

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**CIVA KAPLANMIŞ POLİMER / GRAFİT KOMPOZİT
ELEKTROTLARLA BAZI AĞIR METAL İYONLARININ
TAYİNİ**

Kimyager Emel BERBER

**FBE Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yard. Doç. Dr. Hüsnü CANKURTARAN

İSTANBUL, 2008

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET.....	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Ağır Metal Kirlilikleri ve Etkileri	4
2.2 Ağır Metal Tayinleri	7
2.3 Voltametri ve Amperometri	9
2.3.1 Voltametrde Uyarma Sinyalleri	9
2.3.2 Doğrusal Taramalı Voltametri	11
2.3.3 Diferansiyel Puls Voltametrisi	11
2.3.4 Kare Dalga Voltametrisi	12
2.3.5 Sıklık (Dönüşümlü) Voltametri	14
2.3.6 Kronoamperometri	16
2.3.7 Anodik Sıyırma Voltametrisi	17
2.4 ÇALIŞMA ELEKTROTLARI.....	21
2.4.1 Cıva Elektrotlar	22
2.4.1.1 Damlayan Cıva Elektrot.....	22
2.4.1.2 Asılı Cıva Damla Elektrot.....	23
2.4.1.3 Cıva Film Elektrotlar	24
2.4.2 Katı elektrotlar	30
2.4.2.1 Karbon Elektrotlar	32
Grafit.....	33
Karbon Pasta	33
Camsı Karbon	34
Ağsı Vitröz Karbon.....	34
2.4.2.2 Metal Elektrotlar	35
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	36
3.1 Aletler	36
3.2 Belirteç ve Çözeltiler	37

3.3	Grafit/Epoksi Elektrodun Hazırlanması.....	37
3.3.1	Grafit/Epoksi Elektrodun Cıva Filmi ile Kaplanması.....	39
3.4	Analiz Basamakları.....	39
3.4.1	Biriktirme.....	39
3.4.2	Sıyırma.....	39
3.4.3	Elektrodun Temizlenmesi.....	40
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	41
4.1	Biriktirme Basamağını Etkileyen Faktörler.....	41
4.1.1	Kaplanan Cıva Miktarının Kurşun Biriktirme Üzerine Etkisi.....	41
4.1.2	İndirgenme Potansiyelinin Kurşun Biriktirme Üzerine Etkisi.....	45
4.1.3	İndirgenme Süresinin Kurşun Biriktirme Üzerine Etkisi.....	45
4.1.4	Tarama Hızının Sıyırma Pikleri Üzerine Etkisi.....	49
4.2	Sentetik Çözeltilerde Pb ²⁺ Tayini.....	51
4.3	Sentetik Çözeltilerde Cu ²⁺ Tayini.....	53
4.4	Elektrodun Tekrarlanabilirliği ve Tayin Sınırı.....	57
4.5	Atık Su Standardı ile Pb ²⁺ Tayini.....	60
	KAYNAKLAR.....	64
	ÖZGEÇMİŞ.....	72

SİMGE LİSTESİ

i_d	Difüzyon-limit akımı
C_{oks}	Yükseltgenmiş türlerin konsantrasyonu
A	Yüzey alanı
n	Elektron sayısı
F	Faraday sayısı=96485 C (kulon)
D	Difüzyon katsayısı;
t	Zaman
i	Akım şiddeti
δ	Difüzyon tabakası kalınlığı
τ	Puls periyodu
v	Tarama hızı
E_p	Pik potansiyeli
$b_{1/2}$	Yarı yükseklikteki pik genişliği
L	Cıva film kalınlığı
$E^{0/}$	Formal elektrot potansiyeli
$E_{1/2}$	Voltametrik yarı dalga potansiyeli

KISALTMA LİSTESİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AdSV	Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
ASV	Anodik Sıyırma Voltametrisi
AVK	Ağsı Vitröz Karbon
CadSV	Katodik Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
CSP	Katodik Sıyırma Potansiyometrisi
CV	Siklik Voltametri
DME	Damlayan Cıva Elektrot
DPSA	Diferansiyel Potansiyometrik Sıyırma Analizleri
DPASV	Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FDA	Gıda ve İlaç Dairesi
HMDE	Asılı Cıva Damla Elektrot
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
LSASV	Doğrusal Taramalı Anodik Sıyırma Voltametrisi
MS	Kütle Spektroskopisi
MTFE	Cıva ince film elektrot
PSA	Potansiyometrik Sıyırma Analizleri
SWAdSV	Kare Dalga Adsorptif Sıyırma Voltametrisi
SWASV	Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisi
SWV	Kare Dalga Voltametrisi
SWSV	Kare Dalga Sıyırma Voltametrisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (Skoog, 1996).....	10
Şekil 2.2 Tipik bir voltamogram (Eggins, 2000).....	11
Şekil 2.3 Diferansiyel puls polarografisi için uyarma sinyalleri (Skoog, 1998).....	12
Şekil 2.4 Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu (Skoog, 1998).....	13
Şekil 2.5 Voltamogramın elde edilmesinde kullanılan dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali (Skoog, 1998).....	14
Şekil 2.6 Dönüşümlü voltamogram örneği (Skoog, 1998).....	15
Şekil 2.7 Kronoamperometri için uygulanan potansiyelin zamanla değişimi. (Eggins, 2002). 16	
Şekil 2.8 Tipik bir kronoamperomogram (Eggins, 2002).....	16
Şekil 2.9 Kullanılan çeşitli elektrot malzemeleri ile çalışılabilen potansiyel aralıkları ve kullanılan çözeltiler (Wang, 2000a).....	21
Şekil 2.10 Damlayan cıva elektrot (Wang, 2000a).....	23
Şekil 2.11 Asılı cıva damla elektrot ve hücre standı (Wang, 2000a).....	24
Şekil 2.12 Cıvanın altı farklı kaplanış biçimi (Kounaves, 1985).....	31
Şekil 5.5 Epoksi bağlı grafit elektrot (Wang, 1981).....	33
Şekil 3.1 Radiometer marka Voltalab 50 (PST050) Analitik Potansiyostat ve Radiometer marka MDE150 Polarografik Stand.....	36
Şekil 3.2 Grafit/epoksi kompozit elektrot. Bileşimi : %75 grafit, %15 bağlayıcı, %10 sertleştirici.....	38
Şekil 4.1 200 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltilerde elde edilen SWAS voltamogramları, (a) 0,5 ml cıva kaplanmış elektrotta, (b) cıva kaplanmamış elektrotta. (c) Cıva kaplanmamış elektrodun zemin voltamogramı. Biriktirme süresi: 180 s, Etkin tarama hızı: 150 mV/s, Biriktirme potansiyeli: -800 mV.....	42
Şekil 4.2 0,1 M HCl çözeltisine eklenen artan cıva miktarının (0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 x 10 ⁻⁴ M Hg ²⁺) cıvanın pik yüksekliğine etkisi. Biriktirme süresi: 60 s, Etkin tarama hızı: 150 mV/s, Biriktirme potansiyeli: -800 mV.....	43
Şekil 4.3 0,1 M HCl çözeltisine eklenen artan cıva miktarının (0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 x 10 ⁻⁴ M Hg ²⁺) cıvanın pik yüksekliklerine etkisi. Biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV.....	43
Şekil 4.4 0,1 M HCl çözeltisine eklenen artan cıva miktarının (0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 x 10 ⁻⁴ M Hg ²⁺) kurşun sıyırma piklerine etkisi. Pb ²⁺ : 200 ppb, biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV.....	44
Şekil 7.5 0.1 M HCl çözeltisine eklenen artan cıva miktarının (0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 x 10 ⁻⁴ M Hg ²⁺) kurşunun pik yüksekliğine etkisi. Pb ²⁺ : 200 ppb, biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV.....	44
Şekil 4.6 40 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide biriktirme potansiyelinin pik yüksekliğine etkisi. Biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, indirgenme potansiyeli: (-0,5) – (-1,2) V.....	46
Şekil 4.7 40 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide biriktirme potansiyelinin pik yüksekliğine etkisi. Biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, indirgenme potansiyeli: (-0,5) – (-1,2) V.....	46
Şekil 4.8 20 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide indirgenme süresinin pik yüksekliğine etkisi. Biriktirme süresi: 60- 720 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV47	
Şekil 4.9 20 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide indirgenme süresinin pik yüksekliğine etkisi. Biriktirme süresi: 60- 720 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV47	
Şekil 4.10 6 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide indirgenme süresinin pik yüksekliğine etkisi, biriktirme süresi: 30- 600 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme	

	potansiyeli: -800 mV	48
Şekil 4.11	6 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide indirgenme süresinin pik yüksekliğine etkisi, biriktirme süresi: 30- 600 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV	48
Şekil 4.12	40 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide tarama hızının pik yüksekliğine etkisi, Biriktirme süresi: 180 s, Etkin tarama hızı: 30- 750 mV/s, Biriktirme potansiyeli: -800 mV	50
Şekil 4.13	40 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide tarama hızının pik yüksekliğine etkisi, Biriktirme süresi: 180 s, Etkin tarama hızı: 30- 750 mV/s, Biriktirme potansiyeli: -800 mV	50
Şekil 4.14	10- 1000 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide konsantrasyon pik yüksekliğine ilişkisi, biriktirme süresi: 60,120,180 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV	51
Şekil 4.15	10- 1000 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide konsantrasyon pik yüksekliğine ilişkisi, biriktirme süresi: 60, 120, 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV	52
Şekil 4.16	2- 400 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide konsantrasyon pik yüksekliğine ilişkisi, biriktirme süresi: 300,450,600 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV	52
Şekil 4.17	317,5 ppb Cu ²⁺ içeren çözeltide biriktirme potansiyelinin etkisi. Biriktirme süresi: 60 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: (-0,4) – (-1,2) V	54
Şekil 4.19	31,75–9525 ppb Cu ²⁺ iyonu içeren çözelti için elde edilen sıyırma voltamogramları. Biriktirme süresi: 60 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV	55
Şekil 4.20	31,75 – 9525 ppb Cu ²⁺ iyonu içeren çözelti için elde edilen pik yükseklikleri. Biriktirme süresi: 60 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV	55
Şekil 4.21	6,5 ppb Cu ²⁺ iyonu içeren çözeltiye 2,07 – 372,6 ppb arası Pb ²⁺ iyonu eklenerek elde edilen voltamogramlar. Biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV	56
Şekil 7.22	6,5 ppb Cu ²⁺ iyonu içeren çözeltiye 2,07 – 372,6 ppb arası Pb ²⁺ iyonu eklenerek elde edilen pik yükseklikleri. Biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV	57
Şekil 4.23	6 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide alınan tekrarlı ölçümler, biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV, ortalama pik yüksekliği: 19,8 µA	58
Şekil 4.24	2 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide alınan tekrarlı ölçümler, biriktirme süresi: 600 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV, ortalama pik yüksekliği: 26,5 µA	58
Şekil 7.25	40 ppb Pb ²⁺ içeren çözeltide alınan tekrarlı ölçümler, biriktirme süresi: 1800 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV, ortalama pik yüksekliği: 231,4 µA	59
Şekil 4.26	Atık su standardına 0- 95,2 ppb Pb ²⁺ ilave edilerek elde edilen voltamogramlar, biriktirme süresi: 180s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV	61
Şekil 4.27	Atık su standardına 0- 95,2 ppb Pb ²⁺ ilave edilerek elde edilen standart katma ölçü eğrisi, biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV. Kalibrasyon denklemi: $y = 3,3415x + 18,117$; korelasyon katsayısı (R^2): 0,9982.....	62

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bakırın içme suyundaki kabul edilen değerleri (WHO-2006).....	5
Çizelge 2.2 Kurşunun içme suyundaki kabul edilen değerleri (WHO-2006).....	6
Çizelge 2.3 Cıvanın içme suyundaki kabul edilen değerleri (WHO-2006).....	7
Çizelge 2.4 Ağır Metal Tayinlerinde Kullanılan Cıva Film Elektrotlar	27
Çizelge 2.5 Çeşitli Karbon elektrot malzemelerinin özellikleri (Bernsteiner, 1991)	32
Çizelge 4.1 Tarama hızının pik potansiyeli ve pik genişliğine etkisi. Pb^{2+} : 40 ppb, biriktirme süresi: 180 s, biriktirme potansiyeli: -800 mV	51
Çizelge 4.2 Pb^{2+} iyonu için farklı tarama hızı ve biriktirme sürelerinde elde edilen bazı parametreler.....	53
Çizelge 4.3 Specpure Toprak ve Atık Su Standardı 4 için doğrulanmış konsantrasyonlar ($\mu g/ml$)*	61

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım süresince deneyimleriyle her zaman bana yardımcı olan hocam Yard. Doç. Dr. Hüsnü Cankurtaran'a ve her adımda arkamda olan aileme teşekkür ederim.

CIVA KAPLANMIŞ POLİMER / GRAFİT KOMPOZİT ELEKTROTLARLA BAZI AĞIR METAL İYONLARININ TAYİNİ

ÖZET

Epoksi/grafit kompozit elektrotların ağır metal tayinlerinde kullanımı iyi bilinen bir işlemdir. Bu elektrotlar üzerine cıva filminin kaplanması da elektrodun performansını arttırmamanın bir yoludur. Bu çalışmada, el yapımı epoksi/grafit elektrot üzerine cıva filmi kaplanması gerçekleştirildi. Elektrot kaplandıktan sonra 0.1 M HCl çözeltisinde, kare dalga anodik sıyırma voltametri yöntemiyle Pb^{2+} ve Cu^{2+} tayini yapıldı. Kullanılan yöntemin ve elektrodun performansını arttırmak amacıyla en uygun deneysel yöntemler araştırıldı. Kaplanan cıvanın miktarı ile biriktirme potansiyeli ve süresi, potansiyel tarama hızı gibi deneysel parametrelerin elektrot cevabına etkisi incelendi. Farklı konsantrasyon seviyeleri için uygun koşullar belirlendi. Elde edilen bu uygun koşullarda, cıva film elektrotlar sentetik ve gerçek örneklerde ppb seviyesindeki Pb^{2+} tayininde başarıyla kullanıldı. On ve üç dakikalık biriktirme süresi için tayin sınırları sırasıyla, 0.98 ppb ve 1.51 ppb'dir. Elektrodun Cu^{2+} iyonlarına karşı analitik cevabının, Pb^{2+} iyonlarına nazaran daha az olduğu görülmüştür. Fakat elektrot optimize edilirse, farklı deneysel koşullarda eser miktardaki Cu^{2+} tayini için kullanılabilir. Daha sonra farklı akümülyasyon sürelerinde ve konsantrasyonlardaki Pb^{2+} için elektrodun tekrarlanabilirliği incelendi. On ve üç dakika akümülyasyon süreleri için bağıl standart sapmalar sırasıyla %13.2 ($Pb^{2+} = 2.1$ ppb, $n = 17$) ve %15.3 ($Pb^{2+} = 6.2$ ppb, $n = 25$) olarak bulundu. Daha yüksek konsantrasyonlu Pb^{2+} çözeltileri için daha iyi tekrarlanabilirlik elde edildi. Üç dakikalık biriktirme süresi için bağıl standart sapma %3.9 ($Pb^{2+} = 41.4$ ppb, $n = 10$) olarak elde edildi. Yöntem, gerçek örneği temsil eden sertifikalı atık su standardında kurşun tayinine uygulandı. Örneğin kurşun içeriği, girişim yapabilecek diğer metallerin yanında başarılı bir şekilde doğrulandı.

Anahtar Kelimeler: Grafite elektrot, cıva film elektrot, kare dalga anodik sıyırma voltametri, ağır metal, elektrokimya

DETERMINATION OF HEAVY METAL IONS BY MERCURY COATED POLYMER/GRAPHITE COMPOSITE ELECTRODES

ABSTRACT

The use of epoxy/graphite composite electrodes is a well known procedure for determination of heavy metals. Mercury film deposition at epoxy/graphite composite electrodes is a way to improve the performance of the electrodes. In this study, in situ mercury film deposition on the hand-made epoxy/graphite composite electrodes was achieved. After coating the electrode, the determination of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions on mercury coated epoxy/graphite composite electrode was carried out in 0.1 M HCl media by square wave anodic stripping voltammetry. To improve the performance of the mercury film electrode and the method, optimum experimental conditions were investigated. The effect of the amount of mercury coating, experimental parameters such as accumulation potential and time, potential scan rate on electrode response were studied. The optimum conditions for different concentration levels were determined. At optimum conditions, the mercury film electrode was successfully used to determine ppb levels of Pb^{2+} in synthetic and real samples. LOD values for ten and three minutes accumulation times were 0.98 ppb and 1.51 ppb, respectively. The analytical response of the electrode against Cu^{2+} ion was less than that of Pb^{2+} . However, the electrode may be optimized and used for trace determination of Cu^{2+} in different experimental conditions. Then the reproducibility of the electrode in different concentrations of Pb^{2+} and reduction times was investigated. For ten and three minutes accumulation time, the relative standard deviations were found to be 13.2% ($\text{Pb}^{2+} = 2.1$ ppb, $n = 17$) and 15.3% ($\text{Pb}^{2+} = 6.2$ ppb, $n = 25$). The reproducibility was better for more concentrated Pb^{2+} solutions. The relative standard deviation for three minute accumulation was 3.9% ($\text{Pb}^{2+} = 41.4$ ppb, $n = 10$). The method was applied to the determination of lead in real samples of certified waste water standard. The certified lead content was successfully determined in the presence of the other interfering metals.

Keywords: Graphite electrode, mercury film electrode, square wave anodic stripping voltammetry, heavy metal, electrochemistry

1. GİRİŞ

İnsan sağlığına ve çevreye karşı potansiyel risk olarak görülen bileşikler, özellikle patlayıcılar, ağır metaller, anorganik, organik, organometalik türlerdir. Bu zarar verici kimyasalların yarattığı evre kirliliği toplum sağlığını tehdit eden ciddi bir problemdir (Friberg, 1979; Runnels, 1992). Son yıllarda, kimyasalların toksik etkilerine olan ilginin artması ile, endüstriyel üretim ve geri dönüşüm işlemlerinin birçok noktasında, kirlilik düzeylerinin sürekli bir şekilde kontrolüne gereksinim duyulmaktadır. Buna bağlı olarak, çevresel kirliliğin sürekli kontrolü için, yeterli duyarlığa sahip, uzun ömürlü, portatif ve hızlı cevap verebilen sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır (Thongngamdee, 2006). Ayrıca kullanılan konvansiyonel analiz yöntemleri yüksek maliyetli ve zaman alan yöntemlerdir. Bu ihtiyaçları karşılamak için, bazı analitik yöntemler ortaya koyulmuştur. Bu yöntemlerden ticari olarak kullanılanları az sayıda olmasına rağmen bunlarla ilgili yöntemler halen araştırılıp geliştirilmektedir.

Uzun yıllardan beri metallerin kullanımı ve çevreye dağılımları arttığından, metallerin çevresel davranışlarına olan ilgi de devam etmektedir. Metaller biyolojik olarak parçalanamaz ve bir kimyasal halden bir başka kimyasal haline dönüştürülür. Düşük konsantrasyonlarda olsa bile ağır metaller yüksek tehlike taşımaktadırlar. Bu nedenle, çevredeki eser halde bulunan metallerin sürekli kontrolüne olan ihtiyaç artmaktadır (Salam, 2003).

Çevresel kontrol, elektroanalitik kimyanın başlıca uygulamalarından biridir ve kirleticilerin tayininde önemi gün geçtikçe artmaktadır. Elektrokimyasal lm cihazları, örneğin laboratuvara getirilmesinden çok aletin örneğe götürülmesini sağladığı için, kirleticilerin buldukları yerde kontrolünde büyük öneme sahiptirler. Küçültme (minyatürleştirme) teknolojisindeki ilerleme, yerinde ve anında ölçüm için hassas ve duyarlı elektrokimyasal cihazların geliştirilmesine olanak sağlamıştır (Thongngamdee, 2006). Elektrokimyasal sensör ve dedektörler, birincil kirleticilerin yerinde kontrolü için oldukça uygundur. Bu cihazlar yerinde yapılan çevresel analizlerin gerekliliklerinin çoğunu karşılamaktadır.

Bir elektrokimyasal sensörün amacı, çevreyi kuşatan kimyasal bileşikler hakkında, zamanında güvenilir bilgi sağlamaktır. İdeal bir sensör sürekli ve tersinir cevap verebilmeli ve rneği bozmamalıdır. Bu cihazlar biyolojik ya da kimyasal tanıma tabakası ile kaplı olan bir dönüştürücü eleman içerirler. Elektrokimyasal sensörler, elektrik ile madde arasındaki karşılıklı etkileşime dayanırlar ve akım, potansiyel veya yük gibi elektriksel nicelikleri ve bunların kimyasal parametrelerle olan ilişkisini lerler. Analitik bilgi, hedef analit ile tanıma

tabakası arasındaki etkileşim ile sonuçlanan elektriksel sinyalden sağlanır. Analitin ve örnek matriksin yapısına, duyarlık, seçicilik gereksinimlerine göre farklı elektrokimyasal cihazlar kullanılabilir. Çevresel kontrol için kullanılan elektrokimyasal sensörlerin seçiminde öngörülen ve diğer analiz yöntemleri için de geçerli olan bazı kriterler şunlardır (Thonggamdee, 2006):

- Seçicilik ve spesifiklik ilişkileri
- Konsantrasyon aralığı, kalibrasyon doğruluğu ve tekrarlanabilirlik
- Atılabilir, tekrar kullanılabilir ve yenilenebilir olması
- Cevap süresi, ölçüm sıklığı
- Analit örneğinin büyüklüğü, sensörün büyüklüğü

Elektrokimyasal cihazlar amperometrik-voltametik, potansiyometrik ve kondüktometrik ölçüm esasına dayanır. Son yıllarda, anodik yada katodik sıyırma analizlerine dayanan elektrokimyasal teknikler, metallerin yerinde tayini için ilgi çekmektedir. Bu alandaki en popüler gelişmeler on-line akış sistemleri veya akışa enjeksiyon şeklindeki analizlerdir. Kromatografide kullanılan bazı elektrokimyasal dedektörler de bu bağlamda ele alınabilir.

Voltametik ve amperometrik sistemlerde çalışma elektrodu olarak birçok malzeme kullanılmaktadır. Bunlar, cıva, platin, altın, gümüş ve karbon gibi elektrotlar ve bunların modifiye edilmesiyle hazırlanan elektrotlardır. Son yıllarda karbon esaslı elektrotlar üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bunlardan biri de polimerik bağlayıcılarla hazırlanan karbon esaslı kompozit elektrotlardır. En önemli üstünlükleri yeterli elektrokimyasal performansa sahip olmaları, kolay ve ucuz bir şekilde üretilebilmeleridir. İnce veya kalın filmler şeklinde hazırlanabilirler ve amaca göre modifiye edilebilirler. Bu tür elektrotlar ağır metallerin tayini için cıva, bizmut gibi metallerle de kaplanıp kullanılabilirlerdir.

Film elektrotlar ticari olarak üretilmektedir. En çok bilineni kanda glikoz ölçümü için kullanılan ve plastik şeritler üzerine elek baskı (screen printing) tekniği ile basılmış olan elektrottur (Eggins, 2002). Bu tip elektrotlar yada elektronik sanayi (baskı devreler) için çeşitli iletken mürekkepler kullanılmaktadır. Bu tür polimer esaslı iletken mürekkeplerde kullanılan polimerik bağlayıcılar yurtiçinde üretilmesine yada sağlanabilmesine karşın bunlardan üretilmiş iletken mürekkepler bulunmamaktadır. Bunların üretimi yurtdışında yapılmaktadır. Bu çalışmamızda, yurtiçinden temin edilen bazı polimer bağlayıcılarla bu tip

mürekkeplerin üretimi ve bunlarla hazırlanan elektrotlarla bazı ağır metallerin tayinleri amaçlanmıştır. Bu aşamada elektrotlar, mürekkebin bir cam silindire doldurulması ile tüp şeklinde hazırlanmıştır. Hazırlanan bu mürekkeplerin elektrokimyasal performansının bu şekilde incelenmesinden sonra ileri aşamalarda elek baskı tekniği ile şerit şeklinde elektrotların üretilmesi planlanmıştır.

Çalışmanın diğer bir amacı da hazırlanan kompozit elektrodun, Cl^- içeren ortamda daha az toksik olan Hg_2Cl_2 (kalomel) ile kaplanmasıdır. Kalomel'in çözünürlüğü az olduğundan uygun bir anodik potansiyel aralığına kadar elektrot üzerinde kararlı bir tabaka oluşturmakta ve katodik biriktirme aşamasında metalik cıvaya indirgenmektedir (Nolan, 2000). Bu durumda her farklı örnek serisi için yeni bir cıva çözeltisi ile kaplama yapılmasına gerek kalmayacak ve bu şekilde aşırı cıva tüketimi önlenecektir. Lee, (2002) polistiren (PS), polivinilklorür (PVC) ve selüloz asetat (CA) esaslı bağlayıcılarla HgO , Hg_2Cl_2 ve $HgCl_2$ karışımlarından hazırlanan elektrotlarla kurşun, bakır, kadmiyum ve çinko tayininde en uygun kompozitin PS ve HgO karışımı olduğunu, Hg_2Cl_2 ile hazırlanan kompozitin ise daha zayıf pikler verdiğini belirtmiştir. Alzand, (1981), karbon-vaks elektrot üzerinde oluşturulan cıva filmi ile kurşun, bakır, kadmiyum ve çinko tayinini ve tayin üzerinde Cl^- iyonunun etkisini incelemiş ve yöntemi nehir sularında ağır metal tayinine uygulamıştır. Literatürde ağır metal tayinlerine yönelik çeşitli elektrotlara rastlanmaktadır. Moreno-Baron (2003) ve Carregalo (2004) grafit/epoksi kompozit elektrotlarla kurşun, bakır ve kadmiyum tayini yapmışlardır. Değişik tipte cıva kaplı elektrotlarla kurşun, bakır, kadmiyum, çinko ve talyum tayinleri mümkündür (Munteanu, 2006, Lee, 2002, Fischer, 1999, Sherigara, 2007, McGaw, 2006, Matysik, 1997). Cıva kaplı elektrotlarla ilgili daha geniş literatür bilgisi ileride verilecektir. Bakır/cıva kaplı elektrotla kurşun tayini (Zen, 2000), bizmut kaplı değişik tipte elektrotlarla ağır metal tayinleri (Kadara, 2003; Demetriades, 2004; Wang, 2000b; Kefala, 2004; Kachoosangi, 2007), altın kaplı elek baskı elektrotla kurşun tayini gibi çalışmalar voltametrik ağır metal tayinlerine verilebilecek diğer örneklerdir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ağır Metal Kirlilikleri ve Etkileri

Ağır metaller, yer kabuğunun doğal ögeleridir ve bütün ekosistemde çeşitli konsantrasyonlarda bulunurlar. Endüstriyel üretimler, bazı ağır metal dengelerini ve biyojeokimyasal döngüleri şiddetli biçimde değiştirmektedir. Madencilik, rafinerizasyon, elektrokaplama, fotoüretim, nükleer silah ve enerji üretimi yapan tesisler aracılığıyla ortaya çıkan atıklar, toksik metaller de dahil birçok ağır metali içermektedir ve bu ağır metallerin doğal ortamlara bırakılmasıyla kirlilik oluşmaktadır (Tercier,1993). Tehlikeli atık bölgeleri, topraklar ve doğal suların toksik metal kirlilikleri, dünya genelindeki toplulukları rahatsız eden büyük bir problem oluşturmaktadırlar. Sadece Amerikada 30.000 terk edilmiş kimyasal yığın bölgesi bulunmaktadır ve çoğu çeşitli kirleticileri yerel su kaynaklarına akıtmaktadır (Nürnberg,1984; Fleet,1992). Kaçınılmaz olarak bu toksik metaller içme suyuna ve çeşitli besin zincirlerine dahil olurlar.

Metaller biyolojik olarak parçalanamadıklarından, düşük konsantrasyonda bulunsalar bile normal işleyen sulu ekosisteme ciddi anlamda zarar verirler ve canlı organizmalarda birikmeye eğilimlidirler (Friberg, 1979). Bileşikler canlılarda her alınıшта birikir ve hızlıca depolanır, vücuttan atılmaz ya da parçalanmazlar. Bu yüzden, çeşitli metal iyonlarının sadece eser konsantrasyonlarına maruz kalmak bile uzun sürede toksik etkilere sebep olabilir. Eser elementlerden bazı ağır metaller örneğin Cu, Se, Zn gibi, insan metabolizmasını desteklemek için gereklidir. Fakat yüksek konsantrasyonlarda zehirlenmeye sebep olabilirler. Ağır metal zehirlenmesi, içme suyu kirliliğinden, emisyon kaynaklarına yakın konsantrasyonda havaya maruz kalınmasından veya besin zinciri vasıtasıyla alınmasından kaynaklanabilir. Deniz suyunda aşırı miktarda metal bulunması da deniz canlılarını etkiler ve deniz ürünü tüketen kişilerde risk oluşturur (Nriagu, 1988). Ağır metaller endüstriyel ve tüketim atıkları vasıtasıyla su kaynaklarına girebildiği gibi toprağı parçalayan asit yağmurları ile göllere, nehirlere ve yeraltına ulaşırlar.

Ağır metallerin çevresel kontrolü, ekolojik değerler için olduğu kadar, kirleticilerin yayılımını anlamak için de büyük önem taşır. Bu metallerin yaptığı kirlilik, dünya genelinde yaygın olarak görülmektedir. Toksik etkilerine göre Cr, U, Pb, As, Hg, Al düşük konsantrasyonlarda bile başlıca toksik elementlerdir. Cu, Zn, Ni, Co, Se, Bi ise konsantrasyonlarına ve varsayılan organizmanın yapısına göre ölümcül veya toksik etki gösterdikleri için önemli elementlerdir.

Biyokimyasal rolleri partiküler, kolloidal ve çözülmüş haldeki fizikokimyasal formlarına bağlıdır. Çözülmüş formdaki serbest metal iyonları, basit anorganik kompleksler, antropojenik ve doğal organik ligandlarla olan kompleksleri içerir. Toplam metal konsantrasyonun ölçümü, ekotoksikolojik etki ve eser elementler hakkında yeterli bir bilgi vermez. Spesifik türlerin veya aynı tür gruplarının ölçümü (türlendirme) bu yüzden önemlidir (Buffle,2005).

Bakır, biyolojik sistemdeki birçok kimyasal bileşiğin temel bileşeni olarak bilinir. Bakır içeren enzimler ve proteinler, hayvanlar ve bitkilerde yaygın olarak bulunmaktadır. İki temel fonksiyonu vardır: birincisi elektron taşıma, ikincisi ise dioksijen taşıma ve metabolizmadır. Bakır, organizmaların temel eser metali olduğu halde, 5mg/L üzerindeki iyonik form konsantrasyonları toksik olabilir (Gagneten, 2001).

İçme suyundaki bakır, hem temel besleyici hem de kirleticidir. Bakırın birçok ticari kullanım alanı vardır. Bakır sülfat pentahidrat, yüzey sularındaki alg oluşumunu engellemek için de kullanılır. Boruların, valflerin ve bağlantıların yapımında, alaşım ve kaplamada kullanılır. İçme suyu kaynaklarındaki bakır, genel olarak bakır borulardan suyun korozif (aşındırıcı) etkisi sonucu artar. Suyun boru ile temas süresine göre konsantrasyonu belirgin derecede değişir. Sürekli akan ve pompalanan suda daha az, durgun veya zaman zaman pompalanan su örneklerinde ise daha yüksek oranda bulunur (daha çok >1mg/L civarında). Sudaki bakır konsantrasyonu, özellikle asidik pH'larda ve bazik pH'lı yüksek karbonatlı sularda, dağıtım sırasında da artış gösterir. Gelişmiş ülkelerde yiyecekler ve su, bakırın başlıca yayılma kaynağıdır (WHO, 2006).

Çizelge 2.1 Bakırın içme suyundaki kabul edilen değerleri (WHO-2006)

Standart değeri	2mg/L
Bulunuşu	İçme suyundaki konsantrasyonları $\leq 0,005$ ile >30 mg/L, bakır boru tesisatlarının korozyonu sonucu oluşur
LOD	ICP/MS ile 0.02–0.1 mg/L; ICP/optik emisyon spektroskopisi ile 0.3 mg/L; Alevli AAS ile 0.5 mg/L

Bakırın yetişkinler için oral olarak alınabilecek kabul edilebilir kesin bir üst limiti yoktur fakat günlük birkaç miligramdan fazla olmamalıdır. Bu tahmini değer, bakır kirliliği olan içme sularının mide ve bağırsak üzerinde olumsuz etkilerinden dolayı düşünülmüştür. Bakırın

kabul edilebilir üst limitinin bulunmasında, hayvanlar üzerindeki toksitite çalışmaları da yardımcı olamamıştır (WHO, 2006).

Kurşun, toksik olarak bilinen ağır metallere biridir ve önemli bir kirleticidir. Daha çok kurşun-asit pilleri, lehim ve alaşım yapımında kullanılır. Organik bileşikler olan tetraetil ve tetrametil kurşun ise petrolde vuruntu önleyici ve yağlama elemanları olarak kullanılmaktadır, fakat birçok ülkede kullanımını azaltılmaktadır. Kurşunlu benzin kullanımı ile kurşun atmosfere verilir ve tahıl bitkilerinin atmosferik biriktirmesi ve toprak tozu tenneffüsü ile besin zincirine katılır. Gittikçe artan varlığı toprak mikroflorasını etkilemeye başlar ve öncelikle yüzeyde birikir. Topraktaki kurşun varlığı pH'tan etkilenir, toprağın pH'ı arttıkça da azalır. Kurşun içeren petrol katkılarının ve gıda endüstrisindeki kurşun içerikli lehimlemelerin azaltılmasına bağlı olarak, havadaki ve yiyeceklerdeki kurşun konsantrasyonu azalmaktadır ve dolayısıyla toplam kurşun alımının büyük bir kısmını içme suyu oluşturmaktadır. Musluk suyundaki kurşun nadiren doğal kaynaklardan gelmiştir. Daha çok evlerin su tesisatlarındaki kurşun içeren borulardan, lehimlerden, bağlantılardan ya da dağıtım şebekelerinden gelmektedir. Sudaki kurşunun miktarı, su tesisatındaki pH, sıcaklık, su sertliği ve suyun bekleme süresi gibi faktörlere bağlıdır (Pais, 1997; WHO, 2006).

Kurşun iskelette biriken genel bir toksik metaldir. Vücudumuza deriden veya kirlenmiş yiyeceklerle ve suyla yutulmuş da girebilir. Çevre Koruma Ajansı (EPA)'na göre havadaki kurşun miktarı, ortalama üç ayda $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 'ü aşmamalıdır. İçme suyundaki sınır ise $15 \mu\text{g}/\text{L}$ 'dir. Bebekler yetişkinlere göre 4-5 kat daha fazla kurşun absorbe ederler ve biyolojik yarılanma ömürleri de yetişkinlerdekine göre daha uzundur. Bebekler, 6 yaşından küçük çocuklar ve hamileler en çok etkilenen gruptur. Bunun yanında kurşun hem karsinojenik hem de teratojeniktir. Merkezi sinir sisteminde ödeme neden olur ve bunun etkisi çoğu kez ters çevrilemez. Kandaki düşük kurşun seviyelerinde bile çocuklarda IQ ve öğrenme azalması, davranış bozukluğu saptanmıştır. Meslek dolayısıyla kurşuna maruz kalma durumunun sinir sistemini etkilediği görülmüştür (WHO, 2006).

Çizelge 2.2 Kurşunun içme suyundaki kabul edilen değerleri (WHO-2006)

Standart değeri	0,01mg/L
Bulunuşu	suyundaki konsantrasyonları $5 \mu\text{g}/\text{L}$ 'nin altındadır
LOD	AAS ile $1 \mu\text{g}/\text{L}$

Cıva, elektrikli cihazlarda, dental amalgamlarda ve çeşitli cıva bileşikleri için hammadde olarak kullanılmaktadır. Kömür de dahil olmak üzere birçok kayada bulunmaktadır. Kömür yakıldığında cıva çevreye bırakılır. Kömürle çalışan enerji fabrikaları, havadaki cıva emisyonuna insanın yol açtığı en büyük kaynaktır. Genel olarak böbrekte toksik etkileri görülür. Cıvanın akut toksisitesi, alınma şekline bağlı olarak farklı olabilir. Cıvanın yüksek oranda solunması, solunum sisteminin ciddi bir şekilde tahriş olmasına, sindirim sistemi rahatsızlıklarına ve belirgin biçimde böbrek hasarına neden olur. Uzun süre cıva buharının etkisinde kalmak, merkezi sinir sistemi için oldukça tehlikelidir. Bazı formlar diğerlerinden daha zararlı olsa da, sinir sistemi cıvanın tüm formlarına karşı çok hassastır. Cıva buharının ve metil cıvanın solunması veya ağızdan alınması çok zararlıdır. Çünkü bu formdaki cıva beyine kadar ulaşır. Yüksek seviyede metalik, inorganik veya organik cıva zehirlenmeleri cenin gelişimine, beyine ve böbreklere zarar verir. Beyin fonksiyonlarına etkisi; görme ve duymada değişiklikler, kızgınlık, çekingenlik, titreme ve hafıza problemleri şeklinde sonuçlanır. EPA'ya göre içme suyundaki cıva sınırı 2 ppb'dir. FDA'na göre deniz ürünlerinde müsaade edilebilir metil cıva seviyesi 1 ppm'dir (WHO-2006).

Çizelge 2.3 Cıvanın içme suyundaki kabul edilen değerleri (WHO-2006)

Standart değeri	0,006 mg/L
Bulunuşu	suyundaki konsantrasyonları 5 µg/L'nin altındadır Cıvanın anorganik formunun yeryüzü ve yeraltı suyundaki konsantrasyonu 0.5 µg/L'nin altındadır.
LOD	Soğuk buhar AAS ile 0.05 µg/L; ICP ile 0.6 µg/L; Alevli AAS ile 5 µg/L

2.2 Ağır Metal Tayinleri

Son zamanlarda hem kara hem de deniz çevrelerindeki kirlilik problemlerinin tanımlanabilmesi için milyarlarca dolar harcanmaktadır. Örnek toplamak ve bu örnekleri laboratuvarlarda analiz etmek oldukça pahalıdır (EPA, 1998). Buna ek olarak, örnekleme her pratik analizin en kritik basamağıdır. Bu basamakta çıkan herhangi bir sistematik hata bir sonraki aşamanın güvenilirliğini bozar ve sonuç verisi işe yaramaz ya da yanlış bir kimyasal, jeokimyasal ve toksikolojik sonuca götürür (Nürnberg, 1984; Hopps, 1972). Doğal sulardaki eser metal kirliliklerinin analizi, bulunduğu kabın duvarlarında iyon değiştirme ya da

adsorpsiyon yoluyla eser metallerin kaybedilmesi ya da artması riskinden dolayı oldukça büyük zorluklar göstermektedir (Hopps, 1972). Bu yüzden, kimyasal bilginin zamanında, güvenilir ve ucuz, hızlı ve kesin olarak elde edilebilmesi için bu metallerin yerinde ve zamanında kantitatif ölçümlerini kolayca yapmak çok önemlidir.

Doğal suların her çeşidinde, toksik ağır metal seviyeleri eser (ppb) ya da ultra eser (ppb altı) aralığındadır (Tercier,1993; Nürnber,1984). Bu yüzden herhangi kullanışlı bir yöntemin yüksek duyarlık, tatmin edici doğruluk, kesinlik ve uygun dinamik alan gibi özelliklere sahip olması gerekir. Ek olarak güvenilir ve kullanışlı bir analitik yöntem, yerinde ölçüm yapabilmeli, makul derecede kısa analiz süresi olmalı ve alet otomatikleşmiş, küçük ve hafif olmalıdır.

Çevresel su analizindeki metal kirliliklerinin tanınması için birçok analitik teknik kullanılmaktadır. Bunlar alevli ve grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi, ICP atomik emisyon spektroskopisi, ICP_MS, X ışınları floresans, iyon kromatografisi, nötron aktivasyon ve sıyırma analizlerine dayanan elektrokimyasal tekniklerdir (Tercier,1993;Anderson, 1996; Kalvoda, 1994). Genel olarak bu ölçümler, zaman alan örnekleme, taşıma ve saklama basamakları ile birlikte merkezi laboratuvarlarda gerçekleştirilir. Nötron aktivasyon analizi ve atomik absorpsiyon spektrofotometrisi gibi hassas analitik teknikler, örnekteki toplam metal konsantrasyonunu tayin eder. Bu teknikler ile doğal sulardaki eser metallerin kimyasal formlarını birbirinden ayırmak uygun değildir.

Genel olarak eş zamanlı analizler kromatografiye dayalı olarak yapılır (Nagaosa, 1995; Zolotov, 1995). Tanıma sistemi olarak sprektroskopi, anodik sıyırma voltametri veya potansiyometrik sıyırma gibi yöntemler kullanılır. Kromatografik teknikler başarılı olarak kullanılmasına rağmen, oldukça zaman alıcı tekniklerdir ve bu yüzden hızlı analizlere ihtiyaç duyulduğunda, büyük miktarda örnek takımlarının rutin analizlerinde uygun teknikler değildir. Alternatif olarak, enerji dağıtıcı X ışınları floresans spektrometrisi (Lau, 1993), atomik spektrometri (Liu, 1993) ve elektroanalitik teknikler çeşitli analitlerin multielement analizlerinde başarılı olarak kullanılmaktadır. Bu teknikler, kromatografiye karşı hızlı olmaları, örnek uygulama zamanını azaltmaları gibi bazı avantajlara sahiptir ve birçok örnekte girişimlerin mutlaka yok edilmesine ihtiyaç yoktur. Son yıllarda elektroanalitik teknikler, düşük maliyet ile birlikte hatasız ve kesin sonuç vermesi ve yüksek seviyede hassaslığı sayesinde eser metallerin tayininde ilgi çekmektedir (Berg, 1991; Panelli, 1993). Bu tekniklerle, özellikle iyon seçici elektrotlarla potansiyometri ve anodik sıyırma

voltametrisinde önceden ayırma işlemleri yapılmadan türlendirme çalışmaları uygulanabilir. Sıyırma voltametrisi atomik spektrometri ile karşılaştırıldığında, voltametrinin örnekleme hızı daha yavaş olmasına rağmen türlendirme ve multielementel analiz yeteneği bakımından atomik spektrometriden üstündür.

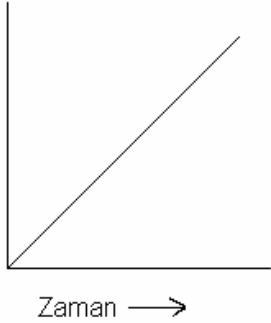
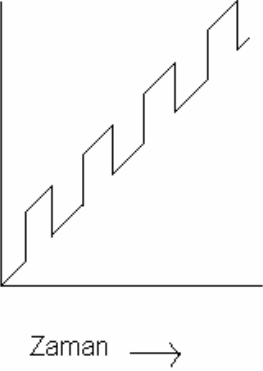
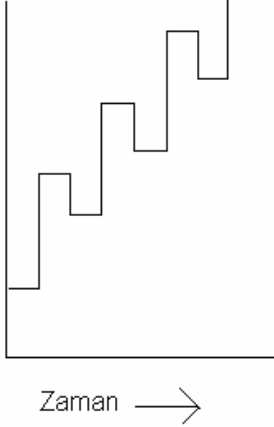
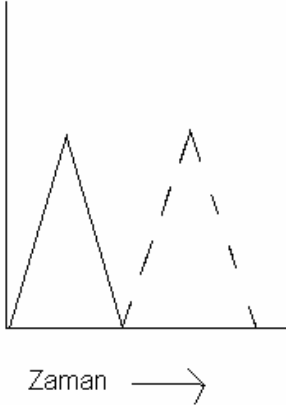
Son yıllarda, sıyırma analizlerine dayanan elektrokimyasal teknikler, seçilen metallerin yerinde tayini için ilgi çekmektedir (Tercier,1993; Fleet, 1992; Olsen, 1994). Örneğin, sıyırma potansiyometrisine (eser miktarda bakır, kadmiyum, kurşun ve çinko için) ve adsorptif sıyırma voltametrisine (eser miktarda krom için) dayalı bir yöntem, tehlikeli atık bölgelerindeki toprak ve tortulardaki metal kirliliklerinin incelenmesinde başarılı bir şekilde kullanılmıştır (Olsen, 1994). Bu yerinde ölçümlerde, sıyırma analizleri ile ölçülen konsantrasyon değerlerinin, EPA tarafından elde edilenlerle yakın çıktığı görülmüştür. Anodik sıyırma voltametrisi (ASV) ile ulaşılan çok düşük tanıma sınırları, biriktirme basamağı süresince örnek çözeltisindeki analitin deriştirilmesi nedeniyledir. Sadece toplam metal konsantrasyonunu tayin eden atomik absorpsiyon spektrometrisi ve ICP emisyon spektrometrisi gibi tekniklerden farklı olarak ASV, sadece toplam metal konsantrasyonunu değil toplam metal konsantrasyonunun bir fraksiyonu olan reaktif metali de tayin eder. Yüksek duyarlık, taşınabilirlik ve düşük maliyet, kirlenmiş bölgelerin belirlenmesi ve ıslah edilmeleri süresince seçilen metallerin yerinde analizleri için sıyırma analizlerini cazip hale getirmektedir.

2.3 Voltametri ve Amperometri

Voltametri, destekleyici elektrolit adı verilen bir elektrolitin yüksek konsantrasyonunu içeren bir elektrokimyasal hücre içinde bir çalışma elektrodu ve bir referans elektrot arasında doğrusal değişen bir potansiyel uygulaması sonucu gerçekleşen yükseltgenme/ indirgenme olaylarının incelendiği birçok tekniği kapsar. Eğer elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği uygun potansiyel biliniyorsa, doğrudan o potansiyel değeri uygulanır ve akım gözlenir. Bu da amperometridir.

2.3.1 Voltametrizde Uyarma Sinyalleri

Voltametrizde bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin temelini teşkil eden karakteristik akım cevapları oluşturur. Voltametrizde en çok kullanılan dört uyarma sinyalinin dalga şekli şekil 2.1'de gösterilmektedir.

ADI	DALGA ŞEKLİ	VOLTAMETRI YÖNTEMİ
a) Doğrusal Taramalı		Doğrusal Taramalı Voltametri
b) Diferansiyel Puls		Diferansiyel Puls Voltametri
c) Kare Dalga		Kare Dalga Voltametri
d) Üçgen		Dönüşümlü Voltametri

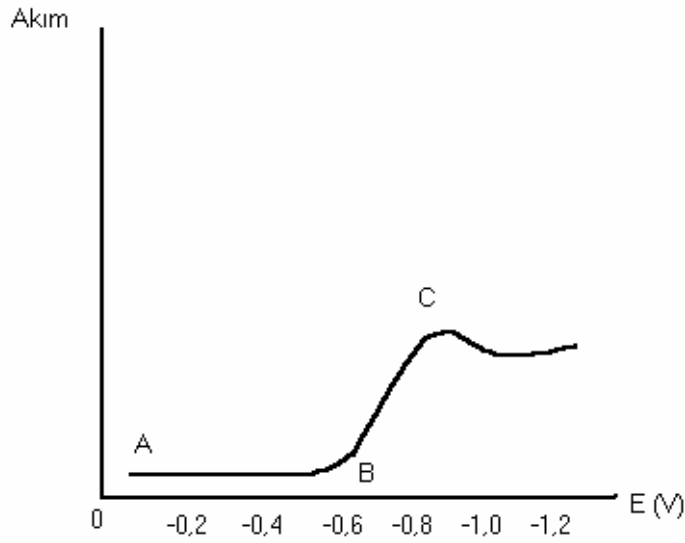
Şekil 2.1 Voltametri de kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri (Skoog, 1996)

2.3.2 Doğrusal Taramalı Voltametri

İlk ve en basit voltametrik yöntemler, çalışma elektrodunun potansiyelinin 2 – 5 mV/s ‘ lik tipik bir hızla arttırıldığı ya da azaltıldığı doğrusal taramalı yöntemlerdir.

Genellikle mikroamper cinsinden akım, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir. Buna voltamogram denir. Voltametri, hücreden geçen akım devamlı olarak gözlenir.

Tipik bir voltamogram şekli aşağıda gösterilmiştir.



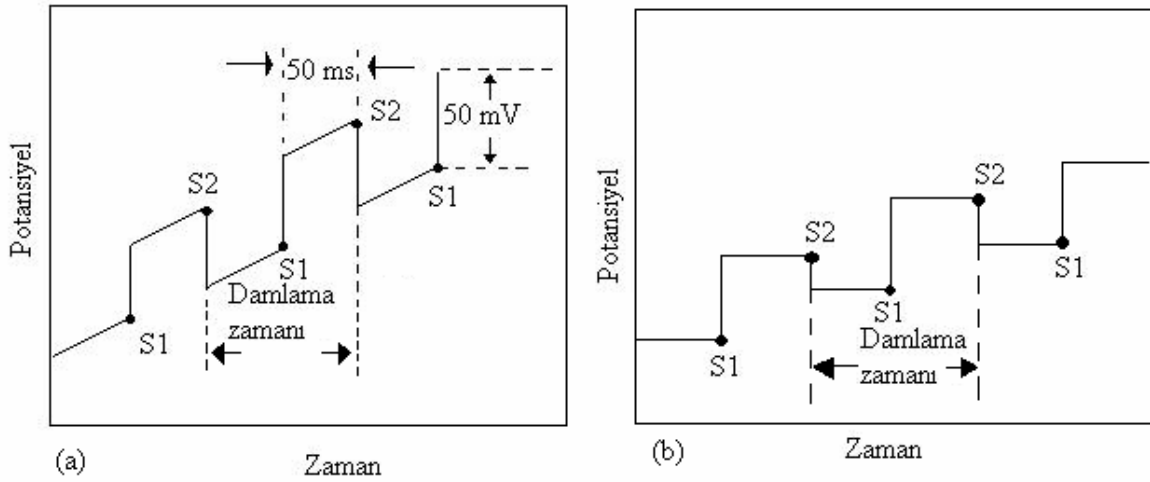
Şekil 2.2 Tipik bir voltamogram (Eggins, 2000)

Şekildeki voltamograma göre, başlangıçta (A noktasında) akım çok düşüktür. Safsızlık ve çift tabaka yükleme (elektrot yüzeyi kondansatör gibi davrandığından) sebebiyle A ve B noktaları arasında akım yavaşça yükselir. Bu genellikle *zemin akımı* olarak adlandırılır. B noktasında potansiyel, yükseltgenmiş türlerin indirgenme potansiyeli değerine yaklaşır. Potansiyel artışı elektronların, elektrottan yükseltgenmiş türe doğru artan bir hızla göç etmesine sebep olur. İndirgenmedeki hız artışı hücredeki akımı da artırır. Bu artış sürekli devam etmez. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi C noktasında bir pik ile sonuçlanır.

2.3.3 Diferansiyel Puls Voltametri

Diferansiyel puls voltametri, eser miktardaki organik ve anorganik türlerin analizinde oldukça kullanışlı bir tekniktir. Genellikle cıva damla elektrot ile birlikte kullanılır. Bu yöntemde, sabit büyüklükteki pulslar elektroda damlanın tam son anında uygulanır.

Şekil 2.3’de, ticari diferansiyel puls voltametrisi cihazlarında kullanılan en yaygın iki uyarma sinyali gösterilmektedir. Analog cihazlarda kullanılan birinci sinyal ağ şeklinde periyodik bir pulsun doğrusal bir tarama sırasında oluşturulması ile elde edilir. İkincisi (b şekli) ise genellikle dijital sistemlerde kullanılır. Burada da bir puls ile basamaklı sinyal üst üste bindirilir. Her iki durumda da cıva damlasının ömrünün son 50 ms’ si içinde 50 mV’ luk bir puls uygulanır. Burada damla ile puls arasında uyum sağlamak için, damla belli bir anda mekanik olarak düşürülür.



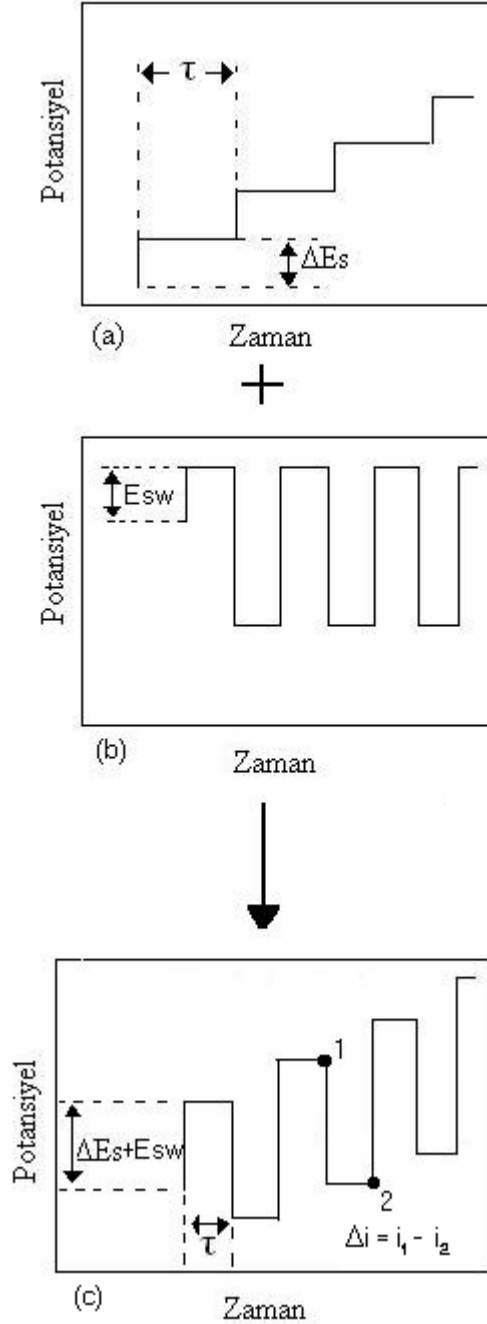
Şekil 2.3 Diferansiyel puls polarografisi için uyarma sinyalleri (Skoog, 1998)

Şekil 2.3b’de görüldüğü gibi iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan birincisinde pulstun başından 16.7 ms önce (S₁) diğeri ise pulstun sonundan 16.7 ms sonra (S₂) yapılır. Puls başına akımdaki fark (Δi) doğrusal olarak artan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği konsantrasyonla doğru orantılıdır. Tersine bir reaksiyonda pik potansiyeli yarı-reaksiyonun standart potansiyeline yaklaşık eşittir. Diferansiyel puls voltametrisinin tayin sınırı $10^{-7} - 10^{-8}M$ arasındadır. (Wang, 2000a; Skoog, 1998)

2.3.4 Kare Dalga Voltametrisi

Kare dalga voltametrisi son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls voltametri tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms’ den daha az sürede elde edilir. Şekil 2.4c’de kare dalga voltametrisinde 4b’deki pulstun 4a’daki basamak sinyali üzerine bindirilmesi ile elde edilen uyarma sinyali görülmektedir. Basamaklı sinyalde her basamağın boyu ve puls periyodu (τ)’ da eşittir ve yaklaşık 5 ms civarındadır. Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı

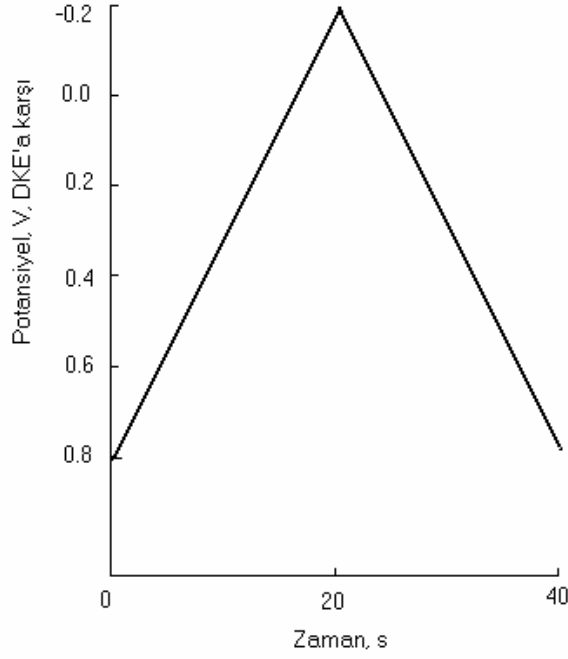
ΔE_s genellikle 10 mV' dir. Pulsun büyüklüğü $2E_{sw}$ ise, genelde 50 mV' dir. Sistemin bu şartlar altında çalıştırılması 200 Hz' lik puls frekansına karşılık gelir. Ve bu durumda 1 V' luk bir tarama 0.5 s' de yapılır. Ölçüm son derece hızlı yapıldığından, birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini arttırmak mümkündür. Kara dalga voltametrisinin tayin sınırları 10^{-7} ile 10^{-8} M arasındadır (Skoog, 1998).



Şekil 2.4 Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyallerinin oluşumu (Skoog, 1998)

2.3.5 Siklik (Dönüşümlü) Voltametri

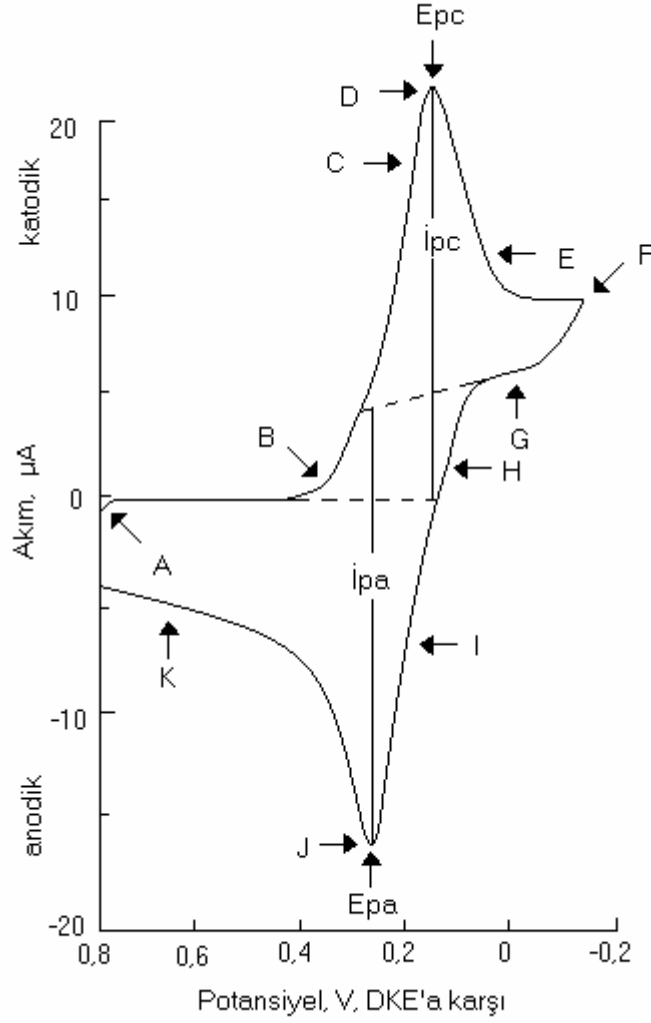
Dönüşümlü voltametri de, karıştırılmayan bir çözeltide küçük bir durgun elektrodun potansiyel değişimi aşağıdaki şekilde gibidir.



Şekil 2.5 Voltamogramın elde edilmesinde kullanılan dönüşümlü voltametrik uyarma sinyali (Skoog, 1998)

Bu örnekte, potansiyel ilk önce doymuş kalomel elektroda karşı $+0,8V$ 'den $-0,15V$ 'a kadar doğrusal olarak değiştirilir, sonra tarama yönü tersine çevrilir ve potansiyel gerçek değeri olan $+0,8V$ 'a getirilir. Her iki yöndeki tarama hızı $50mV/s$ ' dir. Bu uyarma çevrimi genellikle birkaç kez tekrarlanır. Ters yöndeki potansiyellere *çevirici potansiyeller* denir. Verilen bir deney için çevirici potansiyellerin aralığı, bir veya daha fazla analit için difüzyon kontrollü bir yükseltgenme veya indirgenmenin meydana geldiği potansiyeldir. Başlangıç taramasının yönü, örneğin bileşimine bağlı olarak burada gösterildiği gibi negatif ya da pozitif olabilir.

Şekil 2.6'de $6mM K_3Fe(CN)_6$ ve $1M KNO_3$ çözeltisinde alınmış tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir



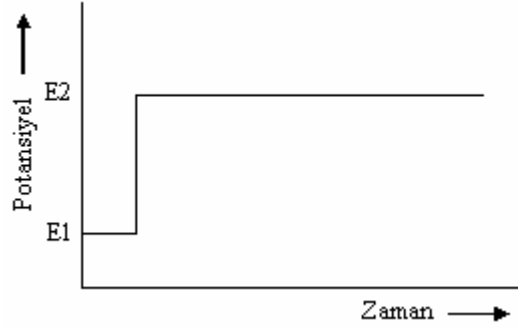
Şekil 2.6 Dönüşümlü voltamogram örneği (Skoog, 1998)

Dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri, katodik potansiyeli E_{pc} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı i_{pc} ve anodik pik akımı i_{pa} 'dır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık eşittir fakat zıt işaretlidir ve pik potansiyellerinin farkı $0,0592/n'$ dir. Burada n , yarı-reaksiyonda yer alan elektron sayısıdır.

Dönüşümlü voltametri, rutin kantitatif analizlerde kullanılmadığı halde, özellikle organik ve metal organik sistemlerde yükseltgenme/ indirgenme işlemlerinin mekanizma ve hız çalışmaları için önemli bir araçtır. Bu yöntem, normal olarak elektrokimyasal olarak belirtilebilen bir sistemin araştırılması için seçilen ilk tekniktir. Genellikle dönüşümlü voltamogramlar yükseltgenme/ indirgenme reaksiyonlarında ara ürünlerin varlığı ile ilgili olacaktır (Skoog, 1998).

2.3.6 Kronoamperometri

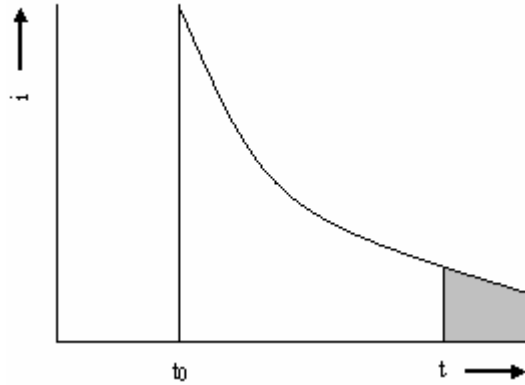
Çalışma elektroduna kontrol edilebilen sabit bir potansiyel uygulanarak akımın zamanla değişimi incelenir. Şekil 2.7’de kare dalga şeklinde uygulanan potansiyelin zamanla değişimi, şekil 2.8’de ise elde edilen kronoamperomogramlar görülmektedir.



Şekil 2.7 Kronoamperometri için uygulanan potansiyelin zamanla değişimi. (Eggins, 2002)

$$i_d = n F A D C_{oks} / \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (2.1)$$

Burada i_d , difüzyon-limit akımı; n, elektron sayısı; F, Faraday sayısı=96485 C (kulon); D, difüzyon katsayısı; C_{oks} , yükseltgenmiş türlerin konsantrasyonu; A, yüzey alanı; t ise zamanı göstermektedir.



Şekil 2.8 Tipik bir kronoamperomogram (Eggins, 2002)

Kronoamperometrik yöntemin daha genel olarak uygulanan şekli, amperometrik yöntemdir. Elektroda uygulanan potansiyel altında akımdaki azalma belli bir süre sonra durağan hale gelmektedir. Bu durum, Şekil 2.8’deki taralı alanla gösterilmektedir. Burada akım, zamandan bağımsızdır ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir:

$$i = n F A D^{1/2} C_{\text{oks}} / \delta \quad (2.2)$$

Bu eşitlikte i , akım şiddeti; δ , difüzyon tabakası kalınlığı ile ilgili bir değerdir. Diğer terimler eşitlik 2.1’de açıklandığı gibidir (Eggins, 2002).

2.3.7 Anodik Sıyırma Voltametrisi

Anodik sıyırma voltametrisi düşük konsantrasyonlardaki çözünmüş metal iyonlarının tayininde hassas bir tekniktir. ASV ile tayin edilen metaller, kurşun, kadmiyum, talyum, indiyum, bakır, galyum, germanyum, bizmut, antimon, kalay, çinko ve nikeldir (Heineman, 1984; Heineman, 1981; Schuman, 1984). Bazı durumlarda eş zamanlı multielement tayinleri de mümkündür.

ASV’nin hassaslığı, elektroaktif türlerin voltametrik yarı dalga potansiyelinden daha negatif bir potansiyel uygulanarak indirgenmesi ve indirgenen metalin katı elektrot yüzeyi üzerine toplanması sayesinde önderiştirilmesinden kaynaklanmaktadır.

ASV iki basamaktan oluşur. Birinci basamak önderiştirme basamağıdır. Elektrot, çözeltildeki metal iyonlarını indirgeyerek elektrot üzerinde biriktirmeye yetecek büyüklükte negatif bir potansiyele getirilir. Cıva elektrot durumunda gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Çalışma elektrodunu çevirmek (Stulikova, 1973), elektrodu akışkan bir hücrede kullanmak (Wise, 1985) veya çözeltiyi karıştırmak (Heineman, 1984) çalışma elektroduna yüksek tekrarlanabilir kütle transferi sağlanması için kullanılan yöntemlerdir.

Karıştırılan bir çözeltilde metal iyonlarının indirgenmesiyle cıvaya gelen Faradik yük, Q biriktirme zamanı ise t_d olduğunda:

$$Q = \frac{n F A D_o t_d C_o^*}{\delta \pi} \quad (2.4)$$

n her eşdeğer metal iyon için indirgenen elektron sayısıdır, F Faraday sabitidir, A elektrot alanıdır, D_o elektrolitteki metal iyonunun difüzyon sabitidir, C_o^* çözeltildeki metal iyonu konsantrasyonudur, δ ise difüzyon tabakasının kalınlığıdır (Heineman, 1984).

Biriktirme basamağı süresince çözelti karıştırılırsa (Bard, 1980), metal iyonlarının

indirgenmesine bağılı olan Faradik yük Q_d :

$$Q_d = \frac{2 n F A D_o^{1/2} C_o^* t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \quad (2.5)$$

Önderiştirme basamağından sonra, ‘sessiz zaman’ denilen kısa bir süre için bekletilir. Bu süre boyunca cıva amalgamı dengelenir ve aktarım sona erer.

Daha sonra, çalışma elektrodu potansiyeli metal iyonları oksitleninceye kadar pozitif yönde taranır. Bu ikinci basamak sıyırma basamağıdır. Elektrokimyasal olarak ölçülen amalgamdaki metal miktarı çözeltide bulunan metal iyonu konsantrasyonu ile orantılıdır. Doğrusal tarama voltametri, diferansiyel puls voltametri ve kare dalga voltametri, ASV sıyırma basamağında amalgamdaki metal konsantrasyonunun ölçümü için kullanılmaktadır. Her teknik kendi avantaj ve dezavantajlarına sahiptir (Heineman, 1984).

Yeterli derecede yüksek aşırı potansiyelde çeşitli metal iyonlarının birikme hızı, metallerin konsantrasyonları, elektrolit çözeltisinin difüzyon ve hidrodinamik özellikleri ve elektrot yüzey alanına bağılıdır (Copeland, 1974; Flato, 1972). Toplanma süresi, gerekli hassaslığın sağlanabilmesi için ayarlanabilir. Potansiyel anodik olarak taranarak metaller elektrottan yükseltgenir (sıyırılır). Sonuç voltamogramı, metal iyonunu tanımlayan bir potansiyelde anodik bir pik gösterir. Pik yüksekliği çözeltideki metal iyon konsantrasyonunun nicel ölçümüdür. Sıyırma basamağı, doğrusal tarama, puls ve diferansiyel puls gibi çeşitli voltaj tarama yöntemleri ile yürütülebilir. Her birinde birbirine yakın bir bilgi alınır fakat puls teknikleri ile sinyal/gürültü oranını iyileştirebilir ve hassaslığı uygun şartlarda arttırabilir. Asılı cıva damla elektrot için doğrusal bir potansiyel tarama kullanıldığında, sıyırma pik akımı i_p ,

$$i_p = 2.72 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C_R v^{1/2} \quad (2.6)$$

şeklinde verilir.

C_R cıva damlasındaki analit konsantrasyonudur (mol cm^{-3}), v tarama hızı (volt s^{-1}), D difüzyon katsayısı (cm^2s^{-1}) ve A ise elektrot yüzey alanıdır (cm^2). Pik potansiyeli, E_p ;

$$E_p = E_{1/2} - \frac{1.1 RT}{n F} \quad (2.7)$$

$E_{1/2}$ voltametik yarı dalga potansiyeli ve n , F , R , T standart fiziko kimya metinlerindeki kullanılan anlamlarıdır. Eşitliğin gösterdiği gibi, E_p aletsel parametrelerden veya indirgenebilen maddenin konsantrasyonundan bağımsızdır ve 25° 'de $E_{1/2}$ 'den $0,028/n$ volt kadar daha katodiktir.

Cıva ince film elektrotlar için de Vries (1967) ve Van Dalen tarafından geliştirilen teori, çok ince bir film için metalin çözünmesi tersinir bir işlem olarak tanımlanmıştır ve yavaş doğrusal bir potansiyel tarama şartlarında uygulanabilir. Sıyırma pik akımı i_p , pik potansiyeli E_p ve yarı yükseklikteki pik genişliği $b_{1/2}$ arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir:

$$i_p = 1.1157 \times 10^6 n^2 A C_R L v \quad (\text{A}) \quad (2.8)$$

$$n(E_p - E_{1/2}) = -1.43 + 29.53 \log H \quad (\text{mV}) \quad (2.9)$$

$$nb_{1/2} = 75.53 \quad (\text{mV}) \quad (2.10)$$

L cıva film kalınlığı (cm) ve H ölçüsüz parametredir ve :

$$H = (L^2/D) (nF/RT) v \quad (2.11)$$

şeklindedir.

Eşitlik (2.8) ve (2.10), $H \leq 1.6 \times 10^{-3}$ değerleri için doğru olmalıdır. Tersinmez elektrot reaksiyonları için yarı pik yüksekliğindeki genişlik daha büyük olmaktadır.

Roe ve Toni (1965) yavaş doğrusal bir taramanın benzer koşullarında MTFE'den ASV için pik akımı i_p ve pik potansiyeli E_p eşitliklerini türetmiştir. Varsayımları cıva filmdeki ihmal edilen diffüzyon ve çözeltiyi iyi karıştırmadır. Türetilen sonraki yaklaşımlar ile:

$$i_p = nFALC_R v \emptyset e^{-1} \quad (2.12)$$

$$E_p = E^{0/} + \frac{2.3}{\emptyset} \log \frac{\delta L v \emptyset}{D} \quad (2.13)$$

Burada $\emptyset = nF/RT$ dir, e Napierian Logaritmasının temelidir, $E^{0/}$ formal elektrot potansiyeli ve δ ise diffüzyon tabakasının kalınlığıdır. Karıştırılan çözeltide, δ karıştırma hızından hücre geometrisinden ve elektrot şeklinden etkilenir (Ellis, 1973).

Eşitlik (2.8) ve (2.12) de görüldüğü gibi, pik akımı i_p , v tarama hızının bir fonksiyonudur. Arttırılan tarama hızı, yüksek hassasiyet ve çözünmeyi sağlar (Copeland, 1974).

Tarama hızının arttırılması cevabın sinyal/gürültü oranını ciddi ölçüde azaltır. Sistemden geçen toplam akım (Bravendrecht, 1967);

$$i_t = i_f + i_c + i_b \quad (2.14)$$

i_f analiz edilen türlerin oksidasyonuna bağlı faradik akım, i_c elektrot çözelti arayüzeyindeki çift tabakanın yüklenmesine bağlı yükleme akımı, i_b elektrolitin ayrışması ya da safsızlıkların oksidasyonuna bağlı background akımıdır. Sistemdeki elektrokimyasal gürültüye hem i_c hem de i_b katkı sağlar. Yükleme akımı aşağıdaki gibidir (Delahay, 1954):

$$i_c = Av \, dQ/dE \quad (2.15)$$

dQ/dE diferansiyel çift tabaka kapasitesidir. Bütün sinyali en yüksek yapmak için v 'nin ya da A 'nın artması, yükleme akımında da bir artışa neden olur. Bu da doğrusal sıyırma tekniklerinde A ve v 'nin artmasıyla farkedilen gelişimde pratik bir sınırlama getirir.

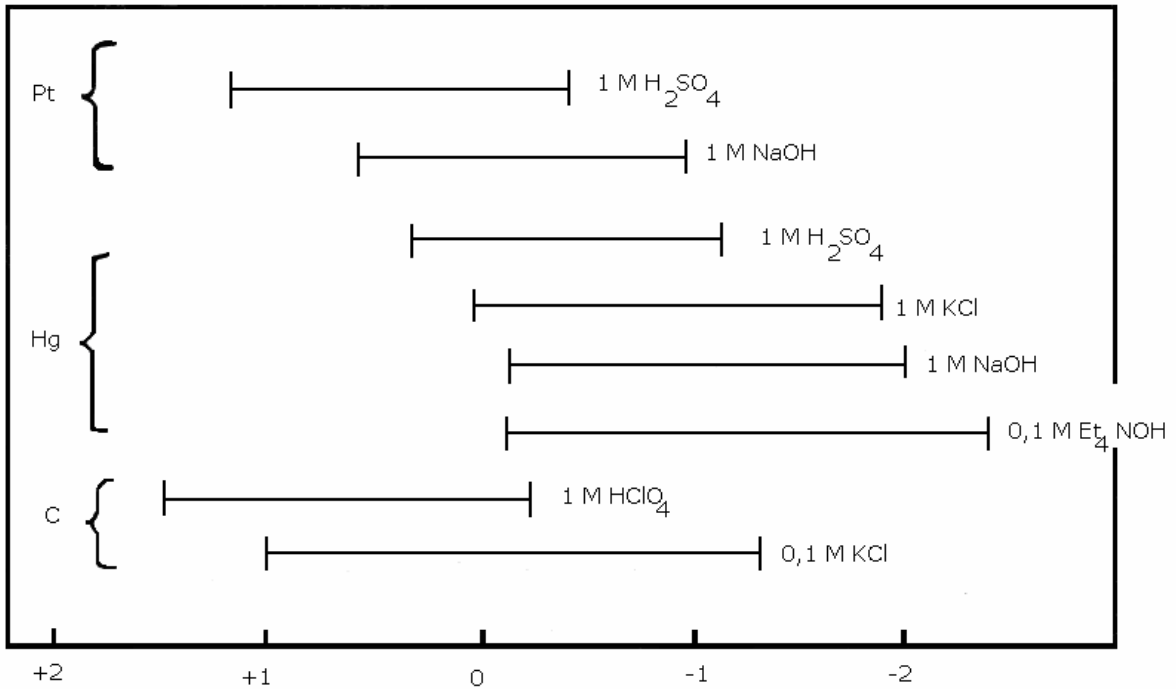
Ayrıca anodik sıyırma tekniğinin hassaslığını arttırmak amacıyla çeşitli dalga teknikleri kullanılmaktadır. Bunlar, faz duyarlı alternatif akım (Velghe, 1972; Krause, 1969), kare dalga (Barker, 1958; Turner, 1977), sandalye formu (Turner, 1977; Eiesner, 1976) ve puls ve diferansiyel puls teknikleridir (Turner, 1977; Barker, 1960; Osteryoung, 1974). Bunların yanında, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri DPASV en hassas tekniktir. Hassasiyetteki artış, yükleme akımına karşı yüksek seviyede ayrılabilmesine bağlıdır ve bu bu sinyal/gürültü oranını arttırır.

Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametri DPASV, yavaş doğrusal potansiyel eğrisi üzerine 5-100mV gücünde kısa potansiyel pulslar uygulanmasını içerir. Genel olarak pulslar 50-100 ms 'lik devam süresine ve 0,5-10s'lik de tekrarlama süresine sahiptir. Doğrusal potansiyel tarama hızı 2-10mV s⁻¹ arasındadır ve bu yüzden tarama potansiyeli pulsun ömrü boyunca belirgin olarak bir değişiklik göstermez. Daha önce de bahsedildiği gibi akım her durumda yükleme, faradik ve background bileşenlerini içerir. Uygulanan puls, potansiyeli yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerin değiştiği bir değere getirirse, faradik bileşenlerde iki örnekli akımlar değişiklik gösterir. Δi 'ye (birinci ve ikinci akım örnekleri arasındaki fark) karşı potansiyel grafiği, elektro aktif türlerin pik potansiyelinin tanımlandığı yerdeki diferansiyel voltamogram ile benzerdir ve pik yüksekliği konsantrasyona bağlı olarak değişir.

Böylece kapastatif ve zemin akımlarına bağlı olan gürültü azaltılır, sinyal/gürültü oranı artar ve hassasiyet de bu nedenle artar (Ellis, 1973; Flato, 1972). Bundan başka, puls süresinde yükseltgenen analit, potansiyel indirgenmenin gerçekleştiği bir seviyeye dönerse, pulsun sonunda tekrar birikebilir. Sıyrılmış analitin belirgin bir miktarı, ölçülen sinyale tekrar katkılar yapabilir böylece hassasiyet de artar (Copeland, 1974).

2.4 ÇALIŞMA ELEKTROTLARI

Çalışma elektrodunun malzemesi, voltametrik işlemin performansını büyük ölçüde etkiler. Çalışma elektrodu, büyük sinyal/gürültü özelliğine sahip olmalı ve tekrarlanır cevaplar vermelidir. Bu yüzden elektrot seçimi öncelikle iki faktöre dayanır: hedef analitin redoks davranışı ve ölçüm için gerekli olan potansiyel bölgesindeki zemin akımı. Diğer faktörler ise potansiyel aralığı, elektriksel iletkenlik, yüzeyin yenilenebilmesi, mekanik özellikler, maliyet, uygunluk ve toksik etkidir. Kullanılan her malzeme kendine has avantaj ve dezavantajlara sahiptir ve mümkün olduğunca çok gereksinime cevap verecek şekilde seçilmelidir. Elektroanalizler için çalışma elektrodu olarak birçok malzeme kullanılmaktadır. En sık kullanılanları cıva, karbon veya soy metallerdir (platin ve altın gibi). Aşağıdaki şekil bu elektrotların çeşitli çözeltilerdeki ulaşabildikleri potansiyel aralıklarını göstermektedir (Wang, 2000a).



Şekil 2.9 Kullanılan çeşitli elektrot malzemeleri ile çalışılabilen potansiyel aralıkları ve kullanılan çözeltiler (Wang, 2000a)

Karbon elektrotlar düşük zemin akımına sahiptir, dayanıklıdır, ucuzdur ve geniş potansiyel aralığında çalışılabilir (yaklaşık -1,6 ile +1,7V) fakat elektron transfer kinetikleri yavaştır. Cıva elektrotların tekrarlanabilirliği iyidir fakat fazla pozitif potansiyelerde yükseltgendiği için (0,14V ve Ag/AgCl 0,1M KCl'de) sınırlı anodik potansiyel alanına sahiptir (0,0 ile -2,0V). Platin, gümüş ve altın elektrotlar gereksinimleri iyi karşılarlar ve yüksek elektron transfer özelliğine sahiptirler. Metal elektrotlar için, temel dezavantajlar pahalı olmaları, yüzey özelliklerinin kolay bozulması ve tekrarlanabilirliğini engelleyen organik türleri adsorplamalarıdır (Freiha, 1986).

Genel olarak, metal elektrotlar üzerine örnek biriktirildiğinde zayıf sonuçlar alınır. Yüzey kirlenmesine bağlı olarak tekrarlanabilirlik çok zayıftır ve birden fazla metal biriktirildiğinde piklerin çakışması yüzünden problemler çoğalır (Ellis, 1973; Perone, 1963). Bunun dışında bazı metallerin birden fazla metal içeren bileşikleri oluşturma eğilimi bu zorlukları artırır (Copeland, 1974). Yine de katı elektrotlar, yükseltgenme potansiyeli cıvadan daha pozitif olan metaller için (örneğin gümüş) (Perone, 1963) ve cıva (Perone, 1965; Andrews, 1976) tayini için kullanılmaktadır.

2.4.1 Cıva Elektrotlar

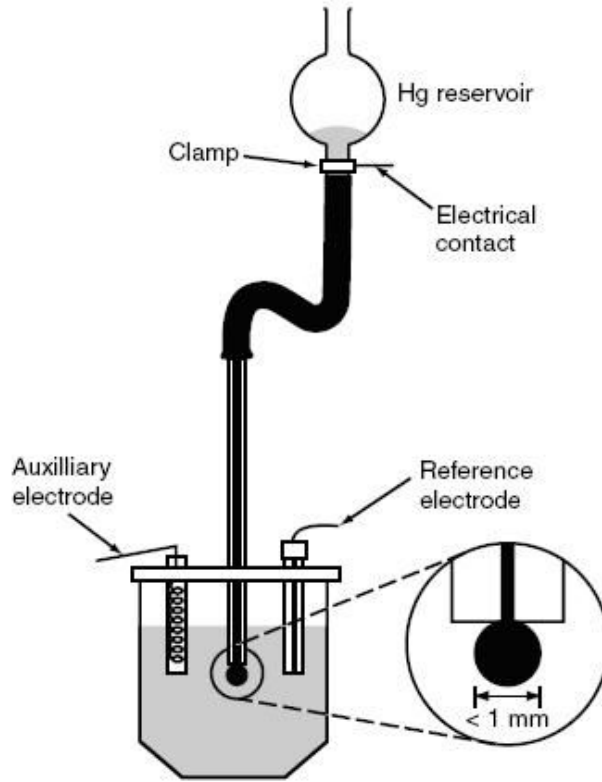
Cıva, elektrot malzemesi olarak oldukça uygun bir seçimdir çünkü katodik potansiyel aralığını genişleten (katı elektrot malzemelerine göre) yüksek bir hidrojen aşırı gerilimine sahiptir ve yüksek tekrarlanabilirlik, yenilenebilirlik ve düzgün yüzey gibi özelliklere de sahiptir. Cıva kullanımının dezavantajları ise, sınırlı anodik bölgesi (cıvanın yükseltgenmesine bağlı olarak) ve toksik etkisidir (Wang, 2000a).

Cıva elektrotların birçok çeşidi bulunmaktadır. Bunlardan damlayan cıva elektrot, asılı cıva damla elektrot ve cıva film elektrot en çok kullanılanlarıdır.

2.4.1.1 Damlayan Cıva Elektrot

Damlayan cıva elektrot (DME) polarografide kullanılır ve elektrokapiler çalışmalarda cam kapiler tüp içinde 12-20 cm uzunluğunda, iç çapı 30-50 µm olan , esnek bir tüp ile cıva haznesine bağlanır. Elektriksel temas cıva haznesine yerleştirilmiş bir kablo tarafından sağlanır. Cıva sabit bir hızda kapiler boyunca yerçekimi vasıtasıyla akar, kapiler tüpün ucunda sürekli büyüyen damlalar oluşturur. Cıva kolonunun yüksekliği ayarlanarak damlama süresi değiştirilebilir; bir damlanın ömrü 2-6 s'dir. Bu taze küresel damlaların sürekli oluşumu, dayanıklı katı elektrotların yol açtığı pasifleşme problemlerini ortadan kaldırır. Damlayan cıva

elektrodun başarılı kullanımı için önemli olan nokta kapilerin (hava kabarcıklarını önlemek, kirliliklerin toplanması) doğru bir şekilde korunmasıdır (Wang, 2000a).



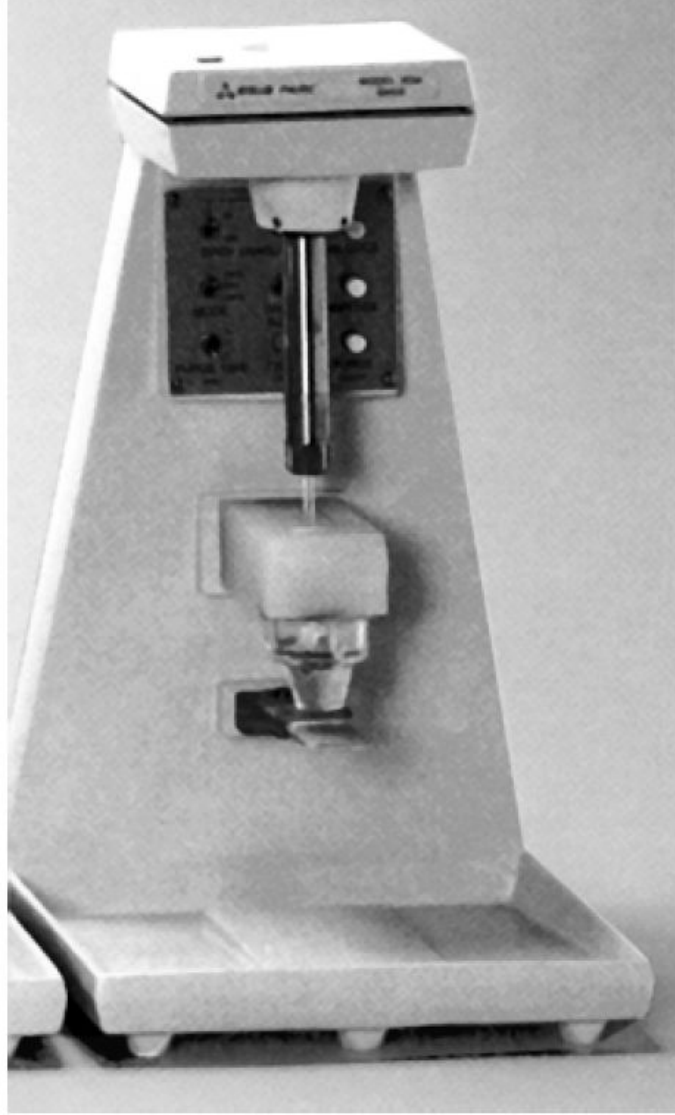
Şekil 2.10 Damlayan cıva elektrot (Wang, 2000a)

2.4.1.2 Asılı Cıva Damla Elektrot

Asılı cıva damla elektrot sıyırma analizleri ve siklik voltametri için çok sık kullanılan bir çalışma elektrodudur (Wang, 2000a). Bu elektrot doğru kullanıldığında kolaylığı ve tekrarlanabilirliği sağlar. Genel olarak pik yüksekliği destek elektrolitin bileşiminden büyük oranda bağımsızdır, tekrarlanabilir sonuçlar elde edilebilir ve girişimler çok görülmez çünkü cıva damla elektrodun hacmi arttıkça birden fazla metal içeren bileşiklerin oluşması olasılığı azalır (Stojek, 1976).

Bu konfigürasyonda sabit cıva damlaları bir haznedan kapilere doğru yer değiştirir. Önceden kullanılan HMDE tasarımlarında (Kemula tipi) haznedan kapilere doğru mekanik olarak sağlanır. Cıva haznesi tamamen cıva ile dolu olmalı hava tamamen giderilmiş olmalıdır. Modern HMDE'lerde (şekilde gösterilen) gelişmiş tekrarlanabilirlik ve dayanıklılık için damla şeklinin elektronik kontrolü sağlanır. Bu elektrodun tamamı cıva haznesi de dahil olmak üzere, küçük bir ünite de bulunur. Böyle ticari bir cihaz tek bir düğme ile HMDE'yi

DME'ye dönüştürür. DME modunda kullanıldığında, sonradan sabitlenen, hızla büyüyen bir yüzey alanı oluşturur. HMDE'lerin performansı kapiler borunun iç tarafının silikonlanmasıyla arttırılabilir (Wang, 2000a).



Şekil 2.11 Asılı cıva damla elektrot ve hücre standı (Wang, 2000a)

Genel olarak, dar bir kapiler kullanıldığında 50-70 s'lik uzun damla ömrü olan DME'ler üretilir. Bir başka şekli de cıva damla büyüklüğünün kontrol edildiği elektrottur. Bunlarda valf, yavaş büyüyen damla ve değişik damla büyüklüklerini sağlar (Wang, 2000a).

2.4.1.3 Cıva Film Elektrotlar

Cıva film elektrodun sıyırma tekniklerindeki avantajları 1950li yılların başlarında farkedilmiştir ve o zamandan beri geniş bir kullanım alanı vardır (Vydra, 1976). Bu

elektrotlar, yüksek yüzey alanı/hacim oranı ile yüksek hızda çözelti karıştırma veya elektrot rotasyonu ile etkili taşımayı sağladıklarından HMDE'den daha yüksek kaplama etkinliği sağlarlar. Ayrıca HMDE ile aynı potansiyel aralığına sahiptirler (Stojek, 1976). Buna ek olarak yüksek duyarlılığa sahip olmaları, filmin esas kısmında difüzyonun hızlı olmasına bağlıdır ve bu nedenle cıva filmler yüksek çözünürlük sağlarlar (Matson, 1965).

Bunların yanında cıva film elektrotlarla ilgili hala bazı soru işaretleri bulunmaktadır:

- 1) Cıva film elektrotlar çok uzun zamandan beri bilinmesine karşın hazırlanmasında kullanılan tek bir yöntem yoktur.
- 2) Metallerin cıva içindeki çözünmesi hakkındaki teorik temel halen anlaşılmamıştır ve bu konuyla ilgili uygulamalarda birçok karşıt durum ve sonuçlar elde edilmektedir.
- 3) Şimdiye kadar ideal veya ideale yakın bir cıva film elektrot üretilmemiştir.

ASV'de cıva elektrotlar için taban (substrat) olarak çeşitli katı malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar platin, altın, gümüş, nikel ve karbondur. Platin bazlı cıva film elektrot, metal bazlı elektrotlar arasında en yaygın olarak kullanılan elektrottur. Gardiner ve Rogers(1953), kadmiyum ve çinko tayini için platin ve gümüşe cıva kaplayarak, cıva film elektrot yapımındaki ilk çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Bu ilk çalışmada bile iki elektrodun da kararlılık ve tekrarlanabilirliğinde problem olduğu görülmüştür. Bundan sonraki denemelerde (Stojek, 1975, 1976, 1977) gümüş taban olarak kullanılmış ve yine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Stojek ve arkadaşlarının kapsamlı çalışmasında, genel karakteristik özellikler, kararlılık ve gümüş bazlı elektrotların ömrü araştırılmıştır. Bu çalışmalar problemleri azaltmak için yapılsa da, çalışmada kullanılan bütün metaller ve cıvada oluşan bazı metal-gümüş oluşumları ön pikler vermiş ve ömrü birkaç saat olan bu filmler için tekrarlanamayan sonuçlar alınmıştır. Sonradan birçok grup bu konularda çalışmalar yapmış (Kemula, 1959; Ramaley, 1963; Cox,1967; Hartley, 1968; Van der Least, 1970; Sandoz, 1970; Robbins, 1969; Yoshida, 1981a) ve platin cıva film elektrot kullanımı ve hazırlanması için çeşitli yöntemler geliştirmiştir. Platin tabanlı cıva film elektrotlarda, gümüş tabanlı olanlara kıyasla metallerarası etkileşim daha zayıf olmasına karşın, özellikle Cu, Sn, In, Al ve Zn gibi metallerle çalışıldığında belirgin etkileşimlerin olduğu ve ideal bir cıva filmi oluşmadığı gözlenmiştir. Cıva film elektrot için nikel (Roe, 1965; Joyce, 1966; Yoshida, 1981b) ve altın da (Kounaves, 1985) taban olarak denenmiştir. İkisinde de homojen olmayan filmler ve metaller arası etkileşimler gözlenmiştir.

Cıva film elektrot sıyırma analizleri veya akış amperometrisi için iletken bir desteği kaplayan ince bir tabaka cıvadan oluşur. Metal yüzeyine yapışık oksit filmlerin bozucu etkisinden dolayı, cıva film elektrotlarda camsı karbon en çok kullanılan destek tabakasıdır. Voltametik analizlerde inert olması, mekanik olarak güçlü olması ve elektriksel iletkenliğinin iyi olmasından dolayı günümüzde yaygın olarak kullanılır. Bunlar camsı karbon tabanı üzerinde oluşturulan cıva film damlacıklardan oluşur. Fakat saf bir cıva yüzeyi olmadığından, düşük bir hidrojen aşırı gerilimine ve yüksek zemin akımına sahiptirler. Cıva film elektrot için diğer bir kullanışlı taban da cıvadaki çözünürlüğünün az olmasından dolayı ve oluşan filme mükemmel tutunuşu nedeniyle iridyumdur (Wang, 2000a).

Metalik malzemelere kıyasla, cıvadaki sınırlı çözünürlüğünden ve metaller arası etkileşim eğiliminin zayıf olmasından dolayı karbon tercih edilir (Kemula, 1960, 1963) . Cıva ince film tabanı olarak sıkça kullanılan karbon formları vaks ile emprenye edilmiş grafit, camsı karbon ve vitröz karbon elektrotlardır (Matson, 1965; Crosmun, 1975; Florence, 1970; Copeland, 1973; Anderson, 1976; McLaren, 1977) . Matson (1965), vaks ile emprenye edilmiş grafit üzerine stabil bir cıva film kaplamayı başarmış ve mikroskopik ölçümlerle cıva filmlerini inceleyerek uygun koşulları saptamıştır. Crosmun (1975), vaks ile emprenye grafit elektrot üzerindeki cıva filmin hafıza etkisine sahip olmadığını ve metal iyonlarına karşı olan hasaslığın cıva film kalınlığına bağlı olduğunu açıklamıştır. Florence (1970), camsı karbon elektrot üzerine yerinde (in situ) bir cıva film kaplama yöntemi açıklamıştır. Bu elektrot ile elde edilen sonuçlar HMDE ve pirolitik grafit elektrot ile elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında, Cd^{2+} , In^{3+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} piklerinin daha iyi ayrıldığı görülmüştür. Copeland (1973), cıva film için alttaban olarak çeşitli fiziksel özelliklere sahip altı çeşit grafiti incelemiş ve emprenye edilmemiş vitröz karbonun en uygun olduğunu saptamıştır. Çizelge 2.4'de çeşitli cıva film elektrotlarla yapılan çalışmalar görülmektedir.

Cıva film elektrot iki yolla hazırlanabilir:

- 1) elektrodun önce cıva(II) çözeltisi yardımıyla kaplanıp daha sonra örnek çözeltisinde çalışılması (Matson, 1965),
- 2) cıvanın eş zamanlı olarak analiz edilecek eser metal ile birlikte biriktirilmesi.

Çizelge 2.4 Ağır Metal Tayinlerinde Kullanılan Cıva Film Elektrotlar

ANALİT	ELEKTROT	YÖNTEM	TAYİN SINIRI	TAYİN SÜRESİ	ÖRNEK CİNSİ	REFERANS
Pb, Cu, Cd	Cıva film kaplanmış vaks ile emprenye edilmiş karbon pasta elektrot	CV, DPSAV, LSASV	1×10^{-5} – 5×10^{-9} M		Fin balığı kası ve su	Sherigara vd. 2006
Pb	PAH-cıva film ile modifiye camsı karbon elektrot	SWASV	1,2 ppb (6 nM), 3σ	20 saniye		Silva vd. 2006
Cr(VI)	Cıva film kaplanmış gümüş elektrot	CAdSV	0,5 ve 50 nM	20 saniye	Dobczyce su rezervuarı	Boguslaw 2006
Be	Cıva kaplı karbon fiber elektrot	AdSV	$0,25 \mu\text{g l}^{-1}$	90 saniye	Deniz suyu	Wang vd. 2006
Cd, Pb, Tl	Cıva film elektrot	PSA	Cd ve Tl için: 80 ng/L Pb için: 50 ng/L	30 saniye	Hemodiyaliz tuzu çözeltisi	Nascimento vd. 2004
Cu, Pb	Cıva film elektrot	ASV	Cu için: $2,2 \times 10^{-8}$ M ve Pb için $1,5 \times 10^{-8}$ M		Denizsuyu	Carapuça vd. 2004
1-hidroksipiren (PAH metaboliti)	Cıva film elektrot	CV, SWV	0,23 ppb ($1,06 \times 10^{-9}$ mol/L)	10 dakika	İdrar	Castro vd. 2003
Mg	Cıva film kaplı karbon pasta elektrot	SWAdSV	0,14 ppb	60 saniye	İdrar ve su	Farghaky vd. 2004
Pb, Cu	Cıva film kaplı camsı karbon elektrot	ASV	Pb için: 6×10^{-11} M Cu için: 2×10^{-10} M	5 dakika	Deniz suyu	Monterroso vd. 2003

ANALİT	ELEKTROT	YÖNTEM	TAYİN LİMİTİ	TAYİN SÜRESİ	ÖRNEK CİNSİ	REFERANS
Zn(III)	Tosflex cıva film elektrot	SWASV	0,1 ng/mL			Lu vd. 2001
RDX	Cıva film kaplı camsı karbon elektrot	SWSV	0,12 mg/L	120 saniye	Toprak	Ly vd. 2002
Cd, Zn	Cıva film kaplı camsı karbon elektrot	DPSA	Cd için: 5,1 ng/g Zn için: 7,6 ng/g		Zeytin yağı	Coco vd. 2002
Tl	Nafyon/cıva film elektrot	SWASV	0,01 ppb	5 dakika	Su	LU vd. 1999
Pb, Cd	Cıva film kaplı camsı karbon elektrot	DPSA	Pb için: 4 ng/g Cd için: 6,5 ng/g		Buğday	Coco vd. 2000
Cu	Cıva film kaplı dönen camsı karbon disk elektrot	CLE-ACSV ve ASV	12,7 nM (10 ^{-7,9} M)		Deniz suyu	Bruland vd. 1999
Bi(III)	Tosflex cıva film kaplı camsı karbon elektrot	ASV	0,58 ppb	2 dakika		Yang vd. 1999
Cd, Pb	Cıva film elektrot	ASV	Cd için: 5 pM Pb için: 8 pM	5 dakika	Deniz ve göl suyu	Fischer vd. 1999
As (Cu varlığında)	Cıva film elektrot	CSP	2 µg/L	30 saniye	Su, sığır ciğeri ve köpekbalığı kası	Adeloju vd. 1999
Zn(II)	Cıva film kaplı camsı karbon elektrot	SWASV				Petrovic vd. 1998

ANALİT	ELEKTROT	YÖNTEM	TAYİN LİMİTİ	TAYİN SÜRESİ	ÖRNEK CİNSİ	REFERANS
Cu, Pb, Cd	Cıva film elektrot	PSA	Cu için: 44 ng/L (0,7 nM), Pb için: 3 ng/L (14 pM), Cd için: 1 ng/L (9 pM)	15 dakika	Deniz suyu	Riso vd. 1998
Cu, Pb	İnce cıva film kaplı karbon disk elektrot Cıva film kaplı camsı karbon elektrot (katekol, 4-metilkatekol, 4-t-butilkatekol ve rezorsinol kompleksleşme ligandları ile)	ASV	Cu için: 10 µg/L Pb için: 3 µg/L		Kuyu suyu ve yağmur	Daniele vd. 1998
Bi, Pb, Cu, Cd		ASV	> 5 µg/mL			Limson vd. 1998
Pb	Nafyon/bakır-cıva film elektrot	SWASV	80 ng/L	150 saniye	Su	Zen vd. 1998
Sb	Cıva film kaplı camsı karbon elektrot	ASP	0,9 µg/L	10 dakika	Yaprak	Adeloju vd.2000
Pb	Nafyon/cıva film elektrot	SWSV	0,1 µg/L	5 dakika		Zen vd. 2001
V	Cıva film kaplı camsı karbon elektrot	ACSV	1,0 µg/L Zn için:0,004 µg/L Cd için: 0,002 µg/L Pb için: 0,002 µg/L Cu için: 0,003 µg/L	3 dakika		Adeloju vd. 2001
Zn, Cd, Pb, Cu	Cıva film kaplı camsı karbon elektrot	DPASV			Deniz suyu	Lee vd. 2002

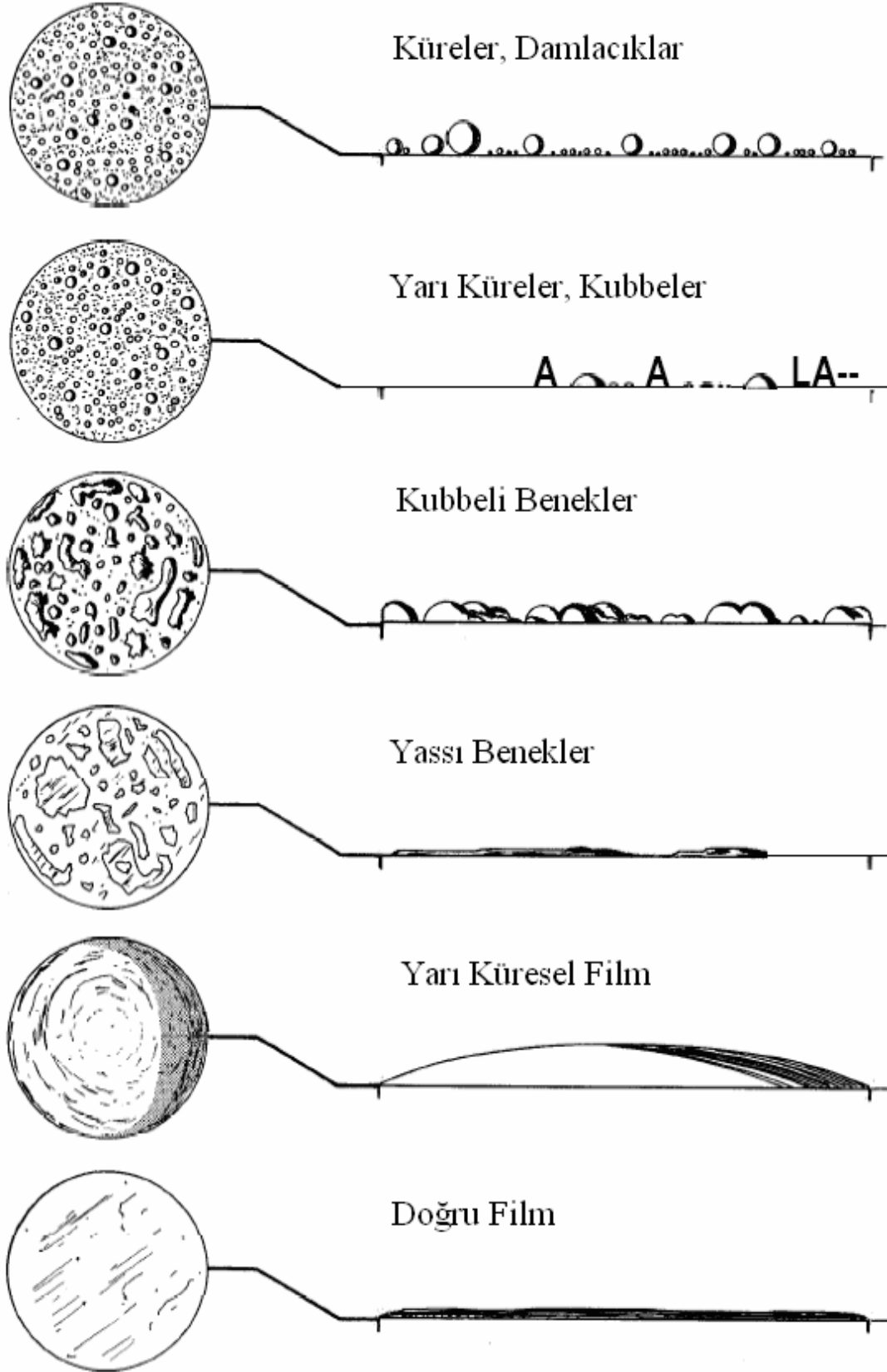
Örneğin ikinci yol için, cıva(II)nitrat, örnek çözeltisine eklenir ve hem cıvanın hem de metalin indirgeneceği bir potansiyelde kaplanır. Diğer bir örnek için yüzeydeki cıva temizlenir ve işlemler tekrarlanır (Florence, 1970; Miguel, 1974).

İki yöntem de kantitatif analitik çalışma yönünden çok iyi olmasına karşın, türlendirme çalışmalarında belirli sakıncaları vardır. Öncelikle örnek çözeltisindeki türler, cıva iyonları eklenmesiyle modifiye olabilir. Bu gibi durumlarda orjinal türler ölçülmek istendiğinden bu eşzamanlı yöntem uygun olmaz. Bununla birlikte, her iki yöntemin de daha önemli bir problemi bulunmaktadır. Türlendirme işlemleri için kullanılan cıva film elektrodun deneysel olarak tekrarlanabilir olmasının dışında ayrıca yapısının da tamamen belli olması gerekmektedir. Çoğu voltametrik sıyırma analizlerinde cıva filminin homojen ve ince olduğu varsayılır. Fakat şimdi bunun doğru olmadığı görülmektedir. Cıva kaplandıktan sonraki camsı karbon yüzeyinin mikroskopik incelenmesinde, çok sayıda küresel cıva damlası ile kaplı olduğu görülmüştür (Stulikova, 1973). Çok ince filmlerin kaplanması için, bu damlacıkların yeteri kadar küçük olması ve kalınlığının difüzyon tabakası kalınlığına oldukça yakın olması gerekmektedir. Bu durumda, difüzyon kontrollü akım teorisi geçerlidir. Bu tip elektrotların kantitatif analizlerde tekrarlanabilir olduğu görülmüştür (Mart, 1980). Buna rağmen, karbon yüzeyi cıva damlalarıyla kısmen kaplandığından ve camsı karbon yüzeyi organik maddelerin (Stulikova, 1973; Rusling, 1984) adsorbe edilmesi için uygun olduğundan, teorik ve doğal türlendirme çalışmalarında bunlara dikkat edilmelidir. Şekil 2.12’de cıvanın değişik şekillerde kaplanmasıyla elde edilen farklı film oluşumları görülmektedir. Doğru bir cıva filminin taban üzerinde ince ve homojen bir film tabakası halinde kaplandığı görülmektedir.

2.4.2 Katı elektrotlar

Cıva elektrotların anodik potansiyel alanının sınırlı olması yükseltgenen türlerin analizine engel oluşturmaktadır. Buna bağlı olarak, katı elektrotlar geniş anodik potansiyel aralıkları ile bu açıdan ilgi çekmektedirler. Katı malzemelerden çalışma elektrodu olarak kullanılabilenleri karbon, platin ve altındır. Gümüş, nikel ve bakır da spesifik çalışmalar için kullanılabilir.

Katı elektrot kullanımında önemli bir faktör ise cevabın, elektrodun yüzey durumuna bağlı olmasıdır. Buna bağlı olarak, bu elektrotların kullanımı tekrarlanabilir sonuçlar alabilmek için parlatılmasını ve ön işlemlerinin doğru bir şekilde yapılmasını gerektirir. Karbon bazlı elektrotları aktive etmek için birçok kimyasal, elektrokimyasal ya da termal yüzey prosedürleri uygulanırken, metal elektrotlar için mekanik parlatma ve belli potansiyel



Şekil 2.12 Cıvanın altı farklı kaplanış biçimi (Kounaves, 1985)

aralıklarında potansiyel taraması yöntemleri kullanılır. Cıva elektrotlardan farklı olarak katı elektrotlar, elektrokimyasal aktivite bakımından heterojen yüzeye sahiptirler. Bu yüzey heterojenliği, beklenen homojen yüzey davranışından sapmalara neden olur.

Katı elektrotlar düzlemsel disk şeklinde sabit ya da dönen elektrot şekline kullanılabilir. Bu elektrotlar, yalıtkan bir malzemedan yapılmış tüpün içine (Teflon gibi) sıkıca sokulmuş kısa silindirik çubuk şeklindedirler. Elektrot malzemesi ile uç arasında oluşabilecek çatlaklardan kaçınılması gerekir (Wang,2000a).

2.4.2.1 Karbon Elektrotlar

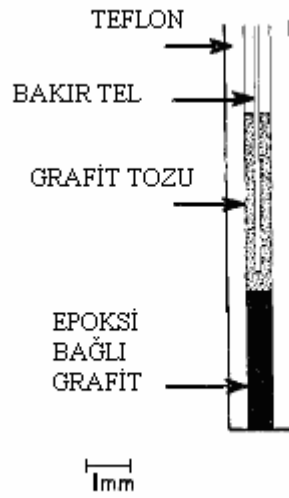
Elektroanalizlerde, karbon esaslı katı elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon elektrotlar, inertliğine, düşük elektriksel direncine, düşük zemin akımına, geniş potansiyel aralığına, kolay üretimine, yenilenebilen yüzeyine ve düşük maliyetine bağlı olarak birçok avantaja sahiptir. Bunların aksine, elektron transfer hızları metal elektrotlara göre karbon yüzeylerinde daha yavaştır. Yapılan ön işlemler kadar karbonun türünün de analitik performans üzerinde büyük bir etkisi vardır. En çok kullanılan karbon elektrot malzemeleri grafit, camsı karbon, ağsı vitröz karbon, karbon pasta, karbon fiber, elek baskı (screen printed) karbon şeritleri, karbon filmler ve diğer karbon bileşimleridir (grafit epoksi, vaks ile emprenye edilmiş grafit, Kelgraf gibi) (Wang ,2000a). Farklı özellikteki karbonlu malzemeler değişik özelliklerde birçok elektrodun üretimine imkan sağlar. Bu tür karbon malzemelerin özellikleri Çizelge 2.5'te gösterilmektedir.

Çizelge 2.5 Çeşitli Karbon elektrot malzemelerinin özellikleri (Bernsteiner, 1991)

Elektrot Malzemesi	Çalışma Aralığı (Ag/AgCl)	Artık Akım	Susuz Ortamda Kararlılık
Spektroskopik Grafit	-1.35 mV ile +1.16 mV arası	Çok yüksek	Evet
Vaks ile emprenye edilmiş Spek. Grafit	-1.43 mV ile +1.31 mV arası	Yüksek	Hayır
Karbon Pasta	-1.65 mV ile +1.66 mV arası	Düşük	Hayır
Camsı Karbon	-0.85 mV ile +1.16 mV arası	Orta	Evet
Karbon Fiber	-0.65 mV ile +1.16 mV arası	Düşük	Evet
Poli (akrilonitril)	-1.80 mV ile +2.0 mV arası	Düşük	Evet

Grafit

Grafit elektrotlar, karbonun saf formları kullanılarak yapılır. Voltametrde ilk kez Rogers ve Lord grafiti çalışma elektrodu olarak kullanmışlardır (Gaylor, 1953). Kullanılan spektroskopik grafit büyük bir artık akımdan dolayı sıkıntı yaratmıştır. Spektroskopik grafitten kaynaklanan bu problemleri gidermek için Morris ve Schempf (1959), bir vaks ile emprenye grafit elektrodu önermiştir. Bu elektrotlar, üstün bir hassaslıkla birlikte büyük artık akım da gösterirler. Grafitin kullanıldığı diğer bir elektrot tipi ise Şekil 5.5'te görülen epoksi esaslı grafit elektrot gibi polimerik bağlayıcılarla (Poliüretan, polistiren, vb.) hazırlanan elektrotlardır



Şekil 5.5 Epoksi bağlı grafit elektrot (Wang, 1981)

Karbon Pasta

Karbon pasta elektrotlar ilk olarak Adams (1958) tarafından ortaya atılmıştır. Bu elektrotlar kolayca yenilenebilen ve modifiye edilen bir yüzey, düşük maliyet ve çok düşük background akımı sunmaktadır. Karbon pasta elektrotlar, doğrudan spektroskopik grafit tozunun mineral yağı (Nujol) gibi uygun bir macunlaştırıcı sıvı ile karıştırılmasıyla hazırlanır. Daha sonra bu karbon pasta, bir teflon ya da cam tüp içine yerleştirilir. Pastalama sıvısı olarak birçok seçenek vardır fakat pratikte düşük uçuculuk, saflık ve maliyet bu seçenekleri azaltmaktadır. Nujol (mineral yağı), parafin yağı, silikon gres ve bromonaftalin bu seçenekler arasındadır. Nujol en iyi performansı gösterendir. Pasta bileşimi elektrodun reaktivitesini büyük oranda etkiler, pastalama sıvısının içeriğinin artması ile zemin akımı azaldığı gibi elektron transfer hızları azalır. Pastalama sıvısı olmayan kuru grafit elektrotta elektron transfer hızı artar (metal

yüzeylerdeki gibi). Popülerliğinin artmasına rağmen karbon pasta elektrotların davranışı tam olarak bilinmemektedir. Bu elektrotlardaki elektrokimyasal mekanizmanın bir kısmının, pastalama sıvısının gerçigenliğine bağlı olduğu düşünülmektedir. Karbon pasta aynı zamanda modifiye edilmesi için uygun bir matriks sağlamaktadır. Modifiye edici malzeme grafit ile basit bir şekilde karıştırılır. Enzimli karbon pastalar, hızlı cevap veren belirteçsiz biosensörler gibi kullanılmaktadır. Karbon pastaların bir dezavantajı organik bağlayıcının yüksek oranda organik çözücü içeren ortamlarda çözünme eğilimidir (Wang, 2000a).

Metalik elektrotlardan daha iyi olarak karbon pasta elektrotlar, geniş bir anodik potansiyel limit ve düşük artık akım gösterirler. Katodik potansiyel limiti elektrot matriksinde çözünmüş oksijenin indirgenmesine bağlı olarak değişir. Karbon pasta elektrotların diğer bir genel problemi yüzeyinin akışkan ortamlarda mekanik olarak dayanıklı olmamasıdır.

Camsı Karbon

Camsı karbon elektrotlar ilk olarak Zittel ve Miller (1965) tarafından kullanıldı. Camsı karbon elektrot mükemmel mekanik ve elektriksel özellikleri geniş potansiyel aralığı, kimyasal inertliği ve tekrarlanabilir performansı ile oldukça popüler olmuştur. Mekanik dayanıklılığına bağlı olarak camsı karbon elektrotlar ayrıca susuz ortamda daha iyi bir performans gösterirler. Belli bir çaptaki cam karbon çubuk epoksi yardımıyla cam tüpün içine doldurulmuştur. Malzeme, inert bir ortamda polimerik bir reçine gövdeden kontrollü ısı programı ile hazırlanır. Karbonizasyon işlemi, oksijen, azot ve hidrojenin uzaklaşmasını sağlamak için 300-1200°C aralığında yavaşça yürütülür. Camsı karbonun yapısında, çapraz bağlı grafit benzer tabakaların ince, karışık şeritleri bulunur. Yüksek yoğunluğu ve küçük gözeneklerinden dolayı emprenye işlemine gerek yoktur. Yüzeyin önışlemeden geçirilmesi, aktif ve tekrarlanabilen camsı karbon elektrotlar oluşturulması ve analitik performansın geliştirilmesi için gereklidir. Bu mekanik ön işlemler küçük partikül boyutundaki alumina tozu ile parlatılarak (parlak bir ayna görünümü için) gerçekleştirilir. Daha sonra elektrot kullanılmadan önce deiyonize su ile durulanır. Elektrokimyasal, kimyasal, ısı veya lazer uygulamaları gibi ek aktivasyon adımları, performansı arttırmak için kullanılmaktadır (Wang, 2000a). Karbon elektrotlar kadar olmasa da düşük artık akımlar, camsı karbon elektrotların karakteristik özelliğidir.

Ağsı Vitröz Karbon

Camsı karbona benzeyen fakat çok gözenekli olan vitröz karbon malzemesi süngerimsi bir malzemedir, camsı karbonun elektrokimyasal özelliklerini birçok yapısal ve hidrodinamik avantajla birleştirmiştir. Ağsı vitröz karbon (AVK) yaklaşık $65\text{cm}^2/\text{cm}^3$ gibi bir hacim oranına

ve dolayısıyla geniş yüzey alanına, bu nedenle sıvı akışına karşı düşük dirence sahiptir (Bernsteiner, 1991). AVK akışkan sisteme dayalı elektrokimyasal hücreler için oldukça uygun bir malzemedir (Blaedel, 1980). AVK, çeşitli elektrokimyasal hücreler için farklı boyutlarda yapılabilir ve camı karbondan yapıldığı için de düşük artık akıma sahiptir.

2.4.2.2 Metal Elektrotlar

Soy metallerden birçoğu uygun olduğu halde, metal elektrot olarak en yaygın platin ve altın kullanılmaktadır. Bu elektrotlar uygun elektron transfer kinetikleri ve geniş anodik potansiyel alan sunarlar. Bunların aksine, düşük hidrojen aşırı gerilimi bu elektrotlarda katodik potansiyel alanı sınırlamaktadır (-0.2 den -0.5V'a kadar, pH'a bağlı olarak). Yüzeyde oluşan oksit tabakası ve hidrojen adsorpsiyonu nedeniyle oluşan yüksek zemin akımları da büyük bir problem oluşturur. Oluşan bu filmler elektrot reaksiyonunun kinetiğini değiştirir, bu da tekrarlanabilirliği düşürür. Bu zorluklar, genelde akışkan sistemlerde uygulanan ve elektrodun temizlenmesi ve yeniden aktive edilmesini gerektiren amperometrik ölçümlerde belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Yüzey tabakalarının neden olduğu problemler, soy metallerin ideal bir seçim olduğu susuz ortamlarda daha az görülür. Platin elektrotlarla karşılaştırıldığında altın elektrotlar daha inert, kararlı oksit filmlerin oluşumuna ya da yüzey kirlenmesine daha eğilimlidir. Altın elektrotlar ayrıca kendiliğinden oluşan organosülfür tabakaları için ya da eser metallerin sıyırma ölçümleri için taban olarak sıkça kullanılmaktadır. Bakır, nikel ya da gümüş gibi diğer metaller ise alkali ortamdaki amino asitler veya karbonhidratlar (bakır ve nikel) ve siyanür veya sülfür bileşikleri (gümüş) gibi spesifik türlerin tayininde elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Platin ya da altın elektrotlardan farklı olarak bakır elektrotlarla sabit potansiyelde karbonhidratlar için kararlı cevaplar alınabilmektedir (Wang, 2000a).

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Aletler

Voltametik çalışmalarda Radiometer marka Voltalab 50 (PST050) Analitik Potansiyostat ve Radiometer marka MDE150 Polarografik Stand kullanıldı. 3 elektrot sisteminde, referans elektrot olarak Ag/AgCl TR020 referans elektrodu, yardımcı elektrot olarak el yapımı platin tel elektrot kullanıldı. Platin tel elektrot, plastik pipet ucuna kaynatılan platin telin iletken Ag mürekkep yardımıyla bakır tele sabitlenmesi ile elde edildi. Çalışma elektrodu olarak ise epoksi / grafit kompozitinin cam bir çubuğa doldurulmasıyla hazırlanan elektrot kullanıldı.



Şekil 3.1 Radiometer marka Voltalab 50 (PST050) Analitik Potansiyostat ve Radiometer marka MDE150 Polarografik Stand

Deneme süreçlerinde, WTW Inolab pH 720 pH-metre , Sartorius analitik terazi, Philip Haris etüv, grafitin uygun büyüklükte elenmesi için 45 μm çelik elek (Retsch), 10 ve 100 μL 'lik (Eppendorf Research) mikro pipet kullanıldı. Çözeltilerin karıştırılmasında 8x3 mm ebatlarında magnetler kullanıldı.

3.2 Belirteç ve Çözeltiler

Cıvanın kaplanacağı taban olarak kullanılan epoksili grafit elektrodun hazırlanmasında spektroskopik saflıkta grafit (Fluka, $\leq 100\mu\text{m}$) kullanıldı ve elektrotların hazırlanması sırasında $45\ \mu\text{m}$ 'lik çelik elek kullanılarak elendi. Epoksi bağlayıcının hazırlanmasında epoksi esaslı DYO Serigrafi Mürekkebi HDPE Transparan (SF-0400), sertleştirici olarak DYO Serigrafi HDPE Sertleştirici (SF-0421) kullanıldı. Mürekkebi inceltmek ve homojen karışmasını sağlayabilmek için Toluene (Merck) ve İzoforon %97 (Alfa Aesar) çözücüleri kullanıldı. Destek elektrolitinin hazırlanmasında %30 Suprapur HCl (Merck) kullanıldı. Kurşun ve cıva çözeltileri analitik saflıktaki $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), CuCl_2 (Merck) ve HgCl_2 (Riedel-de Haen) tuzlarından hazırlandı. Tüm sulu çözeltilerin hazırlanmasında Millipore Elix10 Milli Q Water ($>18\text{Mohm}$) ultra saf su cihazından elde edilen su kullanıldı.

Stok Çözeltilerin Hazırlanması:

- 0,1 N HCl çözeltisi:

% 37'lik HCl çözeltisinden 8,29 ml HCl bir balonjojeye alındı ve hacmi suyla 1 litreye tamamlandı.

- 1×10^{-3} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi:

0,3312 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tartıldı ve bir miktar suyla çözüldü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 1 litreye tamamlandı.

- 1×10^{-3} M CuCl_2 çözeltisi:

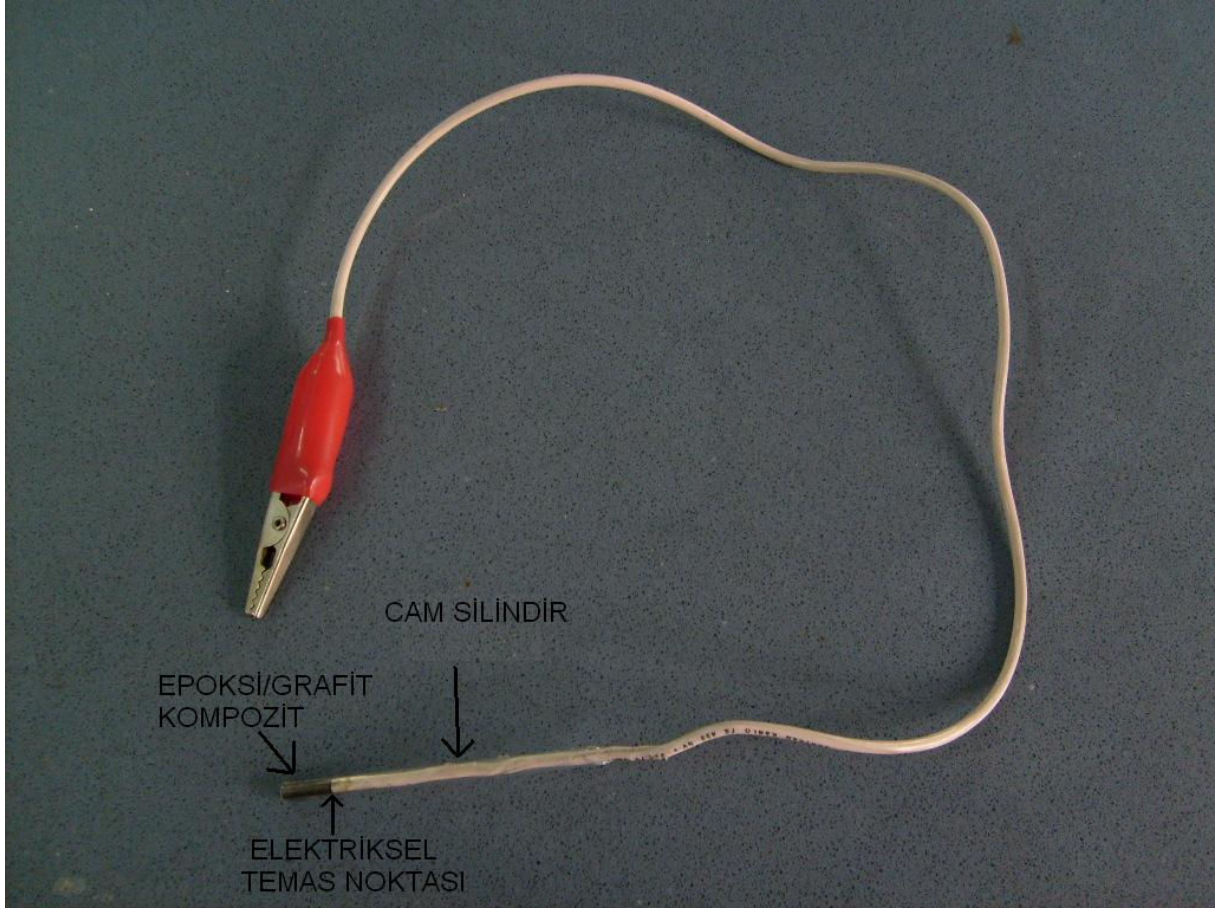
0,1340 g CuCl_2 çözeltisi tartıldı ve bir miktar suyla çözüldü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 1 litreye tamamlandı.

- 1×10^{-3} M HgCl_2 çözeltisi:

0,2705 g HgCl_2 tartıldı ve bir miktar suyla çözüldü. Balonjojeye aktarılan çözeltinin hacmi suyla 1 litreye tamamlandı.

3.3 Grafit/Epoksi Elektrodun Hazırlanması

Elektrot, $45\ \mu\text{m}$ 'den küçük partiküllerden oluşan grafit tozu ile epoksi reçine ve sertleştiricinin karıştırılması ile hazırlandı. Bu karışımdaki grafit/ epoksi oranı 75/25 olarak seçildi. Epoksi bağlayıcı ise 1,5 kısım bağlayıcı ile 1 kısım sertleştiriciden hazırlandı.



Şekil 3.2 Grafit/epoksi kompozit elektrot. Bileşimi : %75 grafit, %15 bağlayıcı, %10 sertleştirici

Bağlayıcı ve sertleştirici ile grafit gerekli miktarda izoforon ve toluen ilavesiyle birlikte bir cam baget yardımıyla iyice karıştırıldı. Elde edilen yarı akışkan pasta kıvamındaki karışım, 3 mm iç çapa sahip cam bir tüp içine yaklaşık 0.5 cm yükseklikte olacak şekilde dolduruldu. Bakır bir tel, tüpün içinden geçirilerek pasta içine batırıldı ve bu şekilde elektriksel temas sağlandı. Çözücünün buharlaşması için bir süre oda sıcaklığında bekletildikten sonra elektrot 120°C'deki etüvde 2 saat süreyle kürleştirildi. Bu süre sonunda kuruyan ve sertleşen kompozit elektrot polimerleşmenin tamamlanması için oda sıcaklığında 1 gün daha bekletildi. Elde edilen elektrot yüzeyi kullanılmadan önce bir aydınlatma kağıdı yardımıyla parlatıldı ve birkaç kez saf su ile yıkandı.

Grafit/epoksi elektrodun cıva kaplanmadan önce incelenen potansiyel aralığında voltamogramları alınarak safsızlıkların olup olmadığı kontrol edildi. Genel olarak bu elektrot cıva kaplı elektroda oranla daha gürültülü bir background voltamogramı vermiştir. Yaklaşık 0,1 – 0,2 V civarında ortaya çıkan yayvan pikin grafit yapısında bulunabilecek fenol, aldehit,

lakton, eter, peroksit, ester, kinoidal, hidrokinoidal, hidroksi yada karboksil gruplarından kaynaklandığı söylenebilir (Randin, 1976). Diğer metalik safsızlıkların varlığını gösteren bir sinyal gözlenmemiştir. Buna rağmen, elektrot birkaç kez yeni elektrolit içinde tarama yapılmasının ardından pozitif potansiyelde bir süre tutulmuştur.

3.3.1 Grafit/Epoksi Elektrodun Cıva Filmi ile Kaplanması

Bunun için, 1×10^{-3} M HgCl_2 çözeltisinden belirli hacimler alınarak 10^{-4} M mertebesinde Hg^{2+} iyonu içerecek şekilde 0,1M HCl çözeltisine ilave edildi. İndirgeme potansiyeli -0,8 V olarak seçilerek 1 dakika süreyle 800 devir/dakika hızla karıştırılan çözeltide elektrodun cıva ile kaplanması sağlandı. Kaplama işlemi için kronoamperometrik yöntem uygulandı. Bu süre sonunda kare dalga anodik sıyırma voltametrisi yöntemi ile belli tarama hızlarında cıvanın sıyırılma pikleri alınarak elektrodun ne derecede cıva ile kaplandığı gözlemlendi. Kaplama çözeltisi değiştirilmeden aynı işlemler tekrarlanarak cıvaya ait sıyırma pikindeki değişiklikler izlendi. Genel olarak aynı çözeltide bu işlem 3-5 kez tekrarlandıktan sonra cıvanın sıyırma piki büyüklüğünün sabit kaldığı görüldü.

3.4 Analiz Basamakları

3.4.1 Biriktirme

Stok çözeltiden alınan belli bir hacimdeki metal iyonu çözeltisi hücrede bulunan 10 mL 0,1 M HCl çözeltisine ilave edildi. Belli bir süre boyunca ve 800 devir/dakika hızda karıştırılıp seçilen uygun bir potansiyelde kronoamperometrik yöntem uygulanarak metalin elektrot üzerinde metalik halde birikmesi sağlandı. Bu çözeltiye sıyırma işleminden sonra belli hacimlerde metal iyonu ilave edilerek diğer konsantrasyonlardaki metal iyonları için de aynı işlem tekrarlanmıştır. İlave edilen metal iyonu çözeltisi en çok birkaç yüz μL mertebesinde olduğundan biriktirme çözeltisinin hacmindeki değişim ihmal edilebilir.

3.4.2 Sıyırma

Önderiştirme işleminden sonra karıştırıcı otomatik olarak durdurularak akım altında 15 saniye beklendi ve durgun çözeltide anodik yönde potansiyel taraması yapılarak SWAS voltametrisi ile sıyırma pikleri elde edildi. Çalışılan iyonla ilgili olarak anodik potansiyelin üst sınırı olarak farklı değerler denenmiştir. Genel olarak 0,8 V'a kadar olan taramalarda, tekrarlanabilirlik açısından bir olumsuzlukla karşılaşılmamıştır. Ayrıca tarama hızının pik büyüklükleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

3.4.3 Elektrodun Temizlenmesi

Cıva kaplı elektrotla yapılan çalışmalarda diğer metal iyonlarına ait bir seri sıyırma voltamogramının alınmasından sonra yeni elektrolit çözeltisinde voltamogramlar alınmıştır. İncelenen metal iyonuna ait bir pik gözleendiğinde bu işlem tekrarlanmıştır. Destek elektroliti olarak 0,1 M HCl çözeltisi ile çalışıldığından, potansiyel taramasının sonlandırıldığı pozitif potansiyelerde dahi elektrot yüzeyinde az çözünür Hg_2Cl_2 oluşumu nedeniyle kararlı bir tabaka kalmaktadır. Çalışmamızda özellikle bu konu üzerinde durularak, aşırı cıva tüketiminin önüne geçmek ve aynı cıva yüzeyi ile çok sayıda ölçüm yapmak amaçlanmıştır. Aynı gün içerisinde yapılan çalışmalarda cıva kaplamasında herhangi bir bozulma görülmemiştir. Ancak, cıvanın özellikle havayla uzun süre temasta olduğu durumlarda buharlaşması veya elektrodun suyla yıkanması sırasında Hg_2Cl_2 'ün az da olsa çözünmesi ve elektrot yüzeyindeki cıva miktarının azalması nedeniyle kaplı cıva miktarında değişimler olabilmektedir. Böyle durumlarda elektrot, yüzeyinin mekanik olarak temizlenmesinin ardından tekrar cıva kaplanmış yada yüzey yenilenmeden benzer cıva sıyırma pikleri elde edilene kadar cıva ile kaplanmıştır. Genel olarak yüzey yenileme işleminden sonra aynı yüzey özellikleri sağlanamamasına rağmen, cıvaya ait sıyırma piklerinin benzer olduğu görülmüş ve incelenen metal iyonları için elde edilen sinyal büyüklükleri bakımından benzer duyarlılıklar elde edilmiştir.

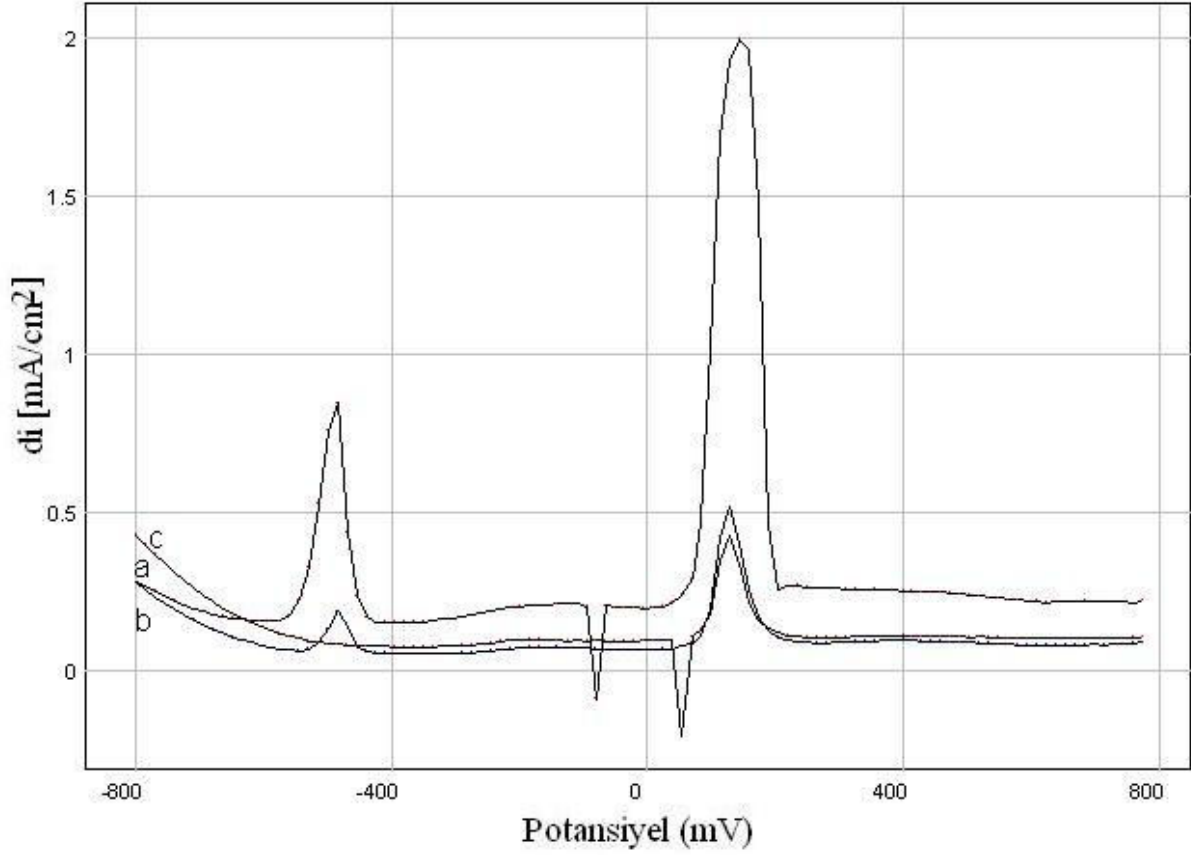
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Biriktirme Basamağını Etkileyen Faktörler

4.1.1 Kaplanan Cıva Miktarının Kurşun Biriktirme Üzerine Etkisi

Bu çalışmada modifiye edilsin ya da edilmesin esas olarak polimer-grafit kompozit elektrotların hazırlanması amaçlanmıştır. Hazırlanan kompozitten üretilen elektrot yüksek bir elektriksel iletkenliğe ve mekanik dayanıklılığa sahiptir. Kuşkusuz farklı grafit/polimer oranlarına ve iletkenlik ve mekanik özelliklere sahip elektrotlar da hazırlanabilir. Ancak, yük transferinin daha etkin bir şekilde sağlandığı, düşük zemin akımına sahip yeterince kararlı olan elektrotların hazırlanması amaçlandığından bölüm 3.3'te belirtilen kompozit kullanılmıştır. Bu bölümde belirtilen elektrot için elde edilen 60 ohm'luk elektriksel direnç (yüzey ve bağlantı teli arasındaki kompozit sütunu için) miliamper mertebesinde akım ölçümüne imkan vermektedir. Elektrot düşük zemin akımına sahiptir. Elektrodun cıva ile kaplanması elektrodun yığın iletkenliğinde herhangi bir değişime neden olmamasına karşın (yüzey kaplaması) iyonların yüzeyde elektrolitik biriktirilmesinde daha etkin olmuştur. Şekil 4.1'de cıva kaplanmış ve kaplanmamış elektrot ile Pb^{2+} için elde edilen voltamogramlar verilmektedir. İncelenen metal iyonlarının elektrot üzerinde oluşturulan cıva filmi içinde çözünürlüğü (amalgam oluşumu) daha fazladır. Voltamogramlarda cıva kaplı elektrotta – 480 mV ve 150 mV civarında ortaya çıkan pikler sırasıyla kurşun ve cıvaya ait sıyırma pikleridir. Kurşuna ait olan sıyırma pikinin yarı pik yüksekliğindeki genişliği ($b_{1/2}$) 42 mV, cıvaya ait sıyırma pikinin yarı pik yüksekliğindeki genişliği 78 mV olarak ölçüldü. Cıva kaplı olmayan elektrotta da cıva pikinin görüldüğü potansiyel bölgesinde bir pik ortaya çıkmaktadır. Bu pik daha önce hazırladığımız ve farklı çalışmalarda kullandığımız grafit esaslı elektrotlarda da ortaya çıkmaktadır. Bu pikin grafit yapısındaki elektroaktif bazı yüzey fonksiyonel gruplarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yarı pik yüksekliğindeki genişliklere bakıldığında kurşun için 2 elektronlu cıva için ise 1 elektronlu bir reaksiyon olduğu anlaşılmaktadır (bkz bölüm 2.3.7). Sıyırma ile ilgili reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir.

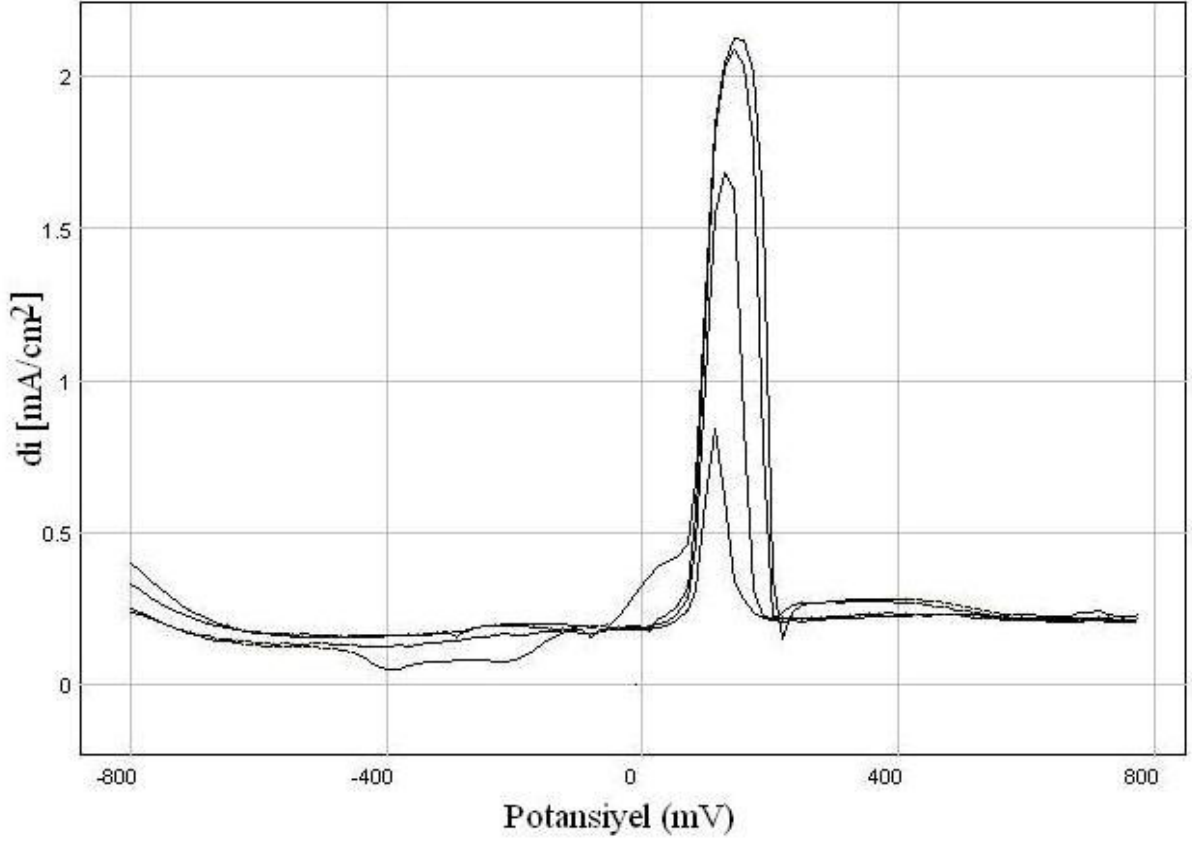




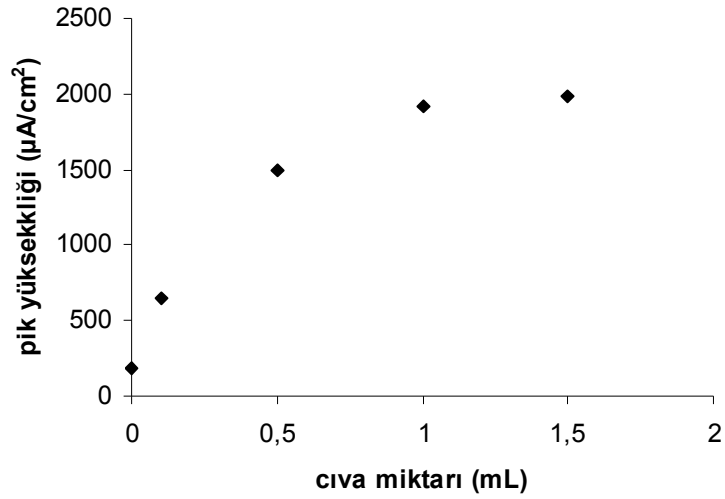
Şekil 4.1 200 ppb Pb^{2+} içeren çözeltilerde elde edilen SWAS voltamogramları, (a) 0,5 ml cıva kaplanmış elektrotta, (b) cıva kaplanmamış elektrotta. (c) Cıva kaplanmamış elektrodun zemin voltamogramı. Biriktirme süresi: 180 s, Etkin tarama hızı: 150 mV/s, Biriktirme potansiyeli: -800 mV

En az cıva sarfiyatı ile optimum elektrot performansını elde etmek üzere hücreye artan miktarlarda cıva çözeltisinden ilave edildi ve elde edilen cıva sıyırma pik büyüklükleri karşılaştırıldı. Şekil 4.2 ve 4.3'te artan cıva konsantrasyonuna bağlı olarak Hg^{2+} için elde edilen sıyırma voltamogramları ve ölçülen pik yükseklikleri verilmektedir. Şekil 4.4 ve 4.5'te ise Hg^{2+} miktarlarının Pb^{2+} iyonuna ait sıyırma pikleri üzerindeki etkisi gösterilmektedir.

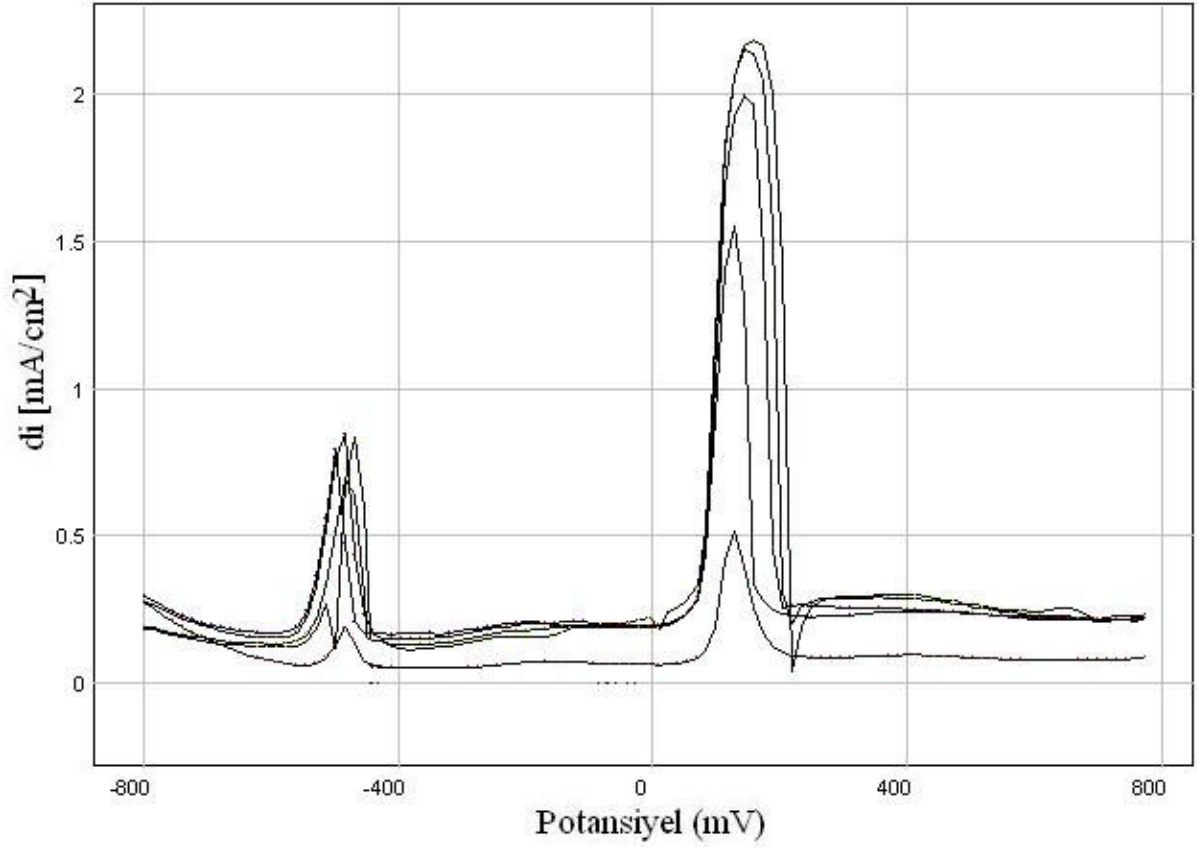
Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi cıva pik yüksekliği eklenen cıva çözeltisi ile orantılı olarak artmakta, yaklaşık 1-1,5 ml 10^{-4} M Hg^{2+} çözeltisinde 1 dakikalık indirgenme süresi için pik yüksekliği sabit bir değere ulaşmaktadır. Şüphesiz indirgenme süresinin daha uzun tutulmasıyla kaplama için daha az cıva içeren kaplama çözeltileri kullanılabilir. Cıva biriktirme süresi 1 dakika, biriktirme potansiyeli -800 mV ve tarama hızı 150 mV/s iken elde edilen cıva sıyırma piki yüksekliğinin 1500-1600 μA civarında olması durumunda kurşun için maksimum sıyırma pik yükseklikleri elde edildi. Grafit/epoksi kompozit elektrot yüzeyi,



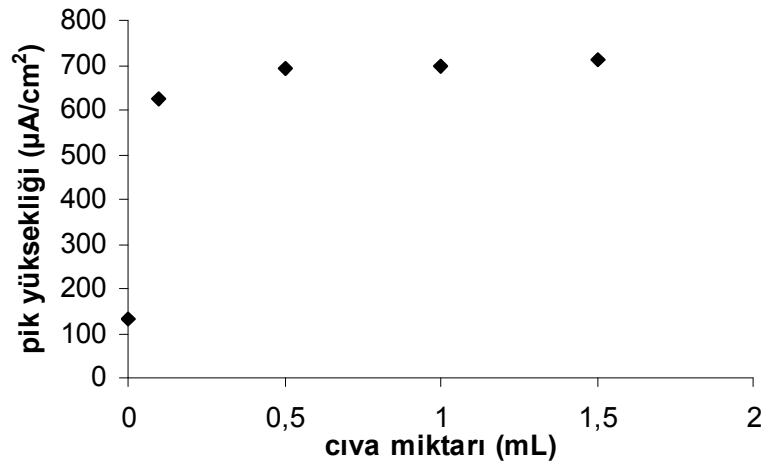
Şekil 4.2 0,1 M HCl çözeltisine eklenen artan cıva miktarının ($0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}) cıvanın pik yüksekliğine etkisi. Biriktirme süresi: 60 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



Şekil 4.3 0,1 M HCl çözeltisine eklenen artan cıva miktarının ($0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}) cıvanın pik yüksekliklerine etkisi. Biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



Şekil 4.4 0,1 M HCl çözeltisine eklenen artan cıva miktarının ($0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}) kurşun sıyrma piklerine etkisi. Pb^{2+} : 200 ppb, biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



Şekil 4.5 0,1 M HCl çözeltisine eklenen artan cıva miktarının ($0,0; 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}) kurşunun pik yüksekliğine etkisi. Pb^{2+} : 200 ppb, biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV

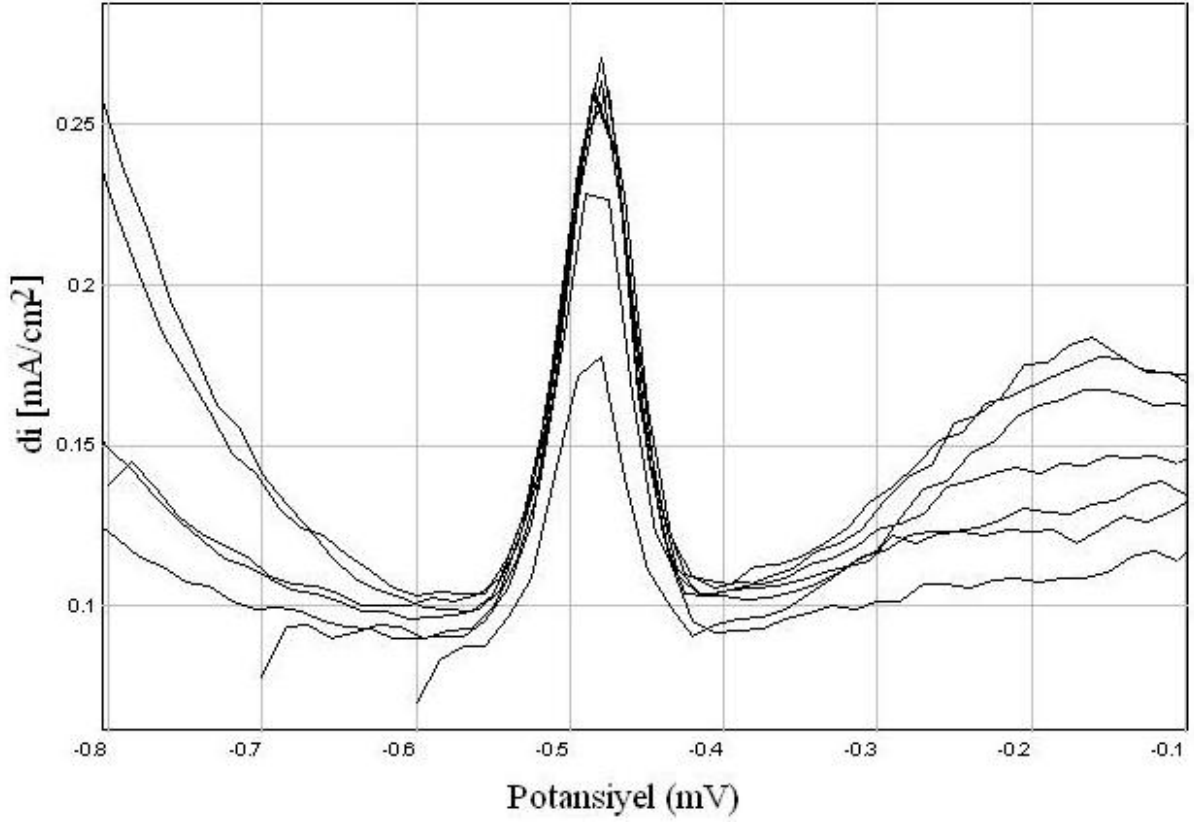
grafit partikül boyutundaki geniş dağılımdan dolayı her yüzey yenileme işleminden sonra aynı aktif alana sahip olamamaktadır. Bu nedenle her yenilenmiş yüzeyin cıva kaplanması işleminden sonra farklı büyüklükte cıva sıyırma pikleri elde edilebilmektedir. Örneğin, bazı elektrotlarda cıva sıyırma piki 3000 μA civarında elde edilmektedir. Genel olarak kurşuna ait maksimum sıyırma pik yükseklikleri cıva sıyırma piki yüksekliği kadar olabilmektedir. Kaplanan cıva miktarı şekil 4.5 'de görüldüğü gibi kurşun iyonuna ait sıyırma pikinin büyüklüğüne etki etmekte ve dolayısıyla yöntemin duyarlılığını belirlemektedir. Ancak cıvaya ve kurşuna ait sıyırma piklerinin belli bir noktadan sonra sabit kalması, çalışılan tarama hızına da bağlıdır. Tarama hızının 300 mV/s olarak seçildiği ve tayin sınırlarına yakın konsantrasyonlarda Pb^{2+} içeren çözeltilerde yapılan çalışmalarda 1 ml (1×10^{-4} M) Hg^{2+} çözeltisinde yapılan cıva kaplamasıyla daha yüksek sıyırma pik akımları elde edilmiştir.

4.1.2 İndirgenme Potansiyelinin Kurşun Biriktirme Üzerine Etkisi

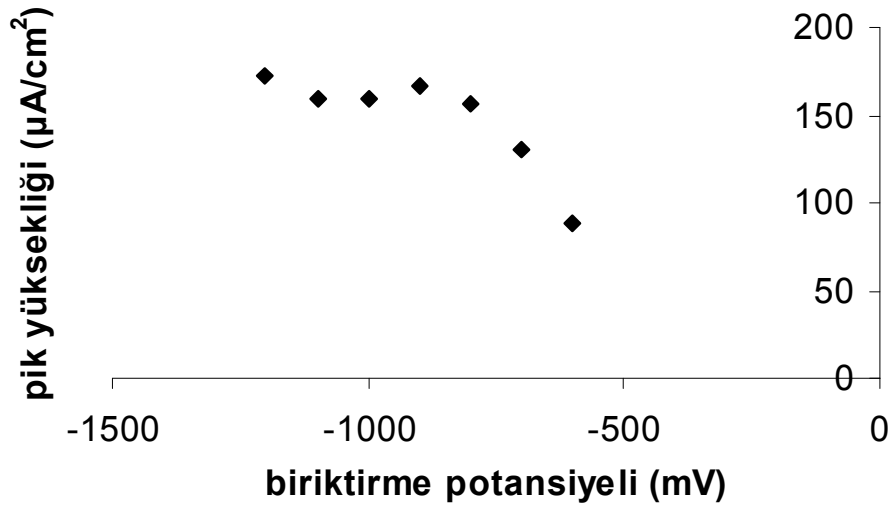
Biriktirme aşamasında uygulanan indirgenme potansiyel değeri, metalin elektrot yüzeyinde birikmesini etkileyen faktörlerden biridir. Bu etkiyi incelemek amacıyla indirgenme potansiyeli -0,6 V'dan -1,2 V'a kadar değişen bir aralıkta seçilerek ve diğer değişkenler sabit tutularak Pb^{2+} için ölçümler alındı. Elde edilen pikler, şekil 4.6'da görüldüğü gibi, uygulanan potansiyel negatife doğru gittikçe Pb^{2+} 'nın elektrot yüzeyinde daha çok biriktiğini göstermektedir. Fakat elektrot -1,2 V gibi daha negatif potansiyelerde bekletildiğinde, elektrot yüzeyinden hidrojen gaz çıkışı olması yüzeyin bozulmasına sebep olabilmekte, bu da tekrarlanabilir sonuçlar alınmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle Pb^{2+} tayininde -800 mV'luk bir indirgeme potansiyeli seçilmiştir.

4.1.3 İndirgenme Süresinin Kurşun Biriktirme Üzerine Etkisi

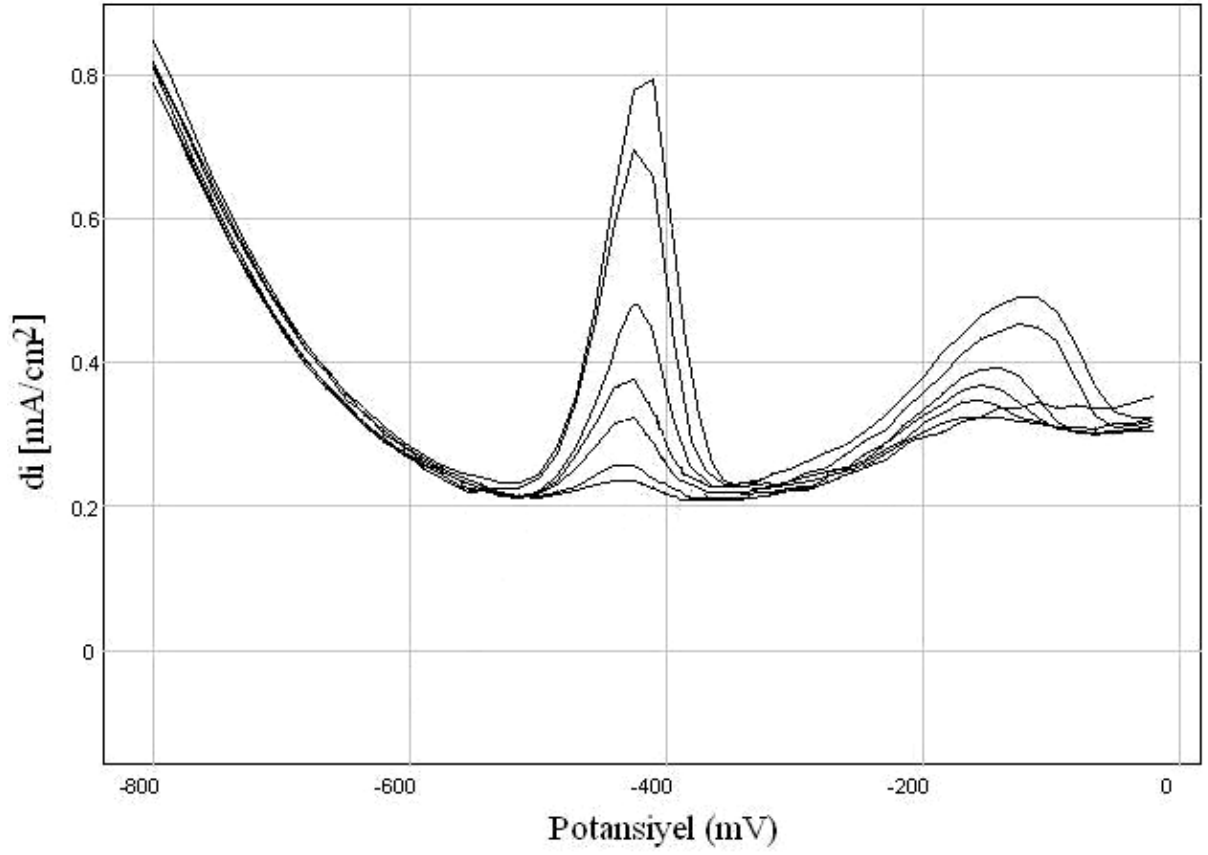
Biriktirme aşamasında, indirgenme potansiyelinin uygulandığı süre 30 – 600 s arasında seçilerek indirgenme süresinin kurşun sıyırma piki üzerindeki etkisi incelendi. Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11'da indirgenme süresine bağlı olarak iki farklı konsantrasyonda Pb^{2+} içeren çözeltiler için elde edilen voltamogramlar ve pik yüksekliklerinde meydana gelen değişim gösterilmektedir. Sonuç olarak indirgenme süresinin artışıyla sıyırma pik yükseklikleri doğrusal bir şekilde artmaktadır. Buna göre indirgenme süresinin arttırılmasıyla daha duyarlı analizler yapılabileceği anlaşılmaktadır.



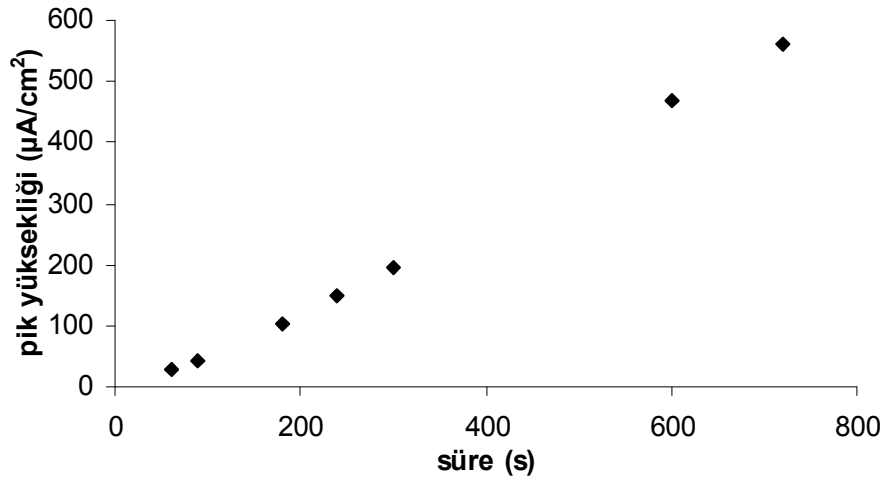
Şekil 4.6 40 ppb Pb^{2+} içeren çözeltide biriktirme potansiyelinin pik yüksekliğine etkisi. Biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, indirgenme potansiyeli: (-0,5) – (-1,2) V



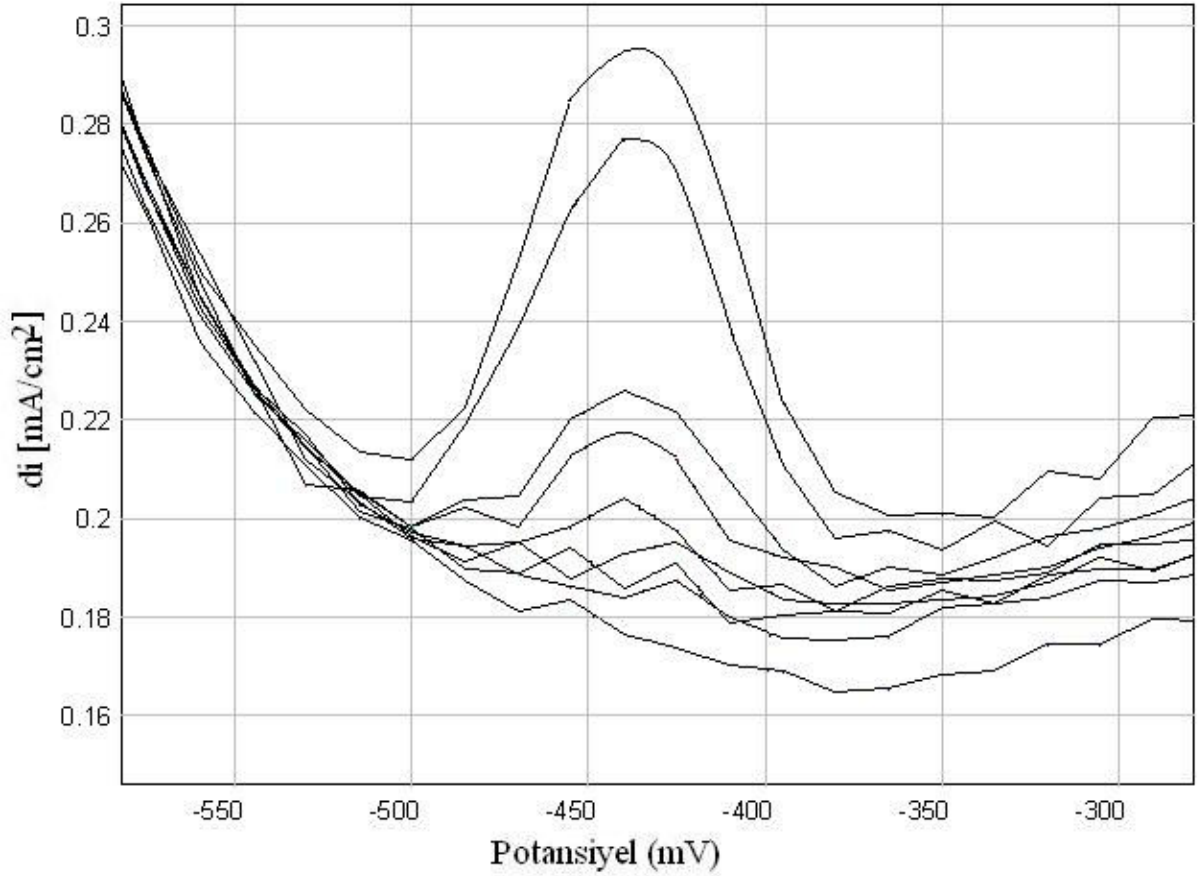
Şekil 4.7 40 ppb Pb^{2+} içeren çözeltide biriktirme potansiyelinin pik yüksekliğine etkisi. Biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, indirgenme potansiyeli: (-0,5) – (-1,2) V



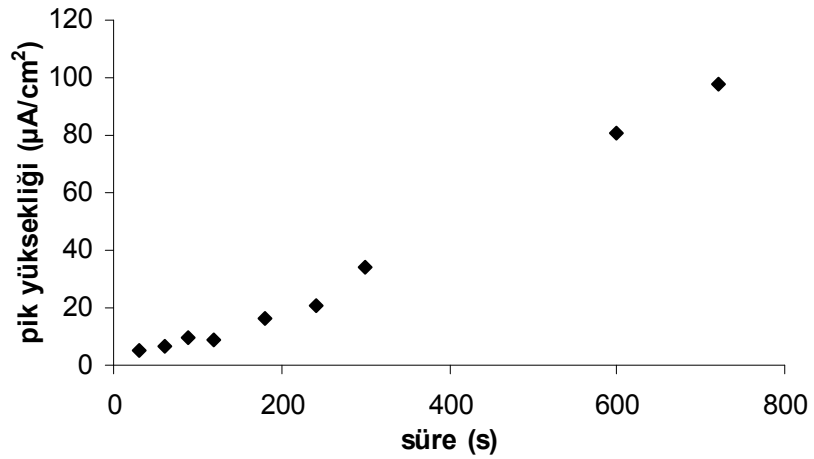
Şekil 4.8 20 ppb Pb^{2+} içeren çözeltilerde indirgenme süresinin pik yüksekliğine etkisi. Biriktirme süresi: 60- 720 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



Şekil 4.9 20 ppb Pb^{2+} içeren çözeltilerde indirgenme süresinin pik yüksekliğine etkisi. Biriktirme süresi: 60- 720 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



Şekil 4.10 6 ppb Pb^{2+} içeren çözeltide indirgenme süresinin pik yüksekliğine etkisi, biriktirme süresi: 30- 600 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



Şekil 4.11 6 ppb Pb^{2+} içeren çözeltide indirgenme süresinin pik yüksekliğine etkisi, biriktirme süresi: 30- 600 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV

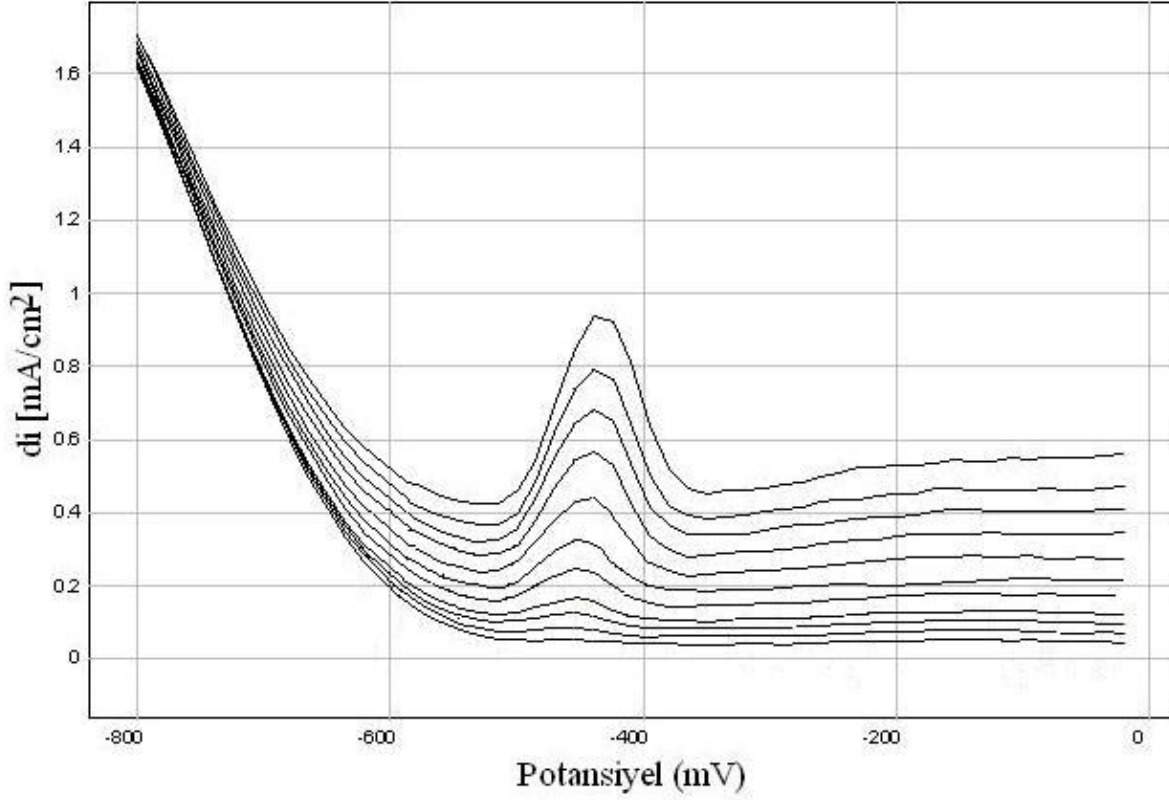
4.1.4 Tarama Hızının Sıyırma Pikleri Üzerine Etkisi

Sıyırma aşamasındaki potansiyel taramasının hızı da pik büyüklüğünü, dolayısıyla duyarlılığı etkileyen faktörlerden biridir. Uygun tarama hızına ulaşabilmek amacıyla 30 – 750 mV/s aralığında denemeler yapıldı. Daha yüksek tarama hızlarında uygun olmayan voltamogramlar elde edildi. Farklı etkin tarama hızları, basamaklı sinyal süresi ve büyüklüğü değiştirilerek elde edilebilir. Basamaklı sinyal büyüklüğü değiştirildiğinde aynı etkin tarama hızına ulaşmak için basamaklı sinyal süresi de değiştirilmek durumundadır. Basamaklı sinyal süresi değiştirildiğinde de buna benzer ayarlamalar yapılmalıdır. Bu durumda sinyal süresi ya da sinyal büyüklüğünden hangisinin pik büyüklüklerine ya da şekline etkisi olduğunu belirlemek güçleşmektedir. Tersinir ya da yarı tersinir reaksiyonlar için basamaklı sinyal büyüklüğünün pik şiddetine etkisi fazla değildir, sinyal frekansı ise etkilidir (Kefala, 2004). Bu nedenle denemelerde sinyal büyüklüğü 15 mV olarak sabit tutularak, sinyal süresi değiştirildi ve farklı tarama hızları bu şekilde elde edildi. Örneğin, 0,05 s sinyal süresi ($1/0,05 \text{ s} = 20 \text{ s}^{-1}$ frekans) ve 15 mV sinyal büyüklüğü 300 mV/s tarama hızına denk gelmektedir. Frekans artırılarak daha hızlı tarama hızları, azaltılarak daha yavaş tarama hızları elde edilmiştir. Şekil 4.12 ve 4.13'te bu koşullarda Pb^{2+} için elde edilen voltamogramlar ve pik yüksekliklerindeki değişimler görülmektedir.

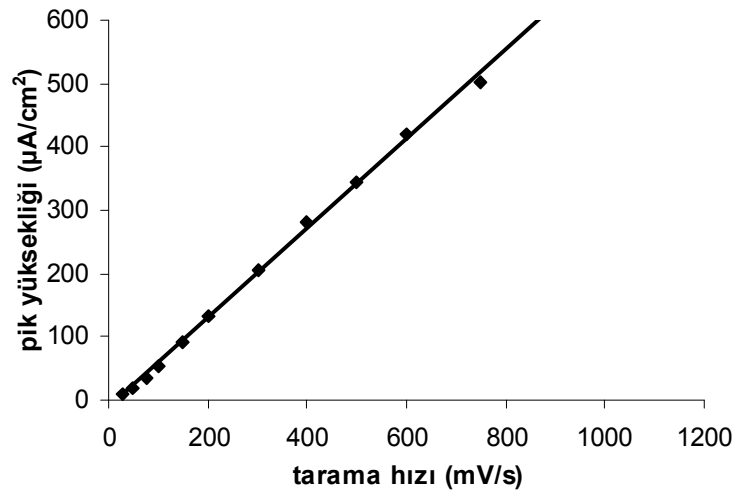
Şekilde görüldüğü gibi tarama hızının artışıyla birlikte pik yükseklikleri de artmaktadır. Fakat kurşun konsantrasyonunun çok küçük olduğu çözeltilerde kurşun pikinin ortaya çıktığı potansiyel bölgesinde tarama hızının çok yüksek tutulduğu durumlarda piklerin şeklinde bozulma ve genişleme görülmekte ve bunların ölçülmesi güç olmaktadır. Bu nedenle birkaç ppb mertebesinde kurşun içeren çözeltilerde 300 mV/s kadar bir tarama hızı seçilmiştir. Bu tarama hızında, biriktirme süresine de bağlı olmak üzere ölçülebilen pikler elde edilmiştir. Şekil 4.12 ve Çizelge 4.1'de de görüldüğü gibi tarama hızının artması ile birlikte pik potansiyelinde 200 mV/s tarama hızından sonra pozitif yönde 15 mV'luk küçük bir kayma olmaktadır. Aynı zamanda yarı pik yüksekliğindeki genişlik, tarama hızı arttıkça artmaktadır.

Pik potansiyelindeki kayma ve yarı pik yüksekliğindeki artış, elektrot üzerindeki yük transfer hızının yavaşlaması ve reaksiyonun tersinirliğinin azalması anlamına gelmektedir. Buna karşın Şekil 4.13'de de görüldüğü gibi tarama hızı artışı ile pik yükseklikleri arasında doğrusal bir değişim elde edilebilmektedir. Bu durum, cıva film elektrotlarda görüldüğü gibi metal iyonunun sıyırılmasının adsorbsiyon kontrollü bir mekanizma ile olduğunu göstermektedir. Daha derişik Pb^{2+} çözeltileri için doğrusallıktan sapma nispeten daha düşük hızlarda başlamaktadır. Bu da elektrot üzerinde biriktirilen kurşun miktarı çok arttıkça

uygulanan puls süresi içinde indirgenme ve yükseltgenme için yeterli zaman bulunamamasına bağlanabilir. Bu ise belli bir tarama hızında çalışılabilecek doğrusal konsantrasyon aralığını belirlemektedir.



Şekil 4.12 40 ppb Pb^{2+} içeren çözeltide tarama hızının pik yüksekliğine etkisi, Biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 30- 750 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



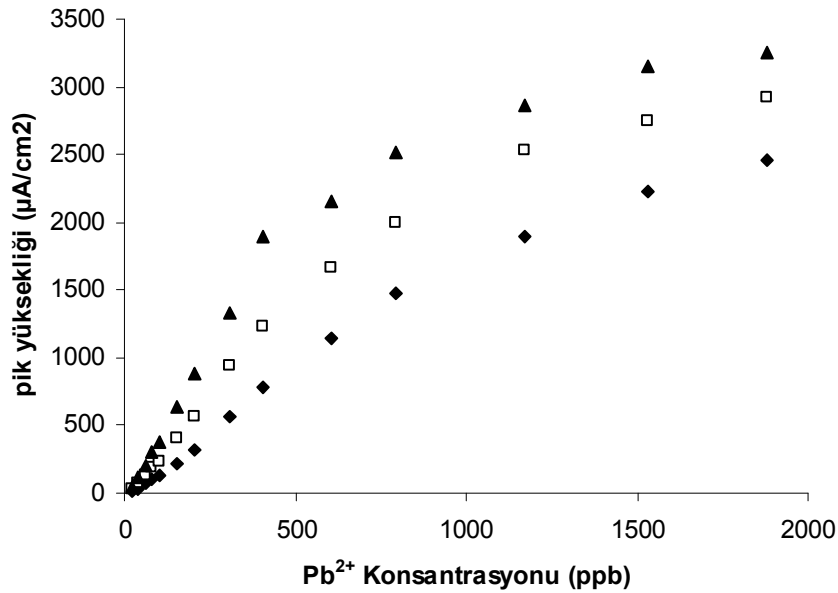
Şekil 4.13 40 ppb Pb^{2+} içeren çözeltide tarama hızının pik yüksekliğine etkisi, Biriktirme süresi: 180 s, Etkin tarama hızı: 30- 750 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV

Çizelge 4.1 Tarama hızının pik potansiyeli ve pik genişliğine etkisi. Pb^{2+} : 40 ppb, biriktirme süresi: 180 s, biriktirme potansiyeli: -800 mV

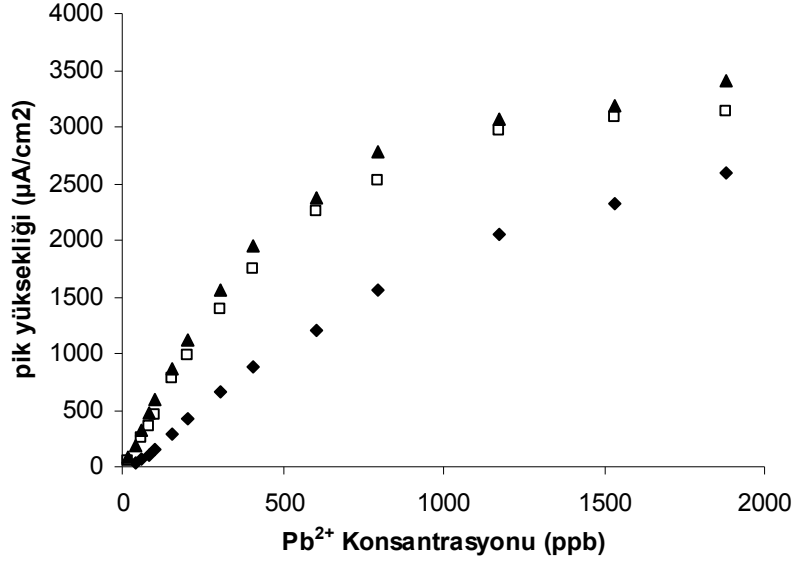
Tarama Hızı (mV/s)	Pik Yüksekliği ($\mu A/cm^2$)	Pik Potansiyeli ($-E_p$)	Yarı Pik Yüksekliğindeki Genişlik ($b_{1/2}$)
30	8	455mV	37,8
50	19	455mV	48,8
75	36	455mV	47,8
100	53	455mV	55,9
150	93	455mV	60,2
200	133	455mV	56,6
300	206	440mV	58,8
400	282	440mV	67
500	345	440mV	69
600	419	440mV	70,7
750	501	440mV	71,2

4.2 Sentetik Çözeltilerde Pb^{2+} Tayini

Stok kurşun çözeltisinden hazırlanan 10^{-4} M ve 10^{-5} M Pb^{2+} çözeltileri kullanılarak elde edilen standart Pb^{2+} çözeltilerinde, değişik biriktirme süresi ve tarama hızlarında ölçümler alınmıştır. Genel olarak ppb mertebesinde Pb^{2+} içeren çözeltilerde biriktirme süresi arttıkça pik yükseklikleri de artmaktadır. Ancak Pb^{2+} konsantrasyonu ppm mertebesine doğru yükseldikçe elde edilen pik yüksekliklerindeki doğrusal değişim bozulmaktadır. Şekil 4.14 ve şekil 4.15’ de görüldüğü gibi aynı konsantrasyonda Pb^{2+} içeren çözeltilerde 150 mV/s ve 300 mV/s hızla



Şekil 4.14 20,7 – 1881,8 ppb Pb^{2+} içeren çözeltide konsantrasyon pik yüksekliği ilişkisi, biriktirme süresi: \blacklozenge) 60 s; \square) 120 s; \blacktriangle) 180 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



Şekil 4.15 20,7 – 1881,8 ppb Pb²⁺ içeren çözeltide konsantrasyon pik yüksekliği ilişkisi, biriktirme süresi: ◆) 60 s; □) 120 s; ▲) 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



Şekil 4.16 2,07 – 405,8 ppb Pb²⁺ içeren çözeltide konsantrasyon pik yüksekliği ilişkisi, biriktirme süresi: ◆) 300 s; □) 450 s; ▲) 600 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV

yapılan çalışmalarda doğrusal konsantrasyon aralığının üst sınırı tarama hızı arttıkça düşmektedir.

Diğer taraftan daha yüksek tarama hızlarında birkaç ppb civarında Pb²⁺ içeren çözeltelerde daha büyük pikler gözlenmesine rağmen, bazı durumlarda piklerde bozulma ve

tekrarlanabilirlikte sorunlar ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak Çizelge 4.2’den de görüleceği gibi biriktirme süresinin fazla seçilmesi ve etkin tarama hızının kabul edilebilir düzeyde yüksek tutulması ile daha yüksek duyarlılıkta analizler yapılabileceği söylenebilir.

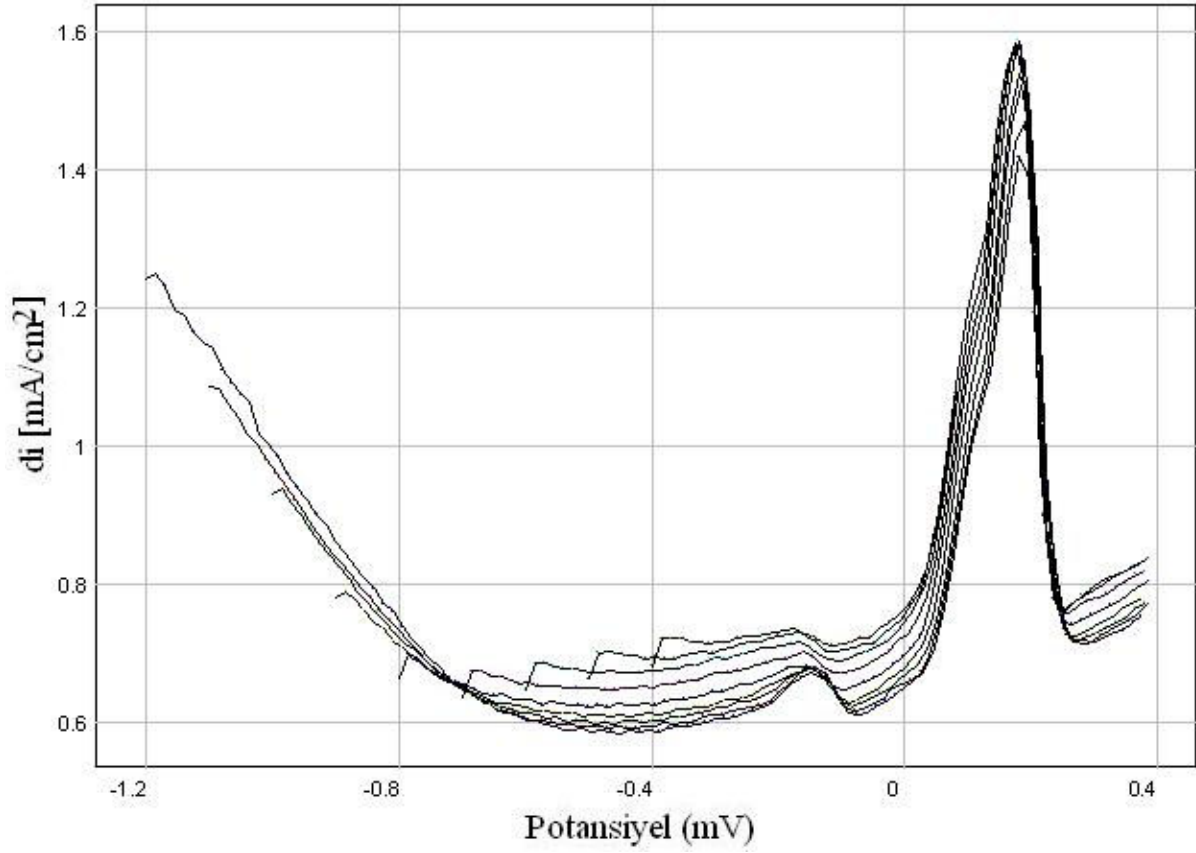
Çizelge 4.2 Pb²⁺ iyonu için farklı tarama hızı ve biriktirme sürelerinde elde edilen bazı parametreler

Çalışılan konsantrasyon serisi	Tarama hızı (mV/s)	Biriktirme süresi (dak)	Doğrusal konsantrasyon Aralığı (ppb)	Kalibrasyon denklemi	Korelasyon katsayısı (R ²)
10 ⁻⁴ M	150	1	20,7 - 796	y = 1,947x – 51,851	0,9979
	150	2	10,3 - 405,8	y = 3,1862x – 64,857	0,9966
	150	3	10,3 - 405,8	y = 4,7711x – 87,792	0,998
	300	1	61,9 - 405,8	y = 2,4105x – 84,658	0,9989
	300	2	20,7 – 204,9	y = 5,1258x – 56,559	0,996
	300	3	10,3 – 154,1	y = 6,0042x – 43,259	0,9968
10 ⁻⁵ M	300	5	2,07 – 164,3	y = 5,4582x + 1,4348	0,9997
	300	7,5	2,07 – 82,5	y = 8,2211x - 6,5711	0,9983
	300	10	1,03 – 61,9	y = 10,728x - 3,7633	0,9993

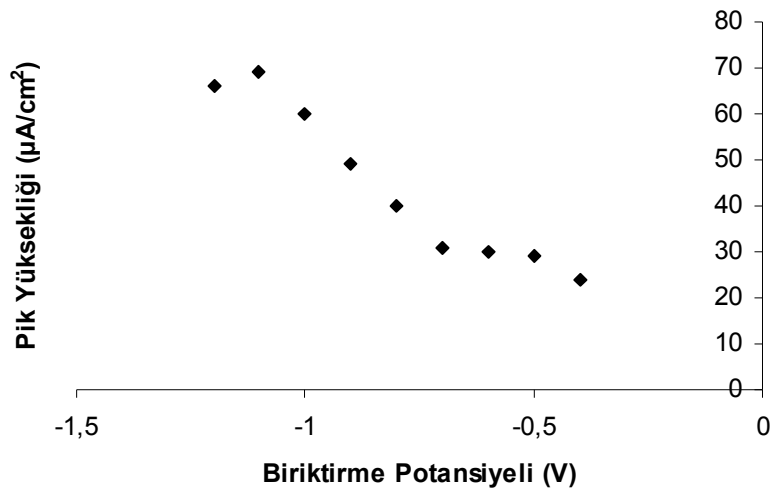
4.3 Sentetik Çözeltilerde Cu²⁺ Tayini

Cu²⁺ iyonu içeren sentetik çözeltilerde yapılan ön denemelerde Cu²⁺ iyonunun cıva film içinde çözünürlüğünün az olmasına bağlı olarak (Kounaves, 1985) daha az biriktirilebildiği görülmüştür. Cu²⁺ konsantrasyonunun 10⁻⁴ M ve daha az olduğu çözeltilerde Cu²⁺’a ait sıyırma piklerinin gözlenmesi çok zor olmuştur. Ayrıca bakıra ait sıyırma pikleri konsantrasyona bağlı olarak -150 ile 50 mV arasında oldukça yayvan bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Sıyırma pikleri Pb²⁺’ya göre daha pozitif potansiyelde ortaya çıkmasına rağmen sıyırma pik şiddetleri indirgeme potansiyelinin oldukça negatif olduğu değerlere doğru artmaktadır. Şekil 4.17 ve 4.18’de 317,5 ppb Cu²⁺ içeren çözeltide 1 dakikalık biriktirme süresi için biriktirme potansiyelinin pik büyüklüklerine bağımlılığını gösteren voltamogramlar ve grafik görülmektedir. Şekil 4.19’da 31,75 – 1905 ppb Cu²⁺ iyonu içeren çözeltilerde elde

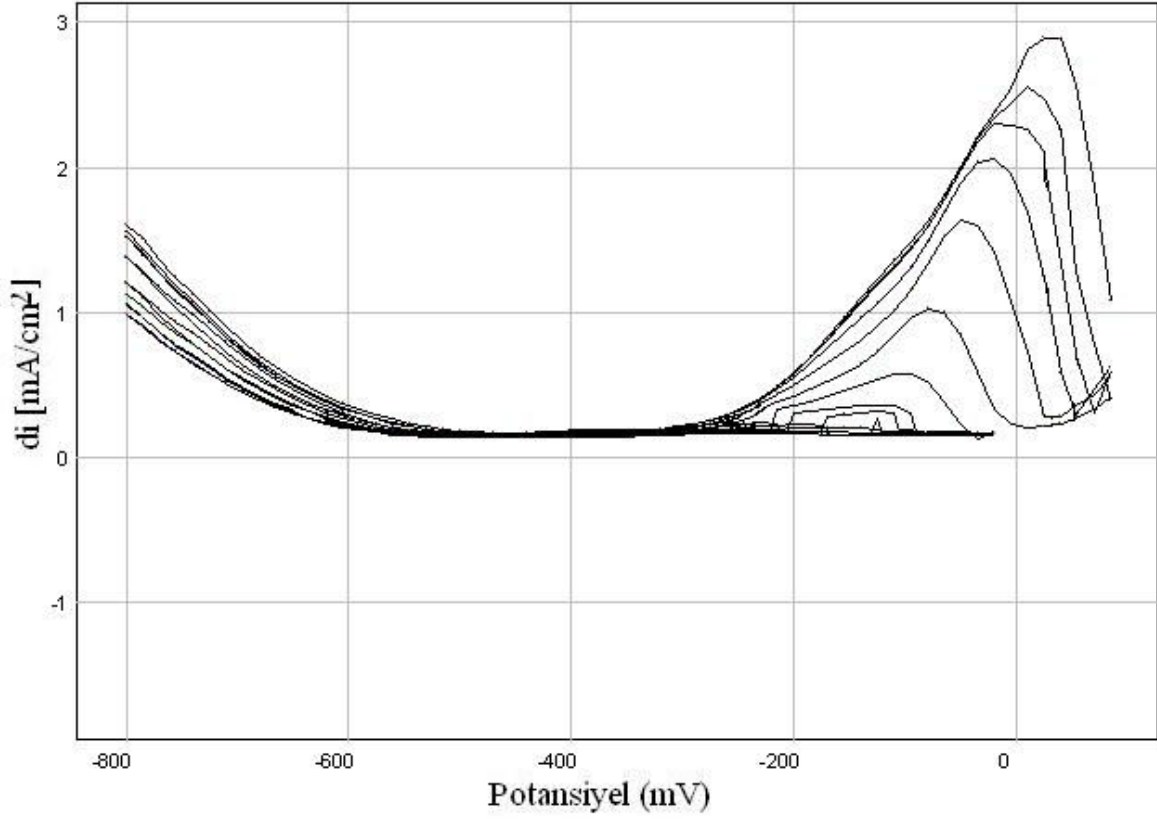
edilen voltamogramlar, şekil 4.20'de buna ait kalibrasyon eğrisi görülmektedir.



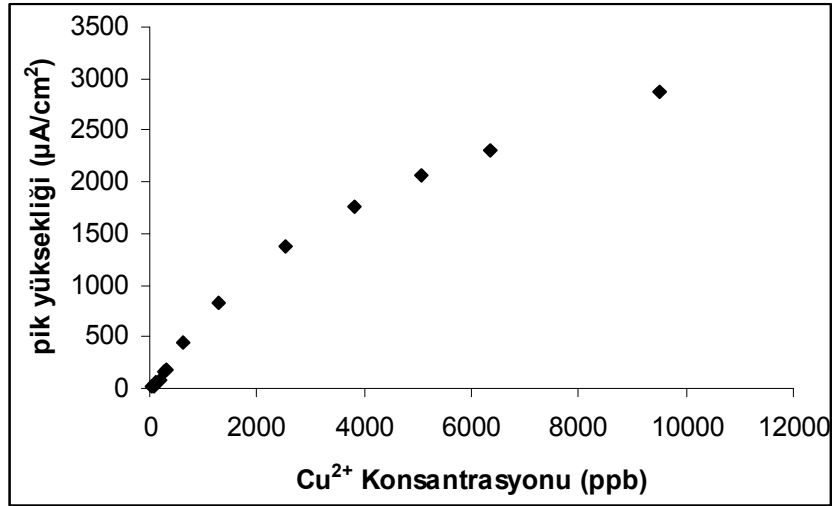
Şekil 4.17 317,5 ppb Cu^{2+} içeren çözeltide biriktirme potansiyelinin etkisi. Biriktirme süresi: 60 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: (-0,4) – (-1,2) V



Şekil 4.18 317,5 ppb Cu^{2+} içeren çözeltide biriktirme potansiyelinin pik yüksekliğine etkisi. Biriktirme süresi: 60 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s



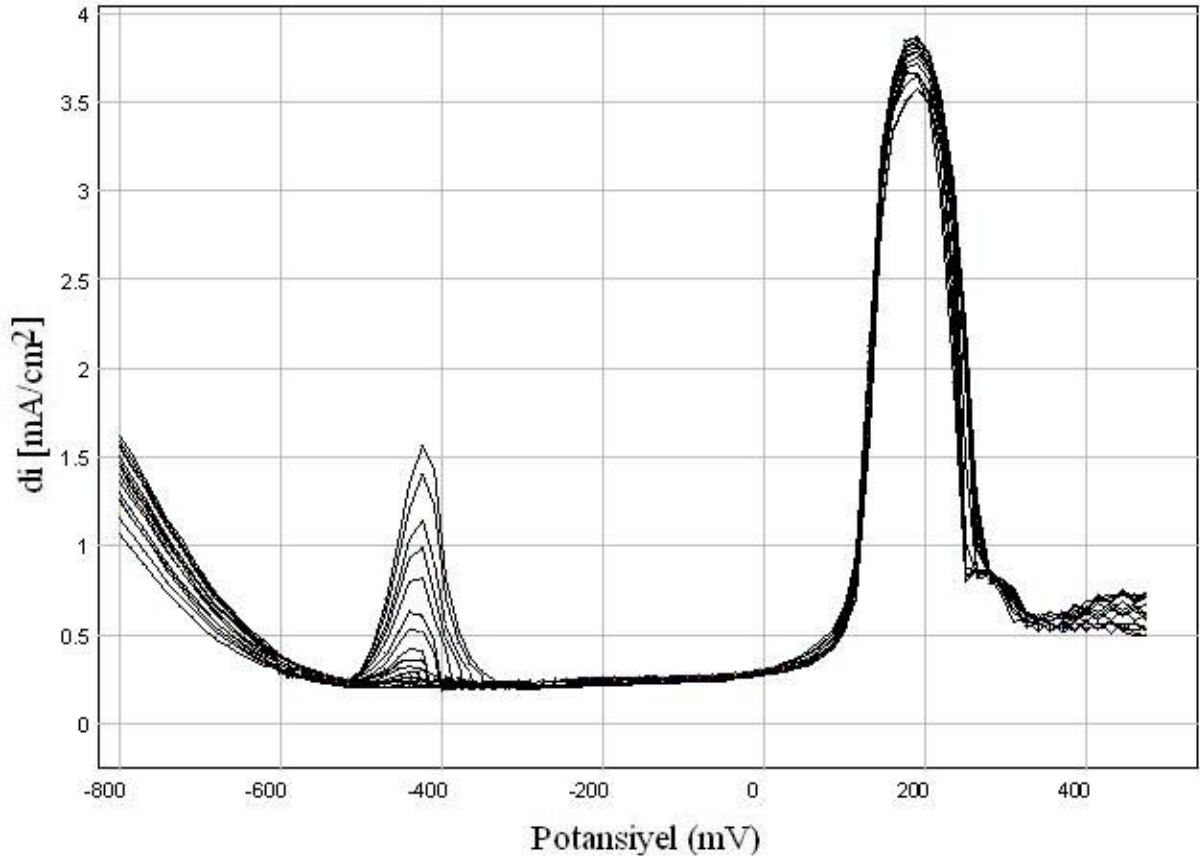
Şekil 4.19 31,75–9525 ppb Cu^{2+} iyonu içeren çözelti için elde edilen sıyırma voltamogramları. Biriktirme süresi: 60 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



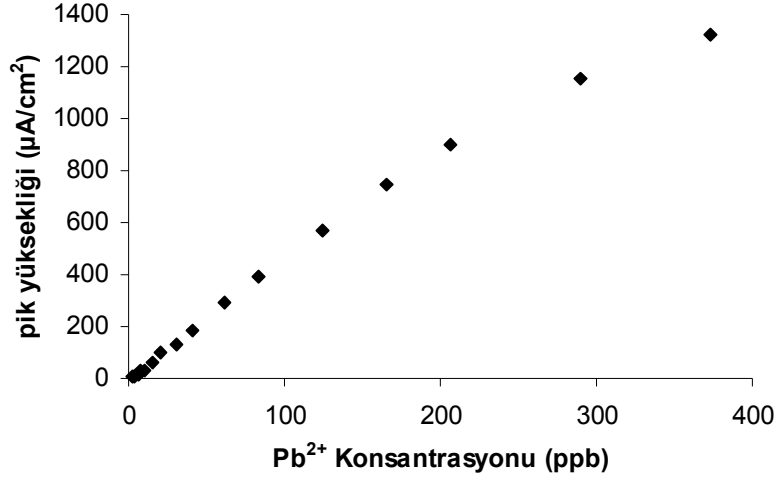
Şekil 4.20 31.75 – 9525 ppb Cu^{2+} iyonu içeren çözelti için elde edilen pik yükseklikleri. Biriktirme süresi: 60 s, etkin tarama hızı: 150 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV

Doğrusal konsantrasyon aralığı 31,75 – 1270 ppb olarak saptanmıştır (kalibrasyon denklemi:

$y = 4,3053x - 17,49$, korelasyon katsayısı: $R^2 = 0,9961$). Elektrot eser miktarda Cu^{2+} 'a karşı Pb^{2+} için uygulanan biriktirme süreleri için Pb^{2+} kadar duyarlı olmadığından ve boş deneme sinyaline karşı gelen standart sapma değerleri yüksek olduğundan tayin sınırları kurşun kadar düşük değildir. Cu^{2+} için daha düşük konsantrasyonlarda sistematik bir inceleme yapılmamıştır. Bunun yerine Cu^{2+} içeren sentetik çözeltide ve gerçek örnekte Pb^{2+} tayinine yönelinmiştir. Şekil 4.21 ve 4.22'de Cu^{2+} içeren sentetik çözeltide Pb^{2+} iyonlarına ait voltamogramlar ve pik yüksekliklerinin konsantrasyona bağımlılığı görülmektedir. Kurşun için 2 – 200 ppb aralığında doğrusal bir cevap elde edilmiştir. (Kalibrasyon denklemi: $y = 4,6632x - 2,863$, Korelasyon katsayısı: $R^2 = 0,9981$). Bakır konsantrasyonunun kurşun konsantrasyonuna oranla çok yüksek olduğu ve kurşun tayininin yapıldığı gerçek örneklerle ilgili sonuçlar sonraki bölümlerde verilecektir.



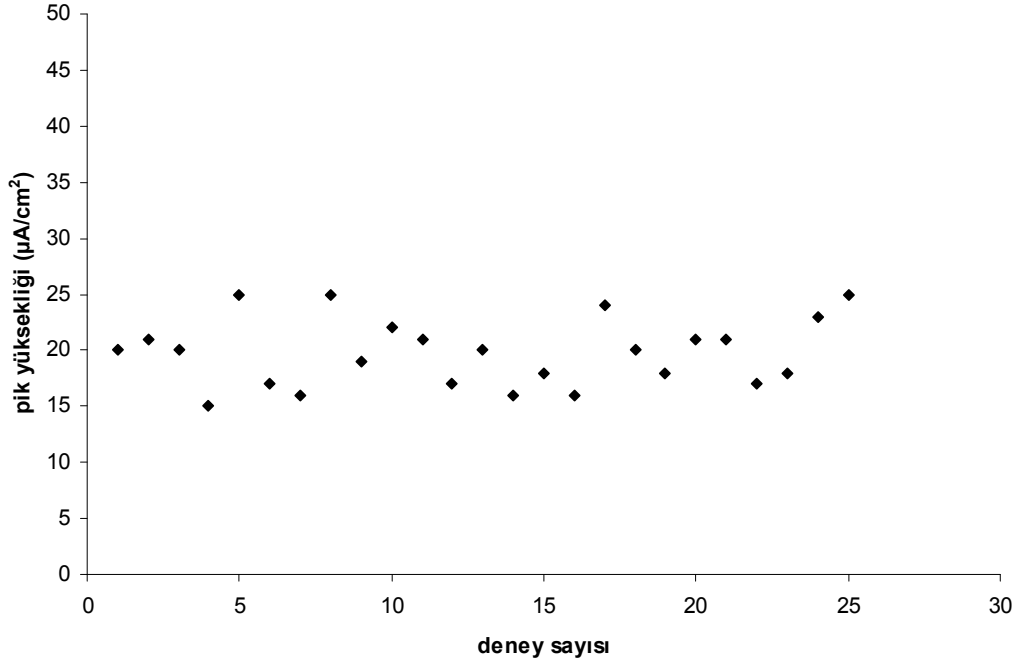
Şekil 4.21 6,5 ppb Cu^{2+} iyonu içeren çözeltiye 2,07 – 372,6 ppb arası Pb^{2+} iyonu eklenerek elde edilen voltamogramlar. Biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



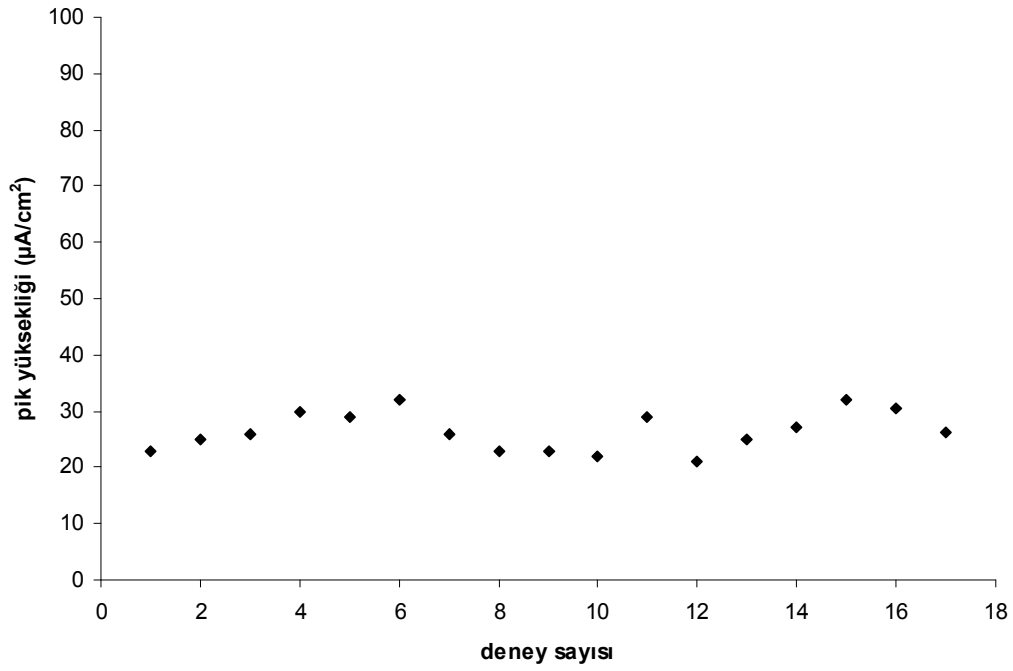
Şekil 7.22 6,5 ppb Cu²⁺ iyonu içeren çözeltilere 2,07 – 372,6 ppb arası Pb²⁺ iyonu eklenerek elde edilen pik yükseklikleri. Biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV

4.4 Elektrodun Tekrarlanabilirliği ve Tanıma Sınırı

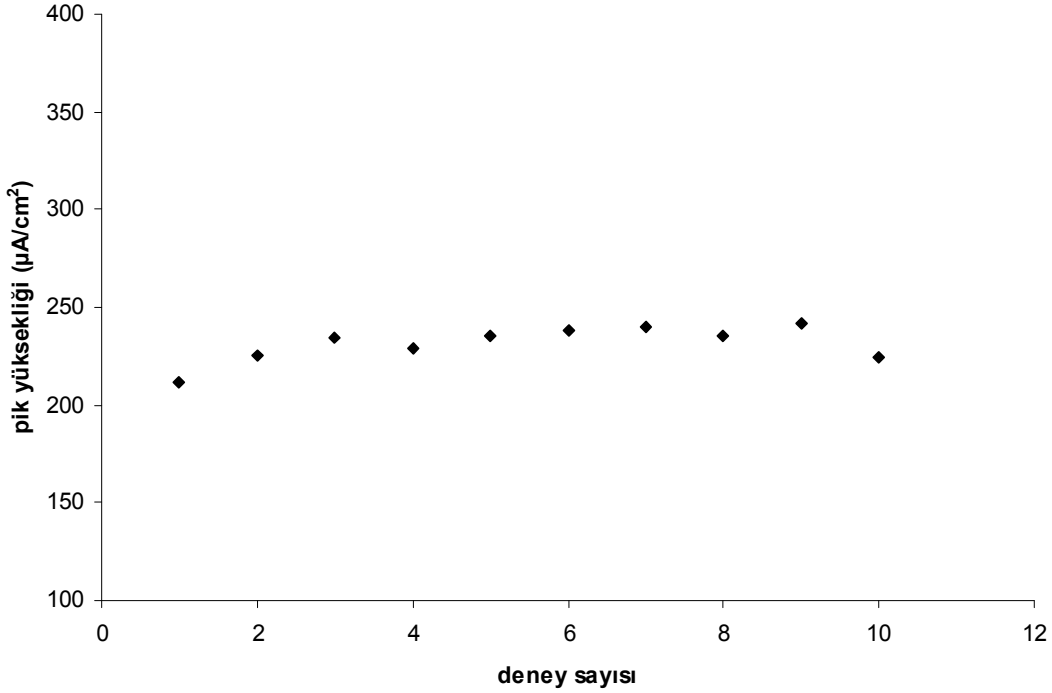
Pb²⁺ konsantrasyonunun 10^{-7} ve 10^{-8} M mertebesinde olduğu çözeltilerden tarama hızı 300 mV/s olarak sabit tutularak farklı biriktirme sürelerinde elektrodun tekrarlanabilirliği ölçülmüştür. Şekil 4.23’ de 6 ppb Pb²⁺ içeren çözeltilerde 3 dakika biriktirme süresinde alınan tekrarlı ölçümler gösterilmektedir. Bu konsantrasyondaki çalışmalar en az 5 tekrarlı ölçüm içeren 5 ayrı çözeltide yapılmış ve veriler birleştirilmiştir. Pik yüksekliğindeki yüzde bağıl standart sapma % 15,3 (n=25) olarak bulunmuştur. Pb²⁺ iyon konsantrasyonu 2ppb olan çözeltilerde 10 dakikalık biriktirme süresinde alınan tekrarlı ölçümlerde yüzde bağıl standart sapmanın % 13,2 (n=17) olduğu saptanmıştır (Şekil 4.24). Daha düşük Pb²⁺ çözeltilerinde tekrarlanabilirliğin daha iyi olduğu görülmüştür. Örneğin 40 ppb Pb²⁺ içeren çözeltilerde 3 dakika biriktirme süresinde yüzde bağıl standart sapma % 3,9 (n=10) olarak saptanmıştır (Şekil 4.25).



Şekil 4.23 6 ppb Pb^{2+} içeren çözeltilerde alınan tekrarlı ölçümler, biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV, ortalama pik yüksekliği: 19,8 μA



Şekil 4.24 2 ppb Pb^{2+} içeren çözeltilerde alınan tekrarlı ölçümler, biriktirme süresi: 600 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV, ortalama pik yüksekliği: 26,5 μA



Şekil 7.25 40 ppb Pb²⁺ içeren çözeltilde alınan tekrarlı ölçümler, biriktirme süresi: 1800 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV, ortalama pik yüksekliği: 231,4 µA

Bu sonuçlara göre, elektrodun tekrarlanabilirliği yeterlidir. Biriktirme süresinin artırılması ya da daha derişik çözeltilerde çalışılması durumunda tekrarlanabilirliğin daha da iyileştirilebileceği görülmektedir. Elektrodun uzun süreli kullanımlarda kararlılığı, çalışılan elektrolit çözeltisi, örnek yapısı ve saklama koşullarına bağlı olarak değişebilir. Bu çalışmada uygun sıyırma pikleri elde edilmesi nedeniyle 0,1 M HCl çözeltisinde çalışılmıştır. Epoksi esaslı elektrotların asidik çözeltilerde belli bir süre sonra bozulduğu belirtilmektedir (Baron, 2003). Literatürde daha farklı elektrolit ortamlarında bazı çalışmalar vardır (Fischer, 1999; Lee, 2002). Bu nedenle bu tür ortamlarda da çalışmalar tekrarlanabilir. Ancak polimer bazlı bu tür elektrotların tek kullanımlık şerit elektrotlar halinde kullanılması mümkün olduğundan ve bu çalışmaların ardından da bu tür elektrotlar hazırlanması planlandığından, bu açıdan bir sakınca görülmemelidir. Ayrıca kullandığımız elektrotların yüzeyi mekanik olarak yenilenebilmekte ve tekrarlanabilirliği iyi olan sonuçlar elde edilebilmektedir.

Klorür içeren destek elektrolitinde çalışılması nedeniyle elektrodun yüzeyi anodik yönde tarama sonucu gözle de fark edilebilecek beyaz – gri renkte Hg₂Cl₂ tabakası ile kaplanmaktadır. Gerek tek başına cıva içeren gerekse diğer metal iyonlarını da içeren çözeltilerde, ardışık ölçümlerde elde edilen voltamogramlarda da görüldüğü gibi cıvaya ait,

büyüklüğü değişmeyen sıyırma pikleri elde edilmektedir. Bu da kararlı, tekrarlanabilir bir cıva filmi oluştuğunu göstermektedir. Bu şekilde kaplanmış elektrotlarda, metal iyonlarına ait sıyırma piklerinin önemli oranda büyümesi ve pik şiddetleri ile konsantrasyonları arasında doğrusal ilişkilerin kurulabilmesi duyarlı ve tekrarlanabilir analizlerin yapılabileceğini göstermektedir. Elektrodun analizler arasında yıkanması ya da saklanması aşamaları için bazı özel önlemler alınarak aynı cıva film yüzeyinin çok daha uzun süre kullanılması konusunda bazı çalışmalar yapılması planlanmaktadır.

Pb^{2+} içermeyen boş deneme çözeltisinde ölçülebilecek bir sinyal elde edilemediği ve sentetik Pb^{2+} çözeltilerinde elde edilen kalibrasyon doğruları y eksenini negatif değerde kestikleri için tayin sınırlarının belirlenmesi için tahmini tayin sınırlarına yakın konsantrasyonda Pb^{2+} eklenen çözeltilerde “tanıma sınırı” hesaplanmıştır. Tanıma sınırı (LOD) analitin yüksek bir güvenilirlikle, var olup olmadığının tespiti için yeterli olan en küçük konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır (Çelik Canpolat, 2007) . LOD boş denemenin standart sapmasının 3 katının kalibrasyon denklemi eğimine bölünmesiyle elde edilebilir ($3S_B/m$) .

Tekrarlanan ölçümlerle elde edilen sinyal büyüklükleri için elde edilen S_B değerlerinden ve Çizelge 7.2’de verilen kalibrasyon denklemlerinden yararlanılarak LOD hesaplanmıştır.

Elektrodun tekrarlanabilirliğinin ölçüldüğü 3 ve 10 dakikalık biriktirme süresi için elde edilen veri serilerinden yararlanılarak 10 dakikalık biriktirme süresi için LOD 0,98 ppb, 3 dakikalık biriktirme süresi için LOD 1,51 ppb olarak bulunmuştur.

4.5 Atık Su Standardı ile Pb^{2+} Tayini

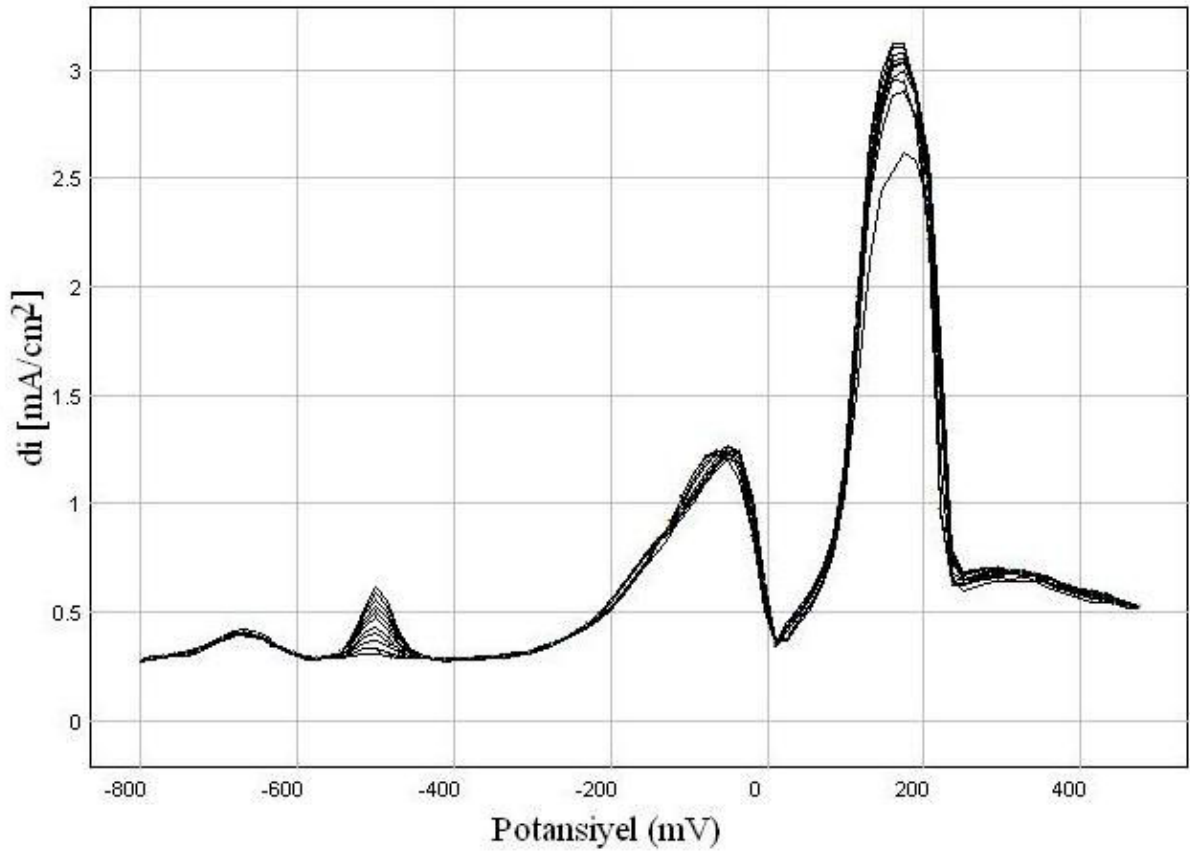
Bu analiz için standart katma yöntemi uygulandı. Atık su standardından 1 ml alınarak 0,1 M HCl çözeltisi ile hacim 10 ml’ye tamamlandı ve ölçüm alındı. Daha sonra bu örnek çözeltisi üzerine 10^{-5} M Pb^{2+} çözeltisinden 50’şer μ L ilave edilerek ölçümler alındı, gerekli hacim düzeltmeleri yapıldı.

Atık su standardında bulunan türler ve konsantrasyonları Çizelge 4.3’ te gösterilmektedir. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4. 26’de ve standart katma ölçü eğrisi Şekil 4. 27’de verilmektedir.

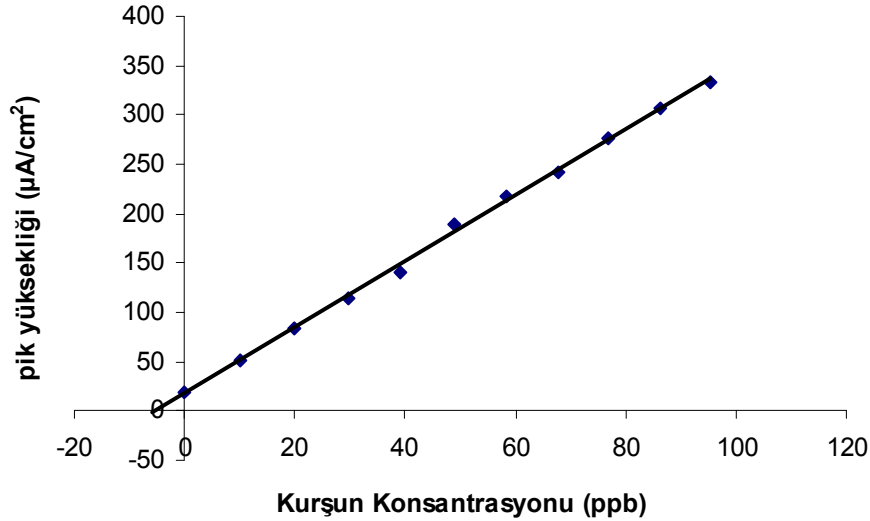
Çizelge 4.3 Specpure Toprak ve Atık Su Standardı 4 için doğrulanmış konsantrasyonlar ($\mu\text{g/ml}$)*

Ag: < 0,02	As: < 0,2	Hg: < 0,2	Mg: < ,002
Ca: <0,002	Co: 10,0	Na: < 0,1	Pb: < 0,1
Fe: 20,0	K: < 0,5	Tl: 5,0	Zn: 10,0
Mo: < 0,04	Ni: 10,0	Be: 5,0	Mn: 10,0
Se: < 0,5	V: 20,0	Cu: 10,0	Sb: 5,0
Al: 20,0	Ba: < 0,003	Cd: < 0,02	Cr: < 0,02

*Matriks: %2 HNO_3 /tartarik asit



Şekil 4.26 Atık su standardına 0- 95,2 ppb Pb^{2+} ilave edilerek elde edilen voltamogramlar, biriktirme süresi: 180s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV



Şekil 4.27 Atık su standardına 0- 95,2 ppb Pb²⁺ ilave edilerek elde edilen standart katma ölçü eğrisi, biriktirme süresi: 180 s, etkin tarama hızı: 300 mV/s, biriktirme potansiyeli: -800 mV. Kalibrasyon denklemi: $y = 3,3415x + 18,117$; korelasyon katsayısı (R^2): 0,9982

Atık standardında bulunan ve kurşun ile girişim yapabilecek olan talyum konsantrasyonu kurşun konsantrasyonundan en az 50 kat fazladır. Voltamogramda -650 mV civarında ortaya çıkan ve kurşun pikinden yeterince ayrılan pikin talyum'a ait olduğu söylenebilir (Munteanu, 2006). Ayrıca standarttaki bakır ve antimon konsantrasyonu kurşun konsantrasyonundan sırasıyla 100 ve 50 kat daha fazladır. Literatürdeki çalışmalara göre, yaklaşık olarak -200 – 0 mV arasında ortaya çıkan genişlemiş pikin bu türlere ait olduğu düşünülmektedir (Metrohm Application Bulletin, bkz kaynaklar). Ölçü eğrisinden örnekteki kurşun konsantrasyonu 5,62 ppb olarak bulunmuştur. Seyreltilmiş örnekteki kurşun konsantrasyonu 10 ppb'den küçük bir konsantrasyona karşı geldiğinden elektrodun bu gibi örneklerde kurşun tayininde kullanılabileceği görülmektedir.

Elde edilen bu sonuçlar, hazırlanan elektrodun literatürdeki benzer elektrotlarla (bkz. Bölüm 2.4.2.3 ve Çizelge 2.4) duyarlık ve tekrarlanabilirlik özellikleri açısından benzer düzeyde olduğunu, hatta bazılarında daha iyi bir performans gösterdiğini ortaya koymaktadır. Performans özellikleri çalışılan elektrokimyasal yöntem, kullanılan destek elektrolitinin cinsi ve konsantrasyonuna, elektrodun şekli ve büyüklüğüne, elektrot üzerinde yapılan diğer modifikasyonlara bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, potansiyometrik sıyırma yada sıyırma basamağı sırasında döner elektrotlar yada ultrases kullanımı gibi yöntemler daha yüksek sinyaller alınmasını sağlamaktadır. Metal iyonlarıyla kompleks yapan iyonların varlığı

sıyırma piklerinin büyümesini ve bazı durumlarda daha iyi ayrılmasını sağlamakta, diğer yandan Nafyon gibi iyon değiştiricilerle yapılan yüzey modifikasyonu metal iyonlarının seçici olarak biriktirilmesinde ve filmin kararlılığında bir artışa neden olmaktadır. Mikroelektrotlar kullanıldığında da, daha hızlı tarama yöntemlerinin kullanılabilmesinin bir sonucu olarak sinyal arttırılabilmektedir. Diğer yandan, hazırlanan grafit/epoksi esaslı bu elektrot civa dışında da bazı metallerle (Bizmut, gümüş, altın gibi) modifiye edilebilir ve değişik amaçlar için kullanılabilir. Ayrıca diğer karbon esaslı malzemelerle (karbon nanotüp gibi) modifikasyon, hazırlanan elektrodun çok daha iyi bir performans göstermesini sağlayacaktır. Bunların sonucu olarak, elde edilen tayin sınırları daha da iyileştirilebilir.

Çalışmanın diğer önemli bir sonucu ise, civa esaslı elektrotlarda tekrarlanabilir sonuçlar alınmasını güçleştiren ve gerçek örneklerde genellikle kaçınılmaz olarak bulunan klorür iyonu varlığında analizlerin gerçekleştirilmiş olmasıdır. Sonuçlar, elektrot üzerinde gözle de görülebilen kararlı bir kalomel tabakasının oluştuğunu ve incelenen metal iyonlarının ardışık olarak duyarlı bir şekilde analizinde kullanılabileceğini göstermektedir. Bu şekilde metalik civanın kullanımında ortaya çıkan sakıncalar ortadan kalkacaktır.

KAYNAKLAR

- Adams, R. N., (1958), *Anal. Chem.*, “Carbon Paste Electrodes”, *Anal. Chem.*, 30 1576
- Adeloju, S. B. ve Pablo, F., (1994), “Adsorptive cathodic stripping voltammetric determination of ultra-trace concentrations of vanadium on a glassy carbon mercury film electrode”, *Anal. Chimica Acta*, 288 3 157
- Adeloju, S. B., Young, T. M., (1995), “Anodic stripping potentiometric determination of antimony in environmental materials”, 302 2-3 225
- Adeloju, S. B., Young, T. M., Jagner, D. ve Batley, G. E., (1999), “Constant current cathodic stripping potentiometric determination of arsenic on a mercury film electrode in the presence of copper ions”, *Anal. Chimica Acta*, 381 2-3 207
- Alzand, I., (1981), “Studies of Mercury Film on Carbon Electrode for Metal Ion Analysis Relevant to Natural Waters”, Carleton University, Ottawa
- Anderson, J. E. ve Tallman, D. E., (1976), “Graphite-epoxy mercury thin film working electrode for anodic stripping voltammetry”, *Anal. Chem.*, 48 209
- Anderson, J.L., Bowden, E.F. ve Pickup, P.G., (1996), “Dynamic Electrochemistry: Methodology and Application”, *Anal. Chem.*, 68:379R
- Andrews, R. W., Larochelli, J. H. ve Johnson, D. D., (1976), “Determination of trace mercury(II) in 0.1 M perchloric acid by differential pulse stripping voltammetry at a rotating gold disc electrode”, *Anal. Chem.*, 48 212
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., (1980), “Electrochemical Methods Fundamentals and Applications”, John Wiley and Sons, New York
- Barker, G. C., (1958), “Square wave polarography and some related techniques”, *Anal. Chim. Acta*, 18 118
- Barker, G. ve Gardner, A. W., (1960), “Pulse polarography” *Anal. Chem.*, 173 79
- Bernnstainer, A., (1991), “Electrochemical Study and Characterization of Novel Microelectrode Materials”, New Mexico State University, New Mexico
- Blaedel, W. J., Wang, J., (1980), “Characteristics of a Rotated Porous Flow-Through Electrode”, *Anal. Chem.*, 52 1697
- Boguslaw, B., (2006), “Refreshable mercury film silver based electrode for determination of chromium(VI) using catalytic adsorptive stripping voltammetry”, *Anal. Chimica Acta*, 570 2 195
- Bravendrecht, E., (1967), *Electroanalytical Chemistry, Vol II*, A. J. Bard, New York
- Bruland, K. W., Rue, E. L., Donat, J. R., Skrabal, S. A. ve Moffett, J. W., (1999), “Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample”, *Anal. Chimica Acta*, 405 1-2 99
- Buffle, J., Tercier-Waeber, M.L., (2005), “Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements”, *Trends Anal. Chem.*, 24:172
- Carapuça, H. M., Monterroso, S. C. C., Rocha, L. S. ve Duarte, A. C., (2004), “Simultaneous

determination of copper and lead in seawater using optimised thin-mercury film electrodes in situ plated in thiocyanate media”, *Talanta*, 64 2 566

Carregalo, S., Merkoçi, A. ve Alegret, S., (2004), “Application of Graphite-Epoxy Composite Electrodes in Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry of Heavy Metals”, *Microchimica Acta*, 147 245

Castro, A. A., Wagener, A. L. R., Farias, A. M. ve Bastos, M. B., (2004), “Adsorptive stripping voltammetry of 1-hydroxypyrene at the thin-film mercury electrode—basis for quantitative determination of PAH metabolite in biological materials”, *Anal. Chimica Acta*, 521 2 201

Coco, F. L., Monotti, P., Fiecchi, V. ve Ceccon, L., (2000), “Determination of lead (II) and cadmium (II) in hard and soft wheat by derivative potentiometric stripping analysis”, *Anal. Chimica Acta*, 409 1-2 93

Coco, F. L., Ceccon, L., Ciruolo, L. ve Novelli, V., (2002), “Determination of cadmium(II) and zinc(II) in olive oils by derivative potentiometric stripping analysis”, *Food Control*, 14 55

Copeland, T. R., Christie, J. H., Osteryoung, R. A. ve Skogerboe, R. K., (1973), “Analytical applications of pulsed voltammetric stripping at thin film mercury electrodes”, *Anal. Chem.* 45 2171

Copeland, T. R., Skogerboe, R. K., (1974), “Elimination of Copper-Zinc Intermetallic Interferences in Anodic Stripping Voltammetry”, *Analytical Chemistry*, 46 1257A

Cox J.A., Ph.D. Thesis, University of Illinois, 1967

Crosmun, S. T., Dean, J. A. ve Stokely, J. R., (1975), “Pulsed anodic stripping voltammetry of zinc, cadmium and lead with a mercury-coated wax-impregnated graphite electrode”, *Anal. Chim. Acta*, 75 421

Daniele, S., Bragato, C. ve Baldo, M. A., (1998), “An approach to the calibrationless determination of copper and lead by anodic stripping voltammetry at thin mercury film microelectrodes. Application to well water and rain”, *Anal. Chimica Acta*, 346 2 145

de Vries, W. T. ve van Dalen, E., (1967) “Linear potential-sweep voltammetry at a plane mercury- film electrode”, *J. Electroanal. Chem.* 14 315

Delahay, P., (1954), *New Instrumental Methods in Elektrochemistry*, Interscience, New York

Demetriades, D., Economou, Voulgaropoulos, A., (2004), “A Study of Pencil-Lead Bismuth-Film Electrodes for the Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry”, *Analytica Chimica Acta*, 519 167

Ed., *Water Analysis*, (1984), *Water Analysis, Vol. II, Inorganic Species, Part 2*. Academic Press, p. 345

Eggins, R. Brian, (2000), *Chemical Sensors and Biosensors*, John Wiley&Sons, Ltd

Eisner, V., Turner, J. A. ve Osteryoung, R. A., (1976) “Staircase Voltammetric Stripping Analysis at Thin Film Mercury Electrodes”, *Anal. Chem.*, 48 1603

Ellis, W. D., (1973), “Anodic Stripping Voltammetry”, *J. of Chemical Education*, 50 131A

EPA, March (1998), "Field sampling and Analysis Technologies Matrix and Reference Guide" First Edition 1540/B-98/002

Farghaly, O. A., (2004), "A novel method for determination of magnesium in urine and water samples with mercury film-plated carbon paste electrode", *Talanta*, 63 2 497

Fischer, E., van der Berg, M. G., (1999), "Anodic Stripping Voltammetry of Lead and Cadmium Using A mercury Film Electrode and Thiocyanate", *Anal. Chimica Acta*, 385 273

Flato, J. B., (1972), "The Renaissance in Polarographic and Voltammetric Analysis, Analytical Chemistry", 44 75A

Fleet, B. and Gunasingham, H., (1992), "Electrochemical sensors for monitoring environmental pollutants", *Talanta*, 39:1449

Florence, T. M., (1970), "Anodic stripping voltammetry with a glassy carbon electrode mercury-plated in situ", *J. Electroanal. Chem.*, 27 273

Freiha, B. A., (1986), Ph. D. Dissertation, New Mexico State University, Las Cruces

Friberg, L., Nordberg, G.F. ve Vouk, S., (1979), "Handbook on the Toxicity of Metals" Elsevier, New York

Gagneten, A.M., Vila, I., (2001), "Effects of Cu²⁺ and pH on the fitness of *Ceriodaphnia dubia* (Richard 1894) (Crustacea, Cladocera) in microcosm experiments", *Environmental Toxicology*, 16:5:428

Gardiner, K. W. ve Rogers, L. B., (1953), "Coulometric Determination of Submicrogram Amounts of Cadmium and Zinc", *Anal. Chem.* 25 1393

Gaylor, V. F., Elving, P. J., Conrad, A. L., (1953), "Polarographic Oxidation of Phenolic Compounds", *Anal. Chem.*, 25 1078

Hartley A.M., Hiebert A.G. and Cox J.A., (1968), "Preparation and properties of a platinum-based mercury-film electrode", *J.Electroanal.Chem.*, 17 81-86

Heineman, W. R., Mark, H. B., Wise, J. A. ve Roston, D. A., (1984), *Laboratory Techniques in Electrochemical Chemistry*, New York, p. 499

Heineman, W. R., (1981), *Water Quality Measurement*, New York, p. 125

Hopps, H.C. ve Cannon, H.L., (1972), "Geochemical Environment on Relation to Health and Disease", *Annals of the New York Academy of Sciences*, 199

Joyce R.J. and Westcott C.C., 1996, "National Bureau of Standards Symposium on Trace Characterization"

Kachoosangi, R. T., Banks, C. E., Ji, X. Ve Compton, R. G., (2007), "Electroanalytical Determination of Cadmium(II) and Lead(II) Using an in-situ Bismuth Film Modified Edge Plane Pyrolytic Graphite Electrode", *Analytical Science*, 23 283

Kadara, R. O., Tothill, I. E., (2004), "Stripping Chronopotentiometric Measurements of Lead(II) and Cadmium(II) in Soils Extracts and Wastewaters Using a Bismuth Film Screen-Printed Electrode Assembly", *Anal. Bioanal. Chem.*, 378 770

Kefala, G., Economou, A. Ve Voulgaropoulos, A., (2004), "A Study of Nafion-coated Bismuth-film Electrodes for The Determination of Trace Metals by Anodic Stripping

Voltammetry”, *Analyst*, 129 1082

Kemula W., Kublik Z. and Galus Z., (1959), “Influence of Gold in a Mercury Electrode on Certain Electrode Processes”, *Nature*, 1.84 1795

Kemula, W., (1960), *Advances in Polarography*, Vol. 1, I. S. Longmuir ed., Pergamon, Oxford

Kemula, W. ve Kublik, Z., (1963), “Application of hanging mercury drop electrode in analytical chemistry”, *Advan. Anal. Chem. Instr.*, 2 123

Kounaves, S. P., (1985), “Study of the Formation of True Mercury Films For Electroanalytical Applications to Speciation”, Geneve

Krause, M. S., Jr., ve Ramaley, L., (1969), “Theory of Square Wave Voltammetry”, *Anal. Chem.*, 41 1365

Lau, O.W., Ho, S.Y., (1993), “Simultaneous determination of traces of iron, cobalt, nickel, copper, mercury and lead in water by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry after preconcentration as their piperazino-1,4-bis(dithiocarbamate) complexes”, *Anal. Chim. Acta*, 280:269

Lee, J. D. ve Lo, J. M., (1994) “Preconcentration of trace metals in sea water matrix for differential pulse anodic stripping voltammetry”, *Anal. Chimica Acta*, 287 3 259

Lee, T., Chung, K. Ve Park, J., (2002), “Anodic Stripping Voltametric Characteristics of Carbon Composite Electrodes with Mercury Precursors”, *Electroanalysis*, 14 12 833

Limson, J. ve Nyokong, T., (1998), “Substituted catechols as complexing agents for the determination of bismuth, lead, copper and cadmium by adsorptive stripping voltammetry”, *Anal. Chimica Acta*, 344 1-2 87

Liu, R.M., Liu, D.J., Sun, A.L., (1993), “Simultaneous determination of multicomponents by flow injection analysis : Determination of copper and zinc in serum by using zincon as colouring reagent”, *Talanta*, 40:511

Lu, T. H., Huang, J. F. ve Sun, W., (1999) “Square-wave anodic stripping voltammetric determination of thallium(I) at a Nafion/mercury film modified electrode”, *Talanta*, 49 59

Lu, T. H., Huang, J. F. ve Sun, W., (2001), “Perfluorinated anion-exchange polymer mercury film electrode for anodic stripping voltammetric determination of zinc(II): effect of model organic compounds”, *Anal. Chimica Acta*, 454 1 93

Ly, S. Y., Kim, D. H. ve Kim, M. H., (2002), “Square-wave cathodic stripping voltammetric analysis of RDX using mercury-film plated glassy carbon electrode”, *Talanta*, 58 919

Marple T. and Rogers L., (1953), “Polarographic Studies with Stationary Mercury-Plated Platinum Electrode”, *Anal.Chem.*, 25 1351

Matson, W. R., Roe, D. K. ve Carritt, D. E., (1965), “Composite Graphite-Mercury Electrode for Anodic Stripping Voltammetry”, *Anal. Chem.*, 37 1594

Matson, W. R., Roe, D. K. ve Carritt, D. E., (1965), “Composite Graphite-Mercury Electrode for Anodic Stripping Voltammetry”, *Anal. Chem.*, 37 1594

Matysik, F. M., Matysik, S., Brett, A. M. O. Ve Brett, C. M. A., (1997), “Ultrasound-Enhanced Anodic Stripping Voltammetry Using Perfluorosulfonated Ionomer-Coated

Mercury Thin Film Electrodes”, *Anal. Chem.*, 69 1651

McGaw, E., Swain, G. M., (2006), “A Comparison of Boron-Doped Diamond Thin-Film and Hg-Coated Glassy Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetric Determination of Heavy Metal Ions in Aqueous Media”, *Anal. Chimica Acta*, 575 180

Mclaren, K. G. ve Bately, R. E., (1977), “Radiation-cured polymer-impregnated graphite electrodes for anodic stripping voltammetry”, *J. Electroanal. Chem.*, 79 169

Metrohm, Application Bulletin, “Voltammetric analysis methods for thallium, antimony, bismuth, iron, copper and vanadium”, 74/3 e

Miguel, A. H. ve Jankowski, C. M., (1974), “Determination of trace metals in aqueous environments by anodic stripping voltammetry with a vitreous carbon rotating electrode”, *Anal. Chem.*, 46 1832

Monterroso, S. C. C., Carapuça, H. M., Simao, J. E. J. ve Duarte, A. C., (2003), “Optimisation of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential”, *Anal. Chimica Acta*, 503 2 203

Moreno-Baron, L., Merkoçi, A., Alegret, S., (2003), “Graphite-Epoxy Composite as an Alternative Material to Design Mercury Free Working Electrodes for Stripping Voltammetry”, *Electrochimica Acta*, 48 2599

Moris, J. B., Schempf, J. M., (1959), “Voltammetric Studies at Graphite Electrode”, *Anal. Chem.*, 31 286

Munteanu, G. G. Ve Munteanu, S. G., (2006), “Electroanalytical Characteristics of a Subnanometer Thin-Film Mercury-Carbon Electrode in Anodic Stripping Voltammetry with a Linear High-Rate Potential Sweep: Determination of Tl(I)”, *J. Anal. Chem.*, 61 3 266

Nagaosa, Y., Mizuyuki, T., (1995), “Determination of Cu(II) and Ni(II) as chelates with butyl xanthate by liquid chromatography with electrochemical and spectrophotometric detection” *Anal. Chim. Acta*, 311:225

Nascimento, P. C., Bohrer, D., Carvalho, L. M., Caon, C. E., Pilau, E., Baratto, Z. ve Stefanello, R., (2004), “Determination of cadmium, lead and thallium in highly saline hemodialysis solutions by potentiometric stripping analysis (PSA)”, *Talanta*, 65 4 954

Niagu, J. (2002), “Field detection and monitoring of explosives”, *Trends Anal. Chem.*, 21:292

Nolan, M. A. Ve Kouvanes, S. P., (2000), “The Source of the Anomalous Cathodic Peak During ASV with In Situ Mercury Film Formation in Chloride Solutions, *Electroanalysis*”, 12 2 96

Nürnberg, H.W.(1984), “The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation”, *Anal. Chim. Acta*, 164:1

Olsen, K., Wang, J., Setiadji, R. ve Lu, J., (1994), “Field Screening of Chromium, Cadmium, Zinc, Copper, and Lead in Sediments by Stripping Analysis”, *Environmental Sci. Technol.*, 28:2074

Osteryoung, R. A. ve Christie, J. H., (1974), “Theoretical Treatment of Pulsed Voltammetric Stripping at the Thin Film Mercury Electrode”, *Anal. Chem.*, 46 351

Pais, I., Jones, J.B., (1997), *The Hand book of Trace Elements*, St. Luice Press, Boca Raton,

Florida

- Paneli, M.G., Voulgaropoulos, A., (1993), "Applications of adsorptive stripping voltammetry in the determination of trace and ultratrace metals", *Electroanalysis*, 5:355
- Perone, S. P., (1963), "The Application of Stripping Analysis to the Determination of Silver(I) Using Graphite Electrodes", *Anal. Chem* 35 2091
- Perone, S. P. ve Kretbon, W. J., (1965), "Anodic Stripping Voltammetry of Mercury(II) at the Graphite Electrode", *Anal. Chem.*, 37 968
- Petrovic, S. C. ve Dewald, H. D., (1998), "Square-wave anodic stripping voltammetry of Zn(II) as a method for probing instabilities at a glassy carbon mercury film microelectrode", *Anal. Chimica Acta*, 357 1-2 33
- Randin, J. P., (1976), *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Vol. 7, New York
- Ramaley L., Brubaker R.L. and Enke C.G., (1963), "Mercury Coated Platinum Electrodes", *Anal.Chem.*, 35:8 1088-1089
- Riso, R. D., Corre, P. L. ve Chaumery, C. J., (1998), "Rapid and simultaneous analysis of trace metals (Cu, Pb and Cd) in seawater by potentiometric stripping analysis", *Anal. Chimica Acta*, 351 1-3 83
- Robbins G.D. and Enke C.G., (1969), "Investigation of the compound formed at a platinum-mercury interface", *J.Electroanal.Chem.*, 23 343-349
- Roe, D. K. ve Toni, J. E. A., (1965), "An Equation for Anodic Stripping Curves of Thin Mercury-Film Electrodes", *Anal. Chem.* 37 1503
- Runnells, D. D., Sherpherd, T. A., (1992), "Metals in Water. Determining Natural Background Concentrations in Mineralized Areas", *Environ. Sci. Technol.*, 26 2316
- Rusling, James F., (1984), "Variations in electron-transfer rate at polished glassy carbon electrodes exposed to air", *Anal. Chem.*, 56 575
- Salam, M. A., (2003), "Determination of Cd(II), Cu(II), Zn(II) and Pb(II) Speciation in Aqueous Solutions by Electrochemical Techniques", Carleton University, Ottawa
- Sandoz D.P. et al. *J.Electroanal.Chem.*, (1970), "The deposition and stripping of thin films of silver at gold and platinum electrodes", 24 165
- Sherigara, B. S., Shivaraj, Y., Mascarenhas, R. J., Satpati, A. K., (2007), "Simultaneous Determination of Lead, Copper and Cadmium onto Mercury Film Supported on Wax Impregnated Carbon Paste Electrode", *Electrochimica Acta*, 52 3137
- Silva, C. P., Carapuça, H. M., (2006), "Glassy carbon electrodes coated with poly(allylamine hydrochloride), PAH: Characterization studies and application to ion-exchange voltammetry of trace lead(II) at combined PAH/mercury film electrodes", *Electrochimica Acta*, 52 3 1182
- Skoog, Douglas Ai, West, Donald A., Holler, F. James, (1996), "Fundamentals of Analytical Chemistry", Sounders College Publishing
- Stojek, Z., Stepnik, R. ve Kublik, Z., (1976), "Cyclic and stripping voltammetry with graphite based thin mercury film electrodes prepared "in situ" ", *J. Electroanal. Chem.*, 74 277
- Stojek, Z. ve Kublik, Z., (1975), "Silver based mercury film electrode: I. General

characteristics and stability of the electrode”, *J. Electroanal. Chem.*, 60 349

Stojek, Z., Ostapczuk, P. ve Kublik, Z., (1976), “Silver based mercury film electrode: Part II. The influence of aging of electrode on the electrode processes of various metal ions”, *J. Electroanal. Chem.*, 67 301

Stojek, Z. ve Kublik, Z., (1977), “Silver based mercury film electrode: Part III. Comparison of theoretical and experimental anodic stripping results obtained for lead and copper”, *J. Electroanal. Chem.*, 77 205

Stulikova, M., (1973), “The deposition and stripping of mercury on a glassy carbon rotating disk electrode”, *J. Electroanalytical Chemistry*, 48, 33

Stulikova, M. ve Vydra F., (1973), “Voltammetry with disk electrodes and its analytical application: VIII. The cyclic voltammetry of copper(II) at the glassy carbon rotating disk electrode”, *Anal. Chem.*, 44 117

Tercier, M.-L.ve Buffle, J., (1993), “In situ voltammetric measurements in natural waters: Future prospects and challenges”, *Elektroanalysis* 5:187

Thongngamdee, S., (2006), “Novel Electrochemical Sensors For Environmental Monitoring”, New Mexico University, New Mexico

Turner, J. A., Eisner, U. ve Osteryoung, R. A., (1977), “Pulsed voltammetric stripping at the thin-film mercury electrode”, *Anal. Chim. Acta*, 90 25

van der Berg, C.M.G., (1991), “Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters”, *Anal. Chim. Acta*, 250:265

Van der Leest R., *Anal.Chim.Acta*, (1970), “A reproducible mercury film electrode”, 52 15X-152

Velghe, N. ve Claeys, A., (1972), “The use of a slowly dropping mercury electrode in anodic stripping alternating current voltammetry”, *J. Electroanal. Chem.*, 35 229

Vydra F., Stulik K. and Julakova E., (1976), *Electrochemical Stripping Analysis*, Harwood/Wiley, New York

Wang, J., (1981), “Epoxy-Bonded Graphite Microelectrodes for Voltammetric Measurements”, *Anal. Chem.*, 53 2280

Wang, J., (2000a), *Analytical Electrochemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons Inc. Publication

Wang, J., Lu, J., Hocevar, S. B. Ve Farias, P. A. M., (2000b), “Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry”, *Anal. Chem.*, 72 3218

Wang, J., Thongngamdee, S. ve Lu, D., (2006), “Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace beryllium at the mercury film electrode”, *Anal. Chimica Acta*, 564 2 248

WHO, (2006) “Guidelines for Drinking-water Quality” First Addendum To Third Edition Volume 1

Wise, J. A., Heineman, W. R. ve Kissinger, P. T., (1985) “Flow injection system for stripping voltammetry”, *Analytica Chimica Acta*, 172, 1

Yang, H. Y., Chen, W. Y. ve Sun, W., (1999), "Anodic stripping voltammetric determination of bismuth(III) using a Tosflex-coated mercury film electrode", *Talanta*, 50 5 977

Yoshida Z., (1981a), "Structure of Mercury Layer Deposited on Platinum and Hydrogen-evolution Reaction at the Mercury-coated Platinum Electrode", *Bull.Chem.Soc.Japan*, 54 556-561

Yoshida Z., (1981b), "Preparation of an Ideal Thin Mercury Film Electrode and Its Electrochemical Property", *Bull.Chem.Soc.Japan.*, 54 62-567

Zen, J. M. ve Huang, S. Y., (1994), "Square-wave voltammetric determination of lead(II) with a Nafion/2,2-bipyridyl mercury film electrode", *Anal. Chimica Acta*, 296 1 77

Zen, J. M: ve Ting, Y. S., (1996), "Square-wave voltammetric stripping analysis of lead(II) at a Nafion/copper-mercury film electrode", *Anal. Chimica Acta*, 332 1 59

Zen, J. M., Chung, H. H., Kumar, A. S., (2000), "Determination of Lead(II) on a Copper/Mercury Plated Screen-Printed Electrode", *Analytica Chimica Acta*, 421 189

Zittel, H. E., Miller, F. J., (1965), "A Glassy-Carbon Electrode for Voltammetry", *Anal. Chem.*, 37 200

Zolotov, Y.A., Morosanova, E.I., Zhalavannaya, S.V., Dyukarev, S.S., (1995), "Continuous flow analysis: Simultaneous spectrophotometric determinations of metals", *Anal. Chim. Acta*, 308:386

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	29.06.1983	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1997-2001	Maltepe Lisesi (Y. D. A)
Lisans	2001-2005	Yıldız Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2005-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı