamponunda 10^{-11} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.35. Amonyak tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.36. Amonyak tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi

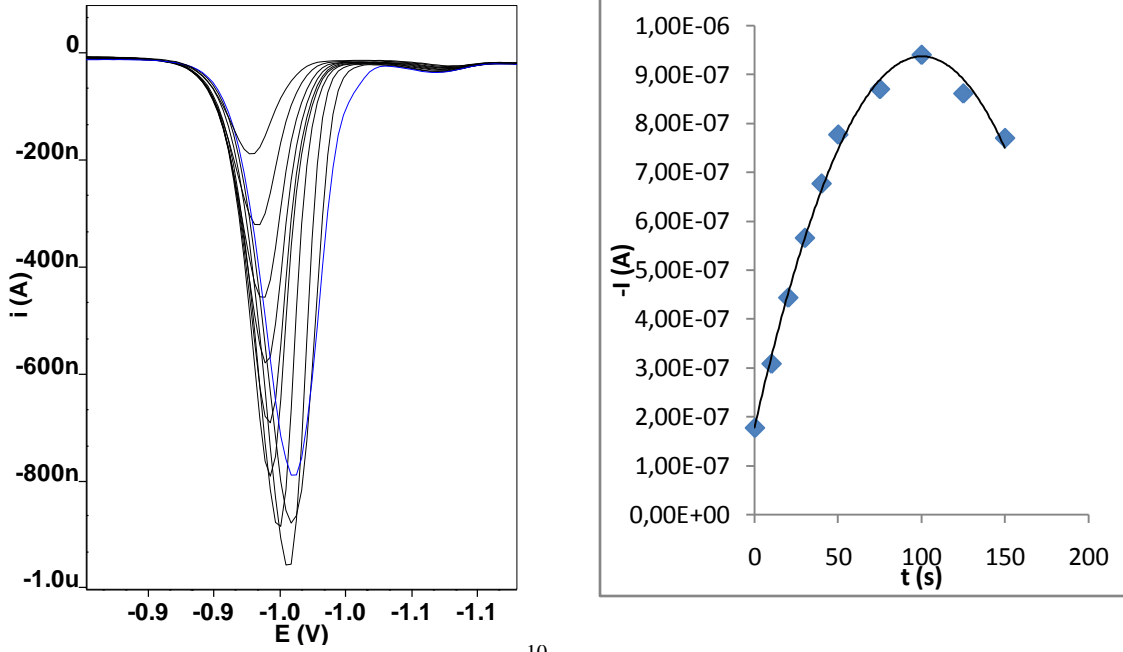
4.2.5.2.Tartarat Tamponundaki Adsorpsiyon Bulguları

Nitritsiz Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

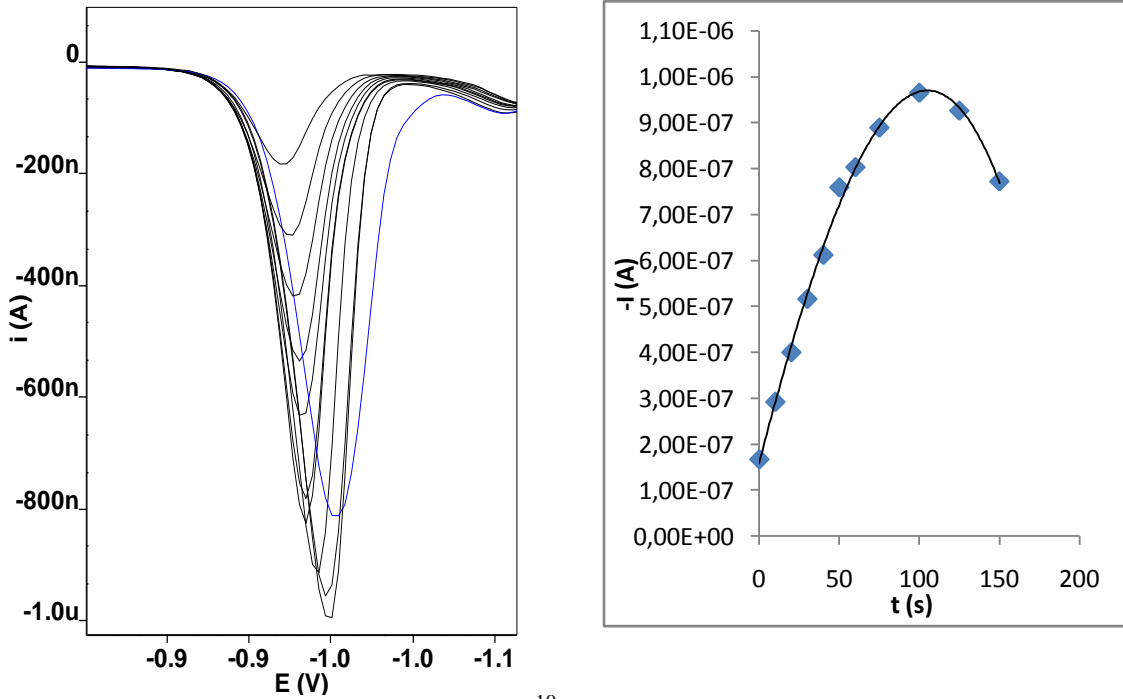
10^{-7} M, nikel(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml tartarat tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L nikel(II) çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar polarogramlar DPP' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M nikel(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.

Nitritli Ortamda Adsorpsiyon Bulguları

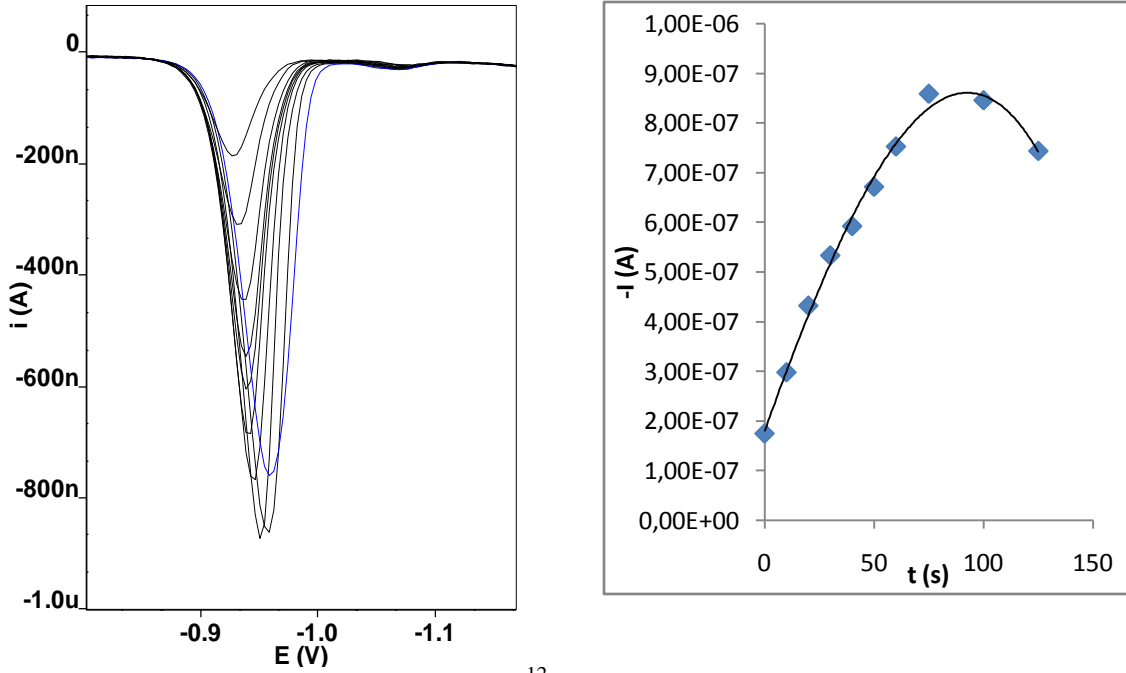
10^{-7} M, nikel(II) çözeltisi hazırlanır. Adsorpsiyon süresi 0 s seçilir. Sonra 10 ml tartarat tampon çözeltisi (pH=9,2), 200 μ L nikel(II) çözeltisi 200 μ L sodyum nitrit çözeltisi ve 100 μ L DMG çözeltisi hücreye eklenerek DPP' de polarogram alınır. Adsorpsiyon süresi, 0 s' den başlanarak belirli periyotlarda zaman arttırılarak, pik akımının azaldığı süreye kadar polarogramlar DPP' de alınır. Böylece optimum sıyırma potansiyeli belirlenir. Aynı işlemler 10^{-8} M, 10^{-9} M ve 10^{-10} M nikel(II) çözeltileri için tekrarlanır. Deneysel parametreler Bölüm 3'de verilen değerlerden seçilmiştir.



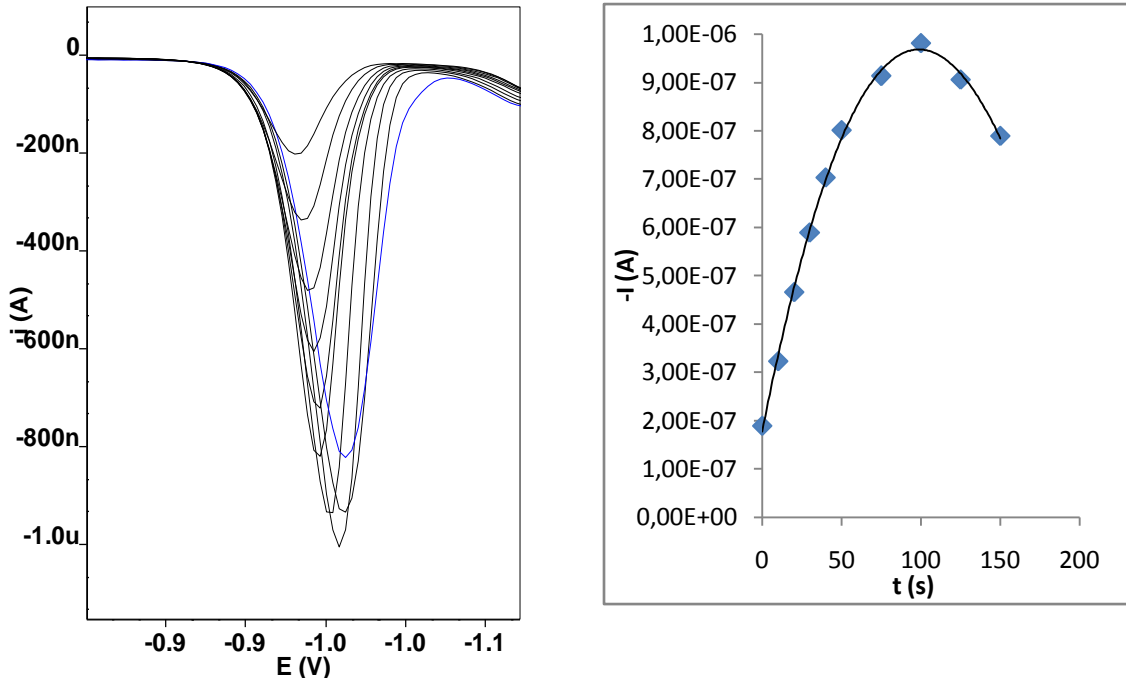
Şekil 4.2.37. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.38. Tartarat tamponunda 10^{-10} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.39. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritsiz ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.2.40. Tartarat tamponunda 10^{-12} M 200 μ L Ni(II)-DMG kompleksinin nitritli ortamda AdSDPP' de zamana bağlı polarogramları ve kalibrasyon eğrisi

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmada, Ni(II)-DMG ve Co(II)-DMG kompleksleri ve kompleksler üzerine nitritin katalitik etkisi, çözelti ortamına ve konsantrasyona bağımlılığı, fizikokimyasal parametrelerle incelenmiştir.

Çalışmada Bölüm 3’de belirtildiği üzere, pH=9,2’ de amonyak ve tartarat tamponlarında çalışılmıştır. Bölüm 4.1.1 ve Bölüm 4.1.2’ de, SWV ve DPP’ den elde edilen sonuçlara ait bazı voltamogramlar ve kalibrasyon eğrileri verilmiştir.

Co(II)-DMG kompleksi nitritli ve nitritsiz ortamda incelendiğinde pik akımlarının doğrusal olarak değiştiği görülür. Bu değişimler daha önce yapılan literatür çalışmalarında, özellikle DCP ile yapılan çalışmalarla uyumludur (Pihlar ve ark.,1986;Bobrowski,1989).

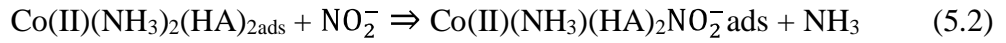
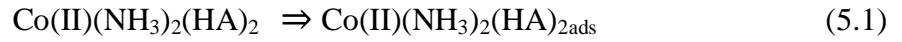
Şekil 4.1.2 incelendiğinde Co(II)-DMG üzerine nitritin katalitik etkisi görülmektedir. Çalışmalar 10^{-3} M - 10^{-6} M konsantrasyonları aralığında yapılmıştır. Bu durumda nitritin Co(II)-DMG kompleksi üzerine önemli derecede katalitik etki yaptığı sonucu çıkartılabilmektedir. Farklı konsantrasyonlarda nitrit ilavesine bağlı olarak Co(II)-DMG kompleksinin pik akımı incelendiğinde, geniş aralıkta 500 μ L nitrit optimum şart olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu amaçla Şekil 4.1.3’ de 500 μ L nitrit ortamında Co(II)-DMG kompleksinin pik artışı ve kalibrasyon eğrisi 10^{-5} M Co(II)-DMG kompleksi için verilmiştir. Şekiller incelendiğinde yukarıdaki optimum şartların geçerli olduğu sonucuna varılmıştır.

Literatür çalışmalarında kobalt analizleri için DMG ligandı ile yapılan çalışmalar mevcuttur. Amonyak tamponunda yapılan benzer çalışmalar tartarat tamponunda da yapılmıştır. Sonuçlar irdelendiğinde, düşük konsantrasyonlarda daha iyi sonuç alındığı görülür (Bobrowski ve ark.,1992).

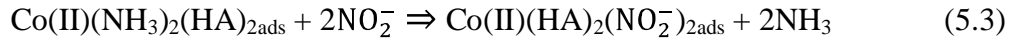
Nikel üzerine yapılan çalışmada Bölüm 3’de belirtildiği üzere, pH=9,2’ de amonyak ve tartarat tamponlarında çalışılmıştır. Bölüm 4.2.1 ve Bölüm 4.2.2’ de, SWV ve DPP’ den elde edilen sonuçlara ait bazı voltamogramlar ve kalibrasyon eğrileri verilmiştir. Ni(II)-DMG kompleksi nitritli ve nitritsiz ortamda incelendiğinde, pik akımlarının doğrusal olarak değiştiği görülür. Bu değişimler daha önce yapılan literatür çalışmalarıyla uyumludur (Pihlar ve ark.,1986;Bobrowski,1989).

Amonyak ortamında Ni(II)-DMG kompleksinin pik akımında doğrusal artış olduğu, voltamogramlar ve polarogramlardan görülmektedir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.1.2' de verilen Co(II)-DMG kompleksine ait polarogram ve voltamogramlarla karşılaştırıldığında, nitrit ilavesiyle elde edilen sonuçlar bu bölümde elde edilememiştir. Tartarat tamponunda ise Ni(II)-DMG kompleksinin konsantrasyona bağımlı olarak pik akımındaki değişimin, amonyak tamponu ortamına göre belirgin olmadığı sonucuna varılır. Buna karşılık Ni(II)-DMG kompleksi üzerine nitritin katalitik etkisi göz önüne alındığında, tartarat ortamındaki katalitik etkinin, amonyak ortamına göre daha iyi ve etkili olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca SWV ve DPP teknikleri ile yapılan çalışmaların birbiriyle uyumlu olduğu Bölüm 4.1.2 ve 4.2.2.' de rahatlıkla görülmektedir.

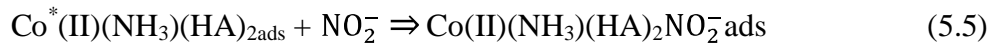
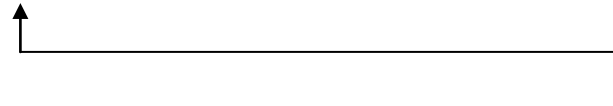
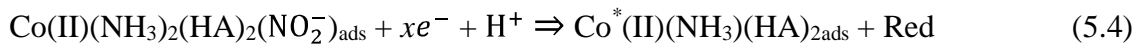
Literatür çalışmaları dikkate alındığında, nitritin Co(II)-DMG ve Ni(II)-DMG kompleksleri üzerine katalitik etkisi yaygın olarak aşağıdaki reaksiyon mekanizması şeklinde verilir (Bobrowski ve ark.,2000).



ya da



ve



H₂A : nötral dimetilglioksim molekülü

HD : H₂A molekülünün bozunmasıyla oluşan anyon formu

Red : nitritin indirgenme ürünü olan NH₂OH ya da NH₃

Co^{*}(II)(NH₃)(HA)_{2ads} : çözelti içinde oluşan aktif kompleks

Yukarıdaki reaksiyon mekanizmaları dikkate alındığında, nitritin eklenmesiyle birlikte, Co(II)-DMG ve Ni(II)-DMG komplekslerindeki pik akımlarının artışının beklenen bir durum olduğu söylenebilir. Deneysel sonuçlar önerilen reaksiyon mekanizmasıyla uyumludur.

Sıyırma parametrelerinin belirlenme amacıyla sıyırma potansiyel değişimleri ve sıyırma sürelerine bağımlı olarak çalışmalar yapılmıştır. Aynı zamanda bu çalışmaların konsantrasyona bağımlılığı da araştırılmıştır. Bölüm 4.1.3 ve 4.2.3’de görüleceği üzere deneysel çalışmalarda optimum sıyırma potansiyelinin belirlenmesi amacıyla elde edilen bulgular, SWV tekniğiyle verilmiştir. Çünkü SWV tekniği DPP’ ye göre daha hızlıdır ve daha kısa sürede sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen verilere bağımlı olarak daha sonraki bölümde DPP ve SWV’de yapılan çalışmalar aynı optimum şartlar kullanılarak yapılmıştır.

Co(II)-DMG ve Ni(II)-DMG kompleksleri için sıyırma potansiyeli açısından bakıldığında -0,4, -0,5, -0,6, -0,7, -0,8 V potansiyel değerlerinde çalışılmıştır. Bunlara ait şekiller Bölüm 4.1.3 ve 4.2.3’ de verilmiştir. Bölüm 4.1.3 ve 4.2.3’ deki şekiller dikkate alındığında, nitritli ve nitritsiz ortamda Co(II)-DMG ve Ni(II)-DMG kompleksleri için optimum sıyırma potansiyelinin -0,6 V olduğu kanaatine varılmıştır.

Sıyırmanın zamana bağımlılığı incelendiğinde Co(II)-DMG kompleksi için tüm potansiyel değerleri dikkate alındığında, nitritli ve nitritsiz ortamlar için farklı değerlerle karşılaşılr. Özellikle -0,6 V’ dan küçük sıyırma potansiyellerinde, zamana bağımlılık azalırken -0,6 V’ dan büyük sıyırma potansiyellerde zamana bağımlı korelasyonun azaldığı görülür. Sıyırma için -0,6 V’ dan küçük potansiyellerde zamana bağımlılık istenmeyen durumdur. -0,6 V’ dan büyük potansiyellerde pik akımlarının korelasyonunun azalması nedeniyle uygulanabilirliği konusunda tartışılabilir olduğu kanaatine varılmıştır. Bu nedenle daha büyük potansiyeller, optimum sıyırma potansiyeli olarak kabul edilmemiştir. Bölüm 4.1.3’deki şekiller incelendiğinde -0,6 V potansiyelindeki zamana bağlı pik akımı değerleri en iyi sonucu verdiği görülür. Bu değerlendirmeler, Bölüm 4.2.3’ deki şekiller incelendiğinde Ni(II)-DMG kompleksi için de söylenebilir.

Co(II)-DMG kompleksine ait Bölüm 4.1.4 ve 4.2.4’ de görüldüğü üzere zamana bağlı olarak pik akımlarının sıyırma potansiyelinin değişimi verilmiştir. Literatür çalışmaları dikkate alındığında özellikle sıyırma tekniklerinin düşük konsantrasyonlar için uygun sonuçlar verdiği görülür (Pihlar ve ark.,1986;Bobrowski,1989). Bu amaçla sıyırma

süresini belirlemek için 10^{-8} M – 10^{-12} M konsantrasyon aralığında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar dikkate alındığında 10^{-10} M’ dan daha düşük konsantrasyonların uygun sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Bu amaçla Bölüm 4.1.4’ de 10^{-10} M ve 10^{-12} M Co(II)-DMG kompleksleri için polarogramlar ve voltamogramların zamana bağımlı değişimlerinin grafikleri verilmiştir. Bu grafiklere göre nitritin katalitik etki gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu sonuç Bölüm 4.1 ve Bölüm 4.2’ deki nitritli ve nitritsiz ölçümlerle uyumludur. Bu durum dikkate alındığında Co(II)-DMG kompleksi tartarat ve amonyak tamponunda analitik uygulamalar için daha düşük konsantrasyonda herhangi bir ön işleme tabi tutulmaksızın analizlerin yapılabileceği sonucuna varılmıştır. Özellikle sıyırma süreleri dikkate alındığında nitritli ve nitritsiz ortamlar için optimum sıyırma zamanının 30 s olarak tercih edilmesi önerilebilir.

Bölüm 4.2.4 ve Bölüm 4.2.5’ de Ni(II)-DMG kompleksine ait şekiller incelendiğinde zamana bağlı pik akımlarının sıyırma potansiyelinin değişimi verilmiştir. Sıyırma süresini belirlemek amacıyla 10^{-8} M - 10^{-12} M konsantrasyon aralığında Co(II)-DMG kompleksinde olduğu gibi Ni(II)-DMG kompleksi için de aynı çalışmalar yapılmıştır. Amonyak tamponunda yaklaşık 80 s’ den daha yüksek sıyırma değerinde, sıyırma sürelerine karşılık pik akım değerlerinin doğrusallıktan saptığı hem nitritli hem de nitritsiz ortamlar için gözlemlenmiştir. Tartarat tamponunda ise Ni(II)-DMG kompleksi için SWV’ de yapılan sıyırma çalışmalarında, 50 s’ nin üzerindeki sıyırma sürelerinde, pik akımlarında azalma ve iyi bir korelasyonu olmayan, düzensiz değişimle karşılaşılır. Bu verilere göre tartarat tamponunda, Ni(II)-DMG kompleksi için SWV’ de yapılan sıyırma çalışmalarında, optimum sıyırma süresinin 50 s’ nin altındaki değerler için uygun olduğu sonucu çıkarılabilir. DPP tekniği ile yapılan çalışmalarda, nitritsiz ortamlarda 30 s’ nin altındaki değerlerde iyi bir korelasyonla doğrusal artış gözlenirken, daha uzun sıyırma sürelerinde bu doğrusallıktan sapma, hatta azalma görülmektedir. Nitritli ortamda ise daha uzun sürelerde sıyırma yapılabileceği ve düzenli doğrusal artışın nitritsiz ortama göre daha iyi olduğu görülür. Literatür çalışmaları incelendiğinde ise nitritin katalitik etkisinin detaylı çalışmalarına rastlanılmamıştır.

Bu tez çalışmasında, Co(II)-DMG ve Ni(II)-DMG kompleksleri üzerine yapılan tüm araştırmalar, uygulanabilir çalışmalar için bir bütünlük içerisinde değerlendirildiğinde, hem analitik tayinler hem de katalitik etki için, pH=9,2' de amonyak tamponun daha uygun olacağı kanaatine varılmıştır. Önerilen optimum şartlar dahilinde, Co(II)-DMG kompleksi dikkate alındığında, amonyak tamponunda (pH=9,2), nitritli ve nitritsiz ortamda sıyırma sürelerine karşılık pik akımları değişimlerinde, iyi bir korelasyonla birlikte düzgün doğrusal bir artış gözlenirken, tartarat tamponunda (pH=9,2) ise bu korelasyonun daha yüksek olduğu sonucuyla karşılaşılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Adams, R.N., 1969. *Electrochemistry at Solid Electrodes*. Marcel Dekker Inc., 402p, New York.
- Bahrami, S., Abbasi, S., Ghorbani, Y.A., Miran-Beigi, A.A., 2009 High Sensitive Determination of Trace Amount of Cobalt by Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry, *Russian J. of Electrochemistry*, 45, 208-214.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 1980. *Electrochemical Methods*. John Wiley and Sons Inc., 718p, Canada.
- Baxter, L.A.M., Bobrowski, A., Bond, A.M., Heath, G.A., Paul, R.L., Mrzljak, R., Zarebski, J., 1998. Electrochemical and Spectroscopic Investigation of the Reduction of Dimethylglyoxime of Cobalt and Nickel, *Anal. Chem.*, 70, 1312-1323.
- Bobrowski, A., 1989. Polarographic methods for ultratrace cobalt determination based on adsorption-catalytic effects in cobalt(II)-dioxime-nitrite systems. *Anal. Chem.*, 61, 2178-2184.
- Bobrowski, A., Bond, A.M., 1991. Catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt as an α -benzil dioxime complex in the presence of an extremely large excess of zinc. , *Electroanalysis*, 3, 157-162.
- Bobrowski, A., Bond A.M., 1992. Exploitation of the Nitrite Catalytic Effect to Enhance the Sensitivity and Selectivity of the Adsorptive Stripping Voltammetric Method for the Determination of Cobalt with Dimethylglyoxime, *Electroanalysis*, 4, 975-979.
- Bobrowski, A., Zarebski, J., 2000. Catalytic Systems in Adsorptive Stripping Voltammetry, *Electroanalysis*, 12, 1177-1186.
- Bobrowski, A., 2004. Catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and Nickel as their α -Furil dioxime complexes, *Electroanalysis*, 16, 1536-1541.
- Bobrowski, A., Kalcher, K., Kurowska K. 2009. Microscopic and electrochemical characterization of lead film electrode applied in adsorptive stripping analysis, *Electrochimica Acta*, 54, 7214-7221.

- Bond, A.M., 1980. *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. Marcel Dekker Inc., 518p, New York.
- Cordon, F., Ramirez, S., Gordillo, G.J., 2002. Adsorption and electrochemical reduction of Co(II)-dimethylglyoxime on mercury, *J. Electroanal. Chem.*, 534, 131-141.
- Crow, D.R., 1969. *Polarography of Metal Complexes* Acad. Press, 202p, London.
- Ensafi, A.A., Mansour, R., H., Zarei, F., 1999. High sensitive determination of trace amount of cobalt by catalytic adsorptive stripping voltammetry. *Fresenius, K., J. Anal. Chem.*, 363, 646–650.
- Flora, C. J., Nieboer, E., 1980. Determination of nickel by differential pulse polarography at a dropping mercury electrode. *Anal. Chem.*, 52, 1013-1020.
- Gilbert, M.J.M., Powell, H.K.J., Fardy, J.J., 1988. Determination of cobalt in plant digestion by adsorption stripping voltammetry, *Anal. Chim. Acta*, 207, 103–109.
- Godlewska, B., Golimowski, J., Hulanicki A., van den Berg C. M. G. 1995. Determination of Cobalt in Blood Using Cathodic Stripping Voltammetry. *Analyst*, 120, 143-147.
- Greef, R., Peat, R., Peter, L.M., Pletcher, D., Robinson, J., 1985. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. John Wiley&Sons, 443p, New York.
- Hart, J.P., Smyth, W.F., 1980. Polarographic Behaviour and Analysis of Some Azo Dyes of Biological Significance. *The Analyst*, 105, 929-938.
- Kaptruski, P., Bobrowski, A., 2008. The silver amalgam film electrode in catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of cobalt and nickel, *J. Electroanal. Chem.*, 617, 1-6.
- Krolicka, A., Bobrowski, A., Kalcher, K., Mocak, J., Svancara, I., Vytras, K., 2003. Study on Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry of Trace Cobalt at Bismuth Film Electrodes, *Electroanalysis*, 15, 1859-1863.
- Krolicka, A., Bobrowski, A., 2004. Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry-electrochemical and microscopic study, *Electrochemistry Communications*, 6, 99-104.
- Ma, F., Jagner, D., Renman, L., 1997. Mechanism for the Electrochemical Stripping Reduction of the Nickel and Cobalt Dimethylglyoxime Complexes, *Anal. Chem.*, 69, 1782-1784.
- Meites, L., 1965. *Polarographic Techniques*. John Wiley&Sons, 727p, New York.

- Menek, N. 1994. Bazı Azo Boyarmaddelerin Polarografik ve Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi. Doktora Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Samsun, 234s.
- Nürnberg, H.W., 1984. The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Anal. Chim. Acta.*, 164, 1-5.
- Pane , E. F., Richards, J. G., Wood C. M. 2004. Wood, Mechanistic analysis of acute, Ni-induced respiratory toxicity in the rainbow trout. *Aquat. Toxicol*, 69, 11-24.
- Pihlar, B., Valenta, P., Nürnberg, H.W., 1986. Electrochemical Reduction of Ni(II) on the Hanging Mercury Drop Electrode in the Presence of Dimethylglyoxime, *J. Electroanal. Chem.*, 214, 157-177.
- Ramirez, S., Gordillo, G.J., Posadas, D., 1997. The reduction of nickel dimethylglyoxime complex preadsorbed on mercury, *J. Electroanal. Chem.*, 431, 171-181.
- Riley, T., Watson, A., 1987. *Polarography and Other Voltammetric Methods*. (Editor: A.M. James), John Wiley and Sons, 283p, London.
- Strandis, J., Glezer, V., 1979. *Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements*. Vol. 13, (Editor: A.J. Bard, H. Lund) Dekker, 163-209p, New York.
- Underwood, E. J., 1977. *Trace elements in human and animal nutrition.*, Academic Press, 4. baskı s:150-169, New York.
- Vega, M., van den Berg, C.M.G., 1987, Determination of Cobalt in Seawater by Catalytic Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry, *Anal. Chem.*, 69, 874-881.
- Zhang, H., Vire, J-C., Patriarche, G.J., Wollast, R., 1988. Determination of cobalt ions in natural water using differential pulse adsorptive stripping voltammetry. *Anal. Lett.*, 21, 1409-1424.
- Zhang, H., Wollast, R., Vire, J-C., Patriarche, G.U., 1989. Simultaneous determination of cobalt and nickel in sea water by adsorptive cathodic stripping square-wave voltammetry. *Analyst*, 114, 1597-1602.
- Zuman, P., Perrin, C.L., 1969. *Organic Polarography*. John Wiley&Sons, 206p, New York.

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Okan UÇARLI

Doğum Yeri: Samsun

Doğum Yılı: 11.09.1984

Medeni Hal: Bekar

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise: Samsun Huriye Süer Anadolu Lisesi 1999-2002

Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 2003-2007

Yüksek Lisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 2008-...

Adres: Pazar Mahallesi Hocasuyu Sokak 2/10 İlkadım/SAMSUN

GSM: 0535 769 75 89

e-mail: gsokan55@hotmail.com