

17
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ADSORBTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİ ve
DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE MOLİBDENİN
ÇEVRE ÖRNEKLERİNDE TAYİNİ

Mustafa KARAKAPLAN

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Yayıncı: İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
Yayıncı: İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
Yayıncı: İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
Yayıncı: İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
Yayıncı: İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
Yayıncı: İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
Yayıncı: İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
Yayıncı: İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
Yayıncı: İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
Yayıncı: İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ

Aileme,

Eşim Sibel ve Kızım Burcu'ya

T.C. İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ



01928601

td QD 1992 .K18

Karakaplan, Mustafa

Adsorbtiif sıyırma voltametrisi ve diferansiyel pı

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Şeref Güçer

Prof. Dr. Günter Henze
Üye

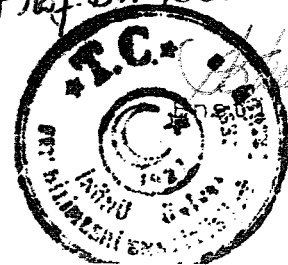
Doç. Dr. A. Ersin Karagözler
Üye

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait
olduğunu onaylarım.

09/06/1992

Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA



Enstitü Müdürü

ÖZET

Molibdenin iz düzeydeki tayini için çeşitli polarografik ve voltametrik teknikler araştırıldı. Sonuç olarak molibdenin adsorpotif sıyırma voltametrisi ile analizi için duyarlı bir işlem geliştirildi. Metot, molibden (VI) nin 2,5-dikloro-3.6-dihidroksi-1,4-benzokinon (kloranilik asit) ile reaksiyon vererek oluşturduğu kompleksin -0,2 V da (Ag/Ag Cl, 3 mol/l KCl e karşı) pH 2.7 olan çözeltiden civa üzerine toplanması temeline dayanmaktadır. 5 dk sürelik adsorpsiyondan sonra -0,62 V da gözlenen katodik sıyırma piki, molibdeni 0.02 ng/ml tayin sınırıyla kantitatif analizini mümkün kılmaktadır. 0.1 ng/ml molibdenin 5 dakika karıştırmalı toplamadan sonra sıyırma analizinde bağlı standart sapma %6.6 bulunmuştur.

Çeşitli inorganik iyonlar ve organik bileşiklerden gelen girişimler de araştırılmıştır. Metot, molibdenin sulara ve bitkilerde eser düzeydeki tayinlerine uygulanmıştır. Kirlenmiş sulardaki organik bileşik girişimleri oksidatif mikrodalga fırın parçalamasıyla giderilmiştir. Analiz sonuçları grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

ABSTRACT

Different polarographic and voltammetric techniques for the determination of molybdenum at the trace level have been investigated. As a result, a new high sensitivity procedure for the determination of molybdenum by adsorptive stripping voltammetry was developed. The method is based on the reaction of molybdenum(VI) with 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone (chloranilic acid) to produce a complex which is absorbed onto mercury at -0.20 V (vs. Ag/AgCl, 3 mol/l KCl) from pH 2.7 solution. The cathodic stripping peak at -0.62 V can be used to determine molybdenum with a detection limit of 0.02 ng/ml after 5 min deposition time. The relative standard deviation for the determination of 0.1 ng/ml Mo after 5 min stirred collection was 6.6%. Interference from various inorganic ions and organic substances are reported. The method was applied to the determination of molybdenum traces in waters; interfering organic substances in polluted waters were destroyed by oxidative digestion in a microwave oven.

Prof. Dr. Günter Henze ve Prof. Dr. Şeref Güçer'e doktora çalışmalarım sırasında bilimsel yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Almanyadaki çalışmalarım boyunca maddi destek sağlayan Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığına ve para transfer işlerini yürüten Tahakkuk şefliği çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarında bana yardımcı olan Trier Üniversitesi Kimya Bölümündeki arkadaşlara teşekkürü bir borç bilirim.

Yurt dışında kaldığım süre içerisinde para transfer işlemlerini, büyük bir özveriyle takip eden ve yürüten arkadaşım Dr. Hikmet Sayılkan'a ayrıca Arş. Grv. İsmail Özdemir ve Arş. Grv. İsmet Yılmaz'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi destek veren ve tezin yazılmasında yardımcı olan eşim Sibel'e teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ	1
1.1. Molibden	1
1.1.1. Molibdenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	1
1.1.2. Çevre ve Biyolojik Örneklerde Molibden Düzeyleri	1
1.1.3. Molibdenin Biyolojik Önemi	3
1.2. Molibden Tayin Metodları	5
1.2.1. UV-Görünür Bölge Spektrofotometrisi	5
1.2.2. Atomik absorpsiyon spektrometrisi	5
1.2.3. X-Işınları Floresansı	7
1.2.4. Nötron aktivasyon metodları	8
1.2.5. Sıvı Kromatografik Molibden Analizi	9
1.2.6. Molibdenin Voltametrik ve Polarografik Yolla Tayini	11
1.2.6.1. Polarografi	11
1.2.6.2. Anodik Sıyırma Voltametrisi	15
1.2.6.3. Katodik Sıyırma Voltametrisi	15
1.2.6.4. Polarografik ve voltametrik molibden tayininin bazı uygulama alanları	16
1.2.7. Akış Sistemlerinde Voltametrik Analiz	17
2. VOLTAMETRI VE POLAROGRAFİNİN TEORİSİ	20
2.1. Polarografi	20
2.1.1. Klasik Polarografinin Teorisi	22
2.1.2. Polarografik Düzenekler	22
2.1.3. Klasik Polarografi Hücreleri	23
2.1.4. Damlayan Civa Elektrotta Akım Değişmeleri	24
2.1.5. Polarogramlar	25
2.1.6. Polarografik akımlar	27
2.1.7. Difüzyon akımı	28
2.1.8. Artık akım	30
2.1.9. Akım maksimumu	32
2.1.10. Adsorpsiyon akımı	33
2.1.11. Yarı dalga potansiyeli	33
2.1.12. Polarografik dalgaya kompleks oluşumunun etkisi	35
2.1.13. Tersinmez reaksiyonların polarogramı	35
2.1.14. Anodik dalgalar ve karışık anodik ve katodik Dalgalar	36
2.1.15. Oksijenin polarogramı	38
2.2. Enstrümantasyon	39
2.2.1. iki elektrotlu polarograf	39
2.2.2. Üç elektrotlu polarograf	40
2.2.3. Elektrokimyasal hücreler	41
2.2.4. Damlayan civa elektrotları	42
2.2.5. Mekanik kontrollü damlayan civa elektrotları	43
2.3. Geliştirilmiş Voltametrik Metodlar	44

2.3.1.	Akım örneklemeli polarografi	44
2.3.2.	Puls polarografisi	45
2.3.3.	Normal puls polarografisi	46
2.3.5.	Çevrimli voltametri	47
2.3.6.	Sıyırma voltametrisi	49
2.3.6.1.	Anodik sıyırma voltametrisi (ASV)	50
2.3.6.2.	Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi (AdCSV)	52
2.4.	Sıyırma Analizinde Girişimler ve Giderilmeleri	57
2.5.1.	Kuru yakma	57
2.5.2.	Mikrodalga fırınla parçalama	58
2.5.3.	Katı faz ekstraksiyonu	60
3.	DENEYSEL KISIM	62
3.1.	ölçümde Kullanılan Alet ve Gereçler	62
3.2.	Reaktifler ve Standart Çözeltilerin Hazırlanması	62
3.3.	Diferansiyel Puls Polarografik Çalışmalar	64
3.3.1.	Oksin ile diferansiyel puls polarografik çalışmalar	64
3.3.2.	Kloranilik asit ile diferansiyel puls polarografik çalışmalar	70
3.4.	Sıyırma Voltametrisi ile Molibdenin Analizi ve Uygun Koşulların Belirlenmesi	74
3.4.1.	Oksin ile analiz	74
3.4.1.1.	pH a bağlı olarak pik yüksekliğindeki değişmeler	74
3.4.2.1.	Oksin konsantrasyonunun adsorptif sıyırma pik yüksekliğine etkisi	76
3.4.1.3.	Civa damlası büyüklüğünün pik yüksekliğine etkisi	77
3.4.1.4.	Toplama potansiyelinin pik yüksekliğine etkisi	79
3.4.1.5.	Toplama zamanının pik yüksekliğine etkisi	80
3.4.1.6.	Karıştırıcı hızının pik yüksekliğine etkisi	82
3.4.1.7.	Standard kalibrasyon eğrisi	84
3.4.2.	Kloranilik asit ile analiz	86
3.4.2.1.	pH in pik yüksekliğine etkisi	86
3.4.2.2.	Toplama zamanının pik yüksekliğine etkisi	89
3.4.2.3.	Uygun adsorpsiyon potansiyelinin seçimi	91
3.4.2.4.	Kloranilik asit konsantrasyonunun pik yüksekliğine etkisi	92
3.4.2.5.	Standart kalibrasyon eğrisi ve tayin sınırı	94
3.5.	Katalitik Polarografik ve Voltametrik İşlemler	97
3.5.1.	Katalitik puls polarografisi	97
3.5.2.	Katalitik voltametri çalışmaları	97
3.5.2.1.	Dönüşümlü voltametri	102
3.5.2.2.	Katalitik sıyırma voltametrisi ile Mo tayini	105

3.6. Molibdenin Voltametrik ve Polarografik Analizinde Tayin Sınırları	112
3.7. Girişimler	113
3.7.1. Organik bileşiklerin neden olduğu girişimler	113
3.7.2. Anorganik girişimler	117
3.8. Sıvı Kromatografik Molibden Tayinleri	119
3.8.1. UV dedeksiyon için uygun dalga boyunu seçimi	120
3.8.2. Elektrokimyasal dedeksiyon için uygun koşulların araştırılması	124
3.9. Analitik Uygulamalar	128
3.9.1. Örnek Hazırlama işlemleri	130
3.9.1.1. Mikrodalga fırın ile örnek hazırlama işlemleri	130
3.9.1.2. Kuru yakma ile bitki örneklerinin analize hazırlanması	131
3.9.1.3. Katı faz ekstraksiyonu ile su örneklerinin analize hazırlanması	132
3.9.2. Molibden tayini ile ilgili değişik örneklerde alınan analiz sonuçları	134
3.9.2.1. Mineral sularında molibden analizleri	137
3.9.2.2. Nehir sularında analiz	140
3.9.2.3. Deniz sularında molibden analizi	143
3.9.2.4. Çeşitli bitki örneklerinde molibden analizleri	146
3.9.2.5. Sularda kromatografik molibden analizi	148
4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	150
5. KAYNAKLAR	152

ŞEKİLLER

Şekil 1.1	Wall- Jet dedektörü	19
Şekil 2.1	Heyrovksy polarografı	21
Şekil 2.2	Klasik dc polarografı	24
Şekil 2.3	Damla düşmesine bağlı olarak akım değişimleri	25
Şekil 2.4	Cd^{2+} polarogramı	27
Şekil 2.5	Artık akım	31
Şekil 2.6	Polarografik maksimumlar	32
Şekil 2.7	Fe(II) ve Fe(III) ün anodik ve katodik polarogramı	37
Şekil 2.8	iki ve Üç elektrotlu sistemlerin şematik olarak karşılaştırılması	41
Şekil 2.9	Elektrokimyasal hücre	42
Şekil 2.10	Klasik lineer taramalı ve akım örneklemeli polarografi	45
Şekil 2.11	Normal ve diferansiyel puls polarografide akım-potansiyel eğrileri	46
Şekil 2.12	Dönüşümlü voltametri	48
Şekil 2.13	Bazı elementlerin standart indirgeme potansiyelleri	51
Şekil 2.14	Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi	53
Şekil 2.15	Mikrodalga fırın şeması	60
Şekil 2.16	Katı faz ile ekstarksiyon işlem şeması	61
Şekil 3.1	Molibden oksin kompleksinin kloroform fazına ekstraksiyonu işlem şeması	65
Şekil 3.2	Mo-oksın kompleksiyle DMF-0.02M TBAP çözeltisinde elde edilen polarogramlar	66
Şekil 3.3	Organik fazda Mo-oksın polarografik analizine ait standart kalibrasyon eğrisi	67
Şekil 3.4	Molibden konsantrasyonuna bağlı olarak diferansiyel puls polarografik pik yüksekliğindeki değişimler	68
Şekil 3.5	Molibdenin 0.001 M oksin ve 0.2 M NaF ortamında verdiği polarogramlar	69
Şekil 3.6	Kloranilik asitin Mo dp-polarogramına etkisi	71
Şekil 3.7	Molibdenin kloranilik asit ile polarografik analizinde kalibrasyon eğrisi	72
Şekil 3.8	Mo(VI) nin konsantrasyonuna bağlı kloranilik asit beraberinde alınan polarogramlar	73
Şekil 3.9	Molibden oksin kompleksi yardımıyla sıyırma analizinde, sıyırma pik yüksekliğinin pH a bağlı olarak değişmesi	75
Şekil 3.10	Oksin konsantrasyonunun Mo(VI) nin pik yüksekliğine etkisi	77
Şekil 3.11	Asılı civa damlasının büyüklüğüne bağlı olarak molibdenin sıyırma voltametrik piklerin yüksekliğindeki değişimler	78
Şekil 3.12	Toplama potansiyeline bağlı olarak pik yüksekliğindeki değişimler	82
Şekil 3.13	Adsorptif sıyırma pik yüksekliklerinin toplama zamanına bağlı olarak değişimleri	82
Şekil 3.14	Çözelti karıştırma hızına bağlı olarak piklerin yüksekliğindeki artışlar	83
Şekil 3.15	Molibdenin oksin ortamındaki adsorptif sıyırma analizinde standart kalibrasyon eğrisi	84

Şekil 3.16	Molibdenin oksin beraberinde verdiği sıyırma voltamogramları	85
Şekil 3.17	pH in pik yüksekliğine etkisi	87
Şekil 3.18	Molibden kloranilik asit kompleksinin değişik pH larda, 350 nm de absorpsiyonu	88
Şekil 3.19	Toplama zamanının pik yüksekliğine etkisi	90
Şekil 3.20	Adsorpsiyon potansiyelinin Mo adsorptif sıyırma pik yüksekliğine etkisi	92
Şekil 3.21	Kloranilik asit konsantrasyonunun AdSV pik yüksekliğine etkisi	94
Şekil 3.22	0-20 ppb arası molibden standart kalibrasyon eğrisi	95
Şekil 3.23	0-7 ppb arası standard kalibrasyon eğrisi	95
Şekil 3.24	Molibdenin kloranilik asit beraberinde AdSV de verdiği voltamogramlar	96
Şekil 3.25	Klorat konsantrasyonuna bağlı olarak puls polarografik pik yüksekliğindeki artışlar	98
Şekil 3.26	0.2 M ClO ₃ ⁻ , 1x10 ⁻³ M kloranilik asit içeren çözeltinin pH'a bağlı olarak DP polarografik pik yüksekliğindeki değişimler	99
Şekil 3.27	Molibdenin katalitik DP polarografik kalibrasyon eğrisi	100
Şekil 3.28	Molibden kloranilik asit kompleksinin 0.2 M klorat ortamında, Mo konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen DP polarogramları	101
Şekil 3.29	Mo-kloranilik asitin kloratsız ve 0.2 M klorat konsantrasyonunda 20 mV/s tarama hızıyla alınan dönüşümlü voltamogramları	103
Şekil 3.30	Değişik tarama hızlarıyla alınmış katalitik dönüşümlü voltamogramlar	104
Şekil 3.31	Klorat ve nitrat konsantrasyonuna bağlı olarak adsorptif sıyırma voltametrik pik yükseklikleri değişimi	106
Şekil 3.32	Klorat ortamında katalitik AdSV pik yüksekliği ve pik potansiyellerinin pH a bağlı olarak değişimleri	108
Şekil 3.33	Toplama zamanına bağlı olarak katalitik AdSV pik yüksekliğindeki artışlar	109
Şekil 3.34	Katalitik sıyırma analizi için standart kalibrasyon eğrisi	110
Şekil 3.35	Katalitik sıyırma voltamogramları	111
Şekil 3.36	Hümk asitin Mo(VI) pik yüksekliğine etkisi	114
Şekil 3.37	Triton X-100 ün AdSV pik yüksekliğine etkisi	115
Şekil 3.38	Triton X-100 ün molibden voltamogramlarına etkisi	116
Şekil 3.39	Bazı metallerin kloranilik asit kompleksi ile verdiği voltamogramlar	118
Şekil 3.40	50:50 MeOH-H ₂ O 0.001 M HClO ₄ , 0.001 M kloranilik asit ve + 1 ug/l MO(VI) UV spektrumu	120
Şekil 3.41	Eluentteki metanol yüzdesine bağlı olarak tutulma zamanlarının değişimi	121
Şekil 3.42	50:50 MeOH-H ₂ O, 30:70 MeOH-H ₂ O, 70:30 MeOH-H ₂ O eluentleriyle elde edilen kromatogramlar	122
Şekil 3.43	40:60 Asetonitril eluentinde elde edilen kromatogram	123
Şekil 3.44	Elektrokimyasal ve spektrofotometrik dedeksiyonlu kromatografik sistem	124

Şekil 3.45	20:80 CH ₃ CN-H ₂ O, 0.02 M HClO ₄ , 0.001 M kloranilik asit, eluent sisteminde Mo-kloranilik asite ait hidrodinamik voltamogram	126
Şekil 3.46	Elektrokimyasal dedeksiyonla, 350 nm absorban ölçümüyle elde edilen kromatogramlar	127
Şekil 3.47	Genel analiz şeması	128
Şekil 3.48	Örneklerin mikrodalga fırın işlemleriyle analize hazırlanması	131
Şekil 3.49	Su örneğinin katı faz ile ekstraksiyonu işlem şeması	133
Şekil 3.50	Triton X-100, hümik asit içeren 2 ppb lik molibden standart çözeltisinin mikrodalga fırın parçalamasından sonra standart ekleme voltamogramları	135
Şekil 3.51	Triton X-100, hümik asit içeren 2 ppb lik molibden standart çözeltisinin mikrodalga fırın parçalamasından sonra standart ekleme kalibrasyon eğrileri	136
Şekil 3.52	Mineral sularında molibden analizine ait voltamogramlar	139
Şekil 3.53	Nehir suyunda molibden analizi	141
Şekil 3.54	Nehir suyunun mikrodalga fırın parçalamasından oksin ile AdSV analizine ait standart ekleme voltamogramları	142
Şekil 3.55	Deniz suyunda kloranilik asit ile molibden analizine ait voltamogramlar	144
Şekil 3.56	Deniz suyunun oksin kompleksleştiricisi ile analizi	145
Şekil 3.57	Sarmısakta molibden analizine ait voltamogramlar	147
Şekil 3.58	Çeşme suyunun kromatogramları	149

ÇİZELGELER

Çizelge 1.1	Çeşitli biyolojik örneklerde molibden düzeyleri. (ug/100 g)	2
Çizelge 1.2	Molibden içeren enzimler	4
Çizelge 1.3	Kromatografik molibden analizlerine ait bazı örnekler	11
Çizelge 1.4	Molibdenin polarografik tayini için kullanılan kompleks yapıcı bileşikler	14
Çizelge 1.5	Katodik sıyırma ile molibden analizine ait örnekler	16
Çizelge 1.6	Çeşitli örneklerde molibden analizleri	17
Çizelge 2.1	Sulardaki eser elementlerin direkt olarak ACSV ile analizi ve optimum koşullar	54
Çizelge 2.2	Adsorbe edilmiş kelatin indirgenmesi ile sulardaki eser elementlerin ACSV analizi	55
Çizelge 2.3	Katalitik etkiyle sularda ACSV uygulamaları	55
Çizelge 3.1	Molibdenin kloranilik asit beraberinde Mo(VI) konsantrasyonuna bağlı olarak pik yükseklikleri değişimi	70
Çizelge 3.2	Molibdenin oksin ortamında değişik pH larda elde edilen pik yükseklikleri ve pik potansiyelleri	75
Çizelge 3.3	Oksin konsantrasyona bağlı olarak pik yüksekliğindeki artışlar	76
Çizelge 3.4	Damla büyüklüğüne bağlı olarak pik yükseklikleri değerleri	78
Çizelge 3.5	Molibdenin, oksin ortamında toplama potansiyeline bağlı olarak sıyırma pik yükseklikleri	79
Çizelge 3.6	Değişik toplama zamanlarından sonra elde edilen sıyırma pik yükseklikleri	81
Çizelge 3.7	Kloranilik asit beraberinde molibdenin değişik pH larda verdiği pik yükseklikleri ve pik potansiyelleri	86
Çizelge 3.8	350 nm de Mo-kloranilik kompleksinin pH bağlı olarak spektrofotometrede alınan absorbanans değerleri	88
Çizelge 3.9	Toplama zamanına bağlı olarak sıyırma pik yüksekliğindeki değişimler	90
Çizelge 3.10	Adsorpsiyon potansiyeline bağlı olarak sıyırma pik yüksekliğindeki artışlar	91
Çizelge 3.11	Kloranilik asit konsantrasyonuna bağlı olarak pik yüksekliğindeki değişimler	93
Çizelge 3.12	Klorat konsantrasyonuna bağlı olarak pik yüksekliği değerleri	97
Çizelge 3.13	Katalitik puls polarografik analizde pH a bağlı olarak pik yükseklikleri değerleri	99
Çizelge 3.14	Klorat ve nitrat konsantrasyonuna bağlı olarak pik yüksekliğindeki değişimler	105
Çizelge 3.15	pH a bağlı olarak katalitik sıyırma pik yüksekliği değerleri	107
Çizelge 3.16	Kloranilik asit beraberinde pik veren bazı metallerin pik potansiyelleri ve girişim oluşturabilecek konsantrasyonları	117
Çizelge 3.17	Asetonitril yüzdesine bağlı olarak bazı Mo-kloranilik asit kompleksine ait tutulma zamanları	123

Çizelge 3.18	Hücreye uygulanan potansiyele bağlı olarak elde edilen kromatografik pik yükseklikleri	125
Çizelge 3.19	Sıyırma voltametrisi deneysel parametreleri	129
Çizelge 3.20	Molibdenin Grafit fırınlı atomik absorpsiyon ile tayininde kullanılan deneysel parametreler	129
Çizelge 3.21	HÜmik asit ve Triton X-100 içerisindeki 2 ppb molibdenin mikrodalga fırın işleminden sonra tekrar analizi	134
Çizelge 3.22	Mineral sularında molibden düzeyleri	138
Çizelge 3.23	Nehir sularında molibden analizleri	140
Çizelge 3.24	Deniz sularında molibden düzeyleri	143
Çizelge 3.25	Bitki örneklerinde molibden analizine ait sonuçlar	146

KISALTMALAR

Kısaltma

AC	Alternatif Akım
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
CSV	Katodik Sıyırma Voltametrisi
AdSV	Adsorbtif Sıyırma Voltametrisi
DC	Doğru akım
DP	Diferansiyel Puls
DPP	Diferansiyel Puls Polarografisi
$E_{1/2}$	Yarı Dalga Potansiyeli
HMDE	Asılı Civa Damla Elektrodu
DME	Damlayan Civa Elektrodu
HPLC	Yüksek Etkinlikli Sıvı Kromatografi (Yüksek Basınç)
RE	Referans Elektrot
AE	Yardımcı Elektrot
SCE	Doygun Kalomel Elektrot
SV	Sıyırma Voltametrisi
dk	dakika
GFAAS	Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi

1. GİRİŞ

1.1 Molibden

1.1.1 Molibdenin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Periyodik cetvelde molibdenin atom numarası 42 olup, 95.94 kütle numarası ile verilmektedir. Metal özelliği gösteren molibdenin katı fazda ve oda sıcaklığındaki yoğunluğu 10.2 g/cm^3 olarak verilir. $2610 \text{ }^\circ\text{C}$ de erir ve $5560 \text{ }^\circ\text{C}$ de süblimleşir. Molibden dört (molibden sülfür) veya altı değerlikli bileşikleri olmasına rağmen iki, üç ve dört değerliğe de sahiptir. Molibden %24 ^{98}Mo , %17 ^{96}Mo ve %16 ^{92}Mo , %45 ^{95}Mo izotoplarının karışımıdır.

Dünyada yıllık molibden üretimi yaklaşık 80 000 tondur (Büyük miktarlarda molibden sülfürden üretilmektedir). Çelik üretiminde (paslanmaz alet çeliği) ve özel kimyasal ürünlerin (Boyarmadde, katalizörler, yağlayıcı madde, alevden koruyucu) üretiminde kullanılmaktadır.

1.1.2 Çevre ve Biyolojik Örneklerde Molibden Düzeyleri

Molibdenin dünyanın tam kütleli dikkate alınarak hesaplanan konsantrasyonu ortalama olarak 1 g/ton olarak verilmektedir

(1). Ancak molibden içeren minerallerde konsantrasyonu 20-3000 g/ton arasında değişebilmektedir.

Deniz suyunda molibden konsantrasyonu yaklaşık 10 ug/L civarında olup. diğer su örneklerinde ise konsantrasyonu bu değer in daha da altına düşmektedir. Bitkiler 0.03-5 mg/kg arasında molibden içerirler. Algler 0.2-2 mg/kg, deniz balıkları yaklaşık 1 mg/kg ve memeli hayvanların kasları kuru ağırlık üzerinden 0.02 - 0.07 mg/kg molibden bulunmaktadır. Çizelge 1.1 de bazı gıda örneklerindeki molibden düzeyleri verilmiştir.

Çizelge 1.1 Çeşitli biyolojik örneklerde molibden düzeyleri. ($\mu\text{g}/100\text{ g}$)

Tam yağlı süt	4.2	süt tozu	50.0
%40 yağlı peynir	6.0	%20 yağlı çökelek	7.0
Tavuk yumurtası	49.0	Yumurta sarısı	17.0
Yumurta beyazı	12.0	Siğir eti	28.0
Piliç	40.0	Karides	3.0
Midye	56.0	Buğday unu	45.0
Yulaf unu	70.0	Mısır unu	55.0
Pirinç	80.0	Havuç	8.0
Maydanoz	2.0	Yeşil Lahana	4.0
Sarmısak	70.0	Marul	6.0
Pırasa	10.0	Kırmızı Lahana	120.0
Fasulye	43.0	Kabak	12.0
Bezelye	70.0	Kayısı	14.0
Erik	6.0	Çilek	9.0
Üzüm	10.5	Muz	3.0
Yer fıstığı	25.0	Hindistan cevizi	25.0
Portakal suyu	79.0	Bira	0.2
Sarap	0.3	Kakao tozu	73.0

1.1.3 Molibdenin Biyolojik Önemi

ikinci geçiş serisi elementleri arasında biyolojik öneme sahip tek element molibdendir. Değerliği -2 den +6 ya kadar değişmekte olup koordinasyon sayısı 4, 6, 8 olarak verilmektedir. Biyolojik önemi değişik değerliklere sahip olması ve ligandlarla koordinasyon bileşikleri oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Biyolojik sistemlerde katalitik reaksiyonlar sırasında molibden merkezi katalizör olur ve substrat ve/veya inhibitör gibi eksojenoz ligantlarını bağlayabilir. İki veya daha fazla farklı prostetik grubu içeren çeşitli kompleks proteinlere metal doğrudan bağlıdır. Bitkilerde ve düşük organizmalarda N_2 ve NO_3^- 'in amonyuma çevrilmesinde, karbon ve azot kaynağı olan purin piridin ve nitrat gibi bileşiklerde mikro organizmaların büyümesinde, NO_3^- 'in kullanımında ve hayvanlarda sülfitin sülfata dönüşmesinde önemli rol oynar.

1909 yılında bitkilerin küllerinde molibden bulunmasından 1930'a kadar, azot metabolizmasında rolü olduğu bilinmiyordu. 1930'da Bortels *Azotobacter* azot oluşturma organizmasının büyümesi için molibdenin gerekli olduğunu buldu. Bu gelişmelerden sonra fungi ve bitkilerde nitratın kullanımı için gerekli olduğu görüldü (2).

Molibdenin bilinen bütün biyolojik fonksiyonları metalin sıkı bir şekilde bağlandığı molibdo enzimlere dayandırılır. Hücre içerisindeki katyon ve anyon olarak bulunan iyonik molibdenin herhangi bir katalitik veya düzenleyici etkisi olduğu gösterilmemiştir. Aslında hücre içerisinde iyonik molibden varlığı bilinmemektedir.

Molibdenin molibdoenzimlerde doğrudan proteine değil, diğer bileşenleri de içeren kompleks bir yapı olarak bağlı olduğu bilinmektedir. Çizelge 1.2 de molibden içeren enzimlerin listesi verilmiştir.

Çizelge 1.2 Molibden içeren enzimler.

Enzim	Kaynak	Katalizlediği reaksiyon
Ksantin dehidrogenaz	Hayvanlar Bitkiler Mikroorganizmalar	$RH + H_2O \rightarrow ROH + 2e + 2H^+$
Aldehit Oksidaz	Hayvanlar	$RH + H_2O \rightarrow ROH + 2e + 2H^+$
Pridoksal	<i>D. melanogaster</i>	$RH + H_2O \rightarrow ROH + 2e + 2H^+$
Nikotinik asit hidroksilaz	Bakteriler	$RH + H_2O \rightarrow ROH + 2e + 2H^+$
Purin hidroksilaz	<i>A. nidulans</i>	$RH + H_2O \rightarrow ROH + 2e + 2H^+$
Sülfid oksidaz	Hayvanlar Bitkiler Bakteriler	$SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2e + 2H^+$
Karbon monoksit hidrogenaz	Bakteriler	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2e + 2H^+$
Nitrat Redüktaz	Bitkiler Mikroorganizmalar	$NO_3^- + 2e + 2H^+ \rightarrow NO_2^- + H_2O$
Format dehidrogenaz	Bakteriler	$HCOOH + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$
Nirogenaz	Mikroorganizmalar	$N_2 + 6e + 8H^+ \rightarrow 2NH_4^+$

1.2 Molibden Tayin Metodları

Analitik kimyada molibden tayininde standart metodlar olarak spektrofotometri (Örneğin tiyosiyanat ve ditiyol metoduyla) kullanılmaktadır. Ancak daha hızlı ve daha duyarlı metodlar nötron aktivasyonu, atomik absorpsiyon, X-ışınları floresansı (XRF) ve voltametri ihtiyaç duyulduğunda tercih edilmektedir.

1.2.1 UV-Görünür Bölge Spektrofotometrisi

Standart metod olarak molibdenin fosfomolibden mavisi ile spektrofotometrik tayini önerilmektedir (3). Ölçümler 690 nm de ve 0.8 mg/ml üzerindeki tayinler için kullanılmaktadır. Bunun dışında kloranilik asit kompleksleştiricisi ile de spektrofotometrik Mo tayini yapılabilir (4). Altı değerlikli Mo, 3 M HNO₃ ortamından 0.02 M 5-oktiloksimetilkinolin-8-ol ile CHCl₃ içerisinde yeşil renkli kompleks halinde çekilmekte ve 380 nm de, diğer elementlerin girişiminden kurtularak tayin gerçekleştirilmektedir (5). Çelikteki eser düzeydeki molibdenin ise rodamin ve tiyosiyanat ile 580 nm de tayin edilebileceği bildirilmektedir (6).

1.2.2 Atomik absorpsiyon spektrometrisi

Genelde yakıtça zengin hava-asetilen ve azot oksidül-asetilen alevi kullanılır. Tayin sınırı alevde herhangi bir

örnek olmadığında elde edilen gürültü seviyesinin iki katıyla hesaplanır. Bu değer spektrometreden spektrometreye ve analiz parametreleriyle değişmektedir. 313.26 nm çizgisiyle deneysel tayin sınırı 0.02 ve 0.03 $\mu\text{g Mo/ml}$ sırasıyla hava-asetilen ve azot oksidül-asetilen alevi için verilmiştir (1). Çeşitli alev sistemlerinde gözlenen tayin sınırları sırasıyla;

Oksihidrojen alevi	379.82 nm	- 2.0 $\mu\text{g Mo/ml}$
Oksiasetilen alevi	379.82 nm	- 0.5 $\mu\text{g Mo/ml}$
Hava asetilen alevi	379.82 nm	- 2.0 $\mu\text{g Mo/ml}$
azot oksidül-asetilen	313.26 nm	- 0.5 $\mu\text{g Mo/ml}$
azot oksidül-asetilen	390.29 nm	- 0.1 $\mu\text{g Mo/ml}$

dir.

Atomik floresans 312.26 nm de azot oksidül-asetilen aleviyle, atomik absorpsiyondan daha iyi sonuç (0.8 $\mu\text{g Mo/ml}$) vermektedir.

Atomik absorpsiyon ölçümlerinde dalga boyu genelde 313.259 ve 379.825 nm dir. Diğer dalga boyları ise (315.81 nm, 317.04 nm, 319.39 nm, 386.41 nm, 390.29 nm) daha az duyarlık göstermesine rağmen, istenmeyen bazı girişimlerin ortadan kaldırılması için sıkça kullanılmaktadır.

AAS ile örneklerde eser düzeydeki Mo tayinlerinde kullanılan analiz şemalarında genelde sıvı ekstraksiyonu, katı fazda adsorpsiyon gibi önderiştirme işlemlerine rastlanmaktadır. Bitkilerdeki molibden amonyum 00-dietil ditiyofosfat ile kompleksleştirildikten sonra aktif karbonda deriştirildikten sonra saptanabilmektedir (7). Sıvı ekstraksiyonuna örnek olarak, asitle parçalanmış kaya örneğindeki Mo(VI) N-fenilbenzohidroksamik asit ile

kompleksleştirildikten sonra toluenle ekstraksiyonu verilebilir (8).

1.2.3 X-Işınları Floresansı

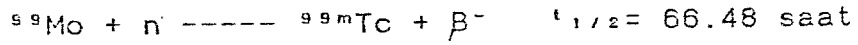
Molibdenin X-ışını emisyonu çizgileri;

$K\alpha_1$	0.7093 A	17.479 KeV
$K\alpha_2$	0.7136 A	17.374 KeV
$K\beta_1$	0.6323 A	19.608 KeV
$L\alpha_1$	5.4066 A	2.293 KeV
$L\alpha_2$	5.4144 A	2.290 KeV
$L\beta_1$	5.1771 A	2.395 KeV

0.710 A daki $K\alpha_1$ çizgisi belki de molibden analizi için en çok kullanılanıdır. Molibden $K\alpha_{1,2}$ kütle absorpsiyon katsayısı $18.1 \text{ cm}^2/\text{g}$ ve $K\beta_1$ için $13.3 \text{ cm}^2/\text{g}$ dir. Floresans ölçümleri molibdenin X ışınları ile analizinde en çok kullanılanıdır. Bununla birlikte molibden minerallerde emisyon, hidrokarbonlarda ve sulu çözeltilerde absorpsiyon ölçümleri de vardır (1).

1.2.4 Nötron aktivasyon metodları

Radyoaktif ^{99}Mo , uranyumun parçalanma ürünüdür ve bazen radyoaktif parçalanma kalitesini ölçmek ve/veya reaktör soğutma suyunun kontaminasyonunu kontrol için izlenir. Ayrıca $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2}=6$ saat) kaynağıdır. Bu teknesyum izotopu nükleer tıpta kullanılır. ^{99}Mo emisyon ışınması yapabilir ve γ -ışınları 0.181 ve 0.740 MeV dadır. ^{99}Mo şu reaksiyona göre bozunur.



Molibden tayinlerinde molibden izlemesi yerine genellikle teknesyum izlemesi yapılır. Böylece emisyon yapan diğer parçacıklardan gelebilecek girişimlerin önüne geçilir.

^{99}Mo in uranyumun parçalanma ürünlerinden ayrılması, sülfür çöktürmesi, o - benzooksim veya tiyosiyanat beraberinde 2-hegzilpiridin ile ekstraksiyonu ve iyon değişimi ile yapılır(1). Genelde $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 'u ^{99}Mo 'den uzaklaştırmak gereklidir. ^{99}Mo 'in N-fenilbenzohidroksamik asit ile verdiği kompleks kloroform ile uzaklaştırılır. Bu sırada teknesyum sulu çözeltide kalmaktadır.

1.2.5 Sıvı Kromatografik Molibden Analizi

Molibdenin sıvı kromatografik yolla tayini, girişim yapan diğer iyonlara bağlı olarak değişir. Bu amaçla uygun kompleksleştirici ve eluent seçimlerinden faydalanılır. Molibden adsorpsiyonla diğer elementlerden seçici olarak ayrılabilir. Alüminyum oksit içeren kolondan pH 4-6 da sülfirik asit çözeltileri eluent olarak kullanılarak molibdenin diğer iyonlardan ayrılması mümkündür (9).

Sıvı kromatografik molibden analizi genelde, bu metalin kompleksleriyle yapılmaktadır. Ön kolon türevlendirmesi için genelde, 8-hidroksikinolin, 4-(2-piridilazo)rezorsinol, dietilditiyokarbamat kompleksleştiricileri kullanılmaktadır (Çizelge 1.3). V, Mo, W, Co, Cr un kloroformdaki 8-hidroksikinolin kompleksleri silika kolonda tetrahidrofuran-kloroform (6:4) eluentiyle ayrılabilir (10). Tayin sınırı tipik olarak 1 ng dan daha azdır. Alkali ve toprak alkali elementlerin molibdenden ayrılması büyüklük dışlama (size exclusion) ilkesiyle Sephadex A-25 anyon değiştirici kolonda ayrılarak spektrofotometrik dedektörle ölçülmektedir (1). Mo(VI), titanyum (IV) ün N-metil furohidroksamik asit (N-MFHA) kompleksi polistiren/divinilbenzen kolonda ayrılıp ve ICP-MS ile tayini yapılmaktadır (1).

Çizelge 1.3 Kromatografik molibden analizlerine ait bazı örnekler.

Kolon	Kompleks	Eluent	Dedektör	Ref.
Si60	8-HQ	THF/Kloroform 6:4	254	11
C ₈	8-HQ -pridin	CH ₃ CN/H ₂ O 40/60	UV	12
C ₁₈	PDC	CH ₃ CN/asetat tamponu (pH 5.6) 70:30	UV 260 nm EC	13, 14
C ₁₈	8-HQ	MeOH-H ₂ O 67:33	UV	15
CN	PAR	MeOH-H ₂ O 0.01M KH ₂ PO ₄ - Na ₂ HPO ₄ 30:70	UV 540 nm	16
C ₁₈	tiron	MeOH-H ₂ O 37:43	UV 315 nm	17
C ₁₈	DHN	MeOH-H ₂ O 60:40 fosfat tamponu pH 7	UV	18

8-HQ: 8-Hidroksikinolin, PDC: Prolidinditiyokarbamat,
PAR: 4-(2-pridilazo)rezorsinol.
UV : Ultraviyole, EC: Elektrokimyasal yolla ölçümü
göstermektedir.

1.2.6 Molibdenin Voltametrik ve Polarografik Yolla Tayini

Alternatif akım polarografisi, diferansiyel puls polarografisi, anodik ve katodik sıyırma voltametrisi ve diğer voltametrik metodlar molibden tayinlerinde kullanılan ölçüm metodları olarak verilmektedir (19-50).

1.2.6.1 Polarografi

Mo(VI), 0.1M ve 2 M sülfürik asit içeren çözeltilerde Mo(V) ve Mo(III)'e indirgenmeye ait iki tane polarografik dalga gösterir (19). 1 M sülfürik asitli ortamda, $E_{1/2}$ değerleri doygun kalomel elektroda (SCE) karşı +0.09 V ve -0.32 V dur. Daha derişik H_2SO_4 veya artan sülfat konsantrasyonlarında da her iki yarı dalga potansiyelleri negatif değerlere doğru kaymaktadır. Bunu sebebi olarak muhtemelen molibden türlerinin kompleksleşmesi gösterilmektedir (20-23). Hidroklorik asitli ortamda ise bir veya üç polarografik dalga (pik) gözlenir. 0.01 - 0.1 M HCl li ortamda ve $5-10 \times 10^{-5}M$ molibden konsantrasyonlarında $E_{1/2}$ değerleri SCE ye karşı -0.10V, -0.48V ve -0.88 V olarak gözlenmiştir (24).

Yükseltgenler yanında polarografik olarak indirgenmiş molibden yeniden yüksek bir değerliğe yükseltgenebilir. Bunun sonucunda polarografik analizin duyarlılığı oldukça artar. maksimum sınır akımı molibdenle yükseltgen arasındaki yükseltgenme işleminin hızına bağlıdır. Bu

katalitik işlem, difüzyon kontrollü işlemden bağımsız hale gelir. Katalitik araç olarak belkide en fazla perklorat ve nitrat kullanılmıştır. 0.75 M H_2SO_4 -1M $HClO_4$ de SCE'a karşı -0.32 V da katalitik kontrollü bir dalga gözlenir (25). 0.1 M H_2SO_4 - 0.2 M Na_2SO_4 - 0.05 M HNO_3 çözeltisinde molibdene ait katalitik dalga -0.75V da gözlenir. Katalitik dalga perkloratla Mo(IV)'ün Mo(V)'e yükseltgenmesi sonucu oluşurken (26). nitrat ortamında Mo(III)'den Mo(V)'e yükseltgenme nedeniyle polarografik dalgalar gözlenir. Bromat iyonu 0.4 M asetik asit destek elektrolitinde (E_{pik} -0.44V SCE a karşı) (27), klorik asit (E_{pik} -0.12V SCE'a karşı) ve hidrojen peroksit 0.05 M sülfürik asitle (E_{pik} +0.28V SCE 'a karşı) katalitik molibden dalgaları verdiği not edilmiştir (28-30). Molibdenin koordinasyon bileşikleri ile kompleks iyon oluşumu polarografik dalganın daha negatif potansiyellere kaymasına yol açmaktadır. Eklenen kompleksleştiricinin molibdene ait piklerin hepsini veya birini daha negatif potansiyele kaydırıldığı ve bu kayma sırasında birbirine yakın olan bu piklerin birbirinden yeterince ayrılabilirdiği gözlenmiştir. Kompleksleştirme amacıyla sıkça, -OH grubu (hidroksi) içeren organik bileşikler kullanılmaktadır. Çizelge 1.4 de molibden tayini için eklenen kompleksleştiriciler özetlenmiştir. Bunun dışında kompleksleşme girişim yapan elementlerin ayrılması için de yararlı olabilir. Polarografik molibden ölçümleri gözgen karışımları ve/veya sudan başka gözgenlerde de yapılabilir. Genelde destek elektroliti olarak LiCl kullanılmaktadır. Örneğin Mo(V) tiosiyanat kompleksi dietil eter ile ekstrakte edilip ortama 0.5 M LiOH'in

metanoldeki çözeltisi eklenerek polarografik analizi gerçekleştirilmektedir (31). katekol (32), 8-hidroksikinolin (33), N- sinnedfenilhidroksilamin (34) ve N-benzoilfenilhidroksilamin (35,36), organik çözücülerle ekstrakte edilip polarografik olarak tayin edilmektedir. 8-hidroksikinolin kloroform ile ekstrakte edildikten sonra kloroform uzaklaştırılır. Katı hale gelmiş ekstrakt dimetilformamid içerisinde çözülüp , HClO_4 , NaClO_4 veya TBAP eklenerek polarografik ölçümü sıkça başvurulan bir yöntemdir(49).

Çizelge 1.4 Molibdenin polarografik tayini için kullanılan kompleks yapıcı bileşikler.

Reaktif	şartlar	$E_{1/2}$	$\mu\text{g Mo/ml}$	Ref.
asetil aseton, 1M aspartik asit	1M H_2SO_4	-0.62	1-100	37
katekol, 0.2 M H_2SO_4	0.001M BuPh ₃ PBr ile ekstraksiyon	-0.42	0.4-40	32
0.001 M KClO_3 , 0.002 M amigdalik asit	0.5 M H_2SO_4	-0.62	0.001-	39
0.5 M KClO_3 , 0.05 M Mandelik asit	0.1 M H_2SO_4	-0.26	0.001	40
0.5 M sitrik asit	pH 1.8 HCl	-0.37	1-	41,42
0.02 M ferron	pH 4.0, asetat	-0.63	10-130	43
0.5 M laktik asit	pH 2.1	-0.22	20-	44
0.005 M malik asit		-0.23	100-	45
0.1 M mandelik asit	0.1 M H_2SO_4	-0.26	0.05-1	46-47
0.1 M suksinik asit	pH 2.2	-0.51		
tartarik asit	pH 2.0	-0.52	20-350	48

1.2.6.2 Anodik Sıyırma Voltametrisi

Anodik sıyırma metodu ile molibden tayini için birkaç çalışma mevcuttur (50-51). Sıyırma piki SCE a karşı yaklaşık -0.45 V da gözlenmektedir.

1.2.6.3 Katodik Sıyırma Voltametrisi

Katodik sıyırma ölçümleri uygulamalarında en sık kullanılan kompleksleştirici 8-hidroksikinolindir. Bu kompleksleştirici ile deniz sularında, biyolojik örneklerde önderiştirme gerektirmeksizin molibden tayinleri duyarlı olarak yapılabilmektedir. Çizelge 1.5 de katodik sıyırma ile molibden analizlerine ait örnekler verilmiştir. Katodik sıyırma ölçümlerinde tayin sınırı genelde $10^{-9}M$ civarındadır.

Çizelge 1.5 Katodik sıyırma ile molibden analizine ait örnekler.

Kompleksleştirici	Ortam	Uygulama	Kaynaklar
Oksin	0.02 M NaF pH 3.4	biyolojik örnekler	52,53
Oksin	pH 2.5 HCl ile	deniz suyu	54
Oksin	0.5 M KNO ₃ -0.05M HNO ₃	bitkilerde	55
dikloroksin	pH 2		56
Mandelik asit	0.5 M NaClO ₃ 0.05 M H ₂ SO ₄	-	57
2-BIBH	fosfat tamponu pH 3.3 0.05M NaClO ₄	-	58
EBBR	pH 1.6	deniz suyunda	59
Dimetilglioksim	asetat tamponu pH 5.25	deniz suyu	60

EBBR: Eriokrom Blue Black R, 2-BIBH:2-benzilideniminoben-zohidroksamik asit.

1.2.6.4 Polarografik ve voltametrik molibden tayininin bazı uygulama alanları

Çizelge 1.6 da molibdenin voltametrik analizlerine ait uygulamalar özetlenmiştir.

Çizelge 1.6 Çeşitli örneklerde molibden analizleri

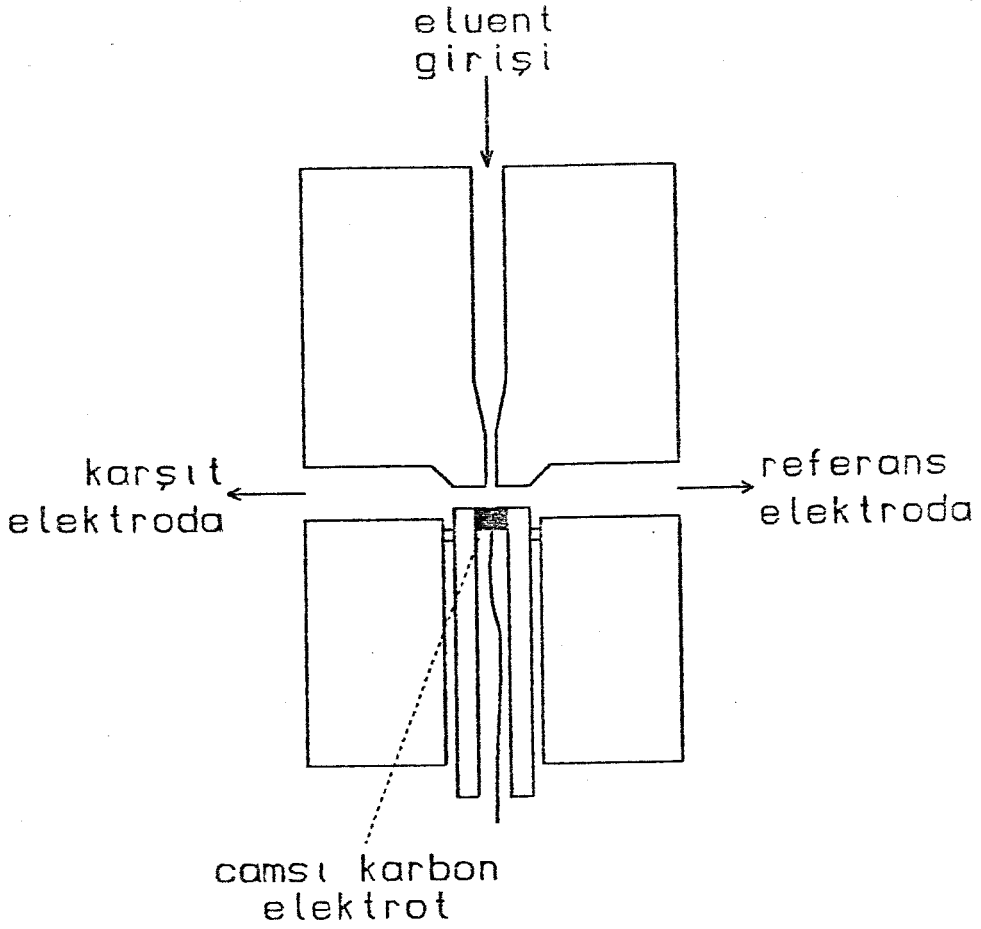
<i>Kaya ve mineraller</i>		<i>Biyolojik örnekler</i>	
Silikat kayaları	61	süt	67
kayalar	25	çim	68
molibdenit	30	patates	69
<i>Alaşım lar</i>		bitkiler	70
Krom çeliği	36	topraklar	71,72
Mn çeliği	62	<i>Çevre örnekleri</i>	
Ni çeliği	63	doğal sular	73
<i>Saf elementler</i>		deniz suyu	74
Cd	64	<i>Çeşitli örnekler</i>	
Fe	65	ilaçlar	75
Zr	66	gübreler	76,77
		cam	78
		seramik	79
		sülfürik asit	80

1.2.7 Akış Sistemlerinde Voltametrik Analiz

Sıvı kromatografi, özellikle ters faz modu, lipofilik ve ucucu olmayan bileşiklerin matris içerisinden ayrılıp tanımlanması için sıkça kullanılmaktadır. Bununla birlikte seçicilik ve duyarlık ölçüm basamağında kullanılan metoda bağlı kalır. Ultraviyole, fluorimetrik ve iletkenlik ölçüm metodları, voltametrik ölçüm metodu ile karşılaştırıldığında tamamen farklılık gösterir. Elektrokimyasal ölçüm diğer ölçüm türlerinden farklı bir seçicilik sağlar. Elektrokimyasal bir ölçümde, elektrokimyasal hücrede iletkenliği sağlayacak yeteri miktarda destek iyon bulunması gerekir. Duyarlık ise kullanılan elektroda ve bileşenin özel karakteristiğine bağlıdır. Yüksek duyarlık için çok ince bir difüzyon tabakasına ihtiyaç vardır. Küçük ölçüm hücresi daha duyarlı

ölçüm demektir. Akış sistemlerinde elektrokimyasal ölçüm camsi karbon veya altın elektrotlarda yükseltgeme işlemiyle yapılır. Fenolik, aromatik amin, metoksi ve sülfür grupları içeren bileşikler elektrokimyasal olarak yükseltgenip tayin edilebilirler(1). Karbon elektrotlarda indirgemeyle dedeksiyon kinonlar, nitro- ve nitrozo- bileşikleri gibi düşük indirgeme potansiyeli gösteren bileşiklerle mümkündür. Aşırı hidrojen potansiyeli yüksek olan ve yeni elektrot yüzeyi oluşturmaya kolayca izin veren civa damla elektrodu (DME), indirgemeyle ölçüm yapılabilmektedir (81). Civa kaynaklı dedektör sistemlerinde sorun, çözeltide bulunan çözünmüş oksijen ve pompa gürültüsüdür. Katı elektrotlarda bu sorunlar daha az olmasına rağmen, elektrot yüzeyinin kirlenmesiyle analizin tekrarlanabilirliği azalmaktadır. Katı elektrotları içeren dedektörler ticari olarak elde edilebilirken, civa kaynaklı elektrotlar elektroanalizci tarafından laboratuvarlarda yapılmaktadır.

Elektrokimyasal dedektör olarak belkide en fazla wall-jet dedektörü kullanılmaktadır. Şekil 1.1 de bir wall-jet dedektör şeması verilmiştir. Wall-jet dedektörü yüksek duyarlılığı (etkin kütle iletimi) ve yüzey adsorpsiyonunun en az olması (elektrot yüzeyine doğrudan gelen eluentin, mekanik yıkama etkisiyle) nedeniyle tercih edilmektedir. Bunun dışında akış sistemlerinde voltametrik dedektör olarak dönen disk elektrot, ince tabaka dedektörü de kullanılmaktadır.



şekil 1.1 Wall- Jet dedektörü

2. VOLTAMETRI VE POLAROGRAFİNİN TEORİSİ

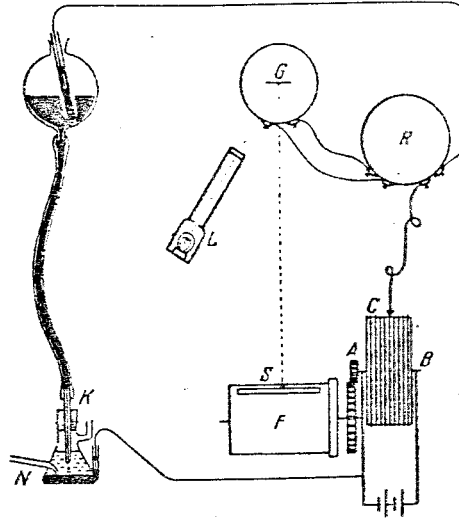
Voltametri elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyelin sonucu olarak kimyasal değişim nedeniyle gözlenen akımın izlenmesini ilke alan bir metod olarak tanımlanabilir. Volt-am(pero)-metri kelimesinden türetilmiş olup, akım potansiyel eğrileri durgun sıvı veya katı elektrodlar üzerinde elektrodların yapım materyallerinden bağımsız olarak araştırılır. Asılı civa damla (HMDE: Hanging Mercury Dropping Electrode) elektrodu voltametrde kullanılan bir elektrottur. Voltametrde konsantrasyon polarizasyonu gerekirken, potansiyometrde ölçümler akımın sıfır ve polarizasyonun olmadığı durumda yapılır. Voltametrde analitin küçük bir kısmı değişime uğrarken, kulometrde analitin tamamen başka bir forma dönüşmesi gerekir.

2.1. Polarografi

IUPAC a göre polarografi sıvı elektrotlarla akım-gerilim eğrilerinin alınmasıdır. Bununla birlikte sıvı elektrodun (örneğin civa elektrot) yüzeyi periyodik (DME, SMDE) veya devamlı olarak yenilenmesi gerekir.

Voltametri Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky nin 1920 de polarografiyi keşfiyle başlar . Şekil 2.1 de bir Heyrovsky polarografi verilmiştir. Polarografi voltametrik metodlar içinde hala sıkça kullanılan bir metoddur. Diğer metodlardan ayrılan tarafı elektrot olarak

damlayan civa elektrodu (Dropping Mercury Electrode : DME) kullanılmasıdır.



- A, B : Tel sarımı
 C : Potansiyel seçici
 R : Direnç kutusu
 G : Galvanometre
 L : Lamba
 K : Civa kapiler
 N : İnert gaz girişi

Şekil 2.1 Heyrovksy polarografı.

1950 yılından sonra voltametri gelişmiş bir teknik olarak ortaya çıkmıştır. 1955 den 1965 e kadarki on yıl içerisinde orjinal metodun bazı modifikasyonları ortaya çıkarılmıştır. Bu arada tekniğin uygulama alanı sınırlı kalmıştır. Bu arada elektronikteki gelişmelerle tekniğin sınırları genişletilmiştir. Bu gelişmeler sonucunda birçok organik ve anorganik türlerin kalitatif ve kantitatif analizlerine ait uygulamalar artmıştır.

2.1.1. Klasik Polarografinin Teorisi

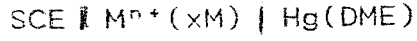
Klasik polarografik ölçümler genelde 10^{-2} - 10^{-5} M analit konsantrasyonu içeren sulu çözeltilerde yapılır. Gerekliyse bir çok organik ve diğer çözücü sistemleri de kullanılabilir. Polarografi 1-2 ml çözelti içerisinde kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Polarografik metodların duyarlılığı diğer elektrokimyasal metodlarla (Kulometri, potansiyometri) benzerlik gösterir.

2.1.2. Polarografik Düzenekler

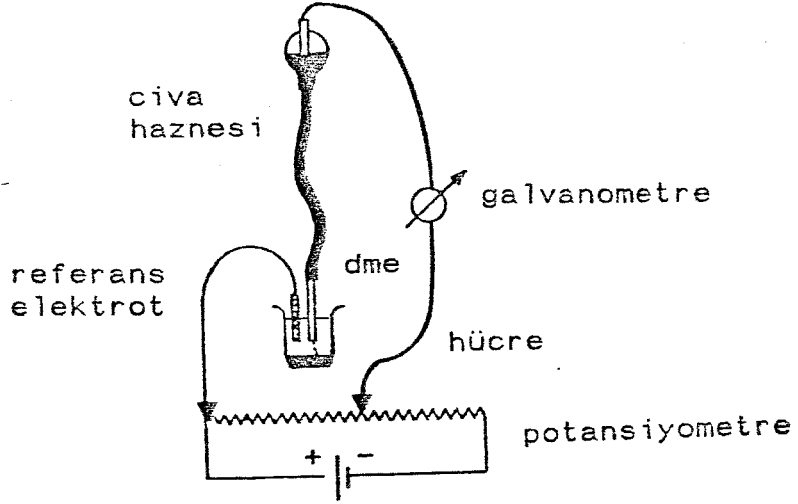
Polarografik veri, artan bir şekilde uygulanan potansiyelin sonucu gözlenen akımın ölçülmesiyle elde edilir. Sonuçta ele geçen akım-potansiyel eğrisi polarogram olarak adlandırılır. Ele geçen bu polarogram kalitatif ve kantitatif bilgileri içerir.

2.1.3. Klasik Polarografi Hücreleri

Klasik polarografik ölçümler için elektrokimyasal hücre şu şekilde verilebilir.



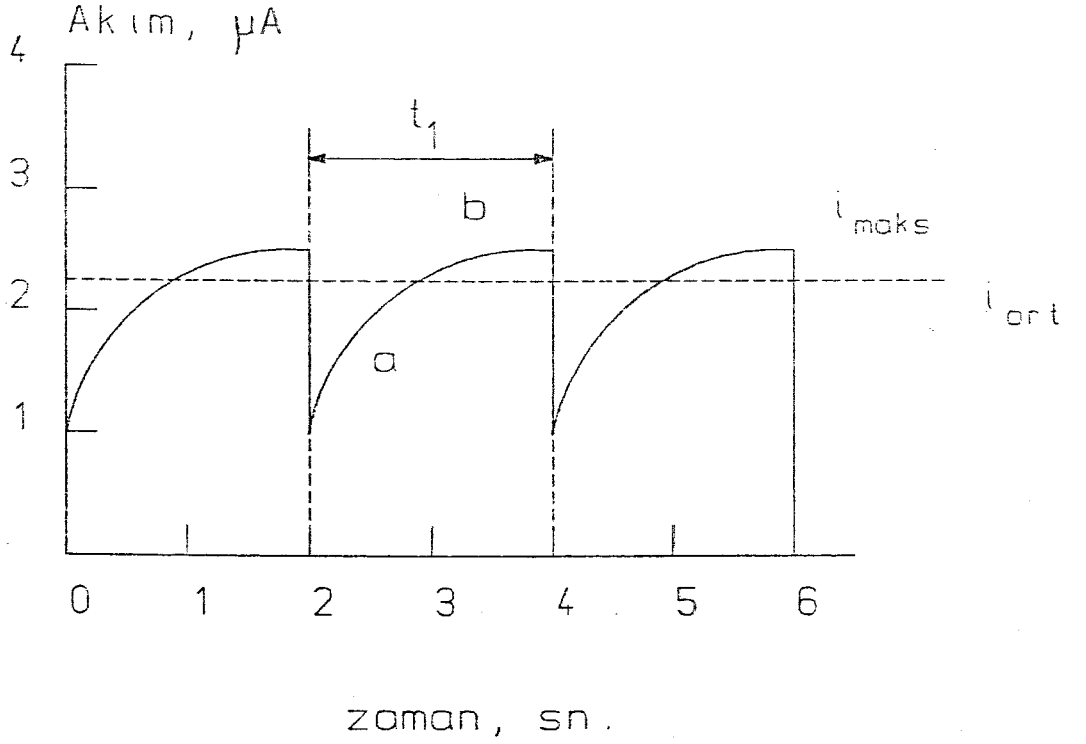
Burada anot doymuş kalomel elektrotudur ve ideal polarizlenmiş elektrot olarak görev yapar. Bu hücrede katod ise damlayan civa elektrotudur. Damlayan civa elektrodu 5-20 cm uzunluğundaki kapiler bir cam borudan oluşur (iç çap yaklaşık 0.05 cm). Kapilerin ucundan civa damlalarının çıkmasını, yaklaşık 50 cm yüksekte bulunan bir civa banyosunun uyguladığı basınç sağlamaktadır. 0.1- 1 mm çapındaki civa damlacıkları 2-6 saniye aralığında damlamalarla elde edilmektedir. Şekil 2.2 de iki elektrotlu klasik dc polarografi gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Klasik dc polarografı

2.1.4 Damlayan Civa Elektrotta Akım Değişmeleri

Elektrokimyasal hücreden geçen akım damla hızına ve damla büyüklüğüne bağlı olarak değişir. Damla düştüğünde akım da sıfıra düşer (Şekil 2.3). Damlanın tekrar büyümesiyle, yüzey alanı büyüdüğünden buna bağlı olarak akım düzeyi artar. Bunun nedeni yüzey alanı büyümesiyle difüzyonun artmasıdır. t zamanındaki ortalama akım teorik olarak sabittir. Düzensiz akımlar düzeneğin salınımlarından ileri gelebilir.

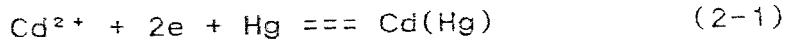


Şekil 2.3 Damla düşmesine bağlı olarak akım değişimleri

2.1.5 Polarogramlar

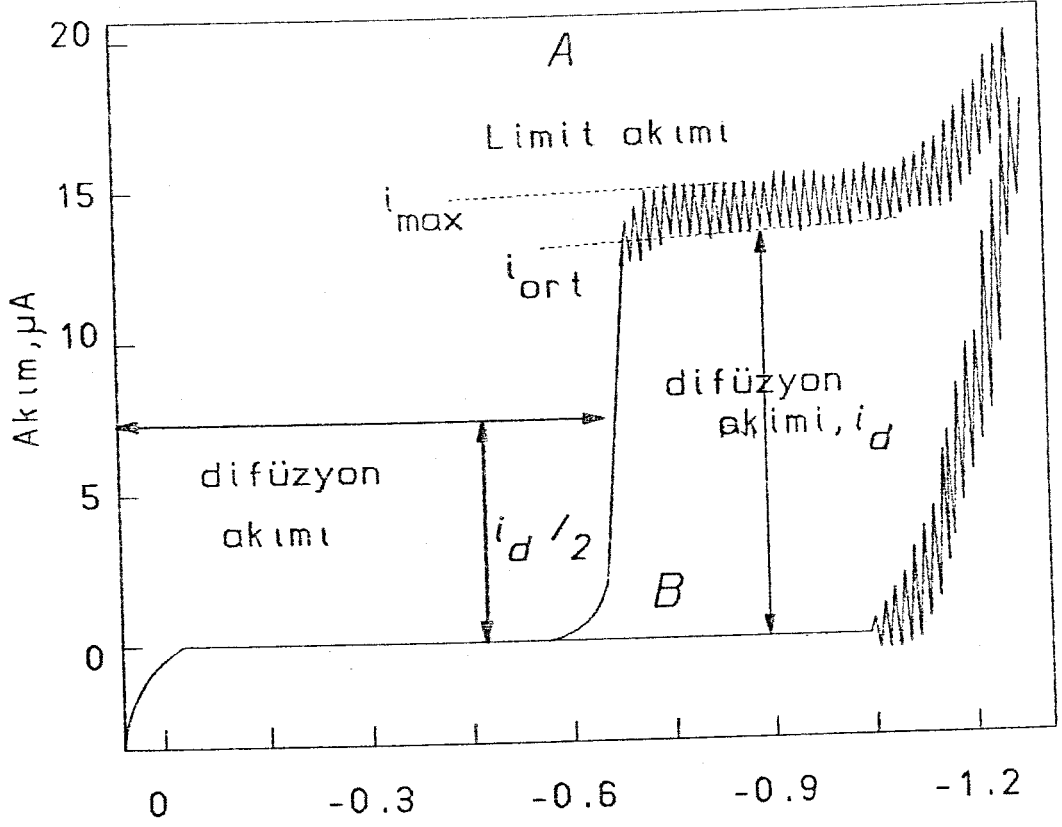
Şekil 2.4 de tipik bir polarogram verilmiştir. Birinci polarogram (A), 5×10^{-4} kadmiyum iyonu ve 1.0 M HCl içeren çözeltiye aittir. İkinci polarogram ise içerisinde kadmiyum bulunmayan 1 M HCl ile alınmıştır. Katod negatif potansiyele bağlanmış olup, uygulanan potansiyel düzenli olarak negatif yönde artırılır. Elektronların güç

kaynağından elektrodada doğru akmasıyla pozitif akım elde edilir. Şekil 2.4 a daki basamak biçimli akım, polarografik dalga olarak adlandırılır. Bu;



reaksiyonu sonucu oluşur ki, reaksiyon ürünü (Cd(Hg)) bir amalgam olup elementel kadmiyumun civa içerisinde çözülmesini göstermektedir. Yaklaşık -1 V da her iki (A, B) polarogramda görülen keskin akım artışları, hidrojen iyonlarının hidrojen gazı vererek indirgenmesi sonucu gözlenmektedir. Bir polarografik dalga yalnızca ortamda destek elektroliti varsa ortaya çıkabilir. HCl, verilen bu kadmiyum örneğinde destek elektroliti olarak görev yapmaktadır. Yalnızca destek elektroliti kullanıldığında görülen akım, artık akım olarak adlandırılır. Bu kadmiyum iyonlarının bulunmadığı durumda bile elektrottan geçen akım nedeniyle olmaktadır.

Polarografik dalgadan sonra gözlenen ve uygulanan potansiyelden bağımsız olan bu sabit akım, sınır akım olarak adlandırılır. Sınır akımı, elektrot işlemine giren türün elektrot yüzeyine taşınma hızının limit değere ulaşması sonucudur. Bu hız reaktifin difüzyon hızıyla sınırlanmıştır. Difüzyon kontrollü sınır akımına özel olarak difüzyon akımı denir, ve i_d ile gösterilir. Genelde difüzyon akımı reaktifin çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Şekil 2.4 de görüldüğü gibi difüzyon akımı; sınır akımının artık akımdan farkıdır. Diğer önemli bir nicelik yarı dalgapotansiyeli olarak adlandırılan, difüzyon akımının yarı dalga yüksekliğindeki akımı oluşturan



Şekil 2.4 Cd^{2+} polarogramı.

uygulama potansiyelidir. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ sembolü ile verilir ve reaktifin kalitatif tanımlaması için kullanılır.

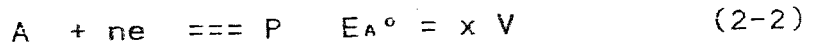
2.1.6 Polarografik akımlar

Elektrot yüzeyine taşınan reaktif türlerin hızıyla akım sınırlandığında sınır akımı gözlenir. Taşınmada üç değişik kuvvet rol oynar; elektrostatik kuvvetler, mekanik

kuvvetler (titreşim, karıştırma, konveksiyon) ve difüzyon. Polarografide ilk iki kuvvet etki dışında bırakılabilir. Böylelikle sınır akımı tamamen difüzyon kontrollü olur. Elektrostatik etkiyi azaltmak için çözeltiye inaktif bir elektrolit eklenir. Konsantrasyonu için analitin konsantrasyonundan 50-100 kez aşırı miktarı yeterlidir. Bu konsantrasyon elektrodda yüklenmeyi etkin olarak gölgeler. Mekanik iletim ise hücrenin titreşimleri engellenerek ve sıcaklık değişmelerini kontrol ederek yapılabilir. Bu etkiler ortadan kaldırılınca sınır akımı difüzyon kontrollü olarak gelişir.

2.1.7 Difüzyon akımı

A analit türünün damlayan civa üzerinde hızlı ve tersinir indirgenmesi göz önüne alınırsa, P ürünü bu durumda çözülebilir bir iyon veya moleküldür. Yarı reaksiyon ve standart potansiyel;



$$\text{ve} \quad E_{uyg} = E_A^\circ - \frac{0.0591}{n} \log \frac{P_0}{A_0} - E_{sce} \quad (2-3)$$

Burada E_{sce} doygun kalomel elektrodun potansiyelidir. P_0 ve A_0 türlerin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonlarıdır. Eğer yeterince büyük potansiyel uygulanmışsa civa çözelti ara yüzeyinde A azalırken P artacaktır. Bu işlem denge gerçekleşinceye kadar devam eder. Bu durumda A'nın yüzeye

doğru, P nin ise ters yönde konsantrasyon gradienti kurulur. Bu iki türün R_A ve R_P taşıma hızları konsantrasyon farklarıyla ilgilidir. Şöyleki;

$$R_A = k'_A (A - A_0) \quad (2-4)$$

$$R_P = k'_P (P_0 - P) = k'_P P_0 \quad (2-5)$$

Burada k'_A ve k'_P orantı katsayısıdır. Türlerin hareketi yalnızca difüzyona bağlı ise akım taşıma hızıyla orantılıdır.

$$i = k''_A R_A - k_A (A - A_0) \quad (2-6)$$

buradan $k_A = k''_A k'_A$

Benzeri şekilde

$$i = k''_P R_P = k_P P_0 \quad (2-7)$$

Eğer uygulanan potansiyel E_{uyg} yeterince büyükse A_0 çözeltideki konsantrasyon yanında ihmal edilebilir

$$i = i_d = k_A A \quad (2-8)$$

Burada, i_d potansiyelden bağımsız difüzyon akımıdır ve doğrudan çözeltideki A'nın konsantrasyonuna bağlıdır. Kantitatif polarografi bu denklem üzerine kurulmuştur. Reaktifin elektrot yüzeyine göçü limit hıza ulaştığında akım potansiyelden bağımsız hale gelir. Böylece tam

konsantrasyon polarizasyonu ortaya çıkar. Bir mikro elektrotta bu koşul tipik olarak 10^{-3} M çözelti için akım 3-10 μ A (mikroamper) civarındadır. Bu akımın düzeyi reaktifin çözeltideki miktarının önemli bir miktarda değişmesini sağlamaz. Sınır koşulda maksimum akım;

$$(i_d)_{\max} = 706 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

olarak hesaplanır. Bu denklem ilk defa türetenin anısına Ilkovic denklemi olarak adlandırılmıştır. Denklemden; C, mmol/l; m, (cıva kütle hızı) mg/sn; D, difüzyon katsayısıdır. Denklem maksimum akım yerine ortalama akım olarak yazılmak istenirse, denklemi 607 katsayısı ile çarpmak gerekir.

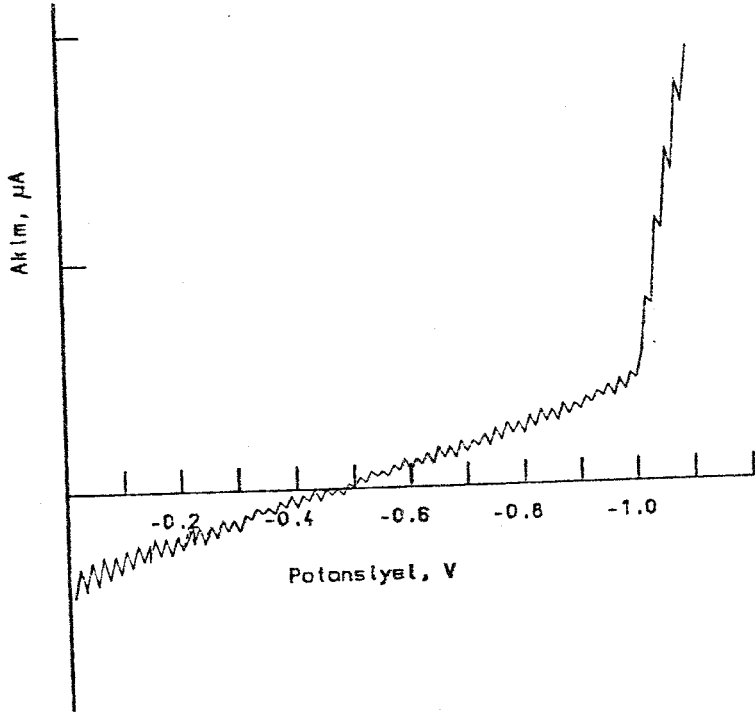
$$(i_d)_{\text{ort}} = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (1-9)$$

ortalama ve maksimum akımların her ikisinde kantitatif polarografide kullanılabilir.

2.1.8 Artık akım

Şekil 2.5 de 0.1 M HCl içeren çözeltinin artık akım eğrisi verilmiştir. Bu artık akımın iki kaynağı vardır. Birincisi eser düzeyde safsızlıkların indirgenmesiyle meydana gelen akım olup, bu safsızlıklar az miktarda çözünmüş oksijen, saf sudaki ağır metal iyonları, kullanılan destek elektrolitden kaynaklanabilir. Artık akımın ikinci sebebi

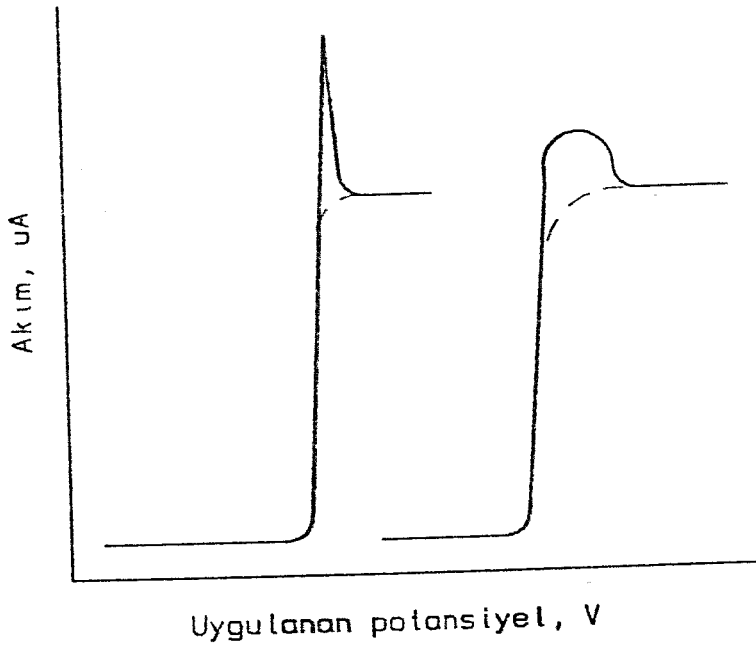
yükleme veya kondansatör akımı olarak adlandırılır. Bunun nedeni civa damlasının çözeltiye göre yüklü olmasından ileri gelmektedir. Uygulanan potansiyel doygun kalomet elektroduna göre negatif yüklenmiş olur. Uygulanan potansiyel -0.4 V dan daha küçükse civa çözeltiye göre pozitif olur. Yani damlanın kopması anında üzerindeki elektronlar kapıların içinde kalan civanın içine itilir. Potansiyel -0.4 V ise civa damlanın yüzeyi çözeltiye göre yüksüz hale gelir. Yükleme akımı faradik olmayan akımlardandır. Polarografik metodların duyarlığı ve doğruluğu artık akımların düşük düzeyde bulunmasına bağlıdır.



Şekil 2.5 Artık akım

2.1.9 Akım Maksimumu

Akım maksimumları sıkça polarogramın şeklini bozarlar. Difüzyon akımı ve yarıdalga potansiyelinin tayinini güçleştirir. Bu polarografik maksimumların nedeni tam olarak anlaşılmış değildir. Genelde eser miktardaki yüksek molekül ağırlığına sahip jelatin, Triton-X-100 (ticari yüzey aktif madde), metil kırmızısı veya diğer boyaların eklenmesiyle bu polarografik maksimumlar kaybolurlar. Şekil 2.6 da tipik polarografik maksimumlar verilmiştir.



Şekil 2.6 Polarografik maksimumlar

2.1.10 Adsorpsiyon Akımı

Polarogramı alınması istenen maddenin veya indirgenmiş halinin elektrod yüzeyinde adsorplanması sonucu asıl dalgadan önce veya sonra yeni ve küçük bir dalga meydana gelir. Bu dalgayı meydana getiren akıma, adsorpsiyon akımı denir. Meydana gelen bu yeni akım sınır akımını büyük ölçüde etkiler.

2.1.11 Yarı Dalga Potansiyeli

Denklem 2-2 de verilen elektrot reaksiyonunda uygulanan potansiyelle akım arasındaki ilişkiyi oluşturmak için 2-8 denkleminde 2-6 denklemini çıkarırsak

$$A_0 = \frac{i_d - i}{k_A} \quad \text{elde edilir.}$$

Bu denklem ve 2-7 denklemini 2-3 denklemine uygularsak

$$E_{uyg} = E_{A^0} - E_{sCE} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{k_A}{k_P} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (2-10)$$

$E_{uyg} = E_{1/2}$ alırsak

$$i = \frac{i_d}{2}$$

Bu bağıntı 2-10 denkleminde yerine konursa;

$$E_{1/2} = E_A^\circ - E_{SCE} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{k_A}{k_P} \quad (2-11)$$

Yarı reaksiyon için standart potansiyel k_A ve k_P ye bağlıdır. Bu iki sabitde difüzyon katsayılarına bağlı olup karakteristikleri Ilkovic denkleminde verilmiştir.

$$k_A = 607 n D_A^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

ile verilir. Benzeri bağıntı k_P içinde yazılabilir.

$$k_A/k_P = v D_A/D_P$$

Denklem 2-10 ve 2-11 birleştirilirse

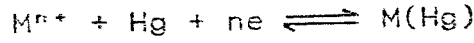
$$E_{\text{uyg}} = E_{1/2} - \frac{0.0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad (2-12)$$

elde edilir.

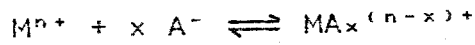
Tersinir reaksiyonlar için $\log i/(i_d - i)$ E_{uyg} potansiyeline karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi $-0.0591/n$ olan bir doğru elde edilir. Denklem 2-11 den görüleceği gibi yarı dalga potansiyelinin konsantrasyona bağlı olmadığını, sınır akımında indirgenmiş türün difüzyon katsayılarının indirgenmiş türün difüzyon katsayısı oranına bağlı olduğunu göstermektedir.

2.1.12 Polarografik Dalgaya Kompleks Oluşumunun Etkisi

Metal iyonun indirgenme veya yükseltgenme potansiyeli metal iyonuyla kompleks yapan türlere büyük ölçüde bağlıdır. Metal kompleksinin yarıdalga potansiyeli metal iyonun yarı dalga potansiyelinden daha negatiftir. Bu kayma kompleksin oluşum sabitinin ölçülmesine de izin vermektedir.



ve



Lingane, ligandın molar konsantrasyonuyla yarı dalga potansiyeli kayması arasındaki bağıntıyı şu şekilde vermiştir.

$$(E_{1/2})_c - E_{1/2} = - \frac{0.0591}{n} \log K_f - \frac{0.0591}{n} \log M_L \quad (2-13)$$

Burada $(E_{1/2})_c$ ve $E_{1/2}$ sırasıyla kompleksleşmiş ve kompleks oluşturmamış katyonun yarı-dalga potansiyelidir. K_f kompleks oluşum katsayısı ve x molar katılma oranıdır.

2.1.13. Tersinmez reaksiyonların polarogramı

Çoğu polarografik elektrot işlemi, özellikle organik sistemlerde yapılan işlemler tersinmezdir. Bunun sonucu

keskin olmayan, daha belirsiz dalgalar elde edilir. Bununla birlikte tersinmez reaksiyonlarda yarı-dalga potansiyelleri konsantrasyona, difüzyon akımına bağıllık gösterir. Buna rağmen kantitatif amaçla kullanılmaktadır.

2.1.14 Anodik Dalgalar ve Karışık Anodik ve Katodik Dalgalar

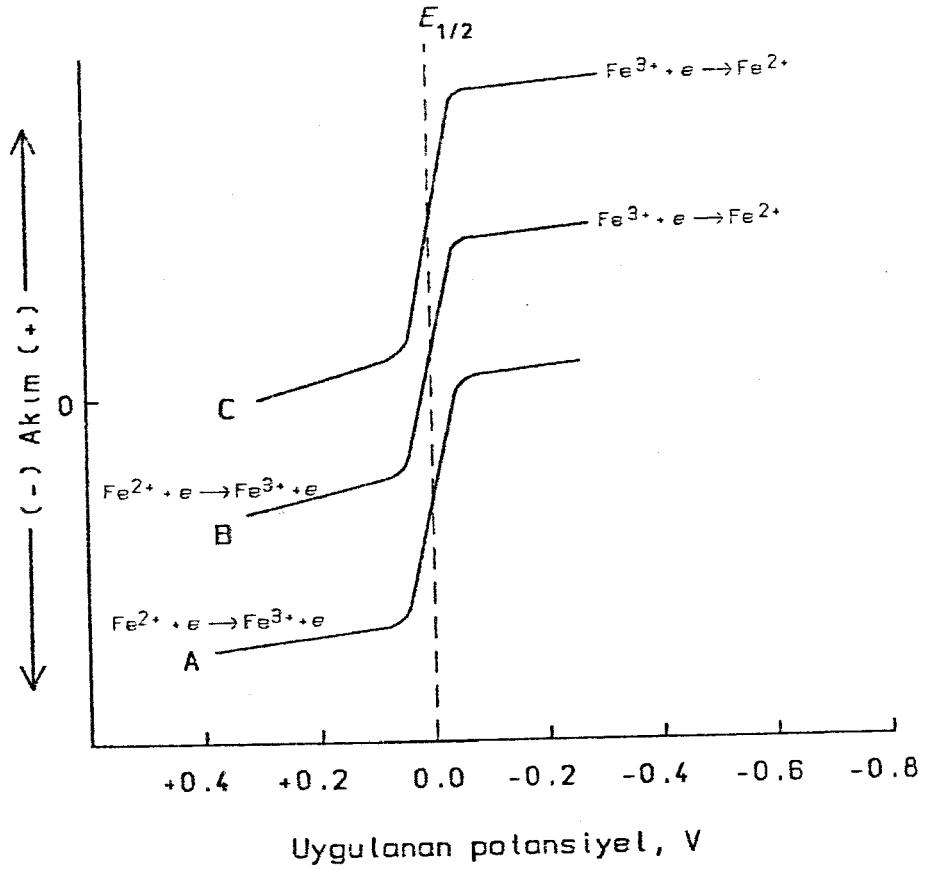
Polarografide anodik dalgalara, katodik dalgalara oranla sıkça karşılaşılmamaktadır. Bununla birlikte anodik polarografide dar bir sınır içerisinde çalışma zorunluluğu vardır. Yükseltgenmeden önce damlayan civa elektrodu reaksiyona girebilir. Katodik polarografide söz konusu madde yükseltgenir. Anodik dalgaya örnek olarak Şekil 2.7 de verilen Fe(II)'nin Fe(III)'e sitrat beraberinde yükseltgenmesi verilmiştir. Difüzyon akımı yaklaşık +0.1 V da görülür. Burada reaksiyon



Potansiyel daha negatif yapıldığında yaklaşık -0.02 V da akım sifira gelir. C eğrisi Fe(III) ün aynı ortamdaki polarogramını gösterir. Burada katodik dalga Fe(III) ün iki değerlikli duruma indirgenmesi ile oluşur. Yarı dalga potansiyeli her iki demir türünün indirgenme ve yükseltgenmesi için aynıdır. Buradan damlayan civa elektrotta indirgenme ve yükseltgenmenin ideal tersinir

olduğu görülür.

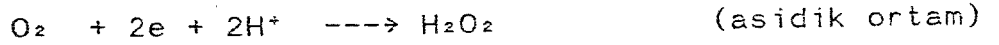
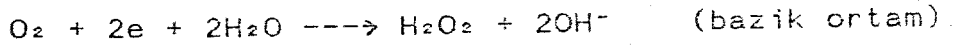
B eğrisi Fe(II) ve Fe(III)'e ait karışımının polarogramını göstermektedir. Akımın sıfır olduğu seviyenin altındaki kısım Fe(II)'nin yükseltgenmesini, eğrinin üst kısmı ise Fe(III)'ün indirgenmesini gösterir.



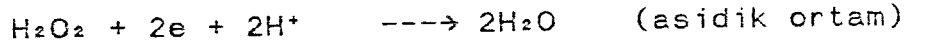
Şekil 2.7 Fe(II) ve Fe(III) ün anodik ve katodik polarogramı.

2.1.15 Oksijenin polarogramı

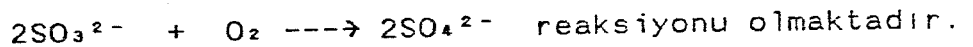
Oksijen normal şartlarda havayla dengede bulunan bir çözeltideki oksijen konsantrasyonunu $2 \cdot 10^{-4}$ molardır. Bu konsantrasyondaki oksijen oldukça belirgin bir polarogram verir. Polarogram hem asidik hemde bazik ortamda meydana gelir. Birinci basamak reaksiyonları;



ikinci basamak reaksiyonları ise;



Bu nedenle bir maddenin polarogramı alınmadan önce ortamda bulunan çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması gerekir. Bu amaçla çözelti içerisinde inert bir gaz geçirilir. Bu amaçla azot, argon, hidrojen gazları kullanılabilir. Polarogramı alınacak çözelti nötral veya bazik ise ortama sodyum sülfid konup bir süre bekleyerek oksijeni giderilir. Bekleme süresinde;



2.2 Enstrümantasyon

2.2.1 İki Elektrotlu Polarograf

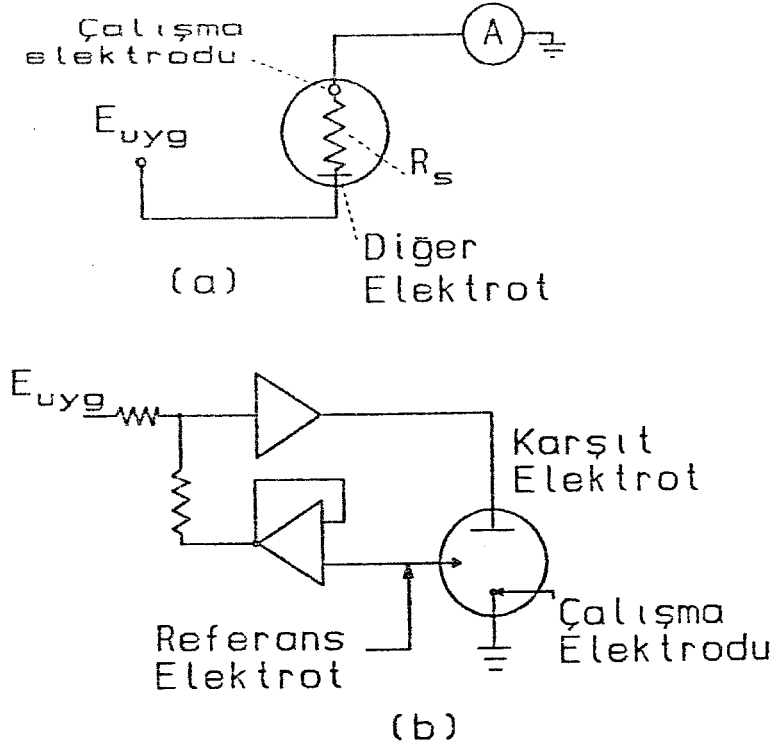
Klasik dc polarografi Şekil 2.2 de olduğu gibidir. Bir polarografda 5-50 ml çözelti içeren bir elektroliz hücresine daldırılmış bir civa damla elektrottan oluşur. Bu kapiler civa elektrodun iç çapı yaklaşık 0.05 - 0.08 mm dir. Kapiler, bir boruyla 30-80 cm yükseklikteki bir civa haznesine bağlıdır. Civa haznesinin aşağı yukarı hareketiyle kolondaki civa basıncı seviyesi ayarlanır. Böylelikle damla hızı 2-8 sn arasında değiştirilebilmektedir. Çözünmüş oksijen çözeltilerden inert gaz geçirilerek uzaklaştırılır.

Hücre içerisinde ikinci bir elektrot olarak referans elektrot bulunur. Devre bir potansiyometreye bağlıdır ve bu potansiyometre yardımıyla DME ve referans elektrottan geçen potansiyel ayarlanabilir. Uygulanan potansiyeldeki gözlenen akım bir galvanometre yardımıyla ölçülmektedir. Potansiyele karşı devreden geçen akım grafiğe geçirildiğinde dc polarogram elde edilmektedir. Bu şekilde iki elektrot içeren bir polarografda ölçüm alındığında çözeltinin direnci ve ohmik IR düşmesi önemli miktarda ise hatalar meydana gelir. Bu nedenle iki elektrotlu polarografda sudan başka çözümlerde polarografi yapmak olanaksızdır.

2.2.2 Üç Elektrodlu Polarograf

iki elektrodlu düzenekte eğer referans elektrot uygun yapılmışsa potansiyeli, çözülden akım geçişiyle değişmez. Bazı durumlarda çalışma elektrodunun potansiyeli özellikle çözelti direncinden dolayı değişmektedir. Bu nedenle direnci düşük çözelti kullanılmaması veya iki elektrodu birbirine çok yakın yerleştirmek gereklidir. Bu problemlerin ortadan kaldırılması için üç elektrodlu potansiyostatik sistemler geliştirilmiştir. Üç elektrodlu sistemde çalışma elektrodu ve referans elektrodun yerleşimleri oldukça esnektir. Ek olarak diğer bir avantajı akım referans elektrod üzerinden geçmez.

Üç elektrodlu sistemde, elektrokimyasal hücrede dme, referans elektrot ve bir yardımcı elektrot bulunur. Ek bir devreyle potansiyel dme ile referans elektrot arasında kontrol edilir, fakat hücre akımı dme ve yardımcı elektrot arasında olur. Şekil 2.8 de iki ve üç elektrotlu sistem gösterilmiştir.

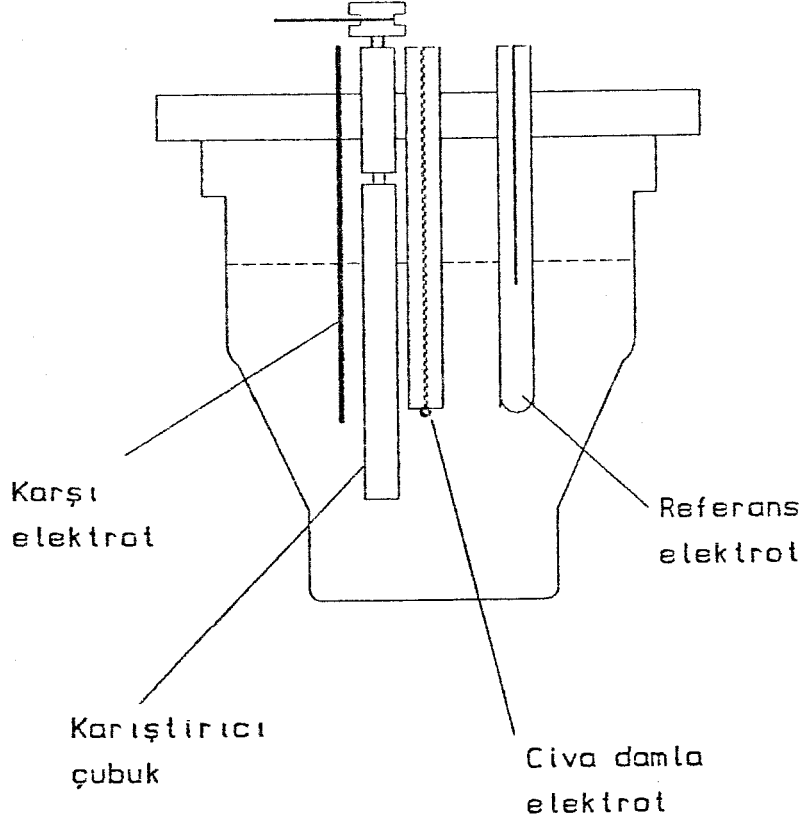


Şekil 2.8 İki ve Üç elektrotlu sistemlerin şematik olarak karşılaştırılması

2.2.3 Elektrokimyasal Hücreler

Şekil 2.9 da genel voltametrik ölçümler için kullanılan bir elektrokimyasal hücre verilmiştir. Hücre 5-50 ml çözelti ile çalışılabilecek şekilde yapılmıştır. Teflondan yapılmış kapağa elektrotlar takılmıştır. Adsorptif sıyırma voltametrik analizi için hücre ayrıca bir karıştırıcı çubuk içerir. Bir ince boru yardımıyla çözülden inert gaz geçirilir. Hücre yüzeyde soğurum yapmayan camdan imal edilmiştir. Sıcaklık kontrolünün gerektirdiği ölçümlerde

dış kısmında suyun dolmasına izin veren özel hücreler kullanılmaktadır.



Şekil 2.9 Elektrokimyasal hücre

2.2.4 Civa Damla Elektrotları

Şekil 2.9 da görülen civa damla elektrot 10 cm uzunluğa sahip bir cam kapilerdir. Klasik polrografik cihazlarda bu kapiler 50-70 cm yükseklikte asılı duran bir civa haznesine bağlıdır. Modern polarografik düzeneklerde bu şekilde bağlantı yoktur. Civa üzerine basınç yapmak için, çözeltideki gazları uzaklaştırmada kullanılan inert gazdan faydalanılır. Kapilerin birkaç ayda bir değiştirilmesi

gerekmektedir. Çözelti kapilerin iç kısmına girerse civa damla oluşum sürelerinde düzensizlik gözlenir.

2.2.5 Mekanik Kontrollü Damlayan Civa Elektrotları

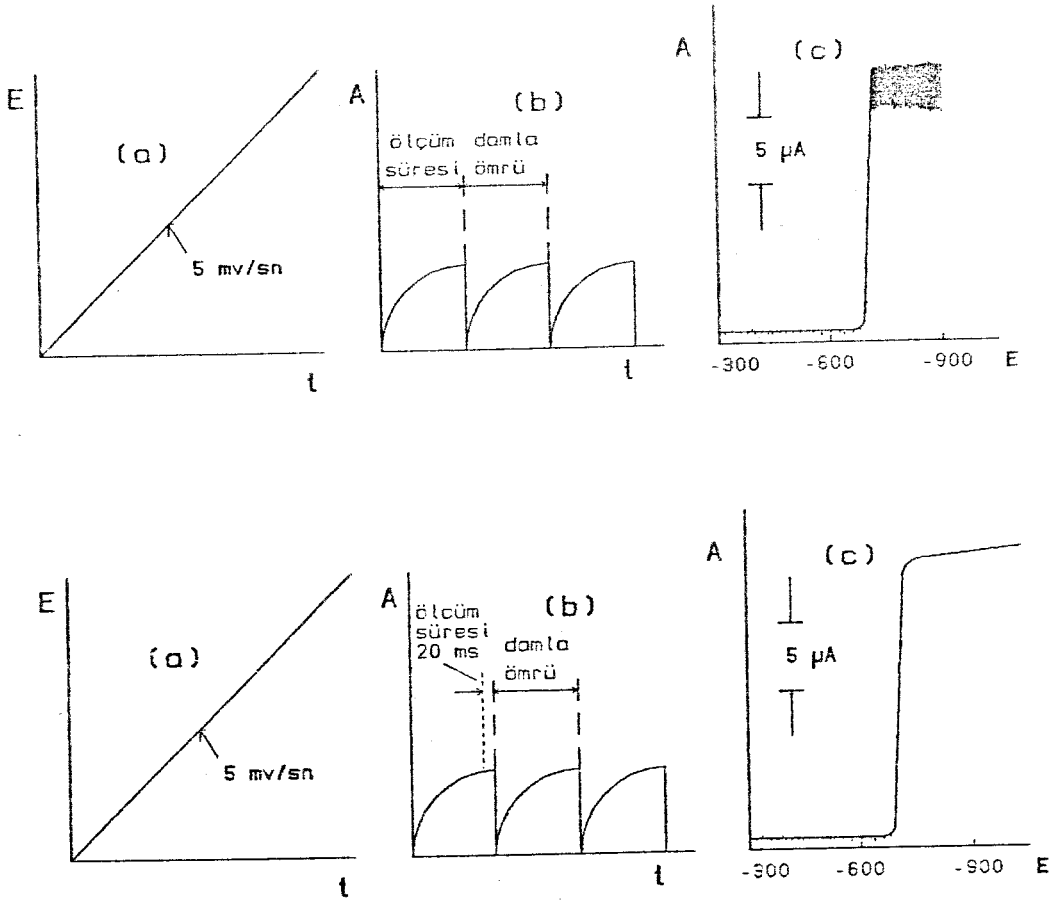
Klasik polarografide civa damlama hızı civa haznesinin yüksekliği ile ayarlanmaktadır. Bu hem çok yer kaplamakta hem de çalışma güvenliği açısından sakınca yaratmaktadır. Civanın düşmesi ancak damla yeterli büyüklüğe ulaştığında meydana gelir. Bu serbest düşme nedeniyle, civa damla büyüklüğü düzensiz ve damla yüzeyi büyük olur. Civa damlasını uygun büyüklükte ve eşit aralıklarla düşürmek için polarografi cihazı tarafında kontrol edilen elektromagnetik veya pnömatik çekiçler kullanılır. Çekiç vurma hızı serbest düşme süresinin üçte birlik süresine kadar ayarlanabilir. Böylelikle üç değişik büyüklükte damla büyüklüğü ele geçer. Mekanik kontrollü civa damla elektrotla klasik polarografinin dar sınırı genişletilmiştir. Mekanik kontrollü elektrodun üstünlüğü ise artık ve yükleme akımını en aza indirmesidir.

2.3 Geliştirilmiş Voltametrik Metodlar

Damlayan civa elektroduyla klasik polarografinin kantitatif uygulaması 10^{-6} M konsantrasyonla sınırlı kalmaktadır. Bu sınırlamayı faradik olmayan yükleme akımı getirir. Eğer faradik akımın faradik olmayan akıma oranı düşerse, kantitasyonda duyarlık azalır. Bu nedenle yükleme akımını yok eden veya verilerin işlenmesinde değişik teknikler uygulanan düzenekler geliştirilmiştir.

2.3.1 Akım Örneklemeli Polarografi

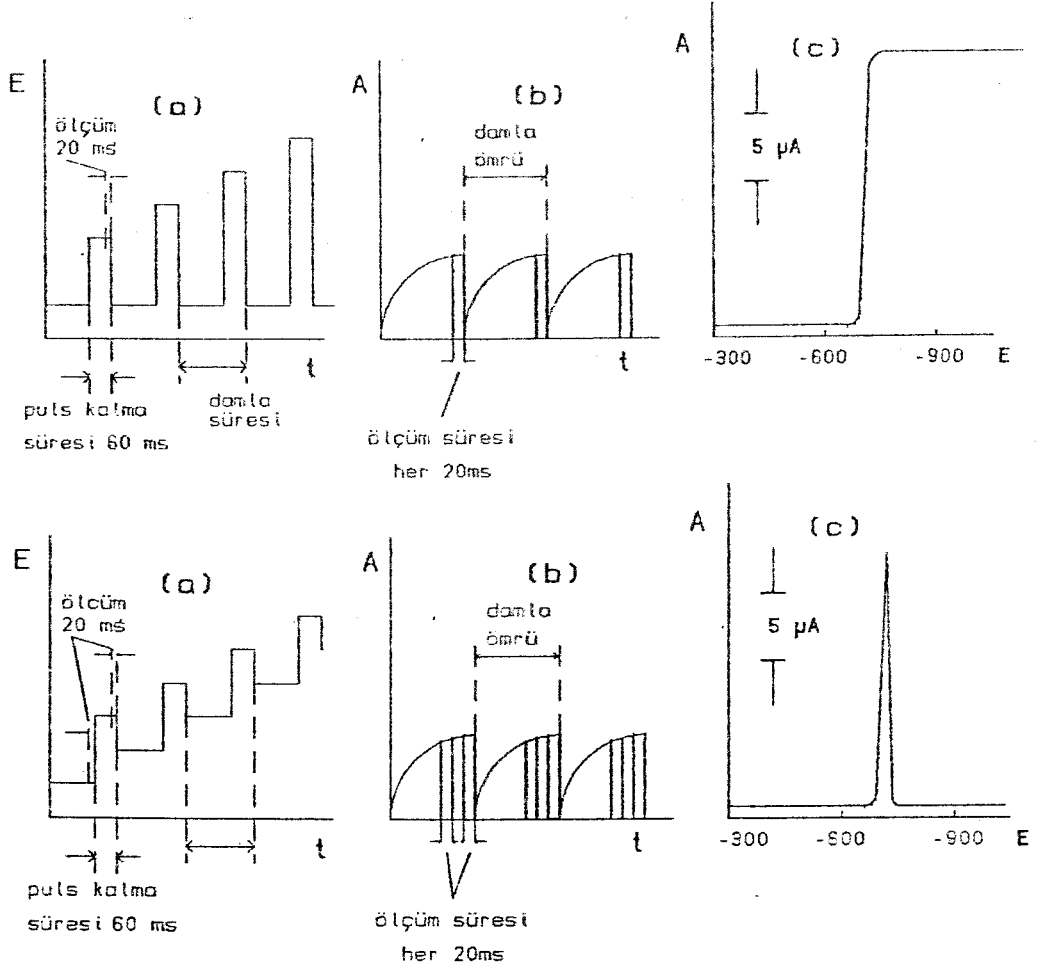
Şekil 2.10 akım örneklemeli polarografinin ölçüm şekli şematik olarak verilmiştir. Akım ölçümleri damlanın düşmeden önceki 5-20 milisaniyelik süre içerisinde yapılmaktadır. Böylece polarogramda civa damlasının büyümesinden dolayı polarogramda gözlenen iniş çıkışlar gözlenmez. Böylelikle duyarlık artırılabilir. Ölçüm süresi civa damlasının kontrollü düşmesi ile ayarlanmaktadır. Civa damlası belirli bir büyüklüğe ulaştığında, akım ölçümü yapılır ve 5-20 ms sonra çekiç yardımıyla damla düşürülür. Kontrollü damla düşürülmesiyle, her ölçüm zamanında damla büyüklüğünün aynı olması sağlanmaktadır. Akım ölçülmesinden elde edilen değer elektronik devre yardımıyla ortalamsı alınıp yazıcıya gönderilir. Akım örneklemeli polarografiyle tayin sınırı 3×10^{-6} dan 1×10^{-6} M a düştüğü gösterilmiştir (1).



Şekil 2.10 Klasik lineer taramalı ve akım örneklemeli polarografi

2.3.2 Puls Polarografisi

Puls polarografinin normal ve diferansiyel olmak üzere iki türü geliştirilmiştir. Şekil 2.11 de normal ve diferansiyel puls polarografiye ait akım potansiyel eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Normal ve diferansiyel puls polarografide akım-potansiyel eğrileri

2.3.3 Normal Puls Polarografisi

Normal puls ve diferansiyel puls polarografisinde civa damlası düşüşleri yine mekanik bir çekiç yardımıyla kontrol edilmektedir. Akım ölçümleri son 5-20 ms de yapılır. Normal ve diferansiyel puls polarografideki tek fark uygulanan potansiyelin tarama şeklindedir. Normal puls polarografide potansiyel her artırmadan sonra önceki durumuna getirilir. Elde edilen polarogram akım örneklemeli polarografide elde edilen polarogramlara benzemektedir.

2.3.4 Diferansiyel Puls Polarografisi

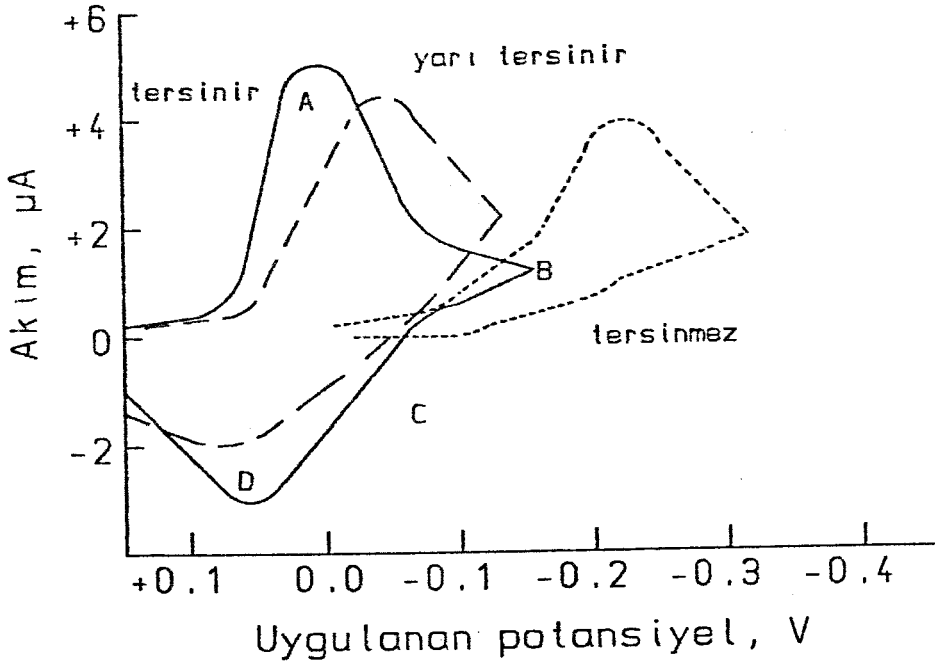
Diferansiyel puls polarografisinde hücreye uygulanan bir dc potansiyel periyodik ve lineer olarak artırılmaktadır. Klasik polarografide olduğu gibi potansiyel artışları 5-50 mV/s hızla yapılmaktadır. Bununla birlikte civa damlası elektroddan düşmeden önce elektroda 60 ms lik süreyle 20-100 mV luk bir dc puls uygulanmaktadır. Burada yine ölçüm ile civa damlasının senkrozisyonu mekanik vurma ile sağlanır. Şekil 2.11 a da görüldüğü gibi biri pulstan önce diğeri pulstan önce olmak üzere iki kere (her damla için) akım değeri ölçülür. Puls başına akım farkı lineer artan potansiyelle karşı grafiğe geçirildiğinde Şekil 2.11'c deki pik elde edilmektedir. Bu türev tipi polarogramdaki üstünlük, yarı dalga potansiyelinin 0.04-0.05 V kadar bir farkla ayırt edilebilmesidir.

2.3.5 Çevrimli Voltametri

Çevrimli voltametri de potansiyel önce belli bir değere kadar artırılır. Aynı hızda başlangıç potansiyel noktasına getirilir (Şekil 2.12 a). Bir çevrim genelde bir veya birkaç saniye sürer. Şekil 2.12'b de üç değişik indirgenebilen türe ait çevrimli voltametrik eğriler verilmiştir. Devamlı çizgi ile gösterilen voltametrik eğri, tersinir bir reaksiyona aittir. A noktasında indirgenmeden dolayı bir katodik pik gözlenir. B noktasından geri döndüğünde analitin difüzyon kontrollü indirgenmesi

negatiftir. C noktasında elektrot yüzeyinde indirgenebilecek analit kalmadığından akım sıfırdır. Potansiyel daha da artırıldığında D noktasında indirgenmiş ürünün tekrar yükseltgenmesiyle anodik pik meydana gelir. Yarı tersinir olarak adlandırılan voltamogram (Şekil 2.12) elektron transferinin yavaş olduğu reaksiyonlarda gözlenmektedir. Üçüncü eğri tersinmez elektrot reaksiyonlarında gözlenmektedir.

Çevrimli voltametriден kantitatif amaçlar için yararlanılmaz. Organik ve metal-organik sistemlerde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının hız ve mekanizmalarının aydınlatılması için kullanılmaktadır. Çevrimli voltametriде elektrot olarak genelde platin elektrot kullanılmaktadır.



Şekil 2.12 Çevrimli voltametri

2.3.6 Sıyırma Voltametrisi

Çevre ve klinik örneklerde eser düzeylerin tayini için metod geliştirilmesi gerekliliği sürekli artmaktadır. Bunun için sıyırma voltametrisi geliştirilmiştir. Sıyırma voltametrisi kullanımı son 20 yılda hızlı bir şekilde artmaktadır. Duyarlılığı, çoklu analiz ve spesiasyon kapasitesi, ucuzluğu ve ölçüm basamağının kolaylığı nedeniyle dikkatleri üzerine çekmektedir. En duyarlı elektrokimyasal metod olması nedeniyle de analitik kimyada sıkça başvurulan bir methodur.

1970 li yıllardaki çalışmalar sonucu geliştirilmiş sıyırma metodları (yükleme akımını yok eden) çok çeşitli kullanıma izin veren düzenekler, kolay kullanılan çalışma elektrodları, modifiye edilmiş ve ultramikro elektrotlar geliştirilmiştir. Ayrıca bu çalışmalar sonucunda hızlı ve akış sistemlerinde sıyırma voltametrisiyle analiz olanaklı hale gelmiştir. Bu gelişmeler sonucunda metodun duyarlılığı, seçiciliği, stabilitesi ve hızı artmış sıyırma düzeneklerinin potansiyel girişimleri azalmıştır.

Adsorptif sıyırma voltametrisi analitin çalışma elektrodu üzerine kısa süreli olarak toplanması temeline dayanır. Voltametrik veri adsorbe edilen analitin yüzeydeki konsantrasyonuna doğrudan bağlıdır. Bu alternatif önderiştirme şeması, faradik olmayan işleme bağlıdır. Bu işlem sonucunda çevre ve biyolojik örneklerde çeşitli metal iyonları ve organik bileşiklerin analizi mümkün olmaktadır. Kısa önderiştirme zamanıyla 10^{-10} - 10^{-11} mol/l gibi tayin sınırı elde edilmektedir.

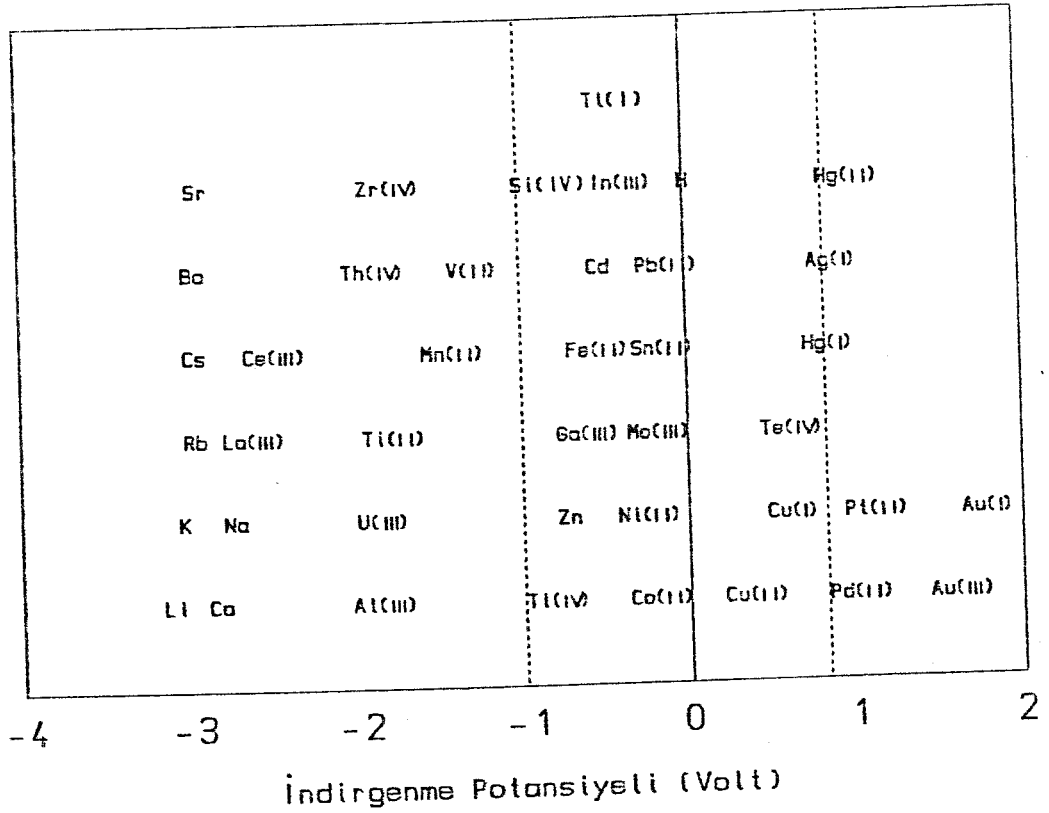
Yüzey aktif metal komplekslerin oluşturması ve yüzeyde toplanmalarıyla eser miktardaki alüminyum, demir, titan, krom, nikel, paladyum, itriyum, molibden, vanadyum, toryum ve uranyum elementleri analizi mümkün olmaktadır. Bu amaçla dihidroksi azo boyalarının metal kelatları veya diğer ligantlar örneğin oksin, katekol veya dimetilglioksim sıkça kullanılmaktadır. Yirmibeşin üzerinde eser metal kompleks yardımıyla ve geleneksel sıyırma metodlarının da göz önüne alırsak yaklaşık 45 elementin sıyırma analiziyle tayini yapılabilmektedir. Adsorptif sıyırma voltametrisi anodik ve katodik sıyırma olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

2.3.6.1 Anodik sıyırma voltametrisi (ASV)

ASV de önderiştirme basamağı metalin civa elektrot üzerinde kaplanması işlemini içerir. Kaplamanın temeli metalin civa içerisinde çözünürlüğüdür (yoksa tekrar oksidasyon adımı elektrokimyasal olarak dönüşümsüzdür). İndirgenme potansiyeli civaninkinden daha negatif, hidrojen iyonları veya (alkali şartlarda) elektrolitteki temel indirgenebilir iyonlardan daha pozitiftir. Aksi halde geri oksidasyon akımı hidrojen veya indirgenebilir diğer iyonlar tarafından maskeleyenmektedir.

ASV'de önderişim basamağı etkin, aynı zamanda sınırlıdır. Yalnızca amalgam oluşturan elementler etkin olarak toplanabilir. Amalgam oluşturmayan veya çok negatif potansiyelerde metalik hale indirgenen elementler ASV ile tayin edilemezler. Bazı elementlerin standart indirgeme

potansiyelleri Şekil 2.13 de gösterilmiştir. İndirgenme potansiyelleri asidik ve kompleks oluşturulmamış durumda verilmiştir. Bu potansiyeller kompleksleşme durumunda daha negatif potansiyellere kayarlar.

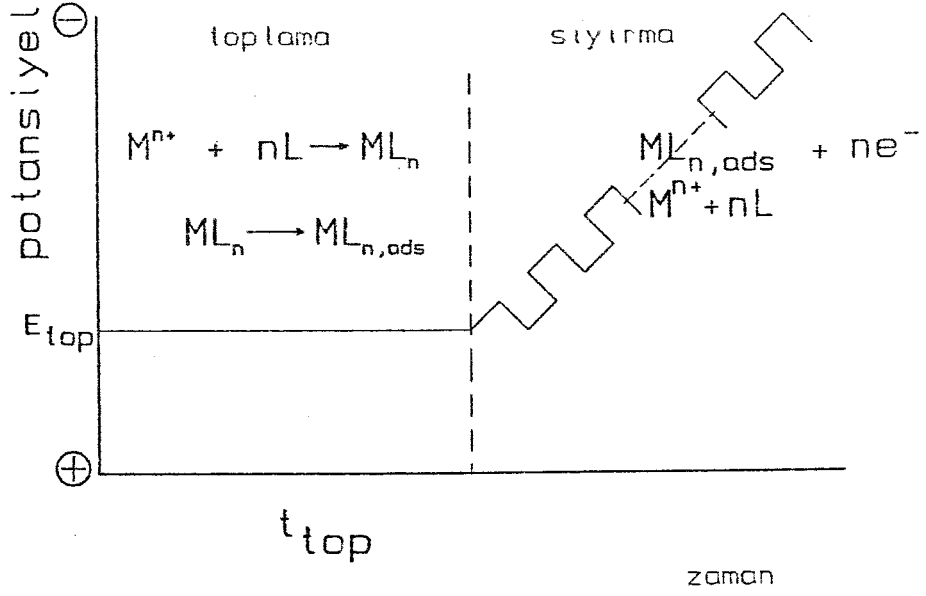


Şekil 2.13 Bazı elementlerin standart indirgenme potansiyelleri

2.3.6.2 Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi (AdCSV)

Adsorptif toplamanın iki üstünlüğü vardır. Birincisi metalin herhangi bir değeri toplanabilir. İkinci üstünlüğü ise, analit elektrot yüzeyinde monomoleküler olarak toplanabilmesidir. Bu nedenle indirgenme akımı reaktif türlerin difüzyonundan bağımsızdır. Çok hızlı tarama teknikleri uygulanabilmektedir. Metal veya kompleksdeki ligandın indirgenmesi (genellikle) veya yükseltgenmesi (bazan) ile toplanmış materyalin kantitasyonu yapılabilmektedir. Ayrıca toplanmış materyalin indirgenmesi katalitik olarak hızlandırılabilir. Bu tür örnekler Çizelge 2.1-2.3'de verilmiştir. Adsorbe edilmiş kompleksdeki metalin indirgenmesiyle kantitatif analiz en sık kullanılanıdır (Çizelge 2.1). Ligandın indirgenmesi (Çizelge 2.2) ile kantitatif analiz daha az başvurulan bir analizdir. Katalitik etkiyle kantitatif analiz (Çizelge 2.3) de bazan başvurulan yöntemler arasındadır. AdCSV nin duyarlılığı birçok element için oldukça yüksektir. Kontamine olmamış su örneklerinde doğrudan analiz mümkün olmaktadır.

AdCSV ile ilgili uygulamalara örnekler verilmiştir(82) .



Şekil 2.14 Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi

Çizelge 2.1 Sulardaki eser elementlerin direkt olarak ACSV ile analizi ve optimum koşullar.

Metal	Reaktif	pH aralığı	Tampon	Tayin sınırı(ppb)
As	bakır	1M HCl		3
Cd	Kinolin-8-ol	7.5-8.5	HEPES(7.8)	0.1
Co	DMG	7.5-9.0	NH ₄ ⁺ (9.2)	0.1
Cu	Kinolin-8-ol	6.0-9.0	Borat(8.5)	0.2
Cu	Katekol	6.8-9.0	Borat(8.5)	0.3
Cu	Tropolon	6.0-9.0	Borat(8.5)	0.4
Fe	1-Nitroso- 2-naftol	6.8	PIPES	2
Ge	Katekol	Asidik	0.1 M H ₂ SO ₄	10
Mo	Kinolin-8-ol	2.5-3.0	-	1
Mo	Tropolon	2		0.1
Ni	DMG	7-10	NH ₄ ⁺ (9.2)	0.1
Pb	Kinolin-8-ol	7.0-8.5	HEPES(7.8)	0.3
Pd	DMG	5.15	Asetat	2
Sb	Katekol	5.8-6.8	MES(6.0)	0.6
Sn	Tropolon	4.5	Asetat	2
Ti	Mandelik asit	2.8-4.2	-	0.3
U	Kinolin-8-ol	6.5-7.1	PIPES(6.8)	0.2
V	Katekol	6.6-7.2	PIPES(6.8)	0.6
Zn	APDC	6.2-8.5	BES(7.3)	0.3

APDC: amonyum pirolidinditiyokarbamat;

DMG: dimetilglioksim; HEPES: N-hidroksietilpiperazin-N'-2-etansülfonik asit; PIPES: piperazin-N,N'-bis-2-etansülfonik asit; BES: N,N-bis(2-hidroksietil)-2-aminoetansülfonik asit; MES: 2-(N-morfolino)etansülfonik asit.

Çizelge 2.2 Adsorbe edilmiş kelatin indirgenmesi ile sulardaki eser elementlerin ACSV analizi

Element	Ligand	pH	Tampon	TS
Al	DASA	6-8	BES(7.1)	1
Al	Solokrom violet RS	4.5	Asetat	30
Ga	Solokrom violet RS	4.8	Asetat	2
La, Pr Ce	<i>o</i> -Krezol- ftaleyn talekson	9.5	NH ₄ ⁺	2
Mn	Eriokrom Black T	12	PIPES	5
Si	Molibdat	1.5		100
Th	Mordant Blue T	6.5	Asetat	2
Ti	solokrom violet RS	5	Asetat	5
U	Mordant Blue	6.5	Asetat	1
Y	Solokrom Violet RS	6.5	Asetat	
Zr	Solokrom Violet RS	4.5	Asetat	2

Çizelge 2.1 e bakınız; DASA = 1,2-dihidroksiantrakinon-3-sülfonik asit.

Çizelge 2.3 Katalitik etkiyle sularda ACSV uygulamaları.

Element	Ligant	Reaktif	pH	tampon	TS
Cr	DTPA	NO ₃ ⁻	6.2	Asetat	0.5
Mo	Tropolon	Klorat	1	H ₂ SO ₄	0.1
Ti	Mandelik asit	Klorat	3		0.007
Pt	Formazon	H ⁺		0.5M H ₂ SO ₄	0.0004

Tayin sınırları tipik olarak pM-nM seviyesindedir. Voltametrinin diğer metodlardan özellikle ICP-MS den üstünlüğü ölçüm basamağının hızlı olması, ve oldukça fazla sayıda elementlerin sulu çözeltilerde doğrudan tayinleri ve tuz etkisinin olmayışdır. Ayrıca ekstraksiyona veya seyreltmeye ihtiyaç yoktur.

Voltametrik cihaz basit ve ucuzdur. Bu tekniğin gerektirdiği sistemler şunlardır:

Elektrotlar

HMDE (Hanging Mercury Drop Electrode), asılı civa damla elektrot en sık kullanılandır. HMDE nin üstünlüğü yeni bir elektrot yüzeyi oluşturmanın hızlı ve basit oluşudur. AdCSV de kelat ve ligantlardan arındırılmış yeni bir elektrot yüzeyi oldukça önemlidir. Bunun nedeni reaksiyon ürünlerinin civa damlası içerisine difüzyonu ve indirgenme sırasında metalik duruma gelen elementlerin civa içerisinde kalmasıdır. Yeni bir damla kullanılmadığında bu türlü adsorpsiyonlardan dolayı civa üzerinde toplamanın etkinliği azalır. Ayrıca analiz sırasında daha önceki işlemde adsorbe olmuş türler yeniden indirgenme veya yükseltgenme gösterebilirler. Bu nedenlerden dolayı yeni bir damla oluşturarak bu indirgenme ürünleri uzaklaştırılır. Bununla birlikte indirgenme ürünü elektroddan difüzyonla uzaklaşıyorsa (örneğin U, V, Fe in AdCSV analizinde) civa film elektrot kullanılabilir.

Potansiyel Tarama Biçimleri

En yaygın olarak kullanılan potansiyel tarama şekli diferansiyel puls metodudur. AdCSV de indirgenme akımı reaktifin difüzyon hızından bağımsızdır ve indirgenme monomoleküler tabakada meydana gelmektedir. Bu durumda indirgenme akımı doğrudan potansiyel tarama hızına bağlıdır. Çok hızlı tarama hızları kullanılabilir.

2.5 Sıyırma Analizinde Girişimler ve Giderilmeleri

AdCSV, yüzey aktif organik bileşiklerin girişimlerinden etkilenir. Bu bileşikler 0.1-2 mg/lt Triton-X-100 içeren çözeltinin gösterdiği benzer etkileri gösterir. Bu nedenle Triton-X-100 AdCSV de yüzey aktif organik bileşiklerin etkilerini incelemek amacıyla sıkça kullanılan bir model bileşiğidir. Yüzey sularında bulunan yüzey aktif maddeler az olmasına rağmen yinede AdCSV de girişim yaparlar. Buna rağmen standart ekleme metoduyla bazı elementleri tayin etmek mümkündür. Diğer bir çeşit girişim suda bulunan organik bileşiklerle eser metalin verdiği kompleksleşmedir.

2.5.1 Kuru yakma

Eğer ilgilenilen element yüksek sıcaklıklarda uçucu değilse kuru yakma ile örnek hazırlama kullanılabilir. Bununla birlikte buharlaşmayla kayıplar, yakmanın yapıldığı

kaplardan gelen kirlilik, kör örneğin tekrarlanabilirliği- nin kötü olması sistematik hatalara yol açmaktadır. Kuru yakma işlemi nötral ortamda veya reaktif ilavesiyle yapılabilimektedir.

2.5.2 Mikrodalga Fırınla Parçalama

Eğer örnek güç çözülüyor veya uçucu bileşenler oluşuyorsa ICP ve AAS analizleri için örneklerin analize hazırlanması oldukça zordur. Adsorptif sıyırma analizinde ise kontaminasyonlar ve az miktarda da olsa parçalanmamış organik yapı analizi bozmakta veya elektrot yüzeyinde adsorpsiyonun etkinliğini azaltmaktadır. Adsorptif sıyırma için kirlenmiş yüzey sularının UV ışınlarıyla parçalanması kullanılmakta ise de bu tür örnek hazırlama işleminin zaman alması ve işlem sırasında adsorpsiyonla kayıpların olması istenmemektedir. Mikrodalgalarla örnek hazırlama işlemi oldukça yeni sayılır. ICP ve AAS analizi için örneklerin hazırlanmasında oldukça sık kullanılmaktadır. Buna rağmen literatürde AdSV analizleri için örnek hazırlamada kullanılabilirliğine rastlanmamıştır.

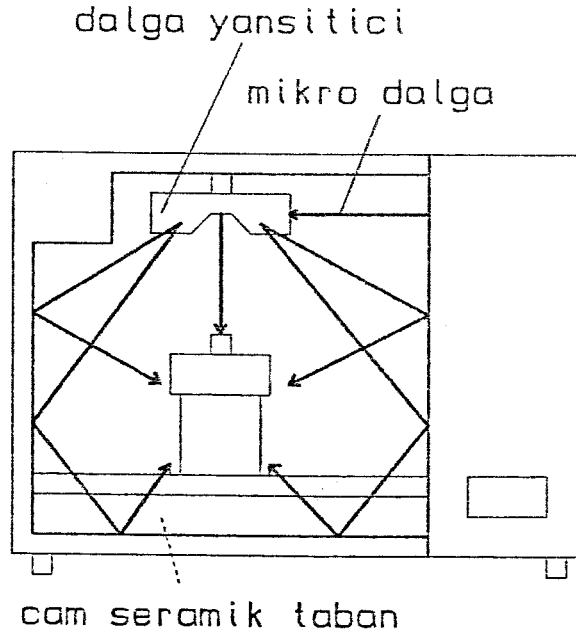
Mikrodalgalar 1940'da radarın bulunmasıyla başlar. Radar dalgalarıyla aynı aralıktadır. Mikro dalgaların frekans aralığı 10^9 - 10^{12} Hz arasındadır. Mikro dalgalardan ilk zamanlar ısıtma yapmak amacıyla kullanılmıştır. Mikro dalgalar heteropolar moleküllerin dipol momentlerini etkilerler. Su molekülleride dipol momentlerinden dolayı mikrodalgalardan etkilenirler ve

titreşime girerler. Bu titreşme sırasında çözelti ısınır. Isıtma klasik ısıtmadan çok daha hızlı ve lokal değildir. Şekil 2.15 de bir mikrodalga fırın gösterilmiştir. Mikrodalgalar magnetron kaynağından elde edilir. Magnetrondan çıkan mikrodalgalar doğrudan örnek üzerine gönderilmez. Bir dalga güdücü yardımıyla yönlendirilen dalgalar, bir yansıtıcı yardımıyla dağıtılırlar. Böylelikle fırın içerisinde yansımalarından dolayı geri gelen dalgaların magnetrona ulaşması engellenmiş olur.

Laboratuvarda örnek parçalamak amacıyla kullanılan mikrodalga fırınların güçleri 600-1200 W arasındadır. Bir defada 12 tane parçalama bombası fırın içerisine konabilmektedir. Genellikle 10-50 ml hacimli kapaklı teflon kaplarda parçalama yapılmaktadır.

Çözünmeyi kolaylaştırmak için asit çözeltileri kullanılmaktadır. Mikrodalga fırında örnek hazırlamada kullanılmak amacıyla üretilen ticari bileşikler de vardır. Bu amaçla Oxisolv^R kullanılmaktadır.

Parçalama süresi 1-3 dakika sürer. 10 dakikalık soğutmadan sonra örnek analize hazır hale gelmektedir.

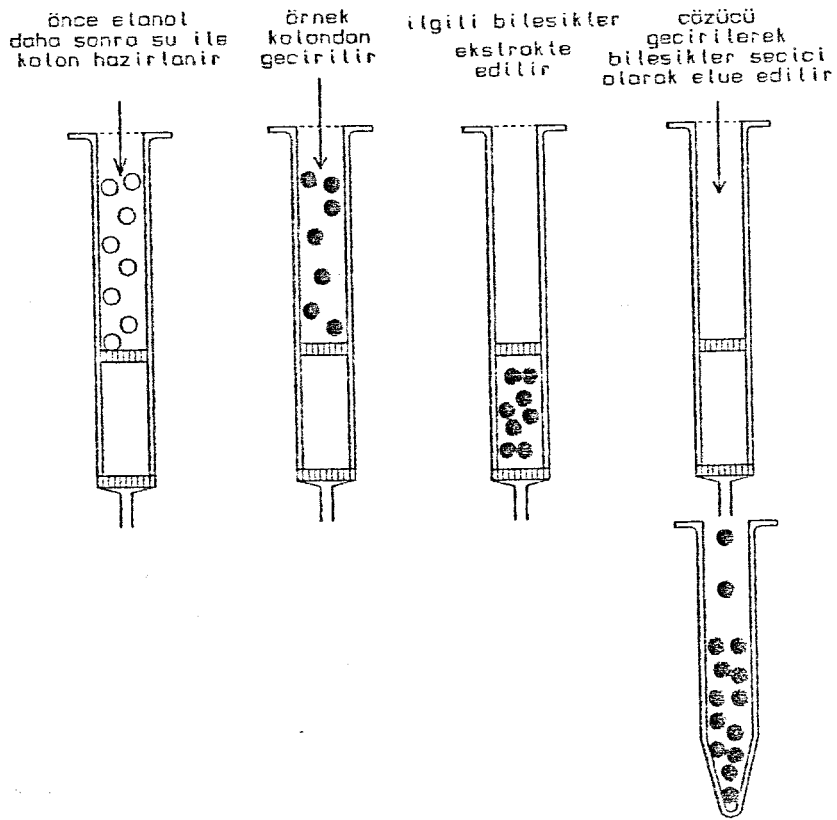


Şekil 2.15 Mikrodalga fırın şeması.

2.5.3 Katı faz ekstraksiyonu

Metal kelatlarının katı faz ekstraksiyonu için Amino (NH_2), $1^\circ, 2^\circ$ -Amino (NH_2/NH) zayıf anyon değiştirici kolonlar sıkça kullanılmaktadır. İz elementler aromatik sülfonik asit ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$) ile verdiği kelatlar $1^\circ, 2^\circ$ -Amino (NH_2/NH) kolonda tutulup 2N HCl/0.1 N HNO_3 ile elusyonu yapılmaktadır (83). Co, Ni, Cu, Fe Octyl (C_8) kolonunda adsorbe edip, tiyosiyanat içeren metanolik çözeltiliyle elusyon yapılabilmektedir. Amino ve siyano kolonlarla yapılan adsorpsiyonlarda metallerin alizarin sülfonik asit ile

verdiği kompleksler kullanılmaktadır. Örneğin elusyonu 2N nitrik asit ile yapılmaktadır (83).



Şekil 2.16 Katı faz ile ekstraksiyon işlem şeması.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 ölçümde Kullanılan Alet ve Gereçler

Çalışmada voltametrik ve polarografik ölçümler için Metrohm Polarograf E 626 ve E 663 stand kullanıldı. pH ölçümleri Metrohm ve Orion ile yapıldı. GFAAS ölçümleri Perkin Elmer model 3030 ve Grafit fırın HGA 300 de, spektrofotometrik ölçümler ise Perkin Elmer model 180 ile alınmıştır. Akış sistemlerinde analiz için Knauer 64 pompa, 20 µl injeksiyon valfi ve Nucleosil C18 kolonu (10 cm uzunluk 4 mm iç çap, Machery & Nagel) kromatografi sistemi kullanıldı.

Mikrodalga fırın işlemleri AEG Micromat 625 ile yürütüldü.

Örnekler Berghof model DAP 20 PTFE parçalama bombasında analize hazırlandı.

Çözeltiler ve seyrelme işlemleri için kullanılan saf su Millipore Milli-Q su sisteminden elde edildi.

3.2. Reaktifler ve Standart Çözeltilerin Hazırlanması

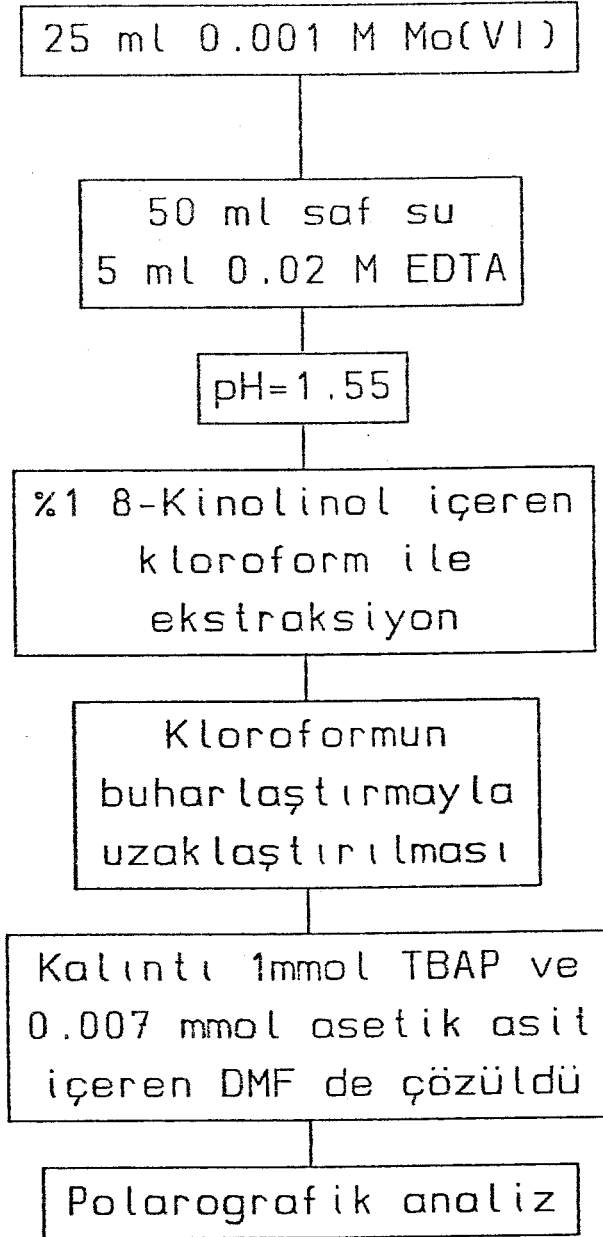
Kullanılan kimyasallar (Merck ve Fluka) analitik saflıkta idi. Mo(VI) (1g/L) stok çözeltisi olarak Merck standart çözeltisi kullanıldı. 0.05 mol/l kloranilik asit (2,5 dikloro 3,6 dihidroksi 1,4 benzokinon) ve 0.2 mol/l oxin

çözeltileri haftalık olarak saf su ile hazırlandı.

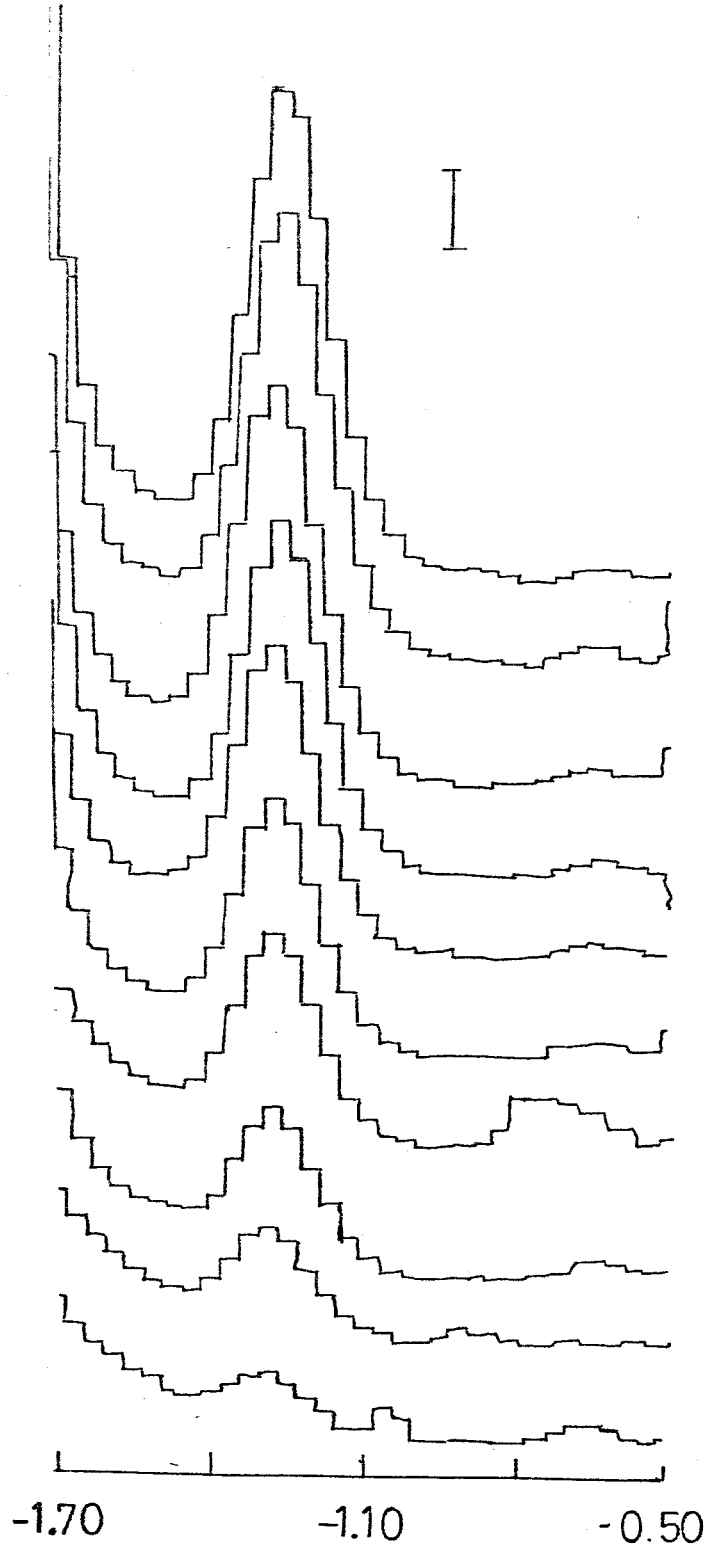
3.3. Diferansiyel Puls Polarografik Çalışmalar

3.3.1. Oksin ile diferansiyel puls polarografik çalışmalar

Mo-oksine kompleksine ait polarografik çalışmalara sıkça rastlanmaktadır. Çalışmamızda standart metod olarak kullanılan molibdenin oksin ile organik fazda yapılan tayinine ilişkin analiz şemalarından biri seçildi (22). Seçimli ekstraksiyondan sonra girişim yapan metaller bu metodla uzaklaştırılmaktadır. Şekil 3.1 de verilen organik faz ekstraksiyonu şemasına uygun olarak stok çözelti hazırlandı. Stok çözülden 0.02 M tributilamonyum perklorat (TBAP) destek elektroliti içeren dimetil formamid (DMF) fazına 20-50 µl lik standart eklemeler yapıldı. Elde edilen polarogramlar Şekil 3.2 de verilmiştir. Bu eklemelere ait standart kalibrasyon eğrisi ise Şekil 3.3 de gösterilmiştir.

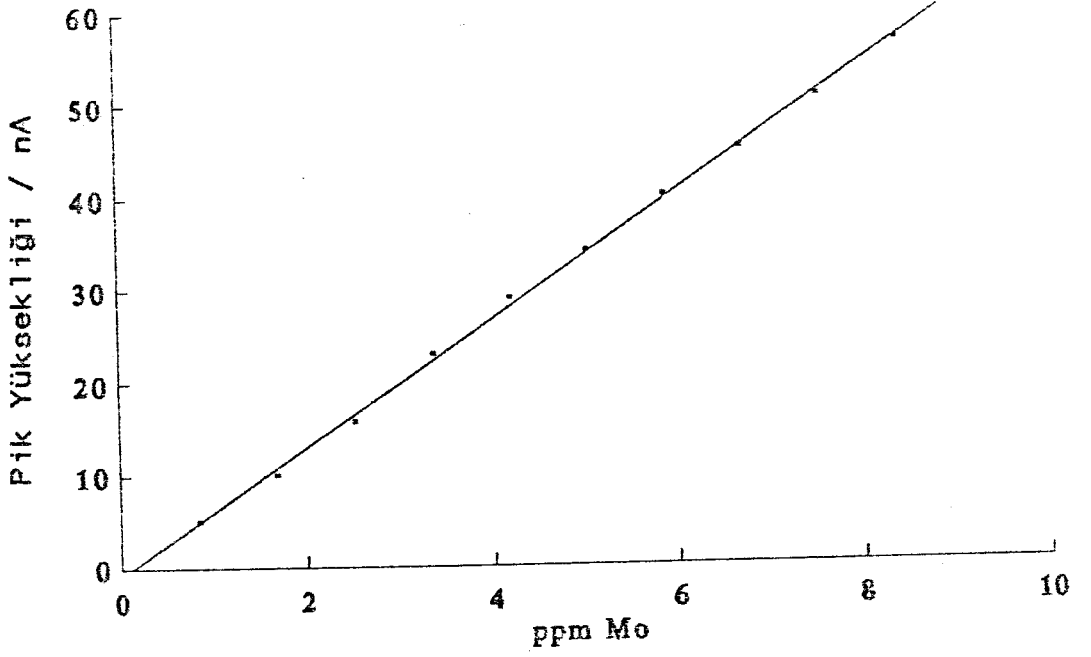


Şekil 3.1 Molibden oksin kompleksinin kloroform fazına ekstraksiyonu işlem şeması



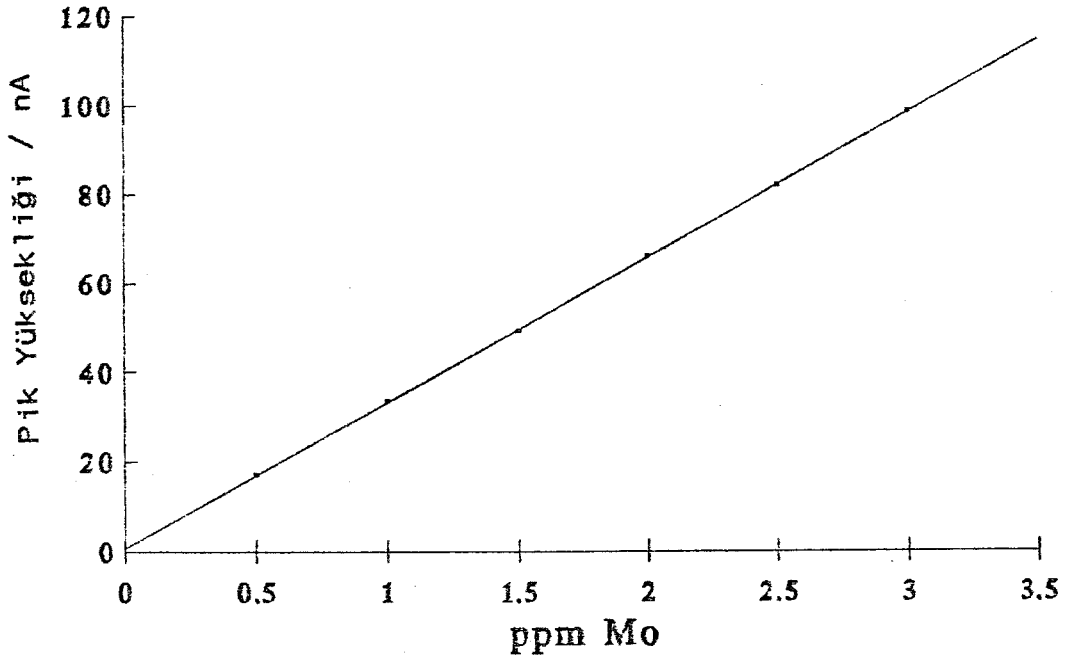
Volt(Ag/AgCl, 3mol/l KCl'e karşı)

Şekil 3.2 Mo-oksijen kompleksiyle DMF-0.02M TBAP çözetisinde elde edilen polarogramlar.

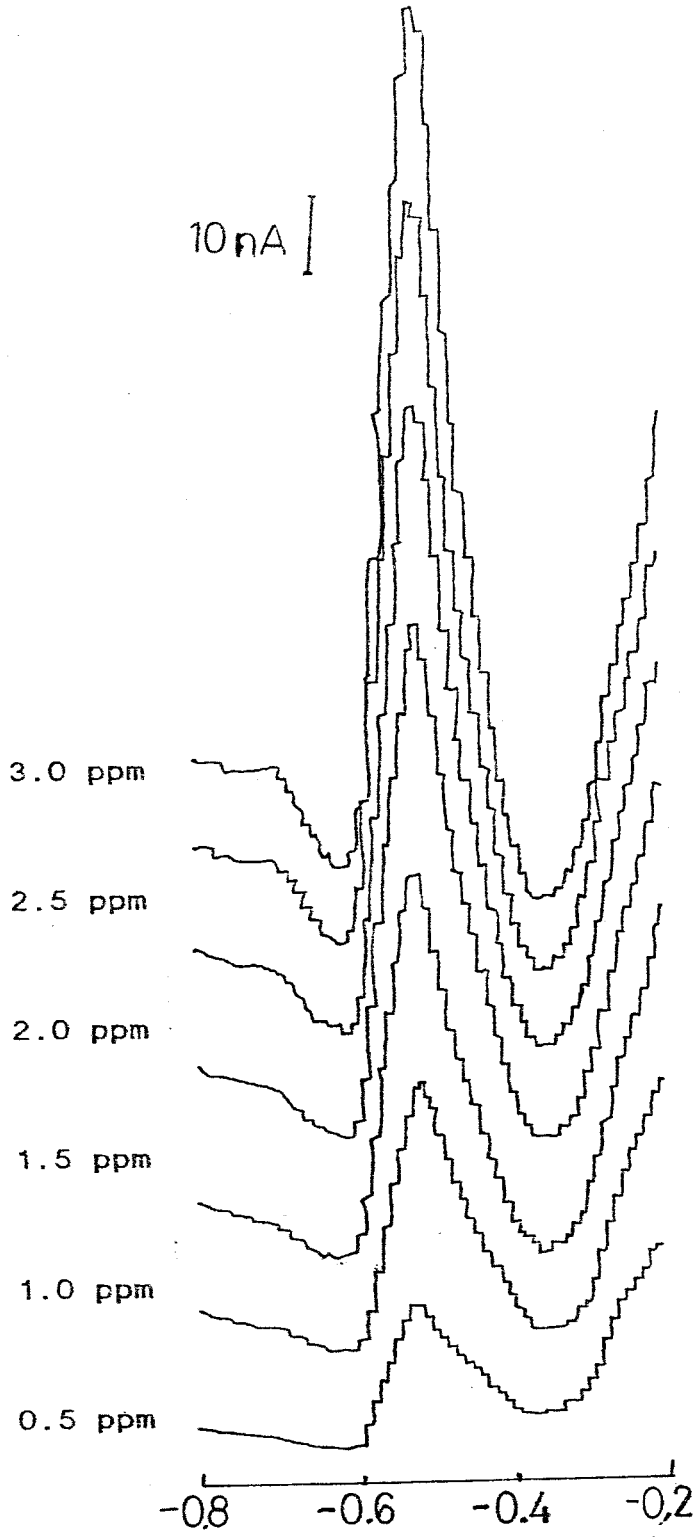


Şekil 3.3 Organik fazda Mo-oksijen polarografik analizine ait standart kalibrasyon eğrisi

ikinci olarak molibden oksin kompleksinin sulu çözeltideki polarografik analizi için tavsiye edilen yol ile analizler tekrarlanmıştır (84,85). 20 ml 0.2 M NaF, 0.001 M oksin içeren çözelti pH 3.4 e ayarlanarak, 50 mv puls yüksekliği ve 10 mv/s tarama hızıyla -0.2 - -0.8 V arasında diferansiyel puls polarogramları alındığında Şekil 3.4 de gösterilen yapı gözlenmektedir. Molibden konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen pik yükseklikleri ise Şekil 3.5 de verilmiştir.



Şekil 3.4 Molibden konsantrasyonuna bağlı olarak diferansiyel puls polarografik pik yüksekliğindeki değişimler



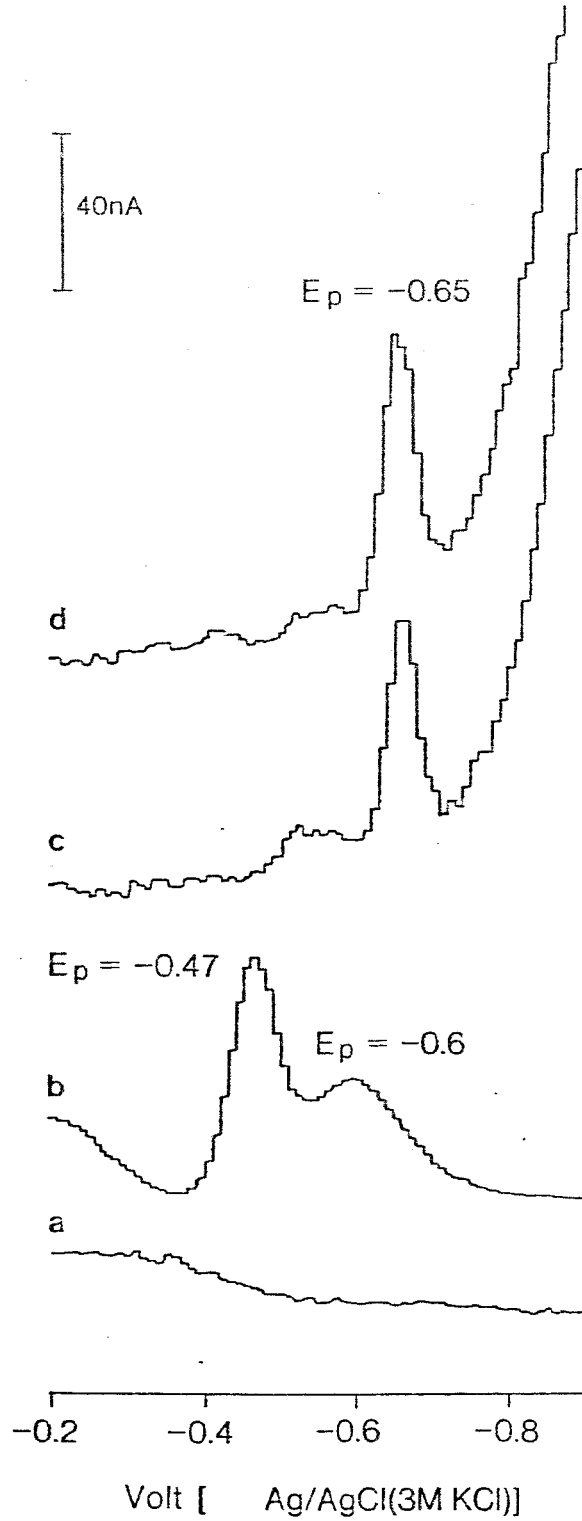
Şekil 3.5 Molibdenin 0.001 M oksin ve 0.2 M NaF ortamında verdiği polarogramlar

3.3.2. Kloranilik asit ile diferansiyel puls polarografik çalışmalar

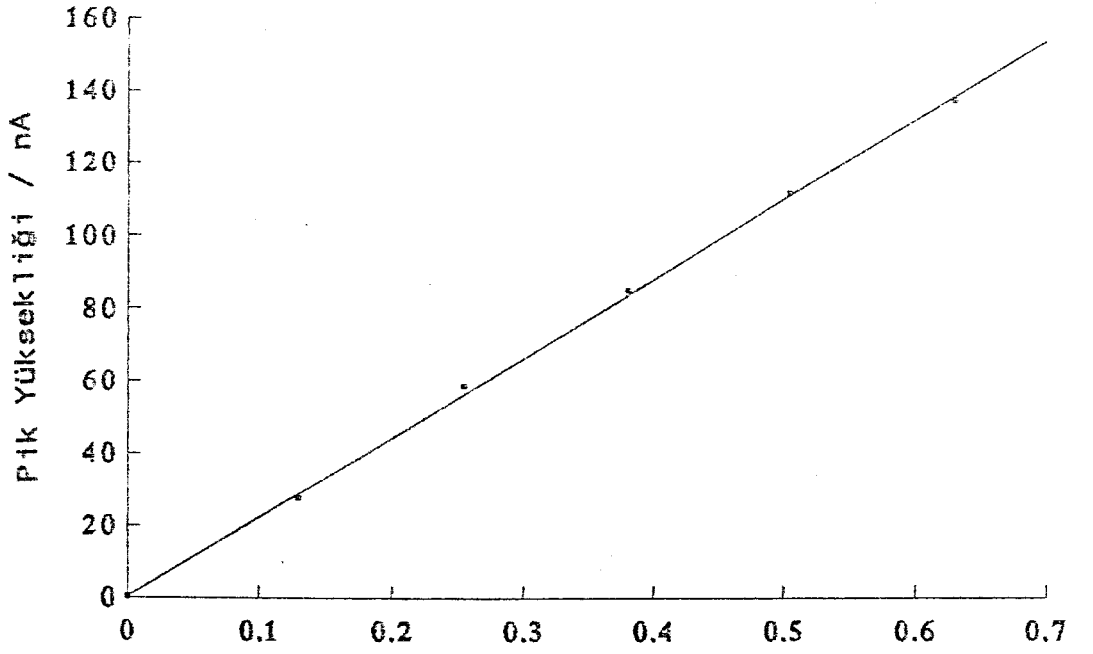
Molibden kloranilik asit beraberinde DP polarografik olarak tek pik vermektedir. Şekil 3.6 da klor anilik asitin Mo-DP polarografik pikine etkisi gösterilmiştir. Kloranilik asit eklemeyen önce molibdene ait pik gözlenirken, eklemeyen sonra pH 2.7 de -0.65 V da tek pik gözlendi. Kloranilik asit eklemeyen sonra, kompleksleşme nedeniyle pik potansiyeli daha negatif potansiyelde gözlendi. Molibden konsantrasyonuna bağlı olarak pik yüksekliğindeki değişimler Çizelge 3.1 de verildiği gibidir.

Çizelge 3.1 Molibdenin kloranilik asit beraberinde Mo(VI) konsantrasyonuna bağlı olarak pik yükseklikleri değişimi.

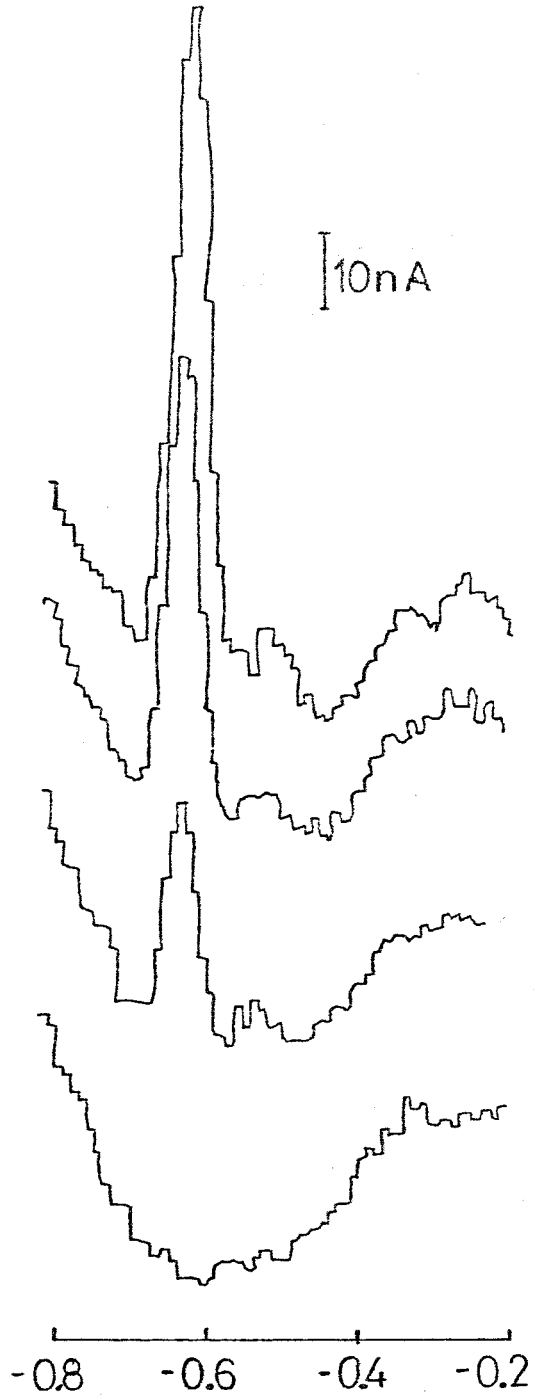
mg/l Mo	pik yüksekliği (nA)
0.13	23.33
0.255	58.33
0.38	85
0.505	111.5
0.630	137.33



Şekil 3.6 Kloranilik asitin Mo dp-polarogramına etkisi. (a) Taban çizgisi pH 2.7 (HCl ile), (b) +0.5 ppm Mo (c) 1.1×10^{-3} mol/l kloranilik asit, (d) 2.0×10^{-3} mol/l kloranilik asit



Şekil 3.7 Molibdenin kloranilik asit ile polarografik analizinde kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.8 Mo(VI) nin konsantrasyonuna bağlı kloranilik asit beraberinde alınan polarogramlar.

3.4. Sıyırma Voltametrisi ile Molibdenin Analizi ve Uygun Koşulların Belirlenmesi

3.4.1. Oksin ile analiz

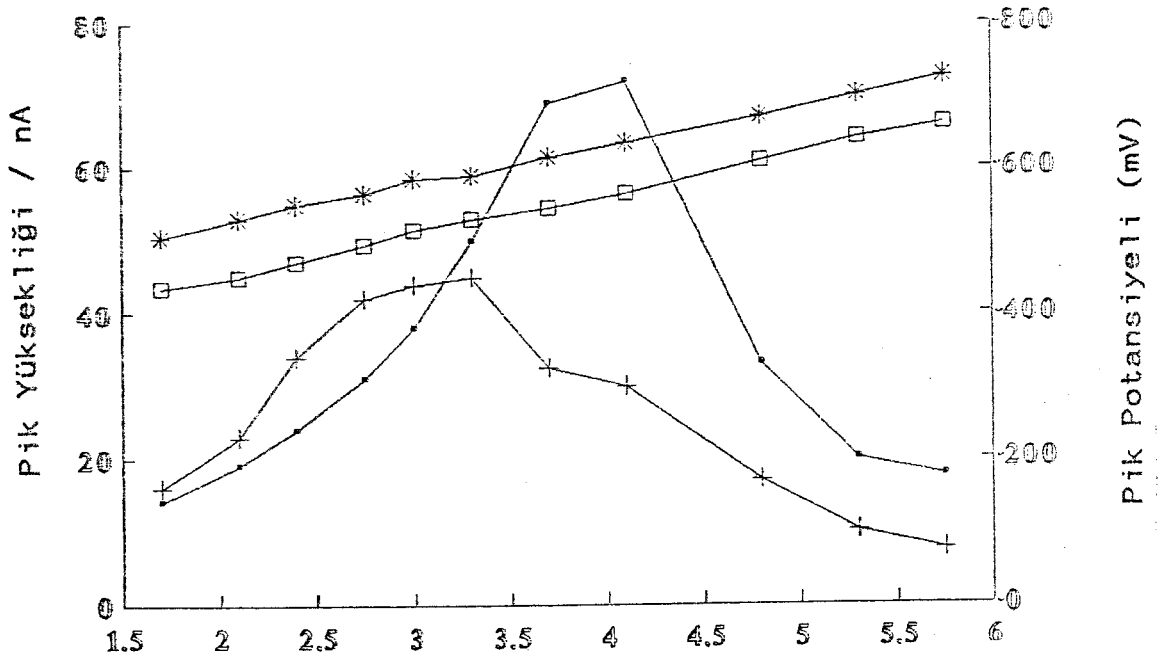
Mo-oksın kompleksinin adsorptif sıyırma voltametrik (AdSV) analizi için uygun koşullar tam olarak bilinmesine karşın, karşılaştırma yapabilmek amacıyla yeniden belirlenmiştir.

3.4.1.1 pH a bağlı olarak pik yüksekliğindeki değişimler.

10^{-3} M oksin, 2 ppb Mo içeren çözelti değişik pH larda analiz edildi. Şekil 3.9 da 1. pik pH 3.5-4.0 aralığında maksimum gösterirken 2. pik yüksekliği pH 3.0 civarında maksimum değerine ulaşmaktadır. Pik potansiyelleri ise -0.5 ile -0.75 arasında lineer olarak değişmiştir. pH 2.7 de kalibrasyon eğrisi lineer olduğundan uygun pH olarak bu pH değeri seçilmiştir. Çizelge 3.2 de değişik pH larda elde edilen pik yükseklikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2 Molibdenin oksin ortamında değişik pH larda elde edilen pik yükseklikleri ve pik potansiyelleri

pH	1.pik		2.pik	
	yükseklik (nA)	mV	yükseklik (nA)	mV
1.7	14	-505	16	-435
2.1	19	-530	23	-450
2.4	24	-550	34	-470
2.75	31	-565	42	-495
3.0	38	-585	44	-515
3.3	50	-590	45	-530
3.7	69	-615	32.5	-545
4.1	72	-635	30	-565
4.8	33	-670	17	-610
5.3	20	-700	10	-640
5.75	17.5	-725	7.5	-660



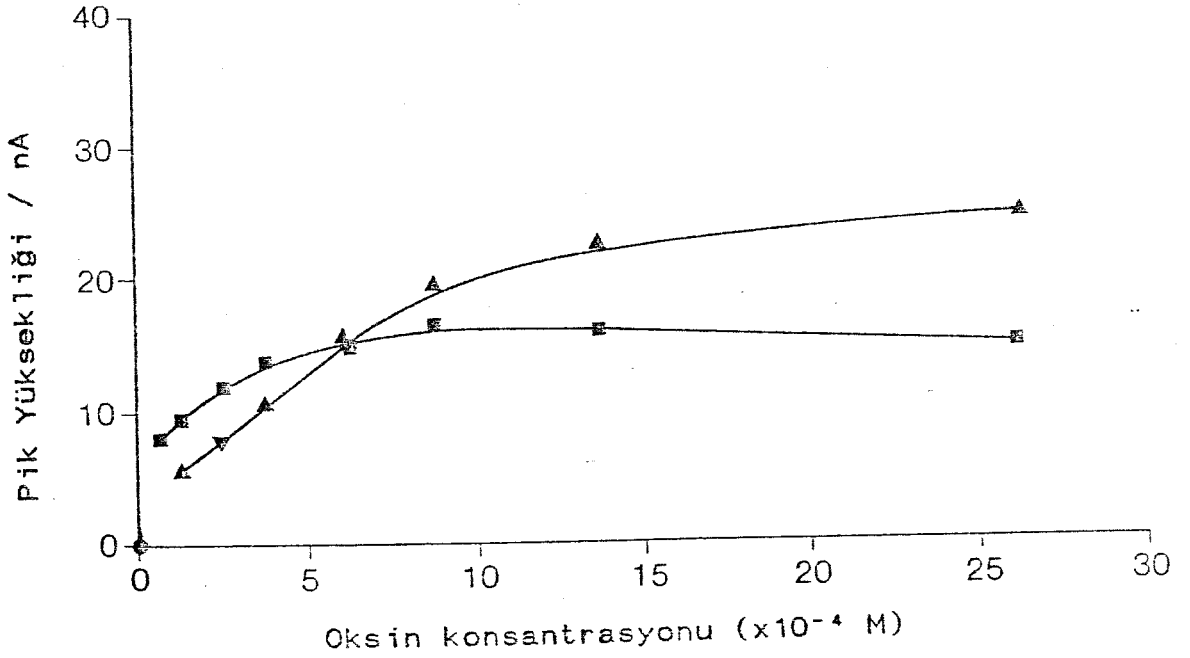
Şekil 3.9 Molibden oksin kompleksi yardımıyla sıyırma analizinde, sıyırma pik yüksekliğinin ve potansiyelinin pH a bağlı olarak değişmesi. (*) 1. pik, (+) 2. pik, (□) 1. pik (mV), (□) 2. pik (mV).

3.4.1.2. Oksin konsantrasyonunun adsorptif sıyırma pik yüksekliğine etkisi

Oksin konsantrasyonuna bağılı olarak pik yüksekliğindeki değişimler şekil 3.10 da verildiği gibidir. 5 ng/ml Mo konsantrasyonu için pH 2.7 (HCl ile) de 10^{-3} M oksin konsantrasyonunun yeterli olduğu gözlendi (Şekil 3.10). Bu konsantrasyonun 2-3 katı eklemelerde, pik yüksekliklerindeki değişmelerin pek fazla olmadığı görüldü.

Çizelge 3.3 Oksin konsantrasyona bağılı olarak pik yüksekliğindeki artışlar

konsantrasyon, mol/l	1.pik (nA)	2.pik (nA)
6.25×10^{-5}	8	
1.25×10^{-4}	9.4	5.6
2.50×10^{-4}	12	7.8
3.75×10^{-4}	13.6	10.6
6.25×10^{-4}	15	15.2
1.13×10^{-3}	16.6	19.6
1.62×10^{-3}	16	22.4
2.63×10^{-3}	14.8	26.4
3.88×10^{-3}	13.4	26.6
5.13×10^{-3}	12.6	26.4



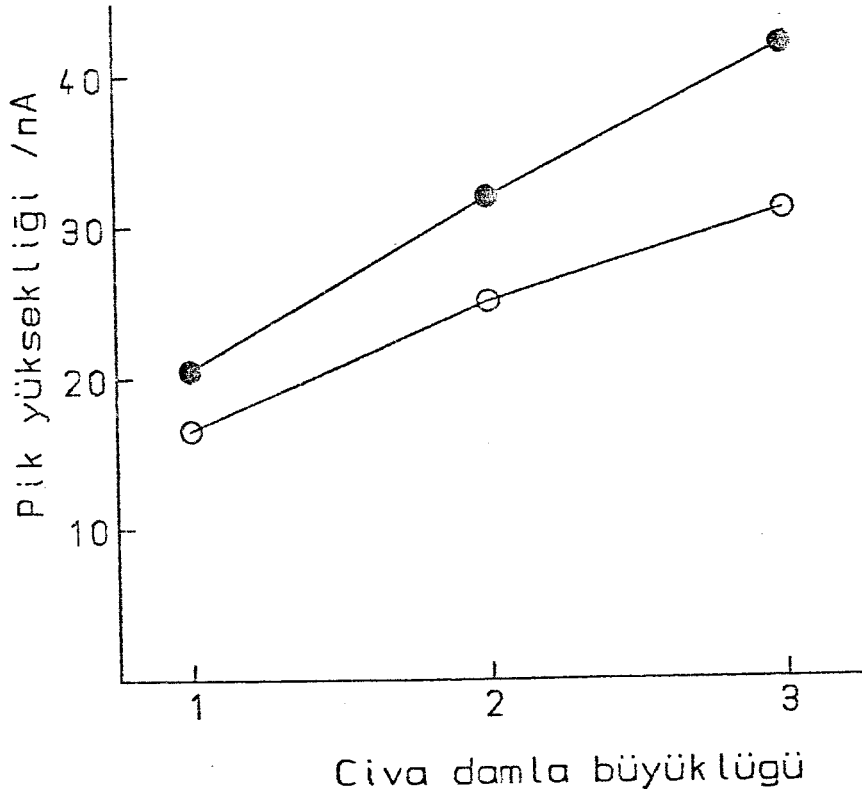
Şekil 3.10 Oksin konsantrasyonunun pH 2.7 de, 5 ng/ml Mo(VI) nin pik yüksekliğine etkisi. (\square) 1. pik, (\triangle) 2.pik

3.4.1.3 Civa damlası büyüklüğünün pik yüksekliğine etkisi

Kullanılan polarografi cihazında asılı civa damla büyüklüğü 3 değişik büyüklüğe ayarlanma imkanı mevcuttur. Damlanın büyüklüğü arttıkça yüzey alanı arttığından adsorbsiyon miktarına bağlı olarak pik yüksekliğinde artışlar gözlemlendi. Damla büyüklüğüne bağlı olarak pik yüksekliğine artışlar Şekil 3.11 de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 Damla büyüklüğüne bağlı olarak pik yükseklikleri değerleri. pH=2.7, 1×10^{-9} M oksin. 5ng/ml Mo(VI)

Damla Büyüklüğü	1. Pik (nA)	2. Pik (nA)
1	33	41
2	50	64.5
3	62.7	84



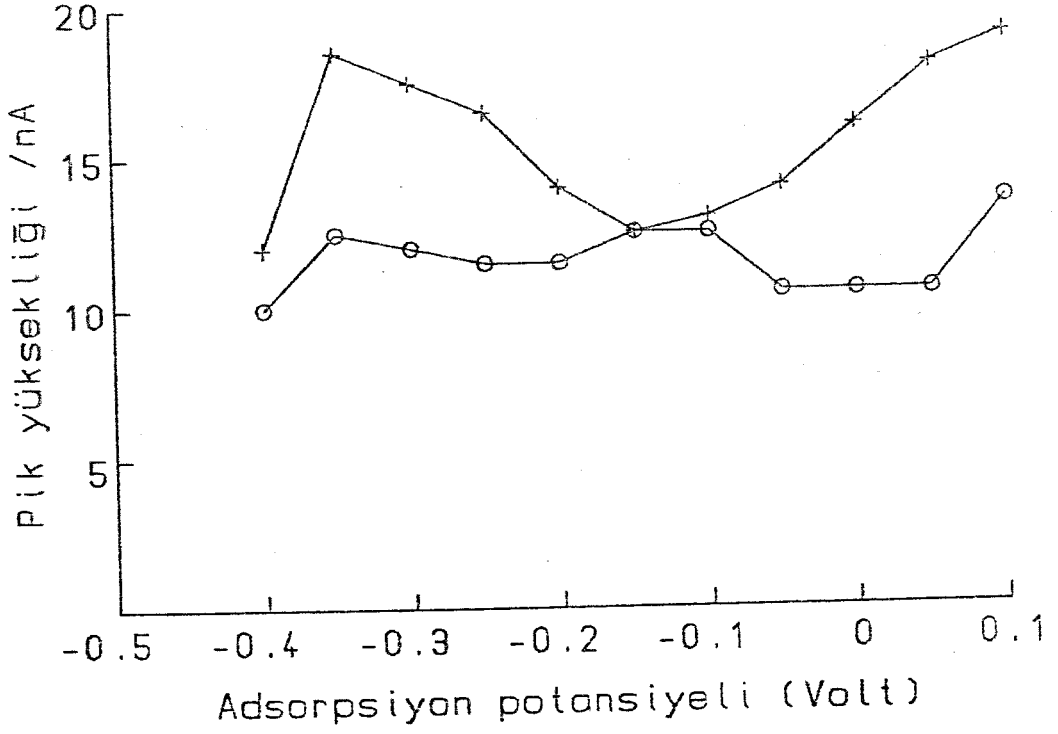
Şekil 3.11 Asılı civa damlasının büyüklüğüne bağlı olarak molibdenin sıyırma voltametrik (○)1.pik ve (●)2.pikin yüksekliğindeki değişimler.

3.4.1.4 Toplama potansiyelinin pik yüksekliğine etkisi

Uygulanan toplama potansiyeline bağı olarak sıyırma pik yükseklikleri Şekil 3.12 de verilen değişimler gözlemlendi. Toplama potansiyeline bağı olarak elde edilen pik yükseklikleri ise Çizelge 3.5 de verilmiştir. Literatürde molibdenin oksin kompleksleştiricisi yardımıyla tayininde, toplama potansiyeli -0.2 V olarak kullanılmıştır. Molibdenin oksin yardımıyla tayininde adsorpsiyon potansiyeli olarak -0.2 alındı.

Çizelge 3.5 Molibdenin, oksin ortamında toplama potansiyeline bağı olarak sıyırma pik yükseklikleri. $pH=2.7$, 1×10^{-3} M oksin, 5 ng/ml Mo(VI).

Toplama potansiyeli (V)	pik yükseklikleri (nA)	
	1.pik	2.pik
0.10	27	33
0.05	21	31
0.00	21	32
-0.05	21	28
-0.10	25	26
-0.15	23	33
-0.20	23	28
-0.25	23	33
-0.30	24	35
-0.35	25	37
-0.40	20	24



Şekil 3.12 Toplama potansiyeline bağlı olarak pik yüksekliğindeki değişimler. (o) 1. pik, (+) 2. pik

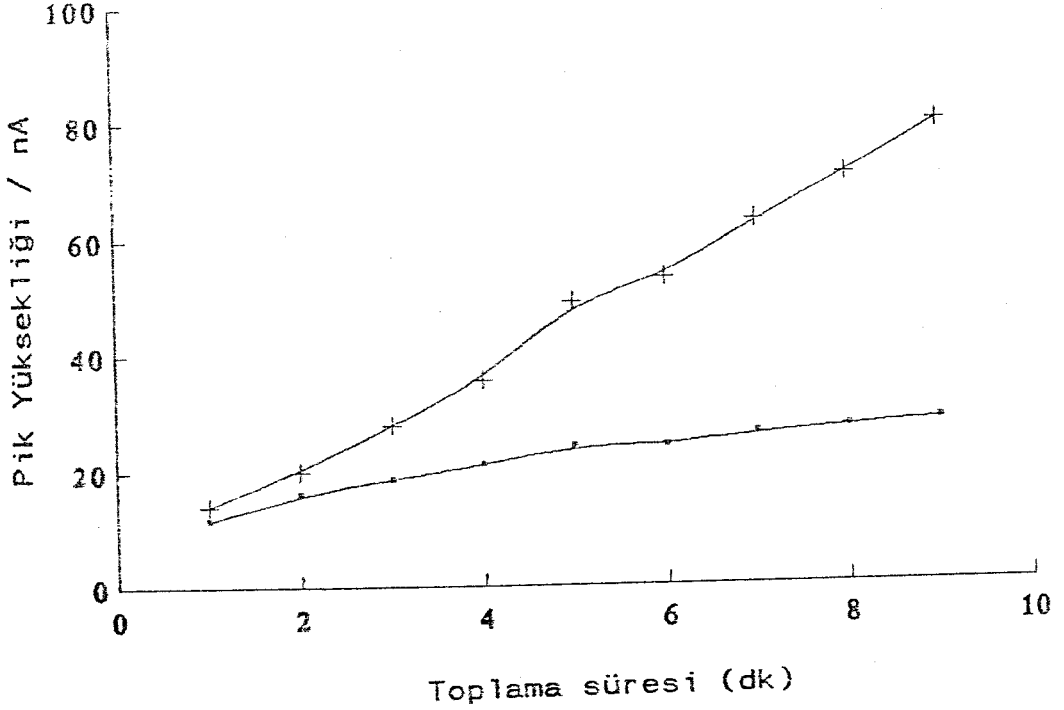
3.4.1.5 Toplama zamanının pik yüksekliğine etkisi

1 ppb Mo, 10^{-3} M oksin ve pH 2.7 olan çözeltiyle, değişik toplama sürelerinden sonra sıyırma analizleri yapıldı. Toplama zamanı artırıldıkça civa damlası üzerinde toplanan kompleks miktarı artışı nedeniyle pik yüksekliğinde artışlar gözlemlendi. Bu artışların 7 dakika toplama süresine kadar lineer olarak arttığı gözlemlendi. Bu sürenin üzerindeki toplama zamanlarında pik yüksekliğindeki artışların lineer olmadığı gözlemlendi. Buradan civa damlası yüzeyinin doygunluğa ulaştığı sonucuna varıldı. Çoğu biyolojik ve

çevre örneklerinde 1-2 dakikalık toplama zamanının yeterli pik yüksekliği verdiği gözlemlendi. Pik yüksekliğindeki artışların toplama zamanına bağlı olarak artması Şekil 3.13 de verilmiştir.

Çizelge 3.6 Değişik toplama zamanlarından sonra elde edilen sıyırma pik yükseklikleri

Topalama süresi	1. Pik (nA)	2. Pik (nA)
1	11.5	14
2	16	20
3	18.5	28
4	21	35.5
5	24	49
6	24	53
7	26	63
8	27	70.5
9	28	79.5

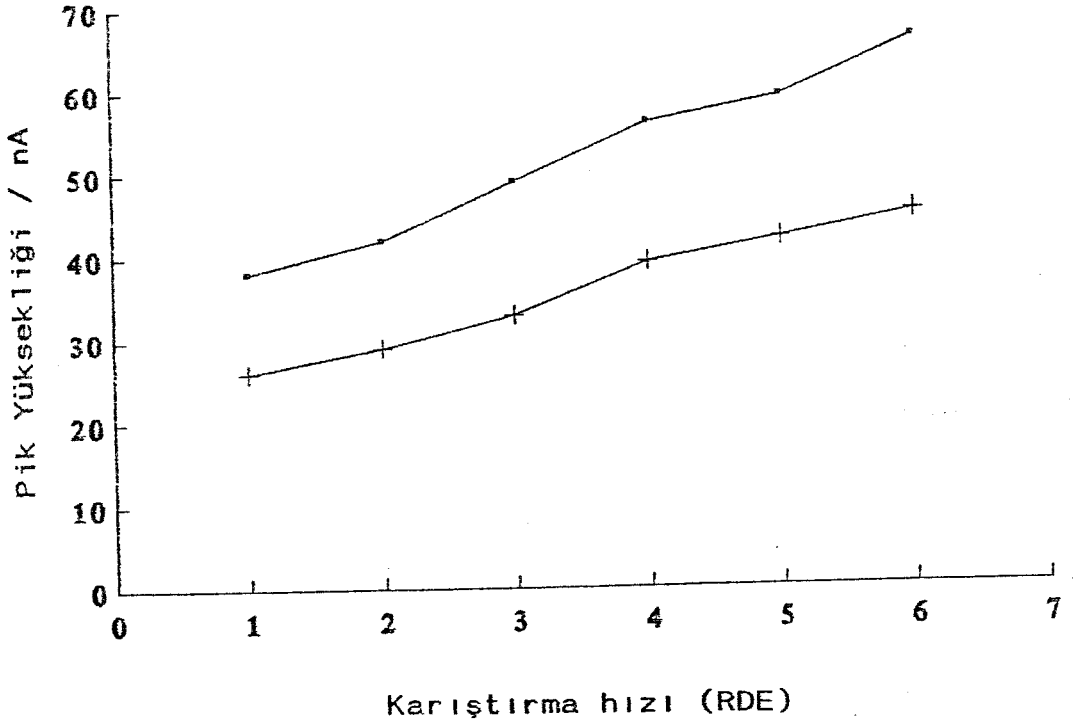


Şekil 3.13 Adsorptif sıyırma pik yüksekliklerinin toplama zamanına bağlı olarak değişimleri. (.) 1. pik, (+) 2. pik

3.4.1.6. Karıştırıcı hızının pik yüksekliğine etkisi.

2 ppb Mo içeren çözeltiye 10^{-3} M oksin eklendikten sonra 5 dakika süreyle N_2 gazı geçirildi. -0.2 V adsorpsiyon potansiyeli ve 1 dk adsorpsiyon zamanı kullanılarak örnek çözeltisinin karıştırılmasının pik yüksekliğine etkisi incelendi. Şekil 3.14 den görüleceği gibi çözeltinin karıştırılma hızı arttırıldıkça birinci ve ikinci pik yüksekliğinde artışlar gözlemlendi. Tekrarlanabilir ve güvenli sonuçlar karıştırıcı hızı 3'e ayarlandığında elde edildi. Yüksek karıştırma hızlarında çözeltinin,

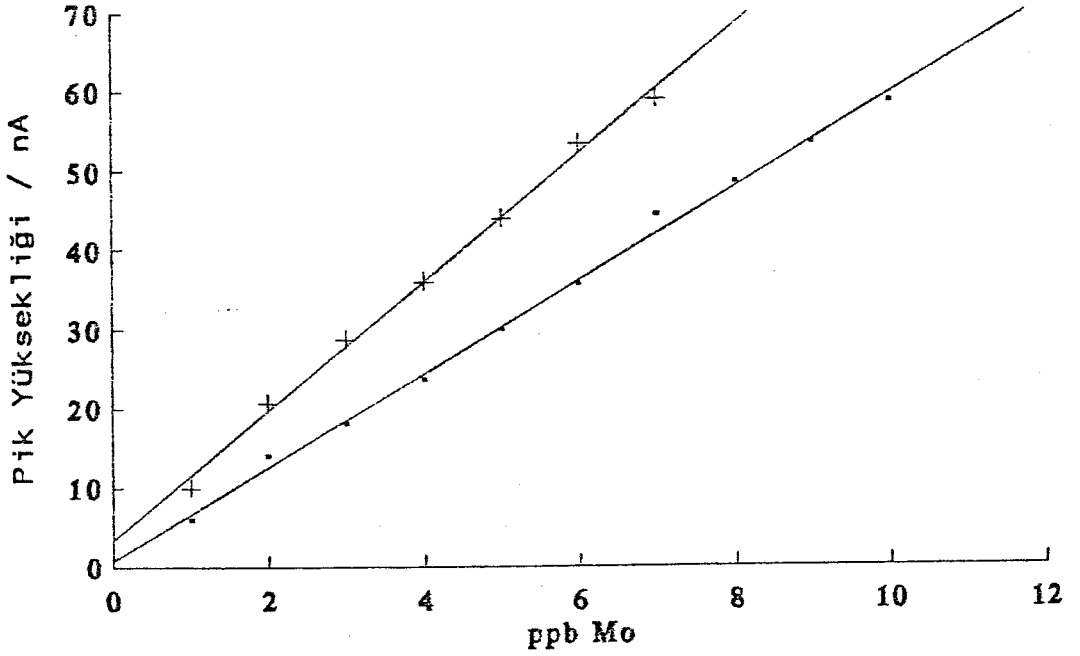
elektrokimyasal hücrenin iç kısımlarına sıçradığı ve asılı civa damlasının düşmesi gözlemlendi.



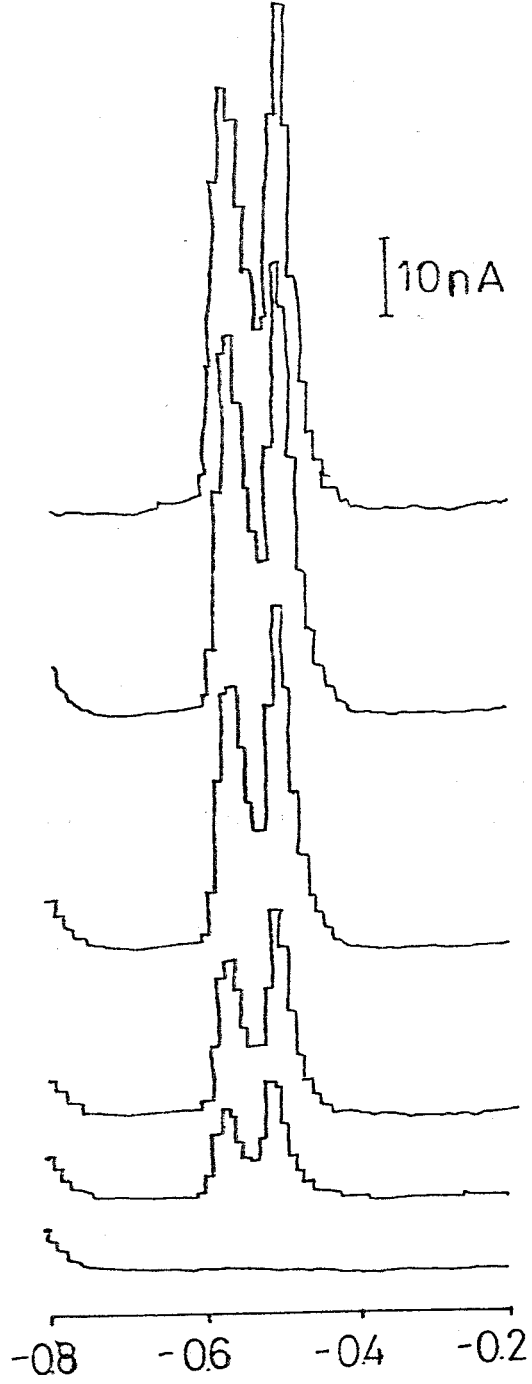
Şekil 3.14 Çözelti karıştırma hızına bağlı olarak piklerin (• 1. pik, + 2. pik) yüksekliğindeki artışlar.

3.4.1.7. Standard kalibrasyon eğrisi

Şekil 3.16 da değişik molibden konsantrasyonlarında pH 2.5 ve -0.2 V da 1 dk karıştırmalı toplama ile elde edilen sıyırma pikleri verilmiştir. Bu sıyırma piklerine ait standart çalışma grafiği Şekil 3.15 de verilmiştir.



Şekil 3.15 Molibdenin 1×10^{-3} M oksin ortamındaki adsorptif sıyırma analizinde standart kalibrasyon eğrisi. (+) 1. pik, (.) 2. pik.



Şekil 3.16 Molibdenin oksin beraberinde verdiği sıyırma voltamogramları, pH 2.5, -0.2 V da 1 dk adsorpsiyonla.

3.4.2. Kloranilik asit ile analiz

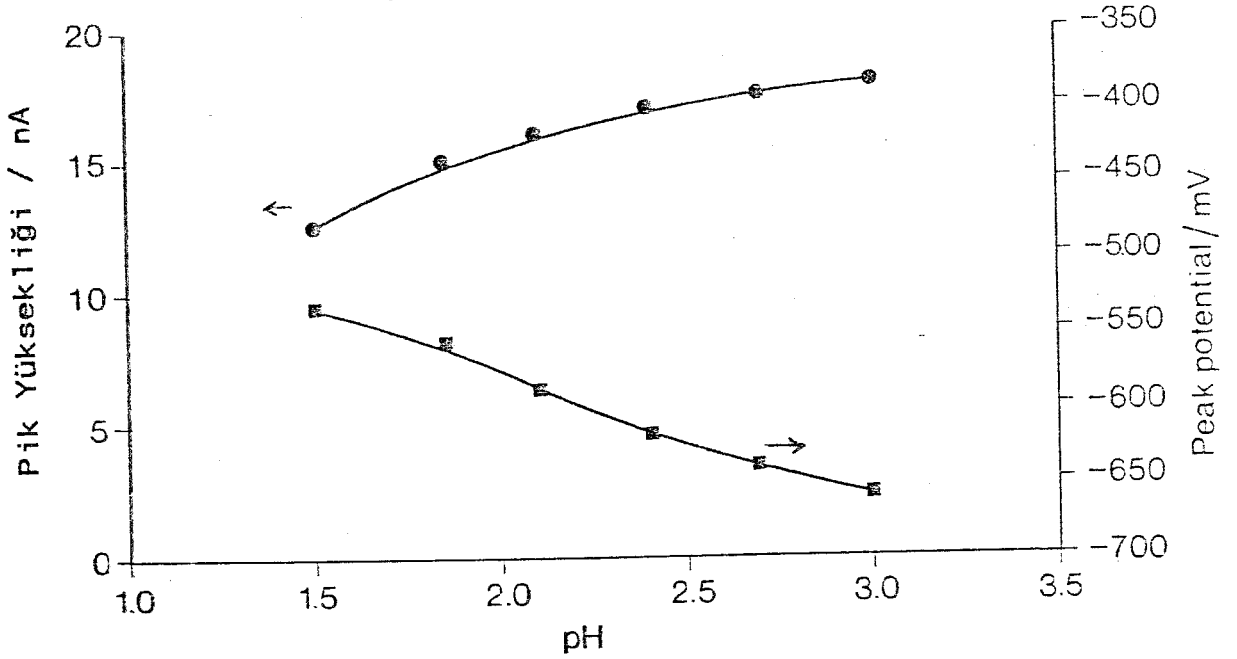
Kloranilik asit içeren ve pH ı 1.5-3.5 olan çözeltiye Mo eklendiğinde, Mo derişimine bağlı olarak (-0.5)- (-0.65) V arasında adsorptif sıyırma piki gözlemlendi.

3.4.2.1 pH ın pik yüksekliğine etkisi

2.5 ppb Mo ve 0.001 M kloranilik asit içeren çözelti 1 dk adsorbsiyon zamanı ve diferansiyel puls modu kullanılarak analizlenmiştir. pH'a bağlı olarak pik yüksekliğindeki artışlar Şekil 3.17'de verilmiştir. Pik yüksekliğindeki artışlar pH değeri yükseldikçe artmakta ve pH a bağlı olarak pik potansiyelinin de değiştiiği gözlemlendi. Bu nedenle pH 3 üzerindeki artışlarda pik bozulmaları meydana gelmiştir. Bu değer üzerinde, pik yüksekliğindeki değişmeler bağlı olarak fazla bir farklılık göstermemekte. pH 1.5-3.0 arasında pik potansiyelinin (-0.52) - (-0.65) V arasında değiştiiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.7 Kloranilik asit beraberinde molibdenin değişik pH larda verdiği pik yükseklikleri ve pik potansiyelleri.

pH	pik yüksekliği mm	pik potansiyeli mV
2.0	14	-480
2.2	22	-500
2.4	32	-520
2.7	31.5	-550
2.9	38.5	-570
3.1	41.5	-590
3.4	47	-605
3.75	47.5	-625
3.9	51.5	-640



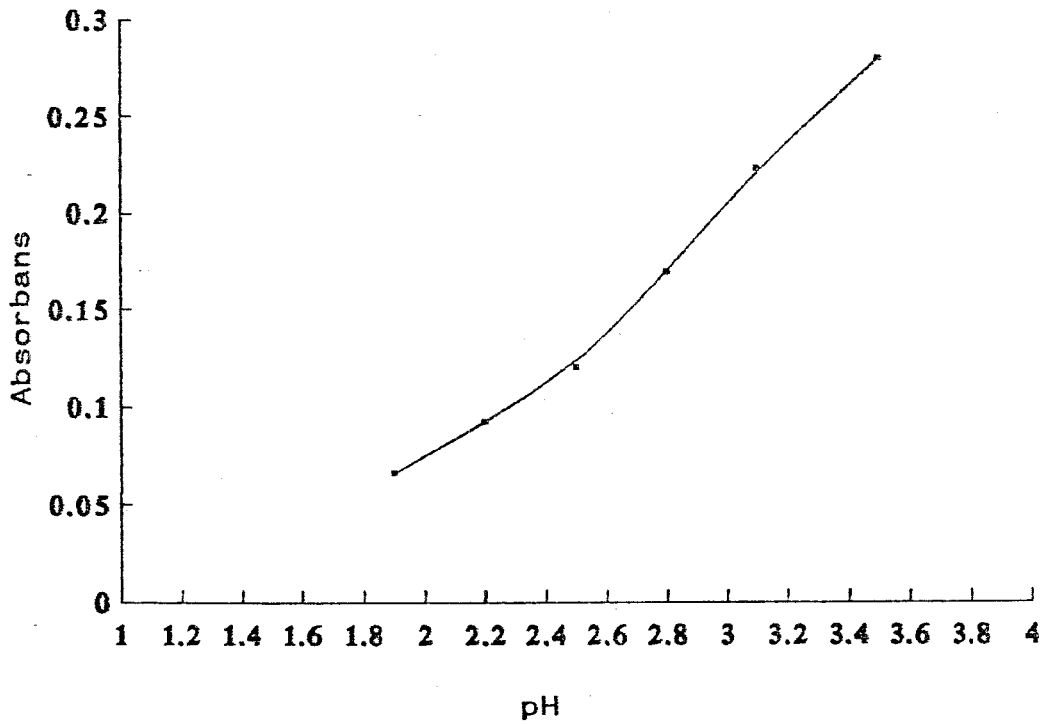
Şekil 3.17 pH'in pik yüksekliğine ve pik potansiyeline etkisi.

1 ppm Mo ve 0.005 M kloranilik asit çözeltisi seyreltik HCl ile değişik pH'lara ayarlanarak ve 350 nm'de spektrofotometrede absorban değerleri okundu (Çizelge 3.8). Elde edilen absorban değerleri pH'a karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 3.18), adsorbtif sıyırma voltametik analizdekine benzer şekilde pH 2.0-3.5 arasında absorban

değerinde artışlar gözlenmiştir. pH 4'de absorbanans değeri ve sıyırma pik yüksekliği maksimuma ulaşmasına rağmen, pH aralığı olarak 2.5-2.7 seçildiğinde tekrarlanan analizde bağıl standart sapma değerleri daha küçük bulunmuştur.

Çizelge 3.8 350 nm de Mo-kloranilik kompleksinin pH bağılı olarak spektrofotometrede alınan absorbanans değerleri.

pH	Absorbans
1.9	0.066
2.2	0.092
2.5	0.120
2.8	0.169
3.1	0.223
3.5	0.280



Şekil 3.18 Molibden kloranilik asit kompleksinin değişik pH larda, 350 nm de absorbsiyonu.

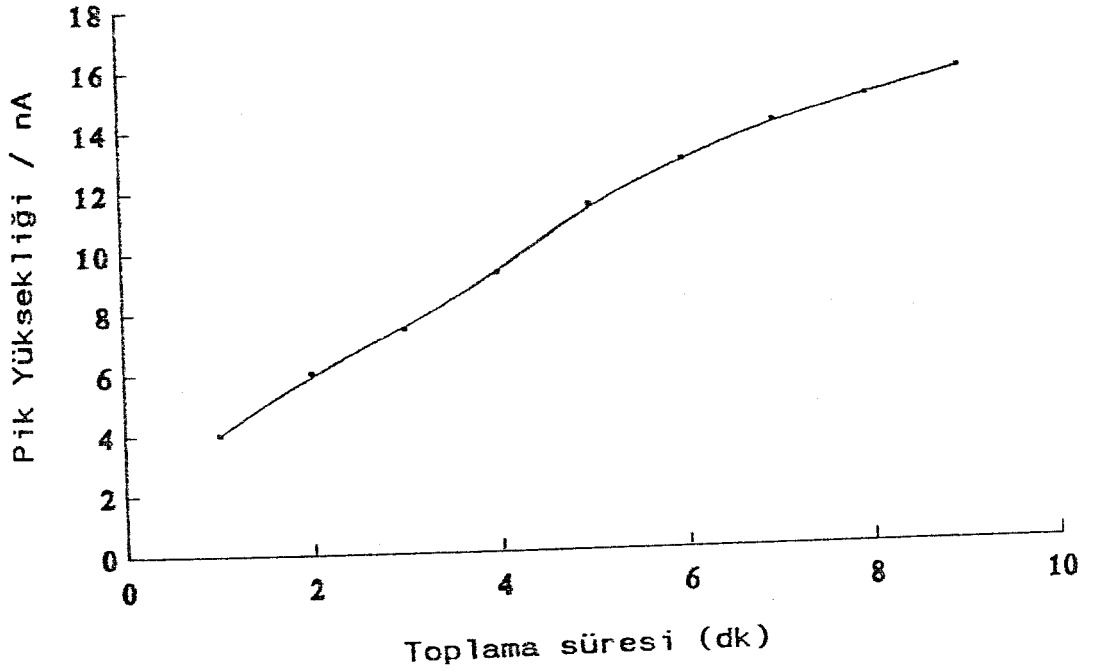
3.4.2.2. Toplama zamanının pik yüksekliğine etkisi

0.001 M kloranilik asit ve 0.5 ppb Mo içeren çözelti pH 2.7 ye ayarlandı. Elektrokimyasal hücreden 5 dk saf N_2 gazı geçirildi. -0.2 V da 1-9 dk toplama zamanı uygulanarak sıyırma analizi yapıldı (Çizelge 3.9). Şekil 3.19 den görüldüğü gibi, pik yükseklikleri adsorpsiyon zamanına bağlı olarak artmıştır. 6 dk lık toplama zamanına kadar pik yüksekliğindeki değişmelerin lineer olduğu gözlenmiştir. Bu süre üzerindeki toplama zamanlarında, artışlar lineerlikten uzaklaşmıştır. Buradan, 6 dk lık toplama zamanı üzerindeki sürelerde civa damla yüzeyi doygun hale gelmekte olduğu sonucuna varılmıştır. Biyolojik ve çevre örneklerinde molibden tayini için 1-3 dakikalık toplama zamanının yeterli olduğu gözlenmiştir. 5 dakikalık toplama zamanı ve daha uzun sürelerde aynı çözeltinin tekrarlanan analizlerinde, pik yüksekliklerinin tekrarlanabilirliğinin azaldığı gözlenmiştir. Uzun süreli toplama işlemlerinden sonra civa haznesinde molibden kontaminasyonu gözlenmiştir.

Çizelge 3.9 Toplama zamanına bağlı olarak sıyırma pik yüksekliğindeki değişimler.

Toplama zamanı (dk) Pik yüksekliği (nA)

1	4
2	6
3	7.4
4	9.2
5	11.4
6	12.8
7	14.0
8	14.8
9	15.6



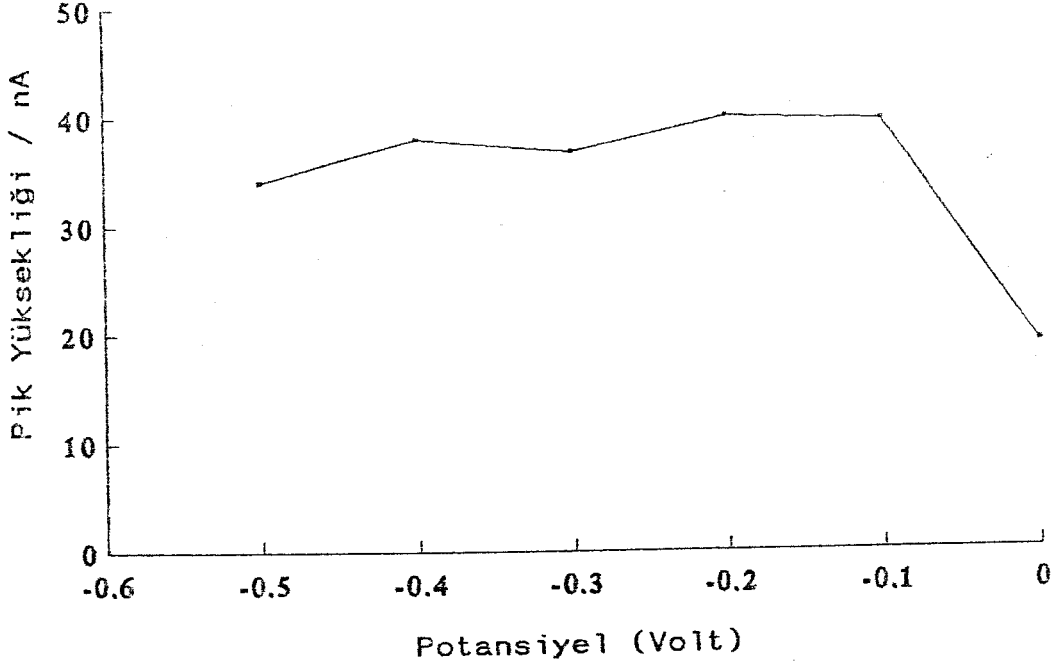
Şekil 3.19 Toplama zamanının pik yüksekliğine etkisi

3.4.2.3. Uygun adsorpsiyon potansiyelinin seçimi

1.25 ppb Mo, 0.001 M kloranilik asit içeren çözeltinin pH 2.7'ye ayarlandı. 0 ile -0.5 V arasında adsorpsiyon potansiyelleri ve 1 dakikalık toplama süresi kullanılarak 10 mV/sn tarama hızıyla DP modunda sıyırma analizleri yapıldı. Adsorpsiyon potansiyeline bağlı olarak elde edilen pik yüksekliği değerleri Çizelge 3.10 da verilmiştir. -0.1 V a kadar pik yüksekliğinde artışlar gözlenmiştir. Bu potansiyelden daha negatif adsorpsiyon potansiyelerinde pik yüksekliğinde azalmalar meydana gelmiştir. Uygun adsorpsiyon potansiyeli olarak -0.2 V seçildi (Şekil 3.20).

Çizelge 3.10 Adsorpsiyon potansiyeline bağlı olarak sıyırma pik yüksekliğindeki artışlar.

E _{ads} (Volt)	pik yükseklikleri	
	mm	nA
0.00	95	19
-0.10	198	39.6
-0.20	200	40
-0.30	184	36.8
-0.40	180	38.0
-0.50	170	34.0



Şekil 3.20 Adsorpsiyon potansiyelinin Mo adsorptif sıyırma pik yüksekliğine etkisi

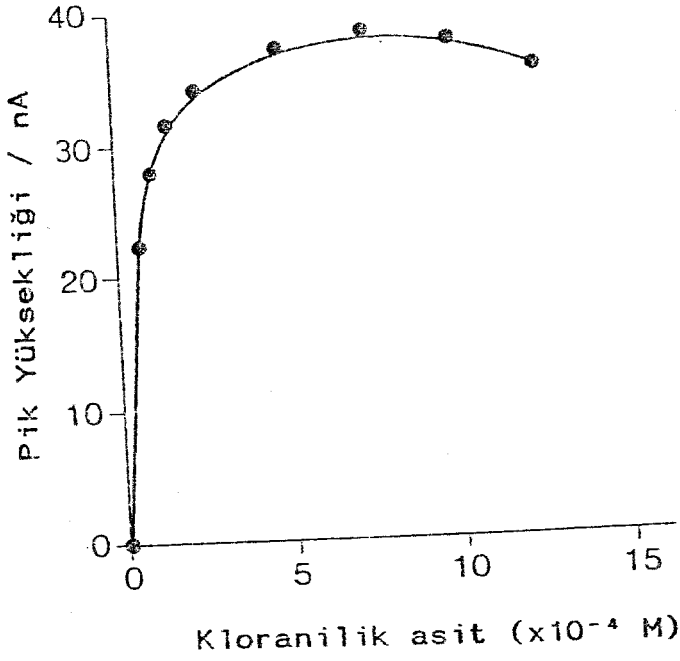
3.4.2.4. Kloranilik asit konsantrasyonunun pik yüksekliğine etkisi

Kloranilik asit konsantrasyonuna bağlı olarak sıyırma pik yüksekliklerindeki değişimler Şekil 3.21 de verilmiştir. 5 ppb Mo içeren 20 ml çözelti pH 2.7 ye ayarlandı. Elektrokimyasal hücreden 5 dakika süreyle N_2 gazı geçirildi. Oksijen uzaklatırıldıktan sonra çözelti karıştırılırken 1 dakika -0.2 V uygulanarak kompleksin civa damlası üzerinde toplanması sağlandı. 20 saniyelik bekleme zamanından sonra 50 mV puls yüksekliği ve 10 mV/sn tarama hızıyla diferansiyel puls modunda sıyırma analizi yapıldı. Ortamda kloranilik asit kompleksi olmaması nedeniyle herhangi bir pik gözlenmedi. 0.05 M lık kloranilik asit

çözeltisinden mikropipet yardımıyla 10-100 ul lik eklemeler yapıldı, pH kontrolundan sonra yukarıda anlatılan işlemler tekrarlandı. Kloranilik asit konsantrasyonu arttıkça pik yüksekliğinde de artışlar gözlemlendi. Kloranilik asit konsantrasyonunun 5.0×10^{-4} M değerinden sonra pik yüksekliğindeki artışlar sabit kaldı. Analiz yapılan örneklerde M_0 düzeyi 0.2 - 10 ppb arasında olduğu düşünülerek, kloranilik asit konsantrasyonunun 1×10^{-3} M değeri yeterli olacağı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.11 Kloranilik asit konsantrasyonuna bağlı olarak pik yüksekliğindeki değişimler.

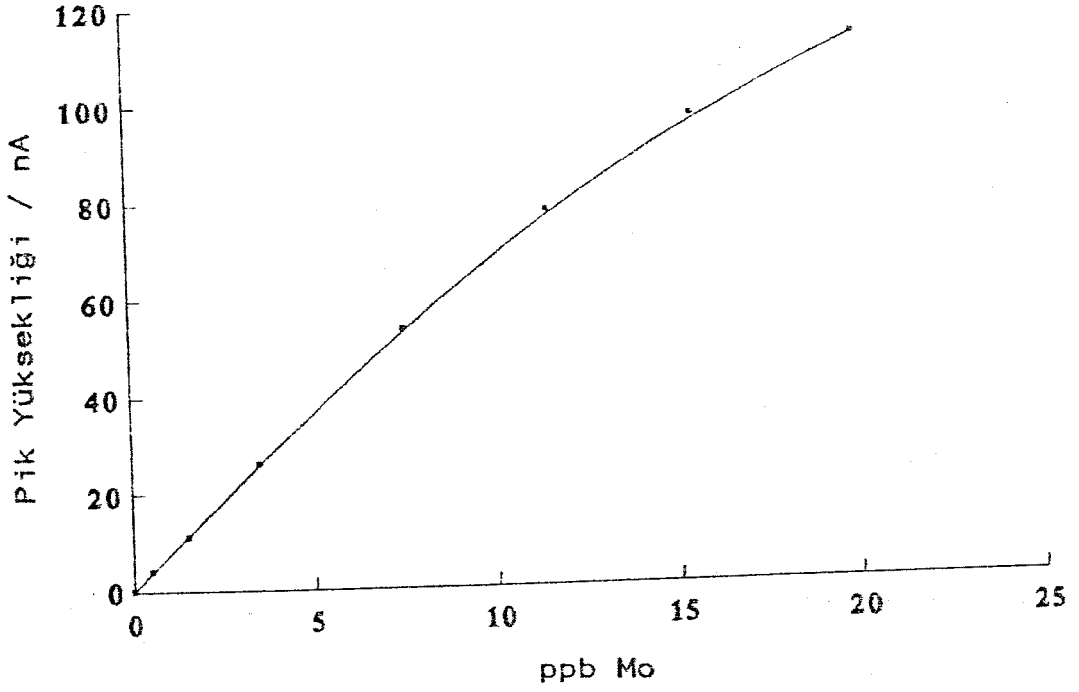
Kloranilik asit konsantrasyonu	pik yüksekliği (5 ppb M_0)	
	mm	nA
0	0	0.0
5.00×10^{-5}	30	6.0
1.00×10^{-4}	35	7.0
1.50×10^{-4}	39	7.8
2.50×10^{-4}	42	8.4
5.00×10^{-4}	49	9.8
7.50×10^{-4}	50	10.0
1.00×10^{-3}	55	11.0
1.25×10^{-3}	57	11.4



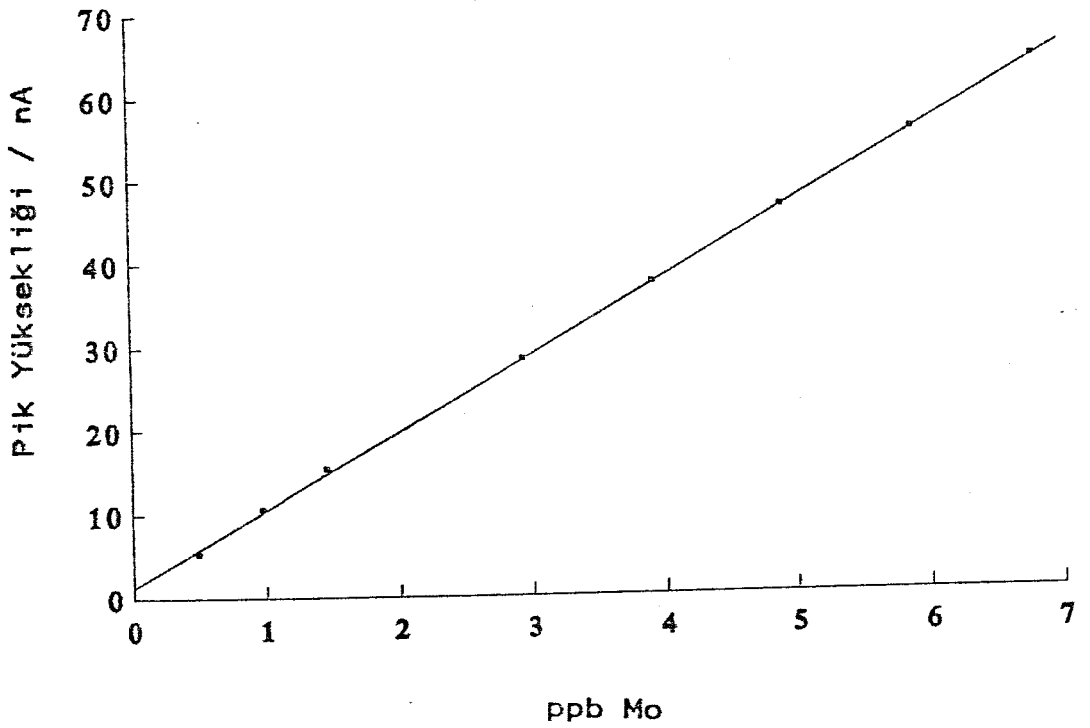
Şekil 3.21 Kloranilik asit konsantrasyonunun AdSV pik yüksekliğine etkisi

3.4.2.5. Standart kalibrasyon eğrisi ve tayin sınırı

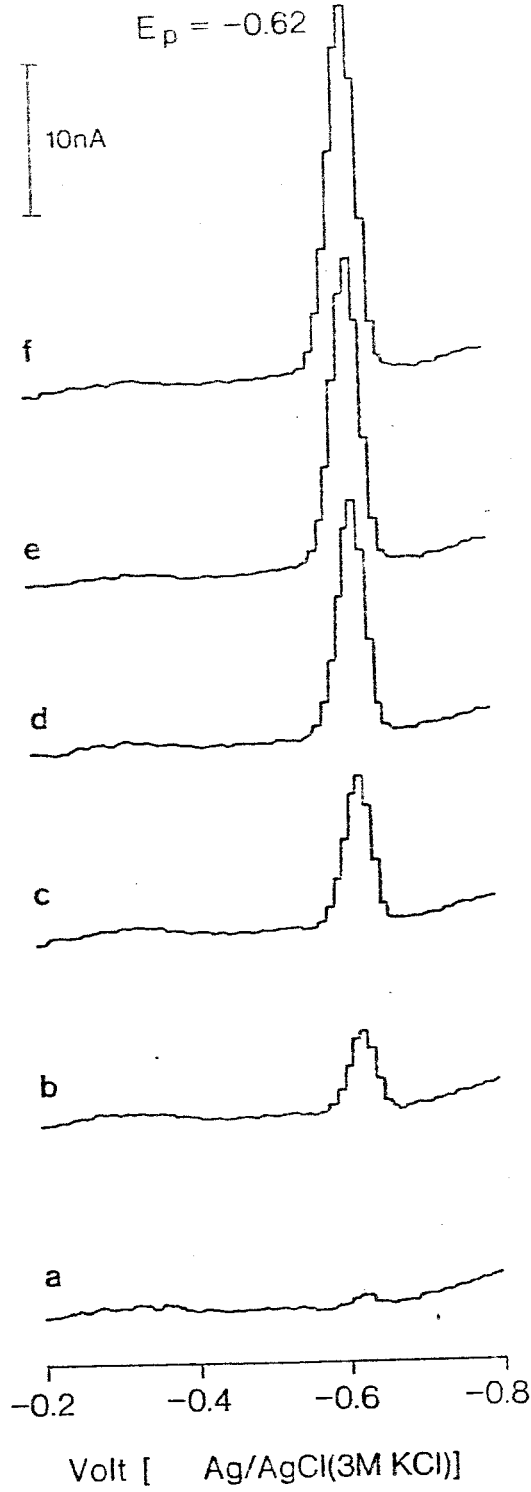
Mo analizi için kalibrasyon erisinin lineer olduğu aralık kloranilik asit konsantrasyonunun 5×10^{-3} M ve çözelti pH 1 2.7 olduğu durumda belirlendi. Şekil 3.22 de 0-20 ppb arasındaki kalibrasyon eğrisi verilmiştir. Eğrinin 7-10 ppb Mo konsantrasyonuna kadar lineer olduğu gözlenmiştir. (Şekil 3.23). Şekil 3.24 de molibden konsantrasyonuna bağlı olarak adsorptif sıyırma voltamogramları verilmiştir. 1 dk lık toplamadan sonra DP modunda sıyırma yapılmıştır.



Şekil 3.22 0-20 ppb arası molibden standart kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.23 0-7 ppb arası standart kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.24 Molibdenin kloranilik asit beraberinde AdSV de verdiği voltamogramlar.
 (a); pH 2.7 (b,c,d,e,f); 0.5, 1, 2, 3, 4 ppb Mo eklemeleri.

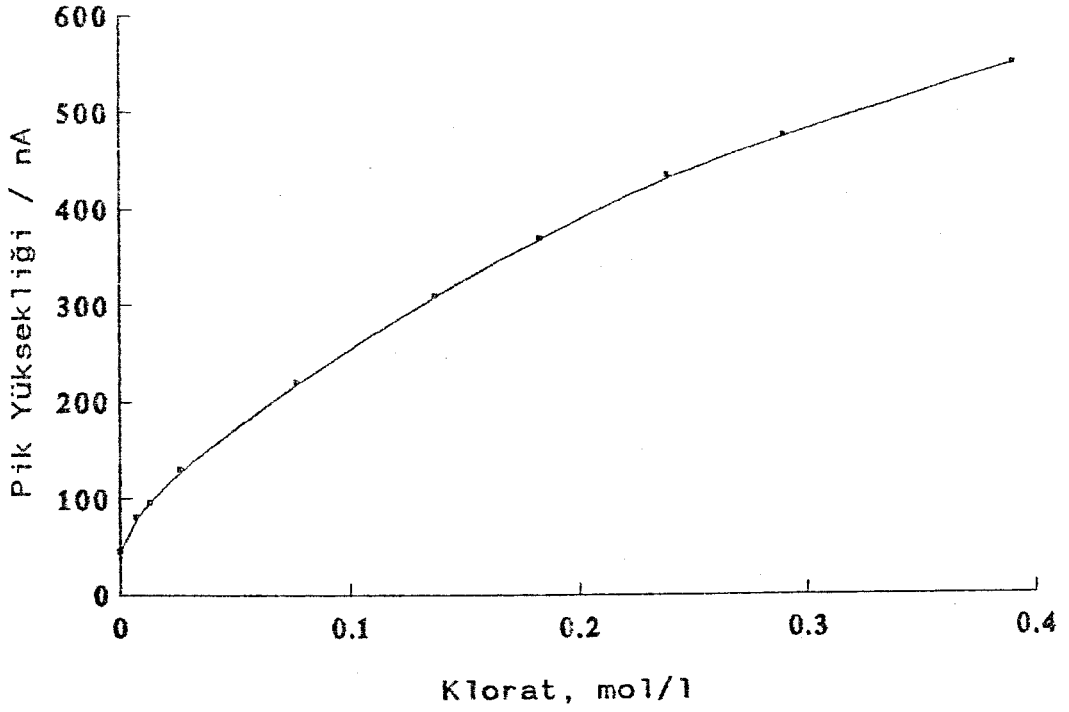
3.5. Katalitik Polarografik ve Voltametrik İşlemler

3.5.1. Katalitik puls polarografisi

Katalitik polarografi için katalizleyici olarak NO_3^- , ClO_3^- denendi bunlardan ClO_3^- in daha uygun olduğu bulundu. 0.5 ppm Mo içeren çözeltinin pH 2.7 ye ayarlandı. 5M NaClO_3 çözeltisinden eklemeler yapıldı ve 10 dk N_2 gazı geçirildikten sonra 1 damla/s civa hızıyla diferansiyel puls polarografik ölçümler yapıldı. Şekil 3.25'de ClO_3^- konsantrasyonuna bağlı olarak DPP pik yüksekliklerindeki değişim gösterilmiştir. Klorat konsantrasyonu arttırıldıkça pik yüksekliği sürekli olarak artmakta, pik yüksekliğinin bir maksimuma ulaşmadığı gözlenmiştir. Uygun klorat konsantrasyonu olarak 0.2 M alınmıştır.

Çizelge 3.12 Klorat Konsantrasyonuna bağlı olarak pik yüksekliği değerleri.

M ClO_3^-	pik yüksekliği (nA)	M ClO_3^-	pik yüksekliği (nA)
0	45	0.183	370
0.07	80	0.239	435
0.013	95	0.29	475
0.026	130	0.390	550
0.077	220		
0.137	310		

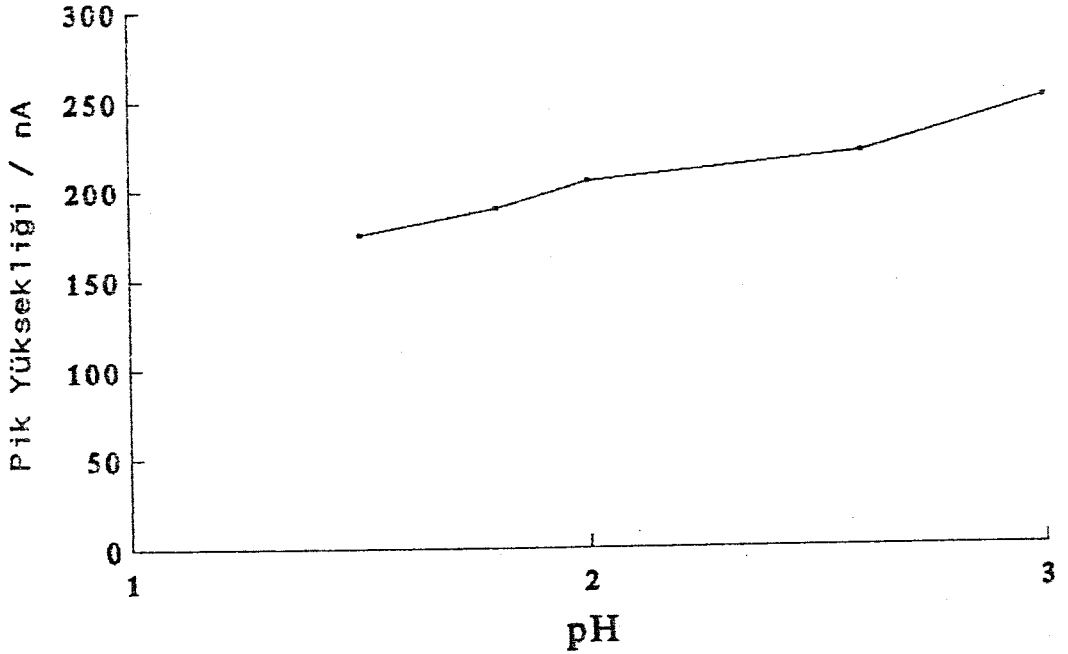


Şekil 3.25 Klorat konsantrasyonuna bağlı olarak puls polarografik pik yüksekliğindeki artışlar.

Pik yüksekliğinin pH'a bağımlılığı Şekil 3.26'daki gibidir. pH'a bağlı olarak pik yüksekliğindeki değişimler AdSV'dekine benzer şekilde gözlenmiştir. Uygun pH olarak 2.7 seçilmiştir.

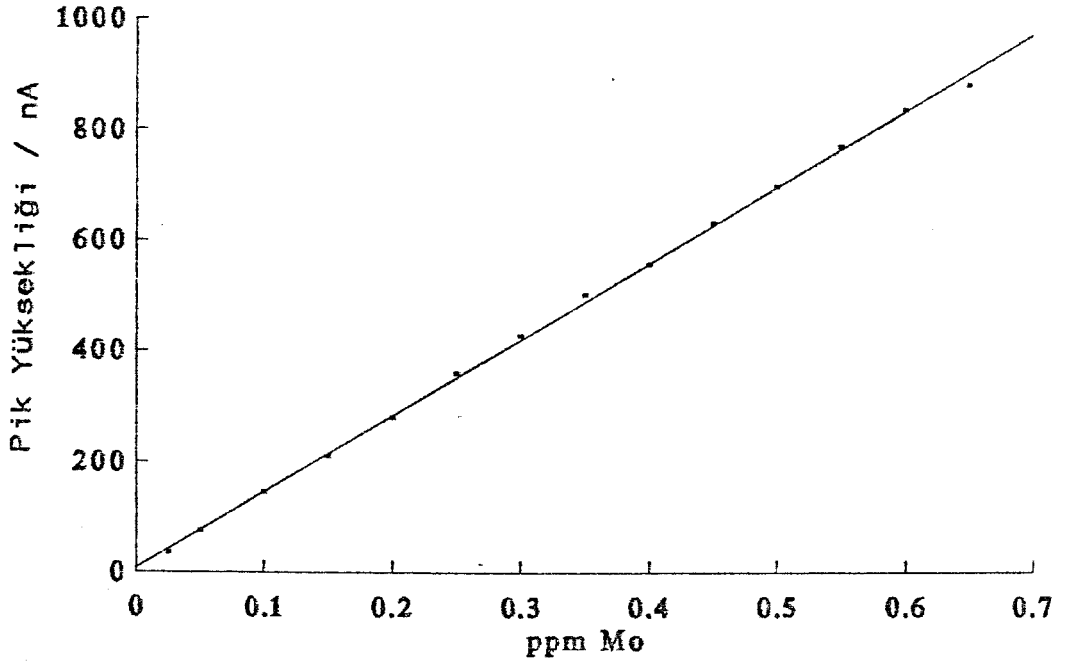
Çizelge 3.13 Katalitik puls polarografik analizde pH bağılı olarak pik yükseklikleri değerleri.

pH	pik yüksekliği (mm)	pik yüksekliği(nA)
1.5	35	175
1.8	38	190
2	41	205
2.6	44	220
3	50	250

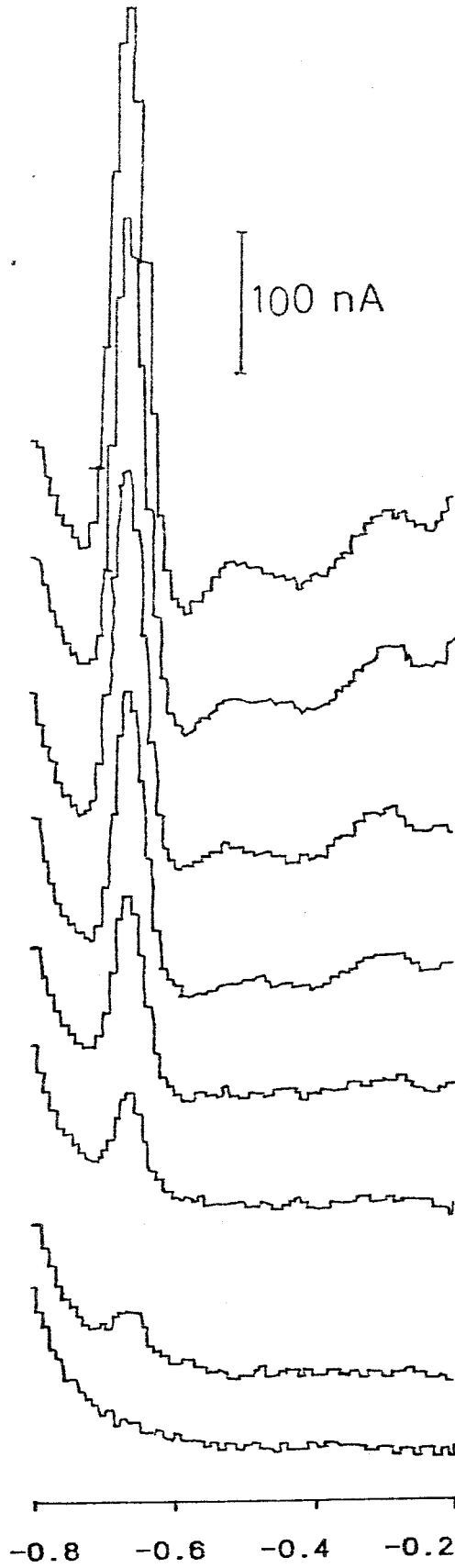


Şekil 3.26 0.2 M ClO_3^- , 1×10^{-3} M kloranilik asit içeren çözeltinin pH'a bağlı olarak DP polarografik pik yüksekliğindeki değişimler. Molibden konsantrasyonu 0.5 ppm.

0.025-0.7 ppm arası molibden içeren örneklere ait kalibrasyon eğrisi şekil 3.27 deki gibidir. Konsantrasyona bağlı olarak pik yüksekliklerindeki artışların bu bölgede lineer olduğu gözlenmiştir. Şekil 3.28 da kalibrasyon eğrisine ait DP polaragramları gösterilmiştir.



Şekil 3.27 Molibdenin katalitik DP polarografik kalibrasyon eğrisi. 10^{-3} M kloranilik asit, 0.2 M klorat ve pH 2.9



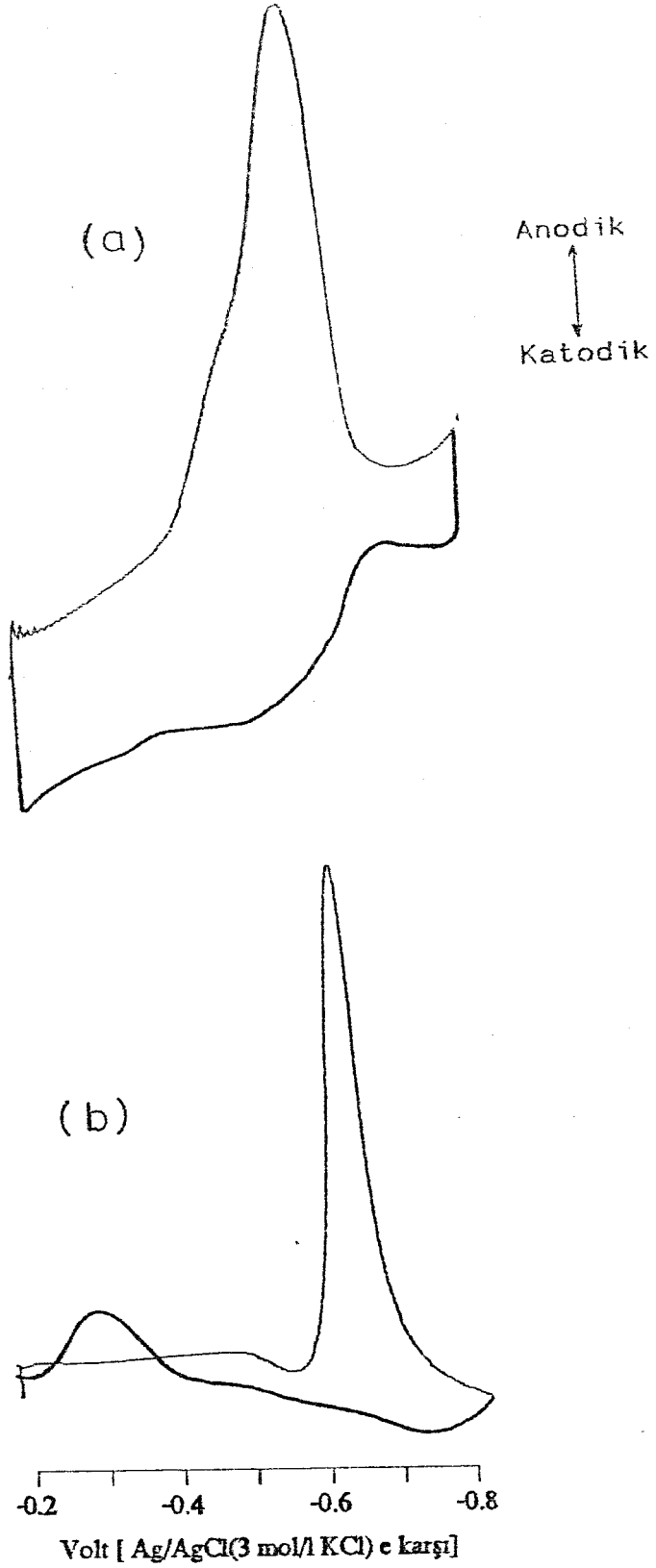
Şekil 3.28 Molibden kloranilik asit kompleksinin 0.2 M klorat ortamında, Mo konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen DP polarogramları.

3.5.2. Katalitik voltametri çalışmaları

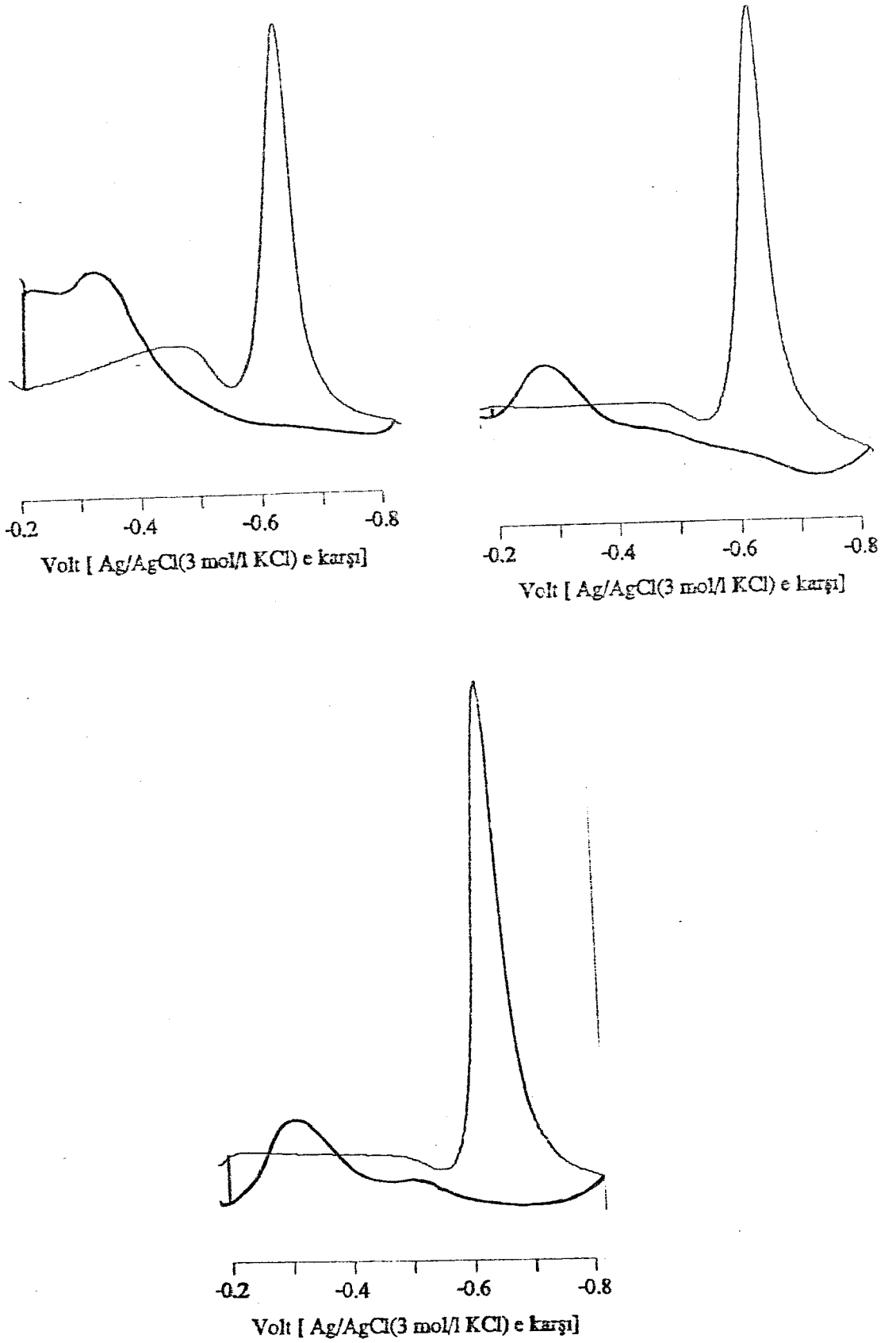
3.5.2.1. Dönüşümlü voltametri

5 $\mu\text{g/l}$ Mo ve 1×10^{-3} M kloranilik asit içeren çözeltinin pH'ı 2.5 e ayarlandı. Şekil 3.29 a da verilen dönüşümlü voltamogramdan görüleceği gibi, katodik yönde taramada pik gözlenirken anodik yöndeki taramada daha az duyarlı pik gözlenmiştir. Buradan elektrot işleminin dönüşümsüz olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çözeltiliye ClO_3^- konsantrasyonu 0.2 olacak şekilde 5 M NaClO_3 dan eklendi. pH kontrolundan sonra aynı dönüşümlü voltametrik şartlarda Şekil 3.29 b de verilen voltamogram elde edilmiştir. Anodik pikin katodik pik ile aynı yönde olduğu gözlenmiştir. Bu arada Mo pikine kadar ikinci bir adsorpsiyon piki gözlendi bu pikin düşük tarama hızlarında daha da belirginleştiği gözlenmiştir.

Değişik tarama hızlarıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar şekil 3.30'de verilmiştir. Hızlı taramada adsorpsiyon pikinin kaybolduğu gözlendi.



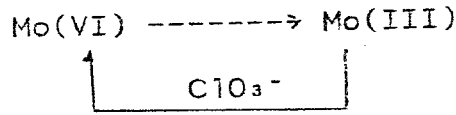
Şekil 3.29 Mo-kloranilik asitin (a) kloratsız ve (b) 0.2 M klorat konsantrasyonunda 20 mV/s tarama hızıyla alınan dönüşümlü voltamogramları.



Şekil 3.30 Değişik tarama hızlarıyla alınmış katalitik dönüşümlü voltamogramlar.

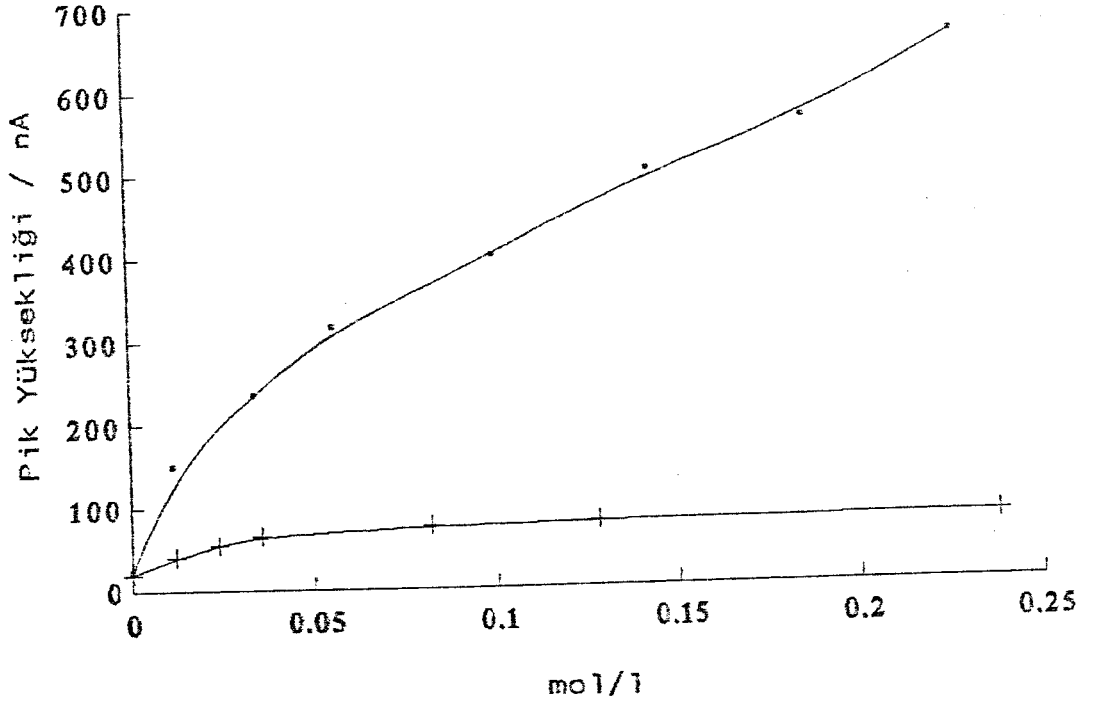
3.5.2.2. Katalitik sıyırma voltametrisi ile Mo tayini

Şekil 3.31 de NO_3^- ve ClO_3^- derişimlerinin, sıyırma voltametrik pik yüksekliklerine etkisi gösterilmiştir. Katalitik sıyırma voltametrisi için katalizleyici olarak ClO_3^- in daha uygun olduğu görüldü. Klorat eklemesiyle taban akımının artması ve pik tabanının kayması nedeniyle, pik yüksekliği bir maksimum göstermedi. Çalışmalarda uygun klorat konsantrasyonu olarak 0.1-0.2 M kullanıldı. Bu konsantrasyon üzerinde kör numunelere yapılan eklemelerde Mo piklerine rastlandı. Şekil 3.31 de olduğu gibi 0.1 M klorat konsantrasyonu üzerindeki eklemelerde pik yüksekliği lineer olarak artış gösterdi. Bu lineer artışın Mo kontaminasyonundan ileri geldiği sonucuna varıldı. Kloratın elektrot reaksiyonuna etkisi şu şekilde olabilir:



Çizelge 3.14 Klorat ve nitrat konsantrasyonuna bağlı olarak pik yüksekliğindeki değişimler

M ClO_3^-	pik yüksekliği nA	M NO_3^-	pik yüksekliği nA
0	22	0	20
1.13×10^{-2}	150	1.18×10^{-2}	40
3.38×10^{-2}	235	2.37×10^{-2}	55
5.6×10^{-2}	315	3.55×10^{-2}	65
0.1	400	8.19×10^{-2}	75
0.143	500	0.128	77.5
0.186	560	0.238	80
0.227	660		



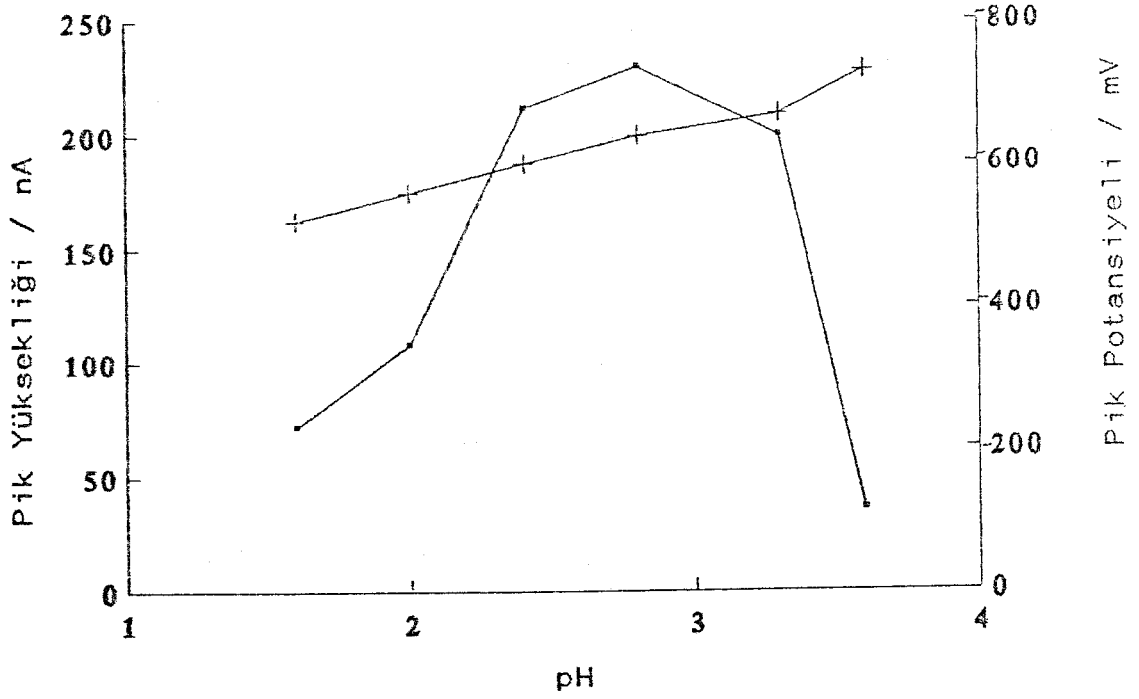
Şekil 3.31 Klorat (*) ve nitrat (+) konsantrasyonuna bağlı olarak adsorptif sıyırma voltametrik pik yükseklikleri değişimi.

Katalitik Adsorptif sıyırma voltametrisinde AdSV dekinin tersine pH' a bağlı olarak pik yüksekliğindeki artış pH 2.7-3 civarında bir maksimum göstermektedir. Pik potansiyelindeki değişimler ise AdSV deki değişimlere paralellik göstermiştir. pH 1.5 - 3.5 arasında pik potansiyeli -0.5 ile -0.72 V arasında değişmiştir. pH a

bağlı pik yüksekliği ve potansiyelleri değişimi Şekil 3.32 de verilmiştir.

Çizelge 3.15 pH a bağlı olarak katalitik sıyırma pik yüksekliği değerleri

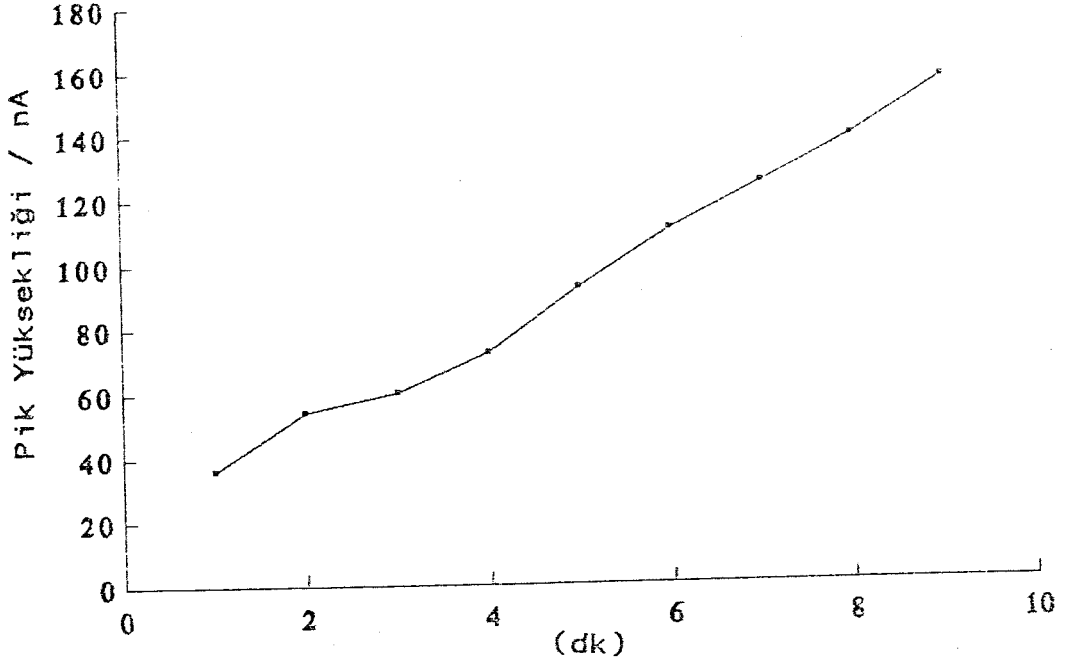
pH	pik yüksekliği nA	pik potansiyeli Volt
1.6	72	-0.52
2.0	108	-0.56
2.4	212	-0.60
2.8	230	-0.64
3.3	200	-0.67
3.6	35	-0.73



Şekil 3.32 Klorat ortamında katalitik AdSV pik yüksekliği (•) ve pik potansiyellerinin (+) pH a bağlı olarak değişimleri.

Toplama zamanının pik yüksekliğine etkisi

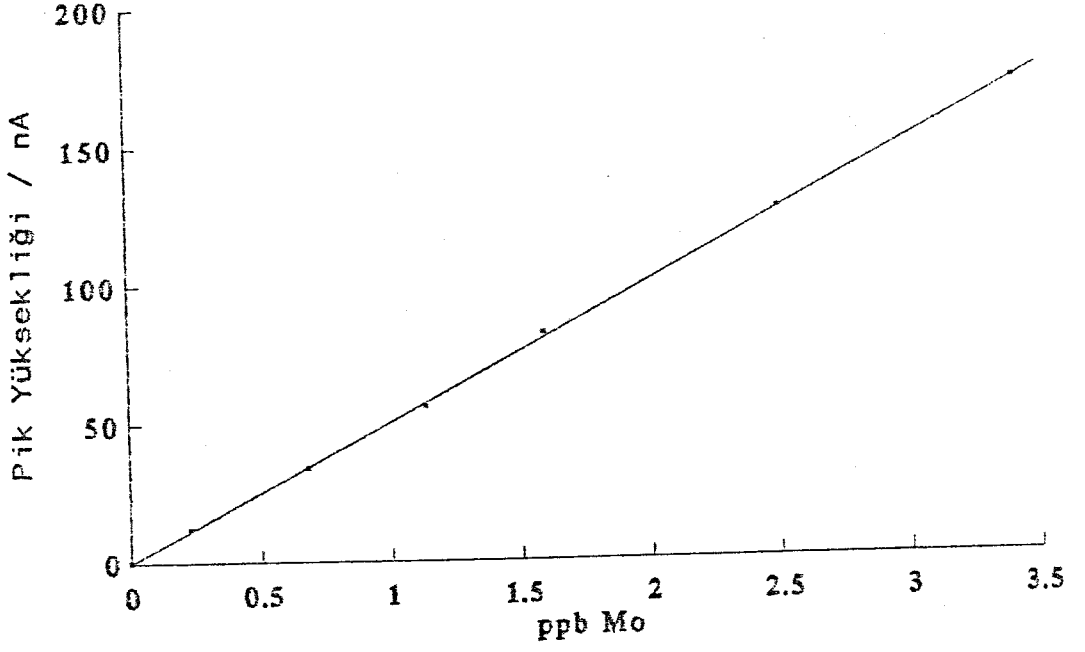
1.5 ppb. Mo ve 0.125 M ClO_3^- ve $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ kloranilik asit içeren çözelti pH 2.7 ye ayarlandı ve değişik adsorpsiyon zamanları uygulanarak katalitik AdSV analizleri yapıldı. 0-10 dakika toplama süreleri arasında pik yüksekliğindeki artışın lineer olduğu gözlenmiştir.



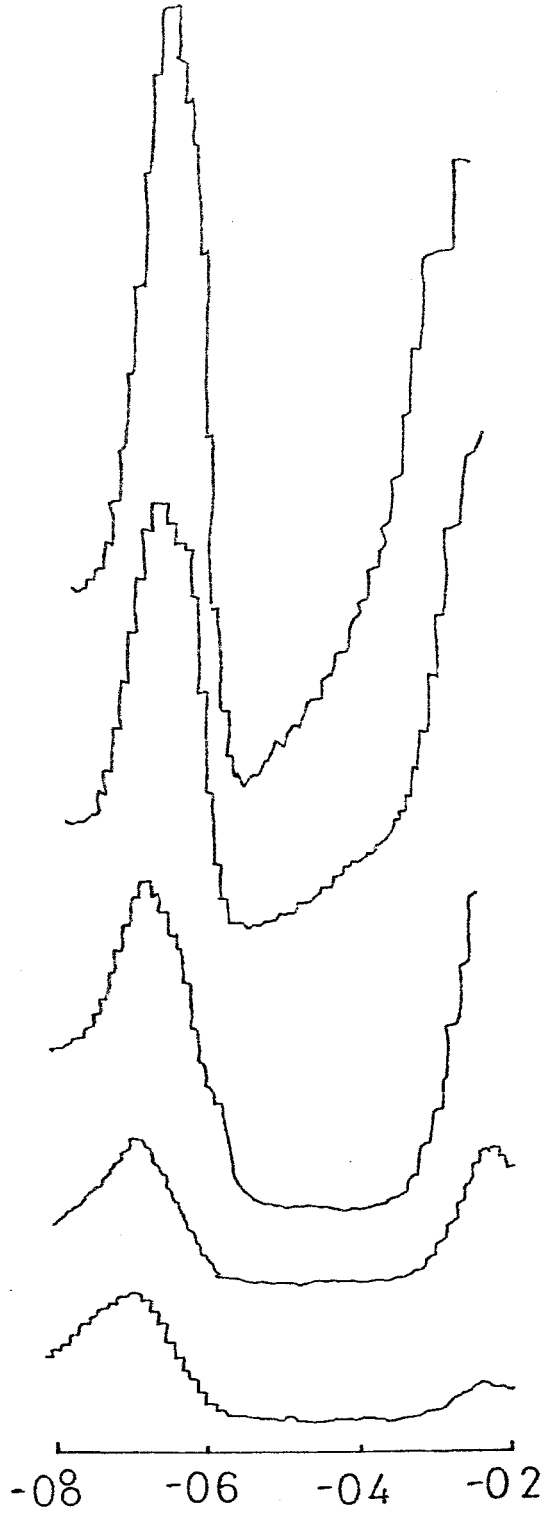
Şekil 3.33 Toplama zamanına bağlı olarak katalitik AdSV pik yüksekliğindeki artışlar.

Standart kalibrasyon eğrisi

pH= 3 e ayarlanmış, 0.2 M ClO_3^- ve 0.001 M kloranilik asit içeren 20 ml çözeltiye molibden stok çözeltisinden 10-20 μl eklenerek standart kalibrasyon eğrisi çizildi. Adsorptif sıyırmada 1 dk karıştırmalı adsorpsiyon süresi ve 10 mV/s tarama hızı kullanıldı. Molibdenin katalitik AdSV ile analizi için standart kalibrasyon grafiği Şekil 3.34 de verilmiştir. Şekil 3.35 da ise katalitik sıyırma voltamogramları verilmiştir.



Şekil 3.34 Katalitik sıyırma analizi için standart kalibrasyon eğrisi



Şekil 3.35 Katalitik sıyırma voltamogramları.

3.6. Molibdenin Voltametrik ve Polarografik Analizinde Tayin Sınırları

0.125 ppb Mo ve 0.001 M kloranilik asit içeren 20 ml çözelti üç defa olmak üzere 1 dakika adsorpsiyonla sıyırma analizi yapıldı. Tayin sınırı 0.024 ppb bulundu. Elde edilen pik yüksekliklerinden tayin sınırı standart sapmanın üç katına karşılık gelen konsantrasyon olarak hesaplandı.

Pik yükseklikleri: 33.0, 29.0, 30.5 (30.83±6.06)

buradan;

$$\text{tayin sınırı} = 0.125 \times 6.03 / 30.83$$

$$= 0.024 \text{ \%}0.008$$

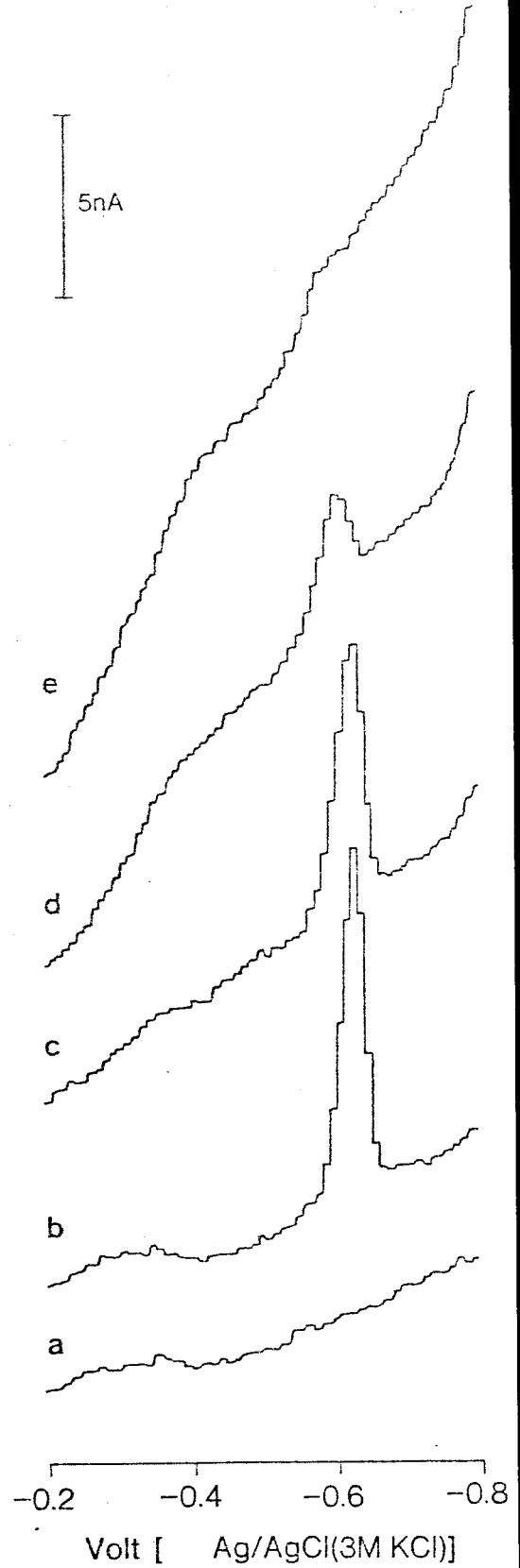
1.282 ppb Mo, 0.001 M kloranilik asit ve 0.2 M ClO_4^- çözeltisi 1 dk adsorpsiyon zamanıyla elde edilen sıyırma pik yükseklikleri: 110, 108, 107.5 bulundu. Yukarıdaki şekilde tayin sınırı hesaplandı. Katalitik sıyırma analizi için tayin sınırı 0.047 bulundu.

3.7. Girişimler

3.7.1. Organik bileşiklerin neden olduğu girişimler

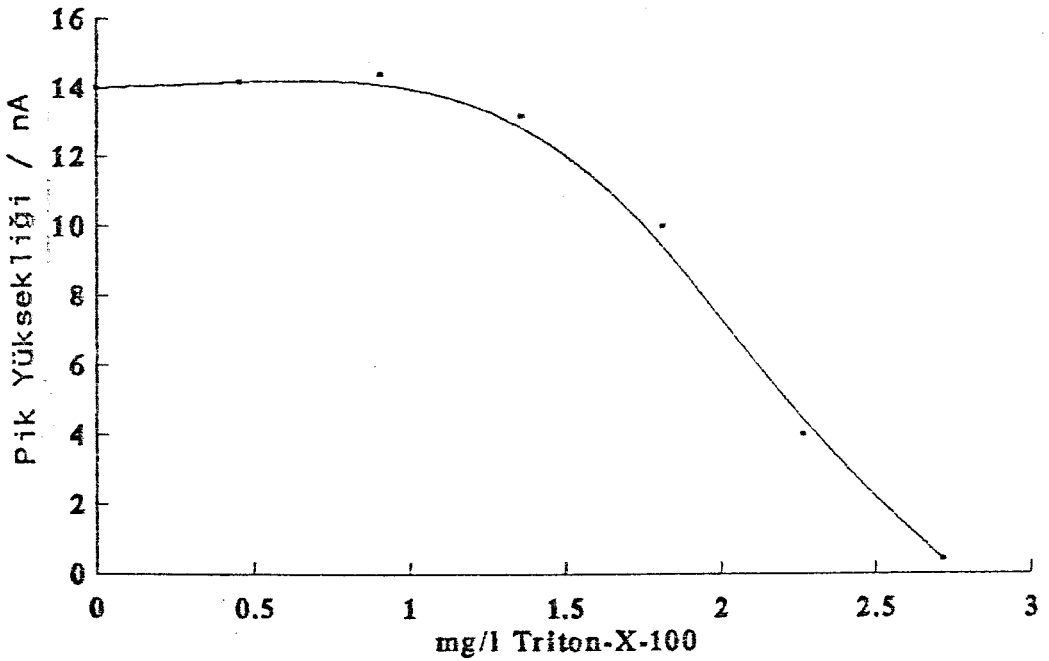
Hümik asitten AdSV analizde doğal kaynaklı organik girişimleri modellemek için faydalanılmıştır. Kirletmiş yüzey sularında elde edilen AdS voltamogramlar standart çözeltiye hümik asit eklendiğinde elde edilen voltamogramlarla benzer özellikler elde edilmiştir.

2 ppb Mo ve 1×10^{-3} M kloranilik asit ve pH ı 2.7 olan çözeltiye değişik konsantrasyonlarda hümik asit eklendi. Hümik asit eklenmesiyle pik yüksekliğinde düşüş ve taban çizgisinde kaymalar gözlenmiştir. Pik yüksekliğindeki düşüş, molibdenin hümik asit ile kompleks yapması ve hümik asitin civa damlası üzerinde adsorpsiyonu ile Mo-kloranilik asit kompleksinin adsorpsiyonunun engellenmesi olarak açıklanabilir. Şekil 3.36 den görüleceği gibi Hümik asit eklenmesiyle pik yüksekliği lineer olarak azalmıştır. Hümik asit konsantrasyonu 5 mg/lt olduğunda molibden pikine rastlanmamıştır. Bu hümik asit limit konsantrasyonu 5 ve 10 ppb molibden çözeltileri için aynı bulundu. Buradan hümik asitin molibden kloranilik asit kompleksinin adsorpsiyonunu engellediği sonucuna varılmıştır.

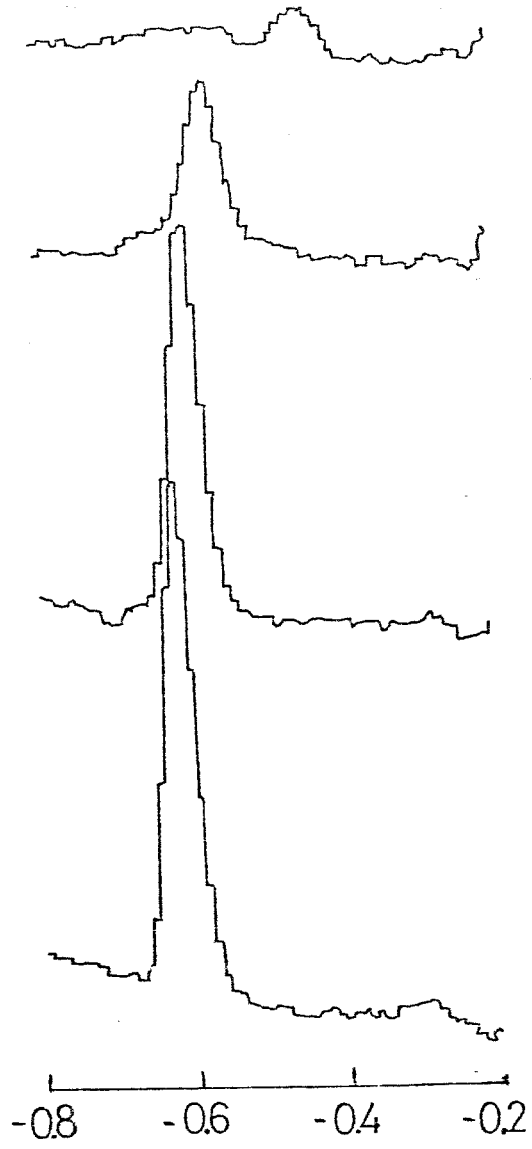


Şekil 3.36 Hümik asitin Mo(VI) pik yüksekliğine etkisi. (a) taban çigisi, 1×10^{-3} M kloranilik asit, pH 2.7, (b) 2 ppb Mo(VI), hümik asit eklemeleri; (c) 1.0 mg/l, (d) 3.1 mg/l (e) 5.1 mg/l, 2 ppb Mo(VI), -0.2 V da 1 dk süreli karıştırmalı toplama.

Yüzey sularında bulunan endüstriyel aktivite sonucu meydana gelen kirlenmelerin AdSV'deki etkisi Triton X-100 kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Hümik asitte olduğu gibi Triton X-100 eklenmesiyle AdSV pik yüksekliklerinde azalmalar meydana gelmiştir (Şekil 3.37). Bu azalmaların lineer olmadığı gözlemlendi. Mo konsantrasyonunun 2.0 ppb olduğu çözeltide Triton X-100 konsantrasyonu 1 mg/l düzeyine ulaştığında molibden piki gözlenmemiştir. Triton X-100 eklemelerinden sonra tekrar Mo eklendiğinde sıyırma piki gözlenmiştir. Buradan Triton X-100 in Molibden kloranilik asit kompleksleşmesini engellediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.37 Triton X-100 ün AdSV pik yüksekliğine etkisi.



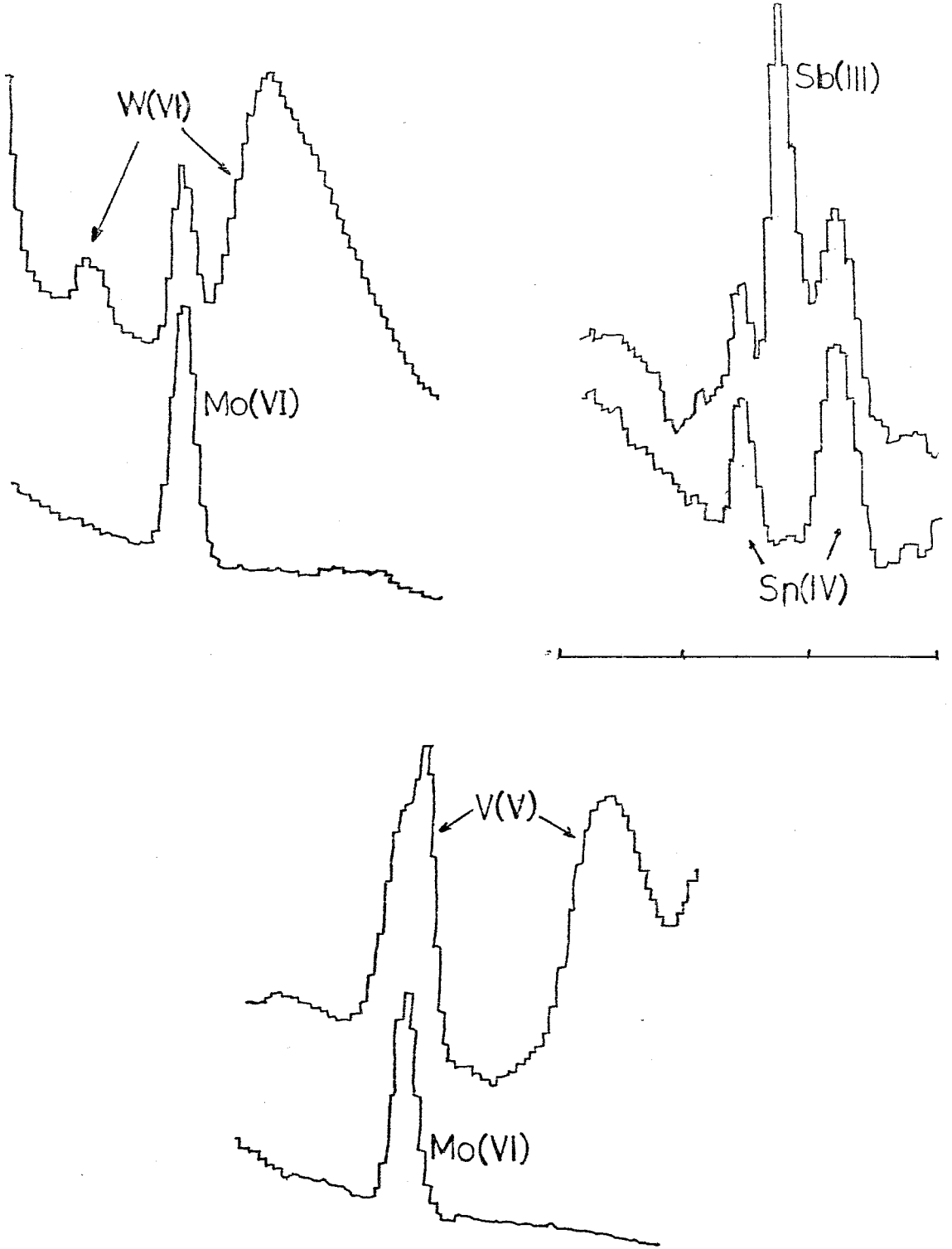
Şekil 3.38 Trition X-100 ün molibden voltamogramlarına etkisi

3.7.2. Anorganik girişimler

Anorganik girişimler için Fe(III), Bi(III), Zn(II) Pb(II), Cu(II), Al(III), Sn(VI), Sn(II), Ti(IV), W(VI), Sb(III), Sb(V), Zr(IV), V(V) araştırılmıştır. Bunlardan Çizelge 3.16 da verilen metallerin analiz ortamında pik verdikleri gözlenmiştir. Bunlardan yalnızca Zr(IV), W(VI), ve Ti(IV) ün girişim yaptığı gözlenmiştir.

Çizelge 3.16 Kloranilik asit beraberinde pik veren bazı metallerin pik potansiyelleri ve girişim oluşturabilecek konsantrasyonları.

Metall	E_1	E_2	C_{metall}/C_{Mo}
Sn(VI)	-0.28	-0.44	---
Ti(IV)	-0.7	---	200
W(VI)	-0.49	-0.77	100
Sb(III)	-0.35	---	---
Zr(IV)	-0.64	---	200
V(V)	-0.66	-0.35	200

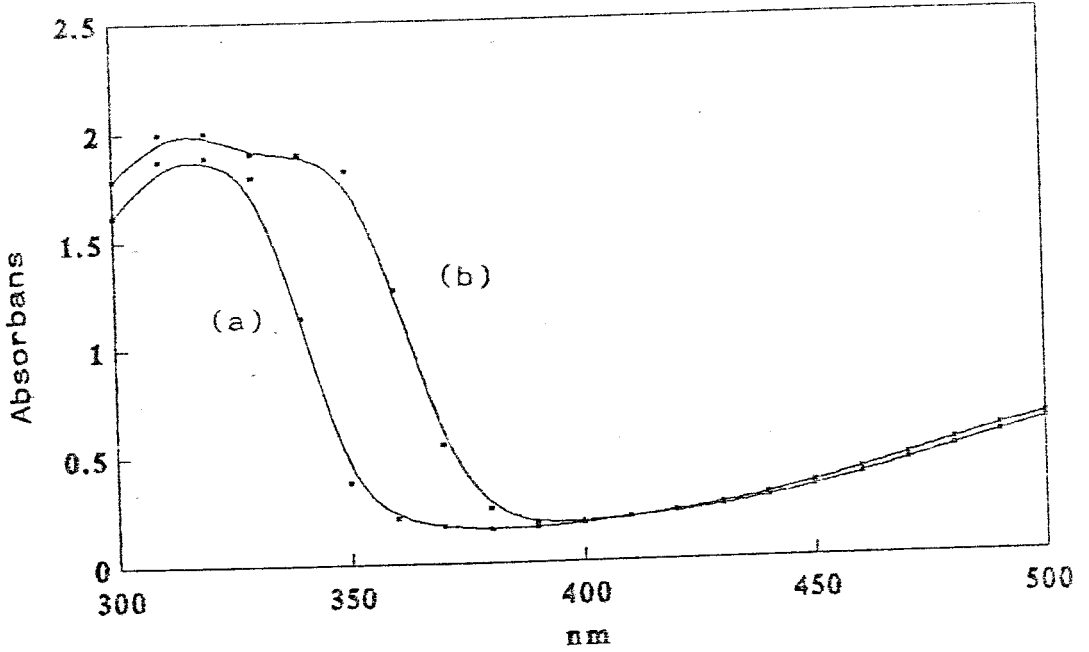


Şekil 3.39 Bazı metallerin kloranilik asit kompleksi ile verdiği voltamogramlar.

3.8. SIVI Kromatografik Molibden Tayinleri

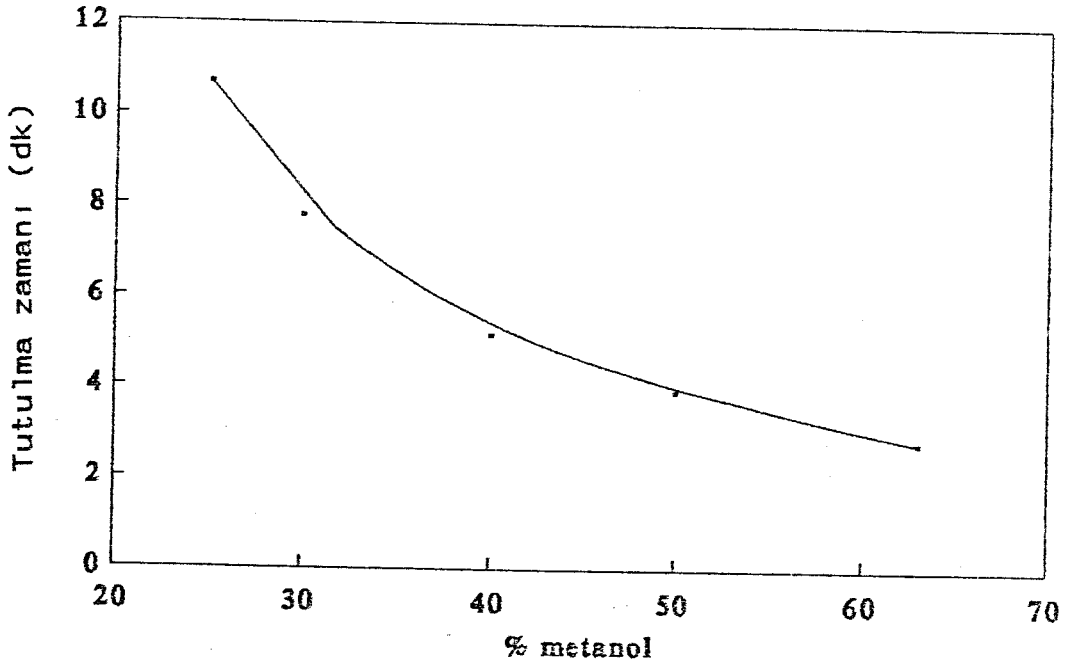
5.8.1. UV dedeksiyon için uygun dalga boyunu seçimi

50:50 MeOH-H₂O 0.001 M HClO₄ ve 0.001 M kloranilik asit (pH 2.3) içeren eluentin 300-500 nm arasında spektrogramı alındı (Şekil 3.40 (a)). Bu eluent içerisine 1 ug/ml eklendikten sonra Şekil 3.40 (b) deki spektrogram elde edildi. Şekil 3.40'den görüleceği gibi 350 nm'de absorpsiyon en fazla olmaktadır.

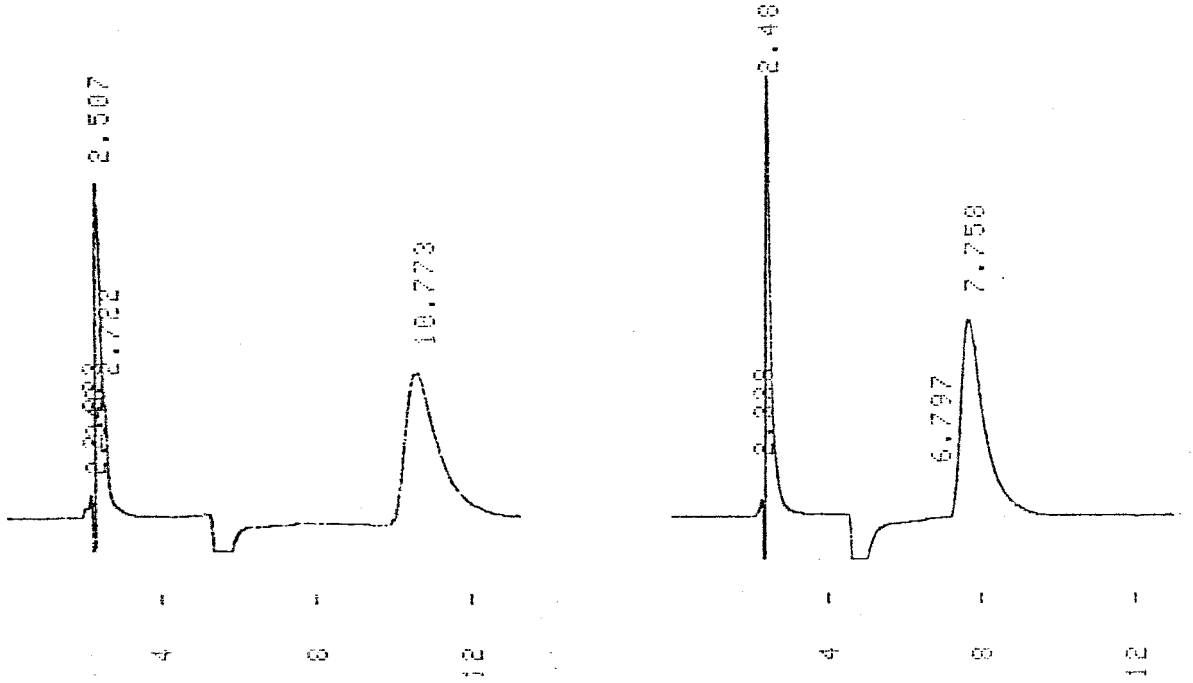


Şekil 3.40 (a) 50:50 MeOH-H₂O 0.001 M HClO₄, 0.001 M kloranilik asit (pH 2.3) ve (b)+ 1 ug/l MO(VI) UV spektrumu

Değişik yüzdelerde metanol ve 0.01 M HClO₄, 0.001 M kloranilik asit içeren eluentler hazırlandı. Her bir eluentle Mo-kloranilik asit kompleksinin sıvı kromatografik tutulma zamanları hesaplanmıştır. Eluentteki metanol yüzdesi artırıldıkça kompleksin tutulma zamanının azaldığı gözlemlendi (Şekil 3.41). 50:50 MeOH-H₂O eluenti iyi bir ayırma ve band genişlememesi için uygun olduğu sonucuna varıldı. Daha düşük yüzdeli metanol eluentleriyle elde edilen ayırmalar iyi olmasına rağmen, buna bağlı olarak band genişlemesi gözlenmiştir.



Şekil 3.41 Eluentteki (Metanol/H₂O) metanol yüzdesine bağlı olarak tutulma zamanlarının değişimi.

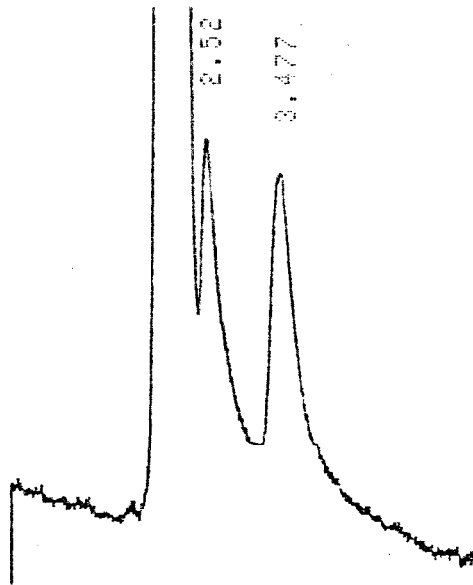


Şekil 3.42 (a) 25:75 MeOH-H₂O, (b) 40:60 MeOH-H₂O eluentleriyle elde edilen molibden kloranilik asit kompleksine ait kromatogramlar.

Asetonitril ile nazırlanmış eluentlerle elde edilen kromatogramlarda Mo-kloranilik asit pikinin daha yüksek ve band genişlemesinin daha az olduğu gözlenmiştir. Çizelge 3.17 de asetonitril yüzdesine bağlı olarak bazı tutulma zamanları verilmiştir.

Çizelge 3.17 Asetonitril yüzdesine bağlı olarak bazı Mo-kloranilik asit kompleksine ait tutulma zamanları.

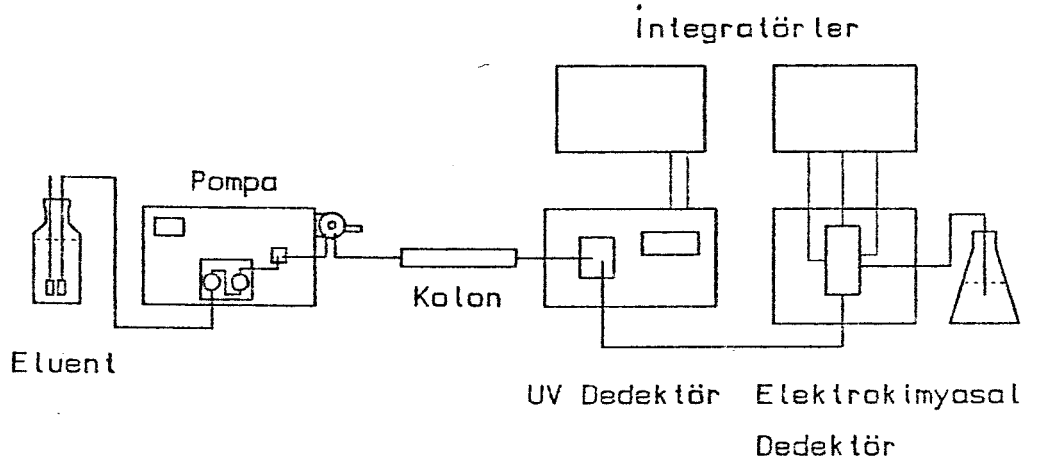
% CH ₃ CN	tutulma zamanı (dakika)
20	7.4
30	6.6
40	3.4



Şekil 3.43 40:60 CH₃CN/H₂O eluentiyle elde edilen molibden kloranilik asit kompleksine ait kromatogram.

3.8.2. Elektrokimyasal dedeksiyon için uygun koşulların araştırılması

Elektrokimyasal dedeksiyonla kromatoğrafik analiz için kullanılan sistem Şekil 3.44 de gösterilmiştir. Elektrokimyasal dedeksiyonda metanol ile hazırlanan eluentin yüksek taban akımı vermesi nedeniyle yalnızca asetonitril eluentleri kullanıldı. 20:80 CH₃CN-H₂O 0.001 M kloranilik asit ve 0.02 M HClO₄ içeren eluent 0.8 ml/dklık hızla kolondan geçirilmiştir.

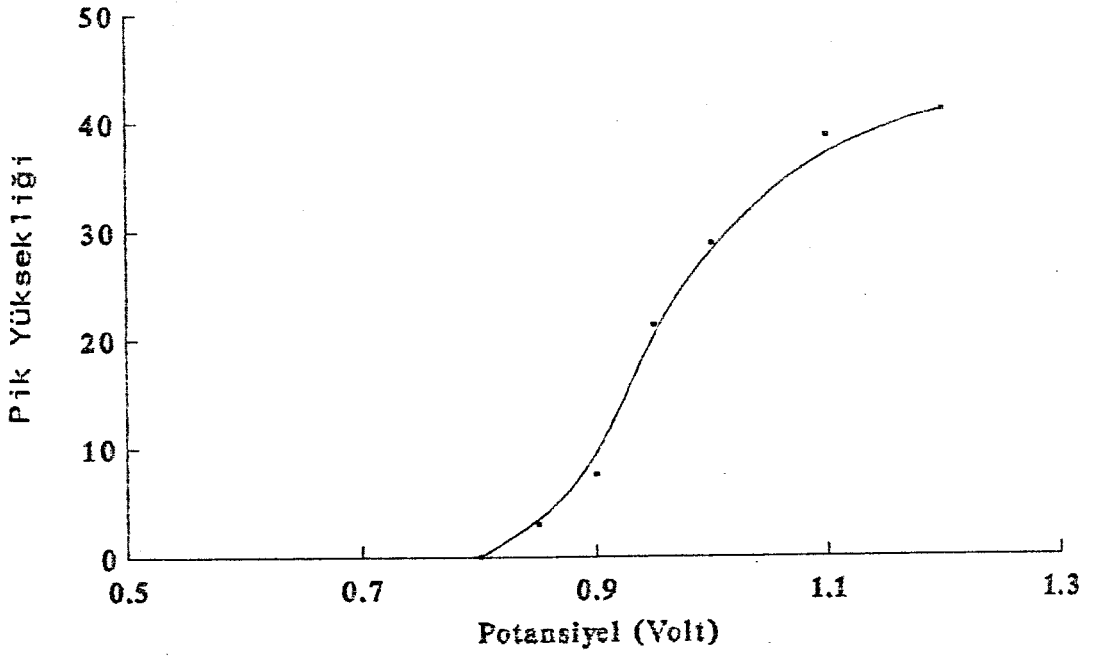


Şekil 3.44 Elektrokimyasal ve UV dedeksiyonlu kromatoğrafik sistem.

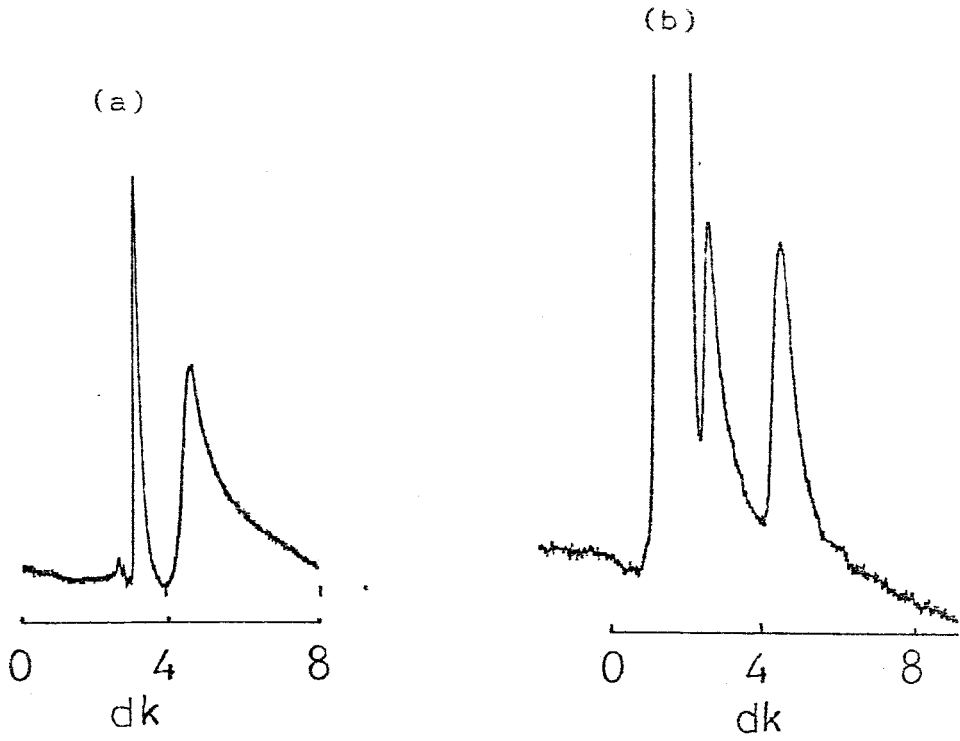
Elektrokimyasal hücreye 0.8 V dan 1.3 V a kadar potansiyeller uygulandı. Her bir potansiyelde sisteme Morkloranilik asit kompleksi enjekte edilerek hidrodinamik voltamogram oluşturulmuştur. Şekil 3.45 den görüleceği gibi potansiyelin artışıyla kromatografik pik yüksekliklerinde artışlar gözlenmiştir. 1.1 V luk potansiyele kadar artışların bağıl olarak fazla, bu potansiyelin üzerinde pik yüksekliği artışlarında bir azalma gözlenmiştir. 1.2 V üzerindeki potansiyelerde taban akımından dolayı gürültüler gözlendi.

Çizelge 3.18 Hücreye uygulanan potansiyele bağıl olarak elde edilen kromatografik pik yükseklikleri

Volt	Pik Yüksekliği
0.8	0
0.85	3
0.9	7.5
0.95	21.3
1	28.8
1.1	38.67
1.2	41



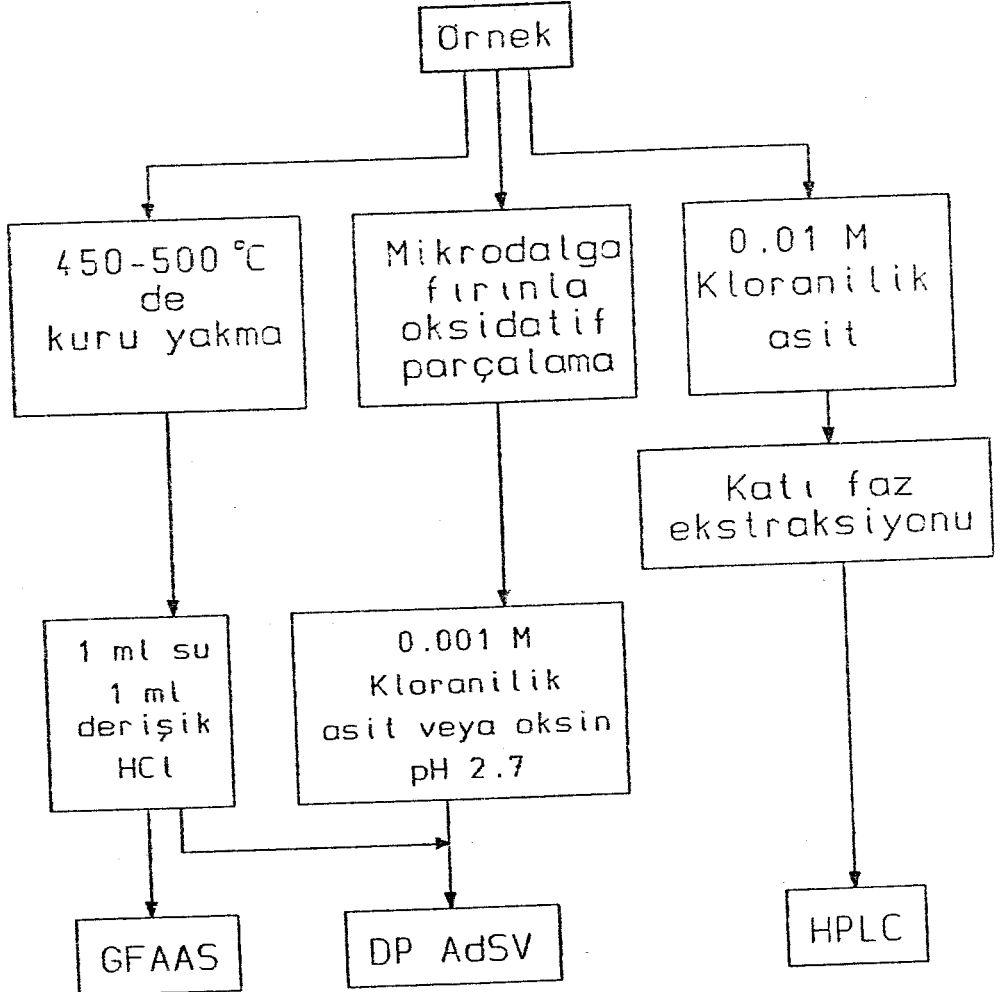
Şekil 3.45 20:80 $\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$, 0.02 M HClO_4 , 0.001 M kloranilik asit, eluent sisteminde Mo-kloranilik asite ait hidrodinamik voltamogram.



Şekil 3.46 (a) Elektrokimyasal dedeksiyonla, (b) 350 nm absorbands ölçümüyle elde edilen kromatogramlar

3.9. Analitik Uygulamalar

Şekil 3.47 de örneklerin analize hazırlanması ve ölçümlerle ilgili genel analiz şeması verilmiştir. Çizelge 3.19 da sıyırma voltametrik ve GFAAS deney parametreleri verilmiştir.



Şekil 3.47 Genel analiz şeması

Çizelge 3.19 Sıyırma voltametrisi deneysel parametreleri

Sıyırma Modu	: DP ₅₀
Puls Yüksekliği	: 50 mV
Potansiyel tarama hızı	: 10 mV/s
Karıştırıcı hızı	: 3 RDE
Potansiyel tarama aralığı	: -0.2 V - -0.8V
Adsorbsiyon süresi	: 1 dakika karışırmalı 0.4 dk durgun
N ₂ gazı geçirme süresi	: 5 dakika

Çizelge 3.20 Molibdenin Grafit fırınlı atomik absorpsiyon ile tayininde kullanılan deneysel parametreler

	Sıcaklık	Süre
Dalga Boyu	: 313.3 nm	0.7 nm slit (13 mA)
Örenk hacmi	: 20 µl	
Kantitasyon metodu	: Pik alanı	
Program	: 1900 °C de yakma	
		2650 °C de atomlaştırma

3.9.1. Örnek Hazırlama İşlemleri

3.9.1.1. Mikrodalga fırın ile örnek hazırlama işlemleri

Parçalama bombasına 10 ml örnek ve 50-100 mg oxisolv konuldu. Üç adet conta kullanılarak bombanın kapağı dikkatlice kapatıldı. Çalkalandıktan sonra mikrodalga fırının içerisine, ortada duracak şekilde konuldu. 30-60 saniye süreyle %40 güçte mikrodalgalarla parçalama yapıldı. 10 dakika soğutulduktan sonra bombanın kapağı dikkatlice açılarak çözelti saf su ile 20 ml ye seyreltildi. Kloranilik asit eklenip pH ayarlaması yapıldı. Böylelikle hazırlanmış örnek optimum sıyırma voltametrik koşullarda analiz edilmiştir. Şekil 3.48 de mikrodalga fırın ile örneklerin hazırlanışına ait işlem şeması verilmiştir.

60 sn üzerinde %40 güçle mikrodalga parçalaması yapıldığında, bombanın emniyet contalarının patlaması nedeniyle en fazla 50 saniyelik süre ile çalışılmıştır. Bununla birlikte 50 sn %40 güçte parçalanma yapıldığında, oxisolv'un tamamen bozunmadığı ve çözültide kalan oxisolv'un girişim yaptığı gözlemlendi. Bu girişim ikinci bir 50 sn %40 güçte parçalama yapıldıktan sonra kaybolduğu gözlenmiştir. İki parçalama arasında 10-15 dakika bomba içerisindeki basıncın düşmesi ve soğuması sağlandı. Bu şekilde yapılan parçalamanın çevre örneklerinde yeterli olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.48 Örneklerin mikrodalga fırın işlemleriyle analize hazırlanması.

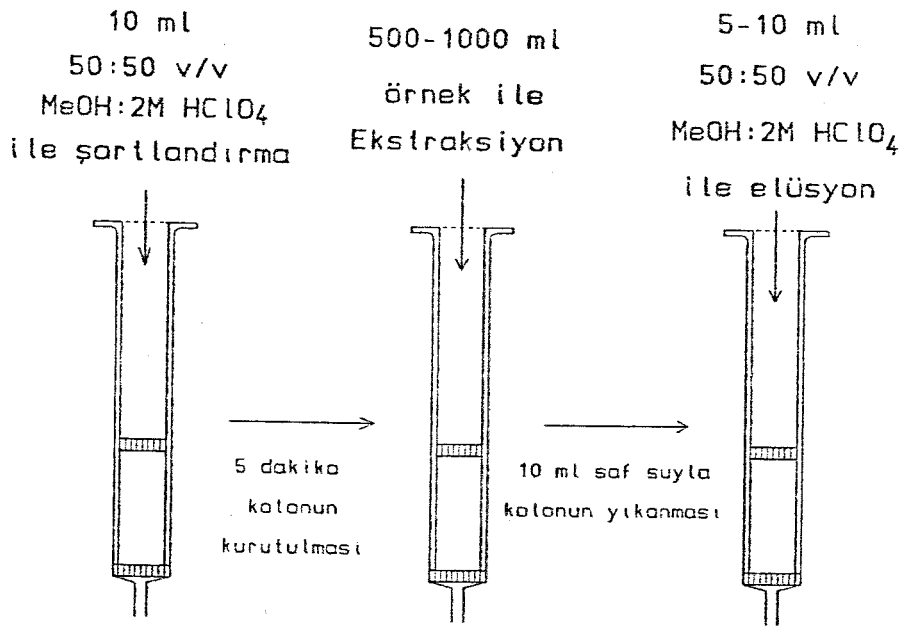
3.9.1.2. Kuru yakma ile bitki örneklerinin analize hazırlanması.

Fırında küllendirmek literatürde yapıldığı gibi yapıldı (56). Kurutulmuş ve toz edilmiş örnekten 1-2 g tartım alındı. Platin kröze içerisinde 450-500 °C de 4-5 saat küllendirmek

yapıldı. Fırından çıkarılan kröze soğutulduktan sonra 1 ml su ve 2 ml suprapur HCl eklendi. 10-20 dakika hafifçe ısıtılarak kalıntının çözünmesi sağlandı. Çözünme işleminden sonra örnek saf su ile 250 ml'ye seyreltildi. Buradan alınan 20 ml'lik örneklerle kloranilik asit çözeltisi eklendi. NaOH veya HCl ile pH ayarından sonra optimum voltametik sıyırma analizi şartlarında molibden analizi yapılmıştır.

3.9.1.3. Katı faz ekstraksiyonu ile su örneklerinin analize hazırlanması

Katı faz ekstraksiyonu için amino ve siyano kolonlarla ekstraksiyon yapıldı. Bunlardan amino kolonun molibden kloranilik asit kompleksini tuttuğu gözlemlendi.



Şekil 3.49 Su örneğinin katı faz ile ekstraksiyonu işlem şeması

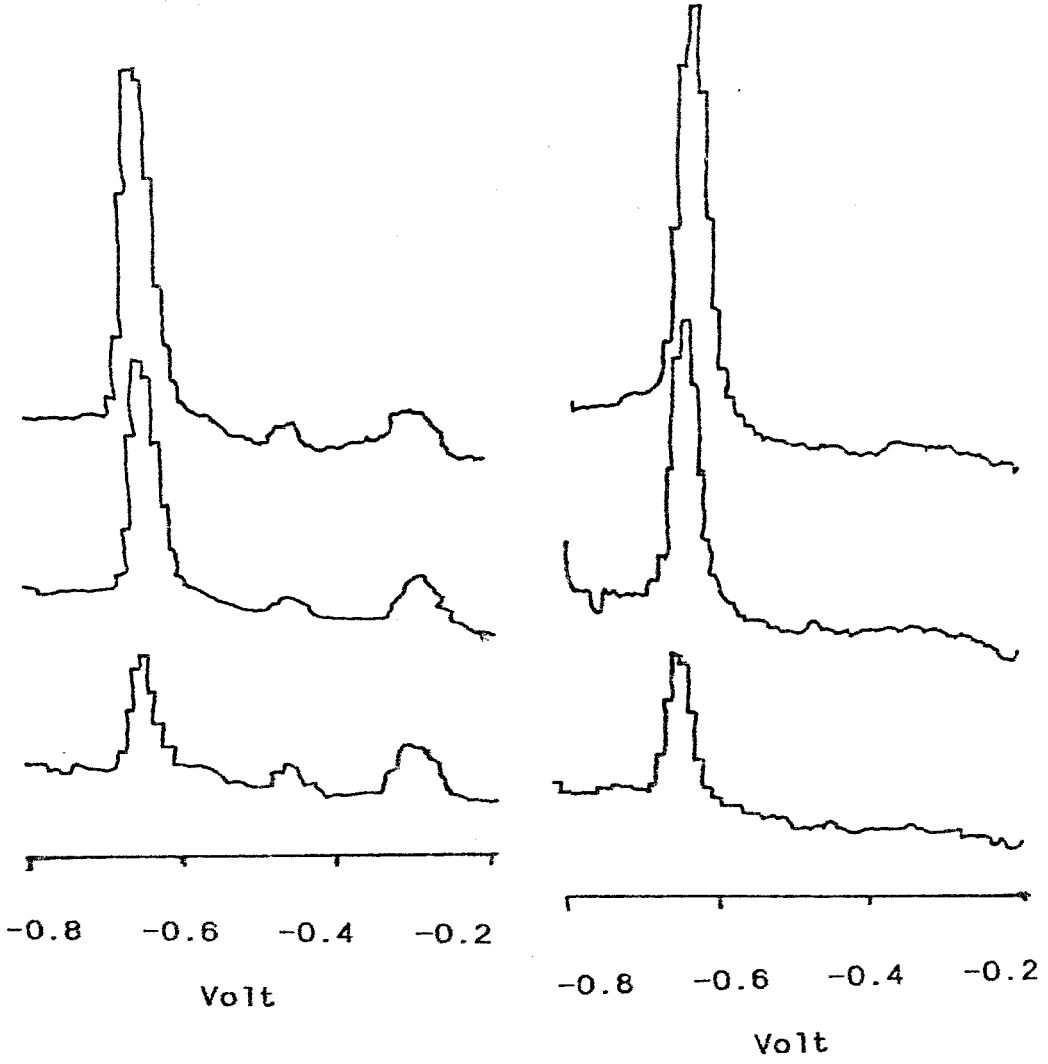
3.9.2. Molibden tayini ile ilgili değişik örneklerde alınan analiz sonuçları

2 ppb molibden ve 20 mg/lt Triton X-100 içeren saf sudan hazırlanmış standart örnekden 10 ml alınarak teflon parçalama bombasına kondu. 1 spatül 50-100 mg oksisolv eklendi. Teflon bombası 3 ptfe contası kullanılarak bomba sıkıca kapatıldı. Mikrofirına yerleştirildikten sonra 50 sn %40 güçte parçalama yapıldı. 10-15 dakika soğutmadan sonra ikinci defa 50 sn %40 güçte parçalama yapıldı. 10 dakikalık soğutmadan sonra kapak açılarak örnek elektrokimyasal hücreye aktarıldı. Kloranilik asit ilavesi ve pH ayarından sonra optimum sıyırma analizi şartlarında standart ekleme metoduyla molibden analizi yapılmıştır.

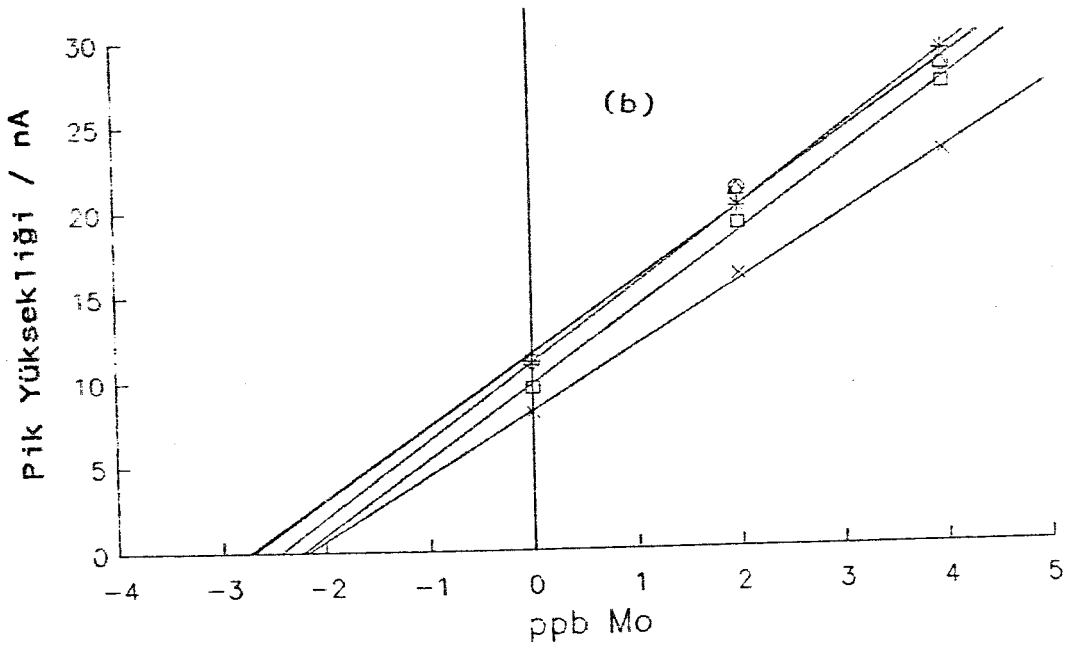
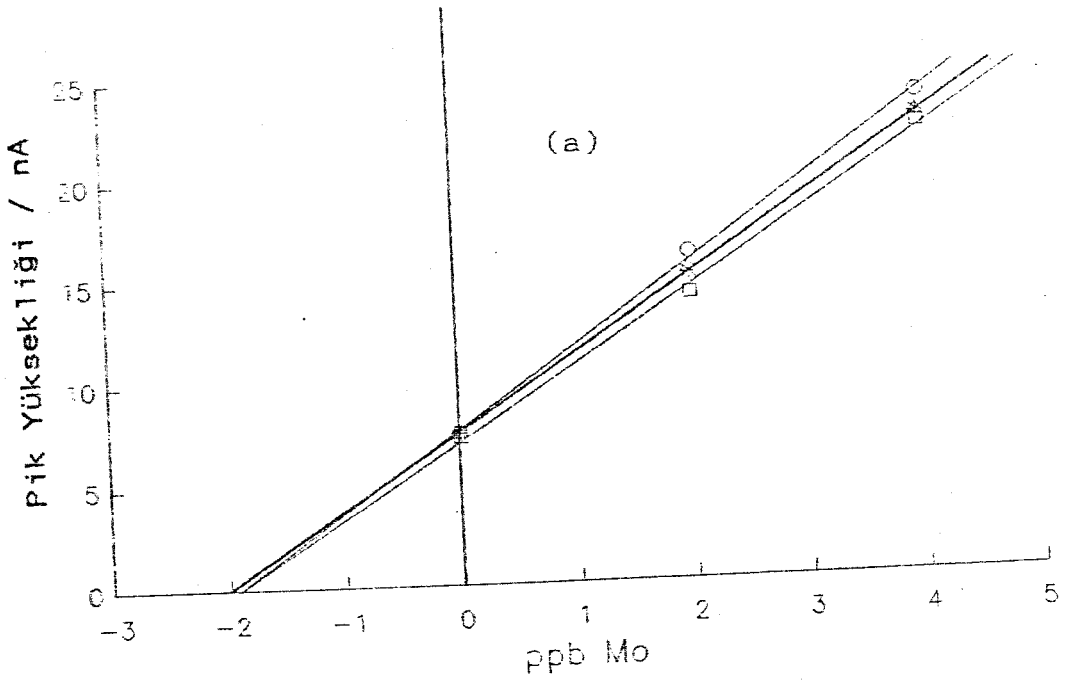
Yukarıdaki işlemler 5 defa tekrarlanmıştır. Aynı işlemler içerisinde 10.2 mg/l hümik asit bulunan saf su örneği için de tekrarlandı. Analizlerde elde edilen sonuçlar Çizelge 3.21 de verilmiştir.

Çizelge 3.21 Hümik asit ve Triton X-100 içerisindeki 2 ppb molibdenin mikrodalga fırın işleminden sonra tekrar analizde bulunan değerler (ppb olarak).

Deney No	1	2	3	4	5	x ± s
Hümik asit	3.12	2.71	2.44	2.23	2.8	2.66±0.31
Triton X-100	2.02	1.92	2.0	1.95		1.98±0.04



Şekil 3.50 (a) Triton X-100, (b) hümik asit içeren 2 ppb lik molibden standart çözeltisinin mikrodalga fırın parçalamasından sonra standart ekleme voltamogramları.



Sekil 3.51 (a) Triton X-100, (b) hümik asit içeren 2 ppb lik molibden standart çözeltisinin mikrodalga fırın parçalamasından sonra standart ekleme kalibrasyon eğrileri.

3.9.2.1. Mineral sularında molibden analizleri

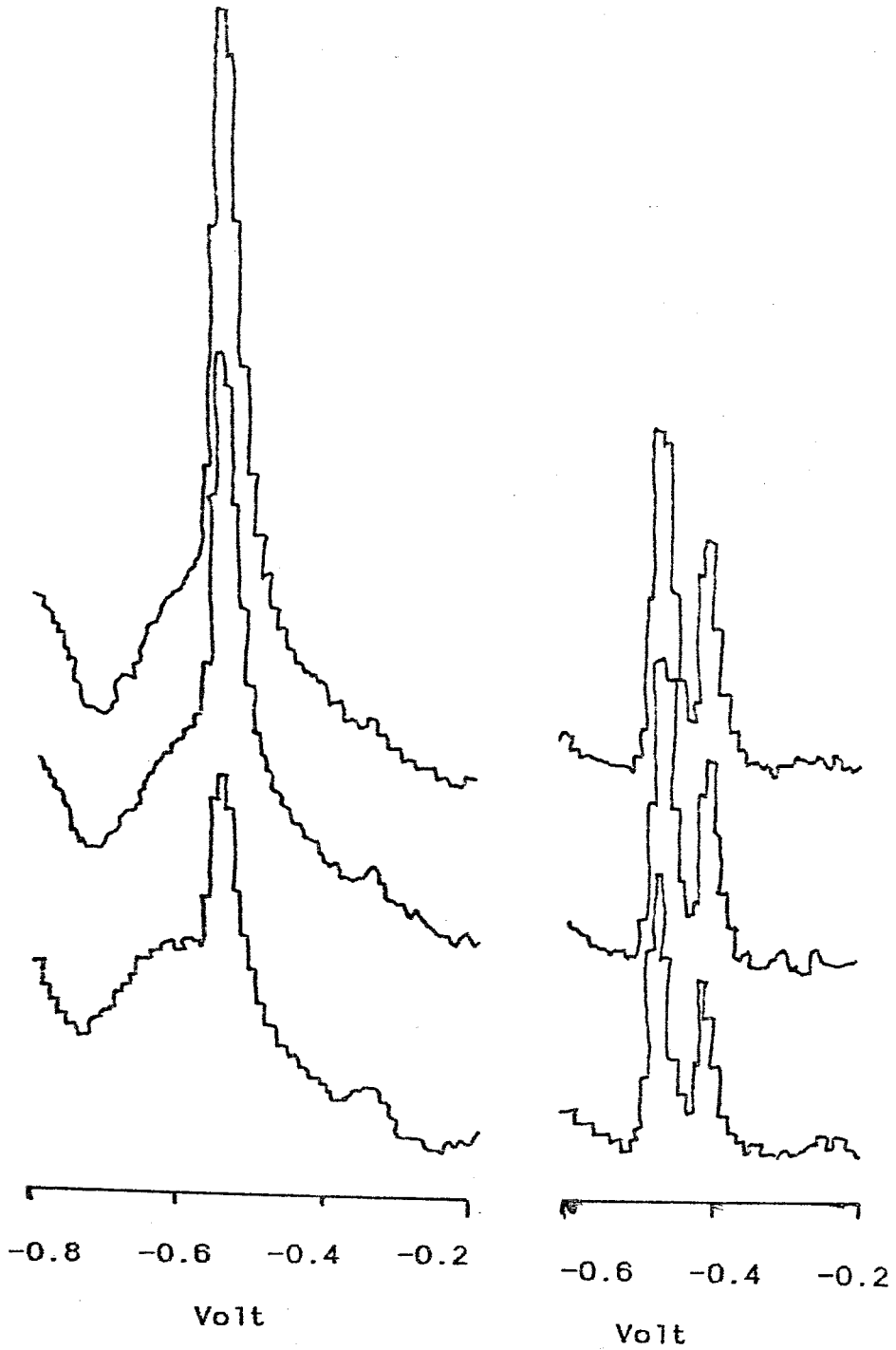
Marketten cam şişe içerisinde alınan ve yüksek oranda CO₂ içeren mineral suları analizlenmeden önce ön işlemlerden geçirildi. Örnekte bulunan CO₂ hafifçe ısıtılarak ve su trompuyla vakum uygulayarak (1 saat süreyle karıştırılarak) uzaklaştırıldı. CO₂ uzaklaştırılmasından sonra 1-2 ml suprapur HCl eklenerek asitlendirildi. Eklenen HCl ile çözeltinin pH'ının istenilen pH aralığına gelmesi sağlandı. Buradan alınan 20 ml'lik örneğe kloranilik asit eklenerek konsantrasyonunun 10⁻³ olması sağlandı. 0.5 ppb düzeyinin üzerinde molibden içeren örneklerin 1 dakikalık adsorpsiyon zamanıyla sıyırma analizi yapıldı. Daha düşük düzeyde molibden içeren örnekler ise 2-3 dakikalık adsorpsiyon süresi kullanılarak analizlendi. Aynı örneklerde karşılaştırma amacıyla oksin kompleksi ile analizler yapılmıştır. Mineral sularında molibden düzeyleri GFAAS in tayin sınırı altında olduğundan, bu örneklerde GFAAS analizleri yapılamamıştır. Mineral sularının adsorptif sıyırma analizine ait sonuçlar çizelge 3.22 de verilmiştir.

Çizelge 3.22 Mineral sularında molibden düzeyleri.

Mineral suları	kloranilik asit			Oksin ile analiz		
	C _{ng} /ml	s	%ss	C _{ng} /ml	s	%ss
A	0.66 ± 0.10		15.2	0.59 ± 0.03		5.1
B	0.07 ± 0.01		14.0	0.08 ± 0.01		12.5
C	1.84 ± 0.09		4.9	2.10 ± 0.15		7.1
D	0.41 ± 0.05		12.2	0.51 ± 0.07		13.7

s: standart sapma, %ss: yüzde standart sapma

Ölçüm sayısı : 5



Şekil 3.52 Mineral sularında molibden analizine ait voltamogramlar. (a) Kloranilik asit, (b) oksin metodu ile

3.9.2.2. Nehir sularında analiz

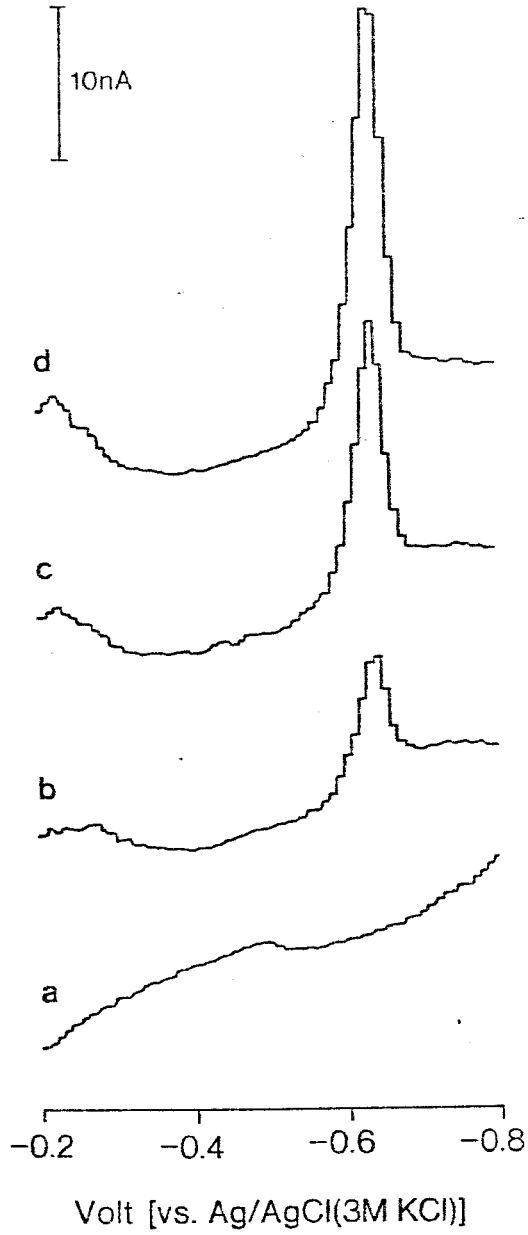
Nehir sularının analize hazırlanması mikrodalga fırın parçalaması ile yapılmıştır. 10 ml nehir suyu örneği için 45-50 mg oxisolv un yeterli olduğu görülmüştür. Parçalamadan sonra optimum koşullarında AdSV analizler yapılmıştır. Şekil 3.53 da nehir suyunun mikrodalga fırınla parçalamadan önce ve sonraki standart eklemelere ait voltamogramlar verilmiştir.

Çizelge 3.23 Nehir sularında molibden analizleri.

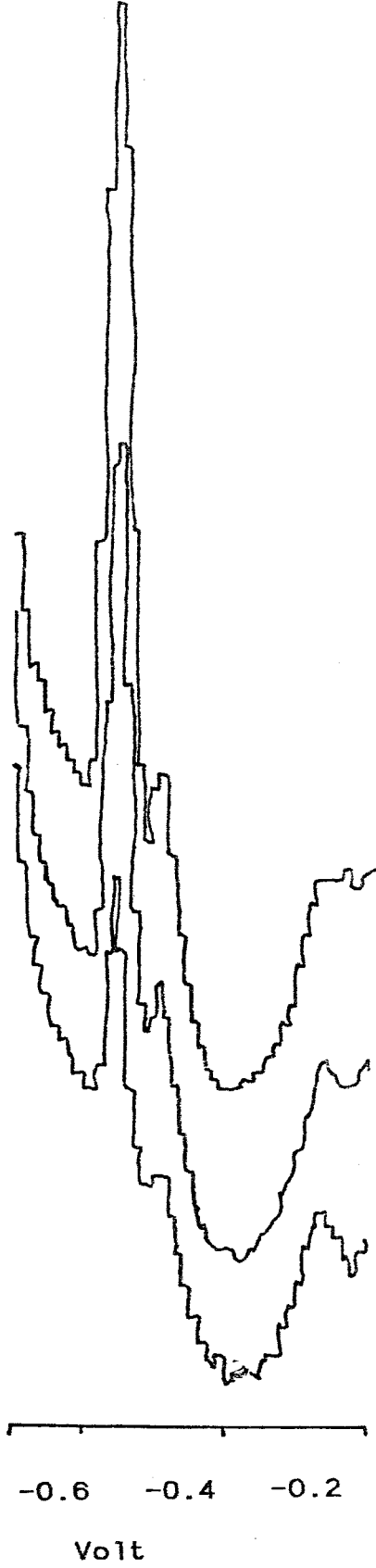
Nehir Suyu	metod								
	kloranilik asit			Oksin			GFAAS		
	$C_{\mu g/l}$	s	%ss	$C_{\mu g/l}$	s	%bh	$C_{\mu g/l}$	s	%ss
Ren Nehri	1.82±0.09	5.0		1.63±0.13	8.0		1.40±0.17	12.1	
Mosel Nehri	2.73±0.24	8.8		2.11±0.25	11.8		2.30±0.10	4.4	

%ss: yüzde standart sapma

Ölçüm sayısı: 5



Şekil 3.53 Nehir suyunda molibden analizi. (a) Taban çizgisi, (b) parçalanmamış örnek, (c,d,e) standart eklemeleri.



Şekil 3.54 Nehir suyunun mikrodalga fırın parçalamasından oksin ile AdSV analizine ait standart ekleme voltamogramları ve kalibrasyon eğrisi

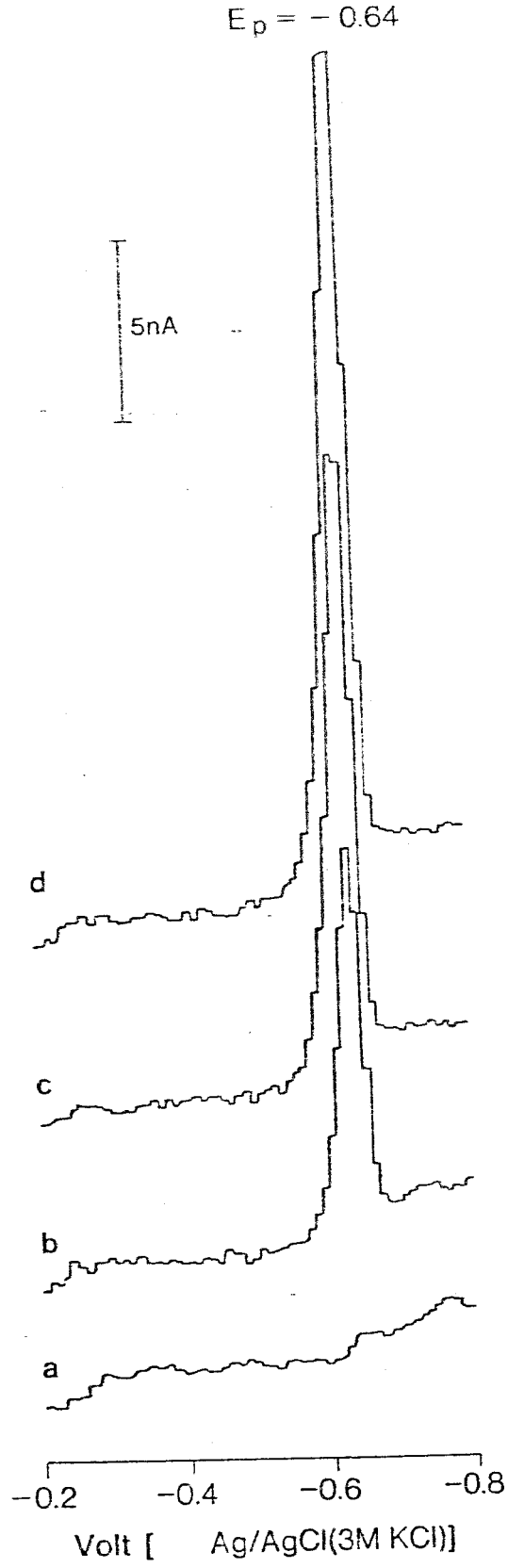
3.9.2.3. Deniz sularında molibden analizi

Deniz sularında molibden düzeyleri yüksek olup, AdSV analizinde linear bölgenin dışında kaldığından seyrelme veya daha kısa süreli adsorpsiyon zamanıyla analiz yapılması düşünülmüştür. Düşük süreli adsorpsiyonda elde edilen bağıl standart sapma değerlerinin seyrelmeyle elde edilenden daha kötü olduğu görülmüştür. Bu nedenle seyrelme yapılarak molibden analizleri yapılmıştır. Bu amaçla deniz suyundan 5 ml alınarak 1/4 oranında seyreltme yapılarak elektrokimyasal hücreye konuldu. Kloranilik asit eklemesi ve pH ayarından sonra AdSV analizleri yapılmıştır. Aynı örnekler oksin kompleksleştiricisi ve GFAAS ile analizlenmiştir. Analizlenen deniz sularında molibden düzeyleri Çizelge 3.24'de verilmiştir.

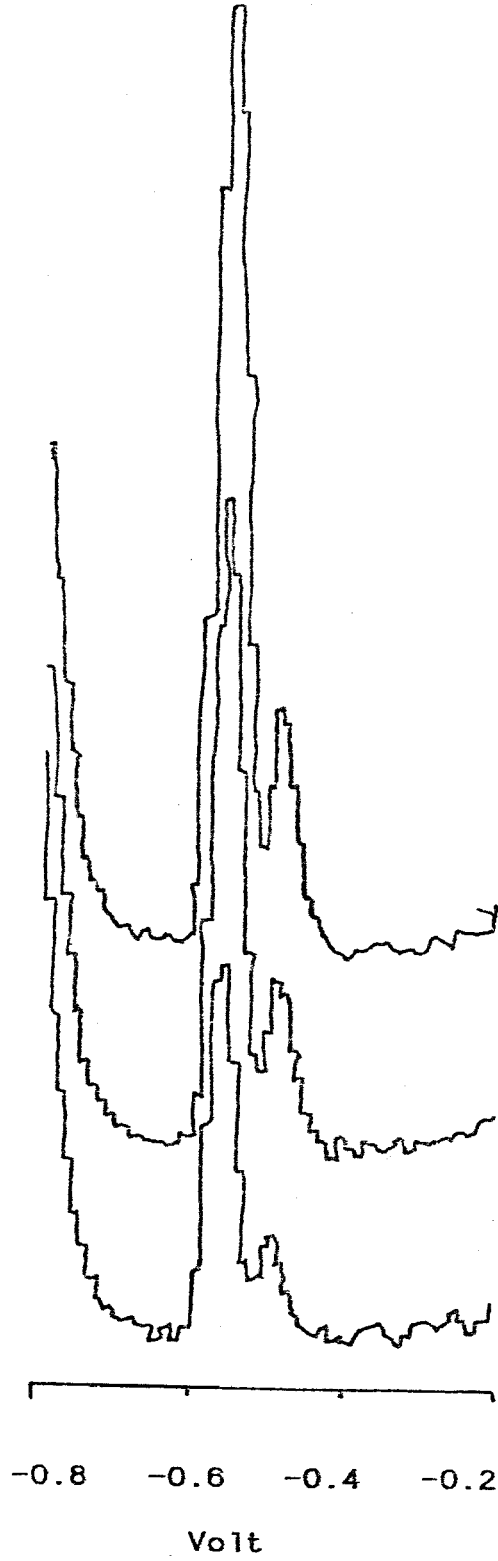
Çizelge 3.24 Deniz sularında molibden düzeyleri.

	Metod								
	kloranilik			Oksin			GFAAS		
	$C_{\mu g/l}$	s	%bh	$C_{\mu g/l}$	s	%bh	$C_{\mu g/l}$	s	%bh
Atlas okyanusu	11.70±0.69	5.9	5.9	11.13±0.77	6.9	6.9	9.10±0.23	2.5	2.5
Kuzey denizi	12.32±1.00	8.1	8.1	9.55±0.30	3.1	3.1	10.27±0.46	4.5	4.5

%bh : % bağıl hata



Şekil 3.55 Deniz suyunda kloranilik asit ile molibden analizine ait voltamogramlar



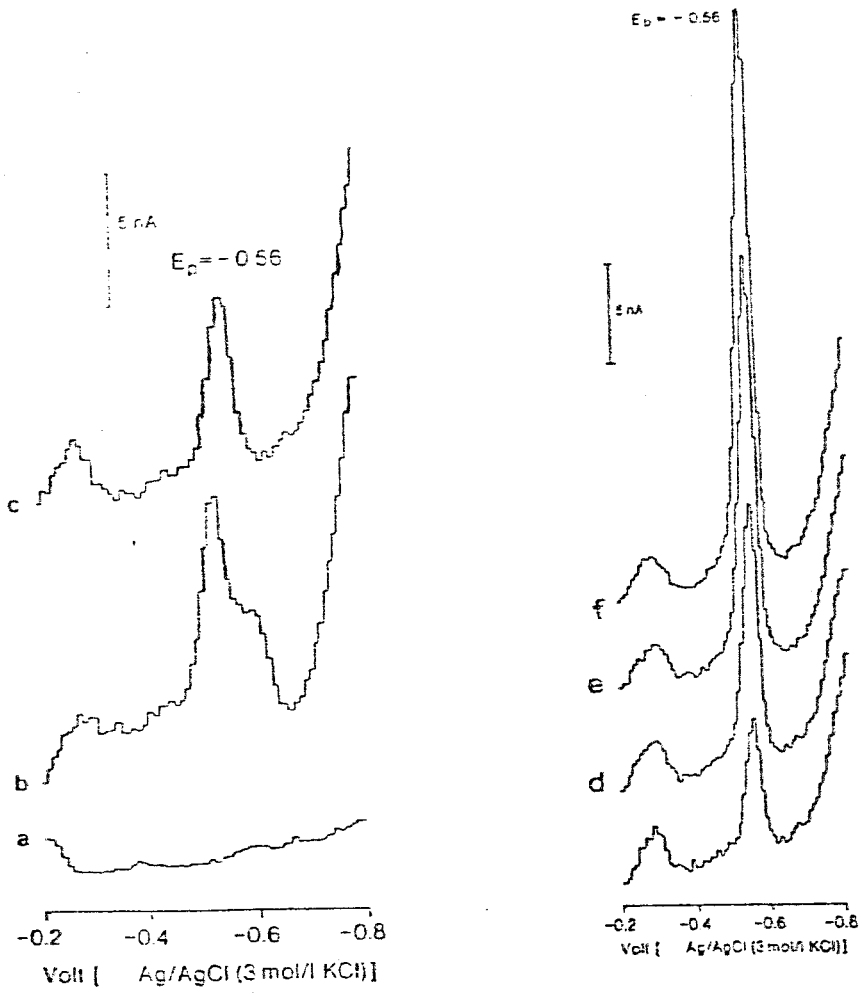
Şekil 3.56 Deniz suyunun oksin kompleksleştiricisi ile analizi

3.9.2.4. Çeşitli bitki örneklerinde molibden analizleri

Değişik bitkilerde molibden analizi için bunların kurutulmuş örnekleri kullanılmıştır. Toz edilmiş örneklerden 1-2 g tartım alınarak kül fırınında örnek hazırlama bölümünde anlatıldığı gibi analize hazırlanmıştır. Örneklerin sarmısak dışındakiler hazırlamadan sonra direk olarak AdSV analizleri yapılmıştır. Sarmısağın analizinde girişim yapan ikinci bir pike rastlandı. Bu nedenle örneğe 0.1 M KF eklendi. Eklemeden sonra yalnızca molibdene ait pikin kaldığı gözlemlendi. Şekil 3.57 ' de sarmısağın analizine ait voltamogramlar ve standart ekleme kalibrasyon grafikleri verilmiştir. Bu örneklerdeki molibden düzeyleri, GFAAS ile karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir (Çizelge 3.25).

Çizelge 3.25 Bitki örneklerinde molibden analizine ait sonuçlar. Ölçüm sayısı : 5

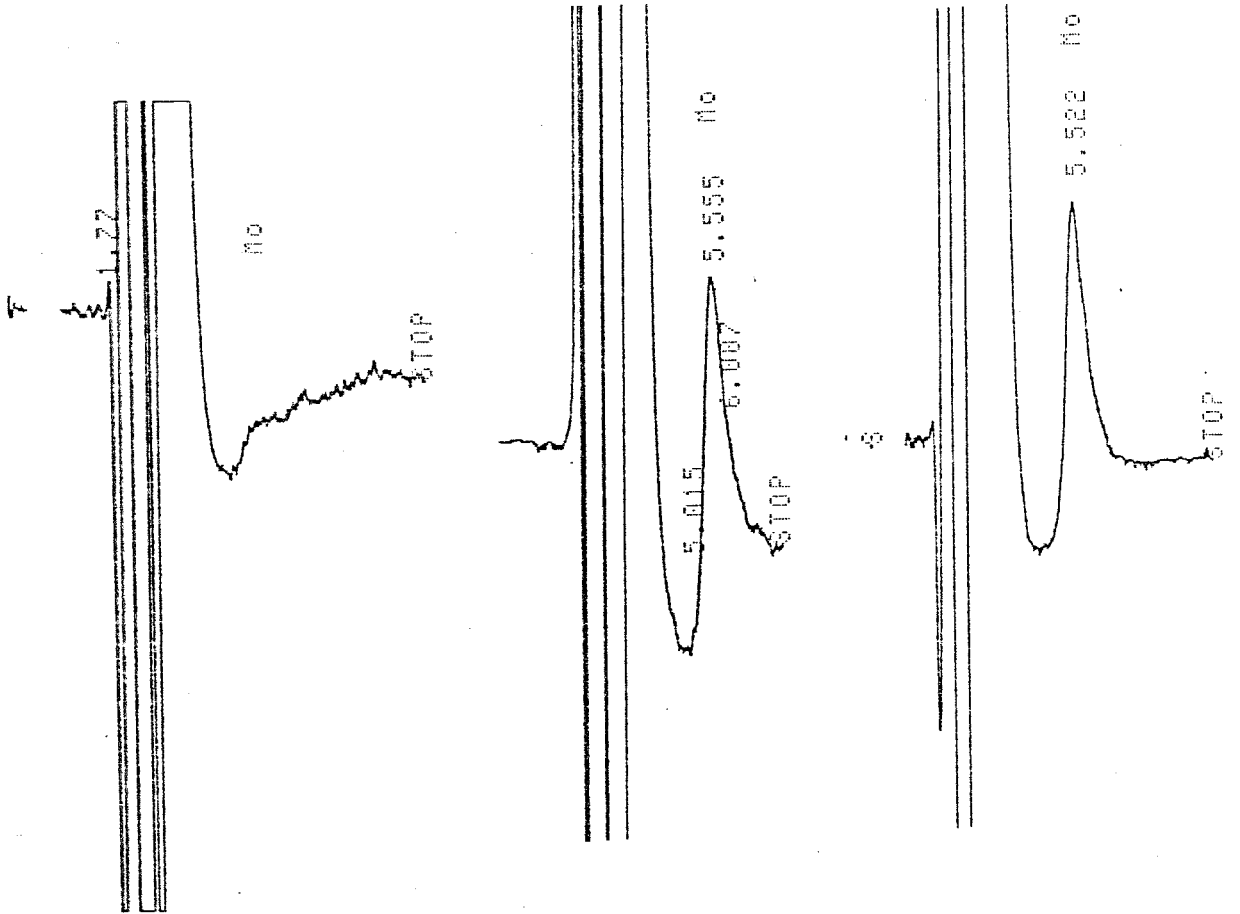
Örnek	AdSV $\mu\text{g/g}$ s	GFAAS $\mu\text{g/g}$ s
Bezelye	1.25 ± 0.03	1.32 ± 0.2
Fasulye	1.45 ± 0.02	1.01 ± 0.09
Mercimek	4.13 ± 0.14	3.42 ± 0.14
Pirinç	0.66 ± 0.04	0.45 ± 0.01
Un	0.11 ± 0.01	0.10 ± 0.02
Sarmısak	0.17 ± 0.01	0.16 ± 0.01
Karahindiba	1.38 ± 0.10	1.29 ± 0.11



Şekil 3.57 SarmıŖakta molibden analizine ait voltamogramlar; (a) taban çizgisi, (b) sarmıŖak örneği, (c) + 0.01M KF, (d,e,f) Mo(VI) standart eklemeleri

3.9.2.5. Sularda Kromatografik Molibden Analizi

Çeşme suyundaki molibden düzeylerinin AdSV ile tayin edilememesi nedeniyle bu örneklerin katı faz ile adsorpsiyonu yapılarak değiştirilmesi düşünülmüştür. BU amaçla 500 ml çeşme suyu örneğine konsantrasyonu 1×10^{-3} M olacak şekilde kloranilik asit eklendi. Katı faz ekstraksiyonunda anlatıldığı gibi hazırlanan amino kolondan bu örnek geçirilerek ekstraksiyon yapıldı. 5 ml 50:50 Metanol :H₂O(2M HClO₄) çözeltisi ile elusyon yapıldı. Değiştirilmiş örnek sıvı kromatografiye enjekte edilerek 350 nm de spektrofotometrik ve wall-jet dedektöre +1.2 V hücre potansiyeli uygulanarak izleme yapılmıştır. Analizler sonunda molibdene ait pike rastlanmamıştır. Çeşme örneğinden alınan başka bir 500 ml örneğe konsantrasyonu 1 µg/l olacak şekilde molibden eklendi. Katı faz ekstraksiyonundan sonra kromatografik analizle molibden konsantrasyonu %94.5 geri kazanma yüzdesiyle tekrar bulunmuştur. Buradan çeşme suyu örneğinde molibdenin bulunmadığı sonucuna varıldı. Deniz suyu ile yapılan katı faz ekstraksiyonlarından sonra kromatografik molibden analizlerinde kromatogramda molibdene ait piklere rastlanmadı. Aynı örneğe yeteri miktarda molibden eklendiğinde yapılan katı faz ekstraksiyonlarında da molibden piklerine rastlanmamıştır. Buradan deniz suyunun katı faz ekstraksiyonunda, molibden kloranilik asit kompleksinin amino fazda tutulmadığı sonucu çıkarılmıştır. Şekil 3.58 de standart ekleme ve katı faz ekstraksiyonundan sonra 20:80 CH₃CN : 0.01 M HClO₄/0.001 M kloranilik asit eluenti kullanılarak elde edilen kromatogram verilmiştir.



Sekil 3.58 Çeşme suyunun ekstraksiyondan sonraki kromatogramları; (a) örnek, (b) 2 ng molibden katılmış örnek, (c) 2 ng lık standart örnek.

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Yeni bir metod olarak geliştirdiğimiz kloranilik asit ile voltametik ve polarografik analizin, iz düzeydeki molibdenin çevre örneklerinde tayini mümkün olmaktadır. Mineral ve deniz sularındaki eser miktardaki molibden tayin edilebilmiştir. Biyolojik örneklerdeki uygulamalarından da verimli sonuçlar elde edilmiştir. Bununla birlikte molibdenin toprak örneklerinde tayini yapılamamıştır. Aşırı miktardaki girişimler nedeniyle bu örneklerde molibden tayini yapılamamıştır. Bu sorunu çözmek için çözücü ekstraksiyonundan sonra organik fazda polarografik analiz düşünülmüş fakat molibden-kloranilik asit kompleksinin organik faza ekstraksiyonu yapılamamıştır. Uygun çözücüyle organik faza alınacak molibdenin, kloranilik asit kompleksi ile duyarlı bir şekilde tayin edilebilecektir. Kloranilik asit kompleksiyle molibden tayini dışında, duyarlı bir şekilde Sb(III) ve Sn(IV) tayinlerinin de yapılabileceği görülmüştür. Sb(III) ve Sn(IV) sıyırma voltametrisinde pik verirlerken Sb(V) ve Sn(II) herhenagi bir pik vermemektedirler. Bu farklılığa dayanarak bu elementlerin spesiasyonu mümkün olacaktır.

Voltametik işlemler için çoğu yerde oldukça önemli olan örnek hazırlama işlemleri için yeni metodlar araştırılmıştır. Katı faz ekstraksiyonu ve mikrodalga fırın ile parçalamayla örneklerin voltametik analizine ait iki yeni metod geliştirilmiştir. Katı faz ekstraksiyonu ile 500-1000 ml çözelti 2-5 ml ye deriştirilebilmiştir. Böylece voltametik analizlerde tayin sınırı daha da düşürülmüş

olacaktır. Katı faz ekstraksiyonu yalnızca sıvı kromatografik analiz için uygulanmış, diğer çalışılan tekniklerde denenmemiştir.

Hızlı ve doğru bir şekilde örneklerin analize hazırlanması, mikrodalga fırın parçalamasıyla mümkün olmuştur. Mikrodalga fırın ile voltametriye örnek hazırlama ile bu alanda yeni uygulamalar getirecektir.

Bu çalışmada verilen metodlarla çevre ve biyolojik örneklerde eser miktardaki molibdenin daha güvenli ve doğru olarak tayin edilebileceği kanısındayız.

KAYNAKLAR

1. Parker G. A. Analytical Chemistry of Molybdenum. Springer Verlag, Berlin. Heidelberg. New York (1983).
2. Frieden E., Ed., Biochemistry of the essential ultratrace elements. Plenum Press, New York (1980).
3. Luo, G. Fenxi Shiyanshi, 6,8,55-56 (1987).
4. Glenn R. W., Clark E. B., Anal. Chem., 29,129(1957).
5. Ohashi, K.; Inose, M.; Nakamura, K.; Yamamoto, K. Anal. Sci., 2,5,439-442 (1986).
6. Gong, G.; Wang, H. Fenxi Huaxue, 13,6, 410-413 (1985).
7. Monte, V.L.A.; Curtis, A. J. J. Anal. At. Spectrom., 5,1,21-24(1990).
8. Roy, N. K.; Das, A.K.; Ganguli, C.K., At. Spectrosc., 7,6,177-178(1986).
9. Buresch O., Hünle W., Haid U., Schnering H. G. V., Fresenius Z Anal Chem 328,82-84(1987).
10. Gilman B. L., Engelhart W. G., Spectroscopy 4,8, 14-21(1989).
11. Wencławiak B., Fresenius Z Anal. Chem., 308, 120 (1987)
12. Strelow F. W. E., Anal. Chem., 59, 1907-1911 (1987).
13. Bond A. M., Knight R. W., Reust J. B., Anal. Chim. Acta, 12, 47-49(1986).
14. Bond A. M., Wallace G. G., Anal. Chim. Acta, 164, 223-233 (1984).
15. Ohashi H., Uehara N., Shijo Y., Journal of Chromatography, 539, 225-231(1991).

16. Song Z. X., PING Z. X., Shan L. C., *Talanta* . 33, 838-840(1986).
17. Yamada H., Hattori T., *Journal of Chromatography*. 411, 401-408 (1987).
18. Vrchlábsky M., Polláková N., Hrdlicka A., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 54, 2133-2140 (1989).
19. Kolthoff, I.M., Hodara, I.:*J. Electroanal. Chem.*, 4,369 (1962).
20. Hötje, R., Geyer, R.: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 246, 258 (1941).
21. Li, P.C. Chao, T.H., Li, Y.H.: *Chem. Abstr.*, 5 (1962)
22. Gupta, C. M., Gupta, J. K.:*J. Indian Chem. Soc.*, 44, 526 (1926).
23. Chavdarova, R.D.:*Chem Abstr.*, 92,87524v (1980).
24. Bikbulatova, R. U., Sinyakova, S.I.:*Chem. Abstr.*, 73, 51608u (1973).
25. Sinyakova, S.I., Glinkina, M.I.:*Zh. Anal. Khim.*, 11, 544 (1956).
26. Stach, B., Schöne, K.:*Microchim. Acta*. II.565(1977)
27. Kolthoff, I.M., Parry, E.P.:*J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5315 (1951).
28. Lamache-Duhameux, M., *C.R. Acad. Sci., Ser.C*, 270, 1193 (1970).
29. Sharipova, N.S., Songina, O.A.:*Zh. Anal. Khim.*, 28, 2348 (1973).
30. Pantani, F., *Ric. Sci.*, I, 12 (1961); *Chem. Abstr.*, 57, 9203h (1962).
31. Lenda, K., Bartusek, M.: *Chem. Abstr.*, 81, 72210p(1974).
32. Zaitsev, P.M., Zaitseva, Z.V., Zhdanov, S.I.,

- Nikolzeva, T.D., 35, 1951 (1980).
33. Pakhomova, K.S., Volkova, L.P.: Zh. Anal. Khim., 31, 952 (1976).
34. Vasil'eva, L. N., Pozdnyakova, A.A., (27), 44 (1967); Chem. Abstr., 70, 25430 (1969).
35. Moosmüller, A., Hohn, H.: Z. Anorg. Allg. Chem., 373, 148 (1970).
36. Bertoglio Riolo, C., Fulle Soldi, T., Occhipinti, C.: Ann. Chim. (Rome), 57, 1344 (1967).
37. Mahanti, H.S., Deshmukh, G.S.: Chem. Ind. (London), 1, 40 (1975).
38. Gupta, J.K., Gupta C. M.: Inorg. Chim. Acta, 3, 358 (1969).
39. Pakhomova, K.S., Volkova, L.P.: Zh. Anal. Khim., 31, 329 (1976).
40. Mittal, M.L.: Z. Naturforsch. Teil B, 24, 1053 (1969).
41. Parry, E.P., Yakubik, M.B.: Anal. Chem., 26, 1294 (1954).
42. Afghan, B.K., Dagnall, R.M.: Talanta, 14, 239 (1967).
43. Pyatnitskii, I.V., Ruzhanskaya, R.P.: Zh. Anal. Khim., 25, 1063 (1970).
44. Shpak, E.A., Samschuk, A.I., Pilipenko, A.T.: Zh. Anal. Khim., 29, 938 (1974).
45. Pilipenko, A.T., Shpak, E.A., Samschuk, A.I.: Zh. Anal. Khim., 30, 1086 (1975).
46. Bhowal, S.K., Umland, F.: Fresenius Z. Anal. Chem., 282, 197 (1976).
47. Lanza, P., Ferri, D., Buidini, P.L.: Analyst (London), 105, 379 (1980).

48. Pnev, V.V., Popov, G.N., Nagarev, V.G.: Zh. Anal. Khim., 28, 2050(1973).
49. Bramin, V.A., Kaplin, A.A.: Anal. Abstr., 33, B117(1977).
50. Ogura, K., Enaka, Y.: J. Electroanal. Chem., 95, 169(1979).
51. Belova, S.M., Yurina, R.D., Vakhobova, R.U.: Zh. Anal. Khim., 34, 935(1979).
52. Patriarche, G., Gerbaux, A.A., Molle, L.: Bull. Soc. Chim. Belges, 74, 240(1965).
53. Bhowal, S.K., Bhattacharyya, M.: Fresenius Z. Anal. Chem., 310, 124(1982).
54. Codell, M., Mikula, J.J., Norwitz, G.: Anal. Chem., 25, 1441(1953).
55. Lysenko, V.I.: Chem. Abstr., 65, 4642c (1966).
56. Gal'tseva, V.P.: Chem. Abstr., 68, 18068n(1968).
57. Nagniot, P.: J. Electroanal. Chem., 7, 50(1964).
58. Chatelet-Cuzin, A.M., Ecrement, F., Durand, G.: Analisis, 9, 433(1981).
59. Jones, G.B.: Anal. Chim. Acta, 10, 584 (1954)
60. Samokhvalov, S.G.: Chem. Abstr. 63, 12263b (1969).
61. Bikbulatova, R.U., Sinyakova, S.I.: Chem. Abstr., 67, 97535x (1967).
62. Kuan, I.-W., Li, N.-C.: Chem. Abstr., 82, 7527d(1975).
63. Prabhu, V.G., Zaraphar, L.R., Das, M.S.: Microchim. Acta, II, 67(1980).
64. Molle, L., Patriarche, G., Gerbaux, A.A.: Chem. Abstr., 64, 7972d(1966).
65. Protsenko, G.P., Kovalenko, P.N.: Chem. Abstr., 64, 20580b(1966).

66. Nabieva, M.M., Khakimova, V.K.: Chem. Abstr., 90, 59773r(1979).
67. Andrusieczko, B.: Chem. Abstr., 90, 59773r(1979).
68. Beleuta, I.L., Bratu, C.: Radiochem. Radioanal. Lett., 2, 233(1969).
69. Zaitsev, P.M., Dergacheva, E.N. : Chem. Abstr., 93, 106430a(1980).
70. Alary J., Esclassan J., Vandaele J., Analyst, 111, 593-594(1986).
71. Barrado E, Pardo R., Batanero P. S., Anal. Lett., 21, 7, 1221-1232(1988).
72. Bosserman P., Sawyer D. T., Anal. Chem., 50, 9, 1300-1303 (1987).
73. Bhowal S. K., Bhattacharyya M., Indian Journal of Chemistry, 23, 11, 736-738 (1984).
74. Bhowal S. K., Bhattacharyya M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 1275-1278(1989).
75. Blazquez L. C., Garcia-Monco R.M., Cabanillas A. G., Fresenius Z Anal. Chem., 334:166-168(1989).
76. Chen H. Y., Neeb R., Fresenius Anal. Chem. 319:240-247(1984).
77. Cziollek E., Neeb R, Fresenius Anal. Chem. 335:860-864(1989).
78. Deshpande S.S., Joshi A.P., Indian Journal of Chemistry, 26, 358-359(1987).
79. Ebel S., Kamm K., Fresenius Anal. Chem. 56, 382-385, (1983).
80. Fogg A. G., Alonzo R.M, Analyst, 113, 361-363(1988)
81. Karakaplan, M., Just P., Schulz F., Henze G.,

(in Press)

82. Constant M.G. van den Berg, Anal. Chim. Acta, 250, 265-276(1991).
83. The 'Baker'-10 SPE, Application Guide Vol.1(1982).

6. ÖZGEÇMİŞ

1963 Malatya doğumlu. 1985 yılında İnönü Üniversitesi Temel Bilimler Fakültesi Kimya Mühendisliği Lisansından mezun oldu. Fen Edebiyat Fakültesinin Kimya Bölümünde yüksek lisansını 1988 yılında tamamladı. 1990 yılında doktora çalışmalarına başladı.

YAYINLARI:

- 1) Kükürtleme ve kurutma sırasında kayısının organik içeriğindeki değişmelerin araştırılması. Y. Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 1988
- 2) Atmospheric Distribution of Some Trace Metals in Malatya. In Industrial Air Pollution (E. Muezzinoglu ve M. Williams, Eds.) NATO ASI Series, Springer-Verlag, Berlin, 1991
- 3) Ultra Trace Analysis of Molybdenum by Differential Pulse Polarography and Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone. Fresenius J. Anal. Chem. 192, 248 (1992).