

47036

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR ALTIN-CİVA PASTA
ELEKTRODUNUN GELİŞTİRİLMESİ

Kimyager Fikriye TUNCEL

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Şule AYCAN

İSTANBUL, 1995

	Sayfa No.
İÇİNDEKİLER	I
TEŞEKKÜR	IV
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
1. ÇALIŞMANIN AMACI	1
2. KONUNUN ÖZGEÇMİŞİ	3
3. KURAMSAL BİLGİLER	6
3.1. VOLTAMETRİDE KULANILAN ELEKTROTLAR	6
3.1.1. Elektrot Malzemesine Göre Elektrotlar	7
3.1.1.1. Karbon Elektrotlar	7
3.1.1.1.1. Spektroskopik Grafit Elektrotlar	7
3.1.1.1.2. Vaks ile Emprenye Edilmiş Grafit Elektrot	7
3.1.1.1.3. Pirolitik Grafit Elektrot	7
3.1.1.1.4. Karbon Pasta Elektrot	8
3.1.1.1.5. Camsı Karbon Elektrot	8
3.1.2. Fiziksel Duruma Göre Elektrotlar	9
3.1.2.1. Sıvı Elektrotlar	9
3.1.2.1.1. Civa Damla Elektrot	9
3.1.2.1.2. Asılı Civa Damla Elektrot	10
3.1.2.1.3. Akan Civa Elektrot	10
3.1.2.1.4. Dönerek Damlayan Civa Elektrot	11
3.1.2.2. Katı Elektrotlar	11
3.1.2.2.1. Platin Elektrot	12
3.1.2.2.2. Altın Elektrot	12
3.1.2.2.3. Bor Karbür Elektrot	13
3.1.3. Fonksiyonuna Göre Elektrotlar	13
3.1.3.1. Çalışma Elektrotları	13
3.1.3.2. Referans Elektrotlar	15
3.1.3.3. Yardımcı Elektrotlar	16

3.2.	ELEKTROTLARA KÜTLE TRANSFERİ	16
3.2.1.	Durgun Çözeltilerde Durgun Elektrotlara Kütle Transferi	16
3.2.2.	Düzlem Elektrotlara Lieer Difüzyon	17
3.2.3.	Konvektif Kütle Taşınması	21
3.2.4.	Durgun Çözeltiler	24
3.2.5.	Durgun Elektrotlarda Hızlı Voltaj Tarama Yöntemleri	26
3.2.6.	Single-Sweep Pik Voltametri	28
3.2.7.	Elektrot Yüzey Koşulları	31
4.	DENEYSEL BÖLÜM	32
4.1.	KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	32
4.2.	KULLANILAN ÇÖZELTİLER	33
4.3.	KULLANILAN CİHAZLAR	34
4.4.	ALTIN-CİVA PASTA ELEKTRODUNUN HAZIRLANMASI	34
4.4.1.	Altın	34
4.4.2.	Altının Saflaştırılması	35
4.4.3.	Civa	36
4.4.4.	Altın-Civa Pastasının Hazırlanması	36
4.4.5.	Altın-Civa Pastasının Elektroda Yerleştirilmesi	36
4.5.	ALTIN-CİVA PASTA ELEKTRODUNUN ÇALIŞMA ARALIĞININ SAPTANMASI	37
4.6.	ALTIN-CİVA PASTA ELEKTRODUNUN ÇALIŞMA ELEKTRODU OLARAK KULLANILMASI	46
4.7.	ALTIN-CİVA PASAT ELEKTRODU İÇİN RANDLES-SEVCİK SABİTİNİN SAPTANMASI	61

		Sayfa <u>No.</u>
4.8.	ALTIN-CİVA PASTA ELEKTRODUNUN UYGULAMALARI	63
4.8.1.	Metal Katyonlarının Yanyana Saptanması	63
4.8.2.	Altın-Cıva Pasta Elektrodu ile Çeşitli Kaplardan Asetik Asit Çözeltisine Geçen Metal İyonlarının Saptanması	67
5.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR	69
6.	KAYNAKLAR	72
ÖZGEÇMİŞ		

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sırasında bana her zaman destek olan, bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren değerli hocam Doç.Dr.Şule AYCAN'a ve altın-civa pastalarından birindeki saf altını sağlayan Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Prof.Dr.Hüseyin TURAL'a çok teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde maddi olanaklarıyla destek veren Y.T.Ü. Araştırma Fonu'na (Proje No: 93-A-01-02-03) teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada, voltametrik ölçümlerde çalışma elektrodu olarak kullanılmak üzere yeni bir altın-civa pasta elektrodu hazırlandı. Bunun için %95'lik altının saflaştırılmasıyla elde edilen saf altın yüksek saflıktaki civa ile %57.12 altın ve %42.88 civa içeren bir pasta haline getirildi. Benzer şekilde %26.10 altın ve %73.90 civa içeren bir başka pasta daha hazırlandı. Her iki pasta ayrı ayrı özel olarak yaptırılan cam boruların kapalı uç kısmına yerleştirildi. 0.126 ve 0.196 cm² alanlı bu elektrotların çalışma aralığını belirlemek için potasyum klorür, potasyum nitrat, sodyum klorür, sodyum perklorat, hidroklorik asit ve pH= 2.5-10.5 aralığındaki Britton-Robinson (BR) tampon çözeltilerinde akım-potansiyel eğrileri kaydedildi. Hazırlanan elektrotlar için anodik çözünme ve hidrojen çıkış potansiyel aralığının bir çok metal katyonunun yalnız ve yanyana saptanmasına olanak sağladığı görüldü. Yapılan deneylerde kurşun (II), kadmiyum (II) ve çinko (II) iyonlarının 1.0x10⁻⁵ M düzeyinde ayrı ayrı ve yanyana saptanabileceği gösterildi. Bir başka denemede de bakır (II), kurşun (II), kadmiyum (II), çinko (II) ve kobalt (II) iyonlarının yanyana nicel olarak analizlenebileceği saptandı. Altın ve civa yüzdeleri farklı olarak hazırlanan iki ayrı elektrot ile benzer sonuçlar alındı. Yani pastadaki altın ve civa yüzdesinin değişmesi analiz sonuçlarını etkilememektedir. Deneyler bir ay sonra tekrarlandığında yine aynı sonuçlar alındı. Bu da pastanın zamanla bozulmadığını göstermektedir.

Hazırlanan altın-civa pasta elektrodu ile cam, kristal, porselen, melamin ve seramikten yapılmış çeşitli kaplardan %4.0'lük asetik aside geçen kurşun (II) iyonu incelendi. Elde edilen sonuçlar Diferansiyel Puls Polarografi (DPP) ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometri (AAS) bulguları ile karşılaştırıldı.

Bu çalışmada, sabit alanlı elektrotların bir karakteristiği olan Randles-Sevcik sabiti (k) de hesaplandı. Bunun için kurşun (II), kadmiyum (II) ve çinko (II) iyonlarının değişik elektrolitlerde alınan akım-potansiyel eğrilerindeki pik akımlarından yararlanılarak 0.196 cm² alanlı elektrot için k: 1.91-3.27x10⁵ olarak hesaplandı.

ABSTRACT

In this study; a new gold-mercury paste electrode has been developed for using in voltammetric measurements as a working electrode. In this connection, two different paste containing 57.12% gold, 42.88% mercury and 26.10% gold, 73.90% mercury has been prepared and placed into the two special glass pipes. To determine working range of this electrode, current-potential curves have been recorded for potassium chloride, potassium nitrate, sodium chloride, sodium perchlorate, hydrochloric acid and Britton-Robinson (BR) buffer solution (pH= 2.5-10.5). It was seen that the range between anodic dissolution of mercury and hydrogen over potential for this electrode was suitable to detect various metal cations alone or simultaneous for voltammetric measurements. It was found that lead (II), cadmium (II) and zinc (II) ions could be determined at 1.0×10^{-5} M levels.

In the another experiments, it was observed that; copper (II), lead (II), cadmium (II), zinc (II) and cobalt (II) ions could also be determined simultaneously. In addition the amount of lead (II) passed in acetic acid solution (4.0%) from various crocery has been determined with gold-mercury paste electrode.

In this study, Randles-Sevcik coefficient (k) has been calculated as $k: 1.91-3.27 \times 10^5$.

1. GİRİŞ

1.1. ÇALIŞMANIN AMACI

Voltametri genellikle elektroaktif türler içeren çözelti içerisine daldırılmış bir elektroddaki akım-voltaj ilişkisinin ölçümü olarak tanımlanabilir. Daha özel olarak, elektrokimyasal selden net bir akımın geçişi sırasında elektrot yüzeyinde sürdürülen bir elektron-transfer reaksiyonu sırasında tek bir elektrodun potansiyelinin saptanmasıdır (Adams, 1969). Polarografi ise çalışma elektrodu olarak civa damla elektrodun kullanıldığı bir voltametri dalıdır (Skoog, et al., 1992). Civa damla elektrodun en önemli özelliği ileride de açıklanacağı gibi hidrojen aşırı geriliminin yüksek olması, yani daha geniş katodik bölgede çalışma olanağı sağlamasıdır. Civa damla elektrodunun yenilenebilir yüzeyi, taze yüzey oluşturması bakımından yararlı olmasına karşın her damlanın düşüşündeki ani akım düşmeleri dezavantaj olarak görülmektedir. Ayrıca civanın sürekli olarak damlaması fazla civa sarfiyatına neden olmaktadır. Harcanan civanın tekrar kullanımı için saflaştırma işleminde cihaz için gerekli saflıkta (%99.9999) civa elde edilememektedir.

Bu araştırmada, katodik bölgedeki çalışma aralığının geniş olması nedeniyle civa içeren bir elektrodun yapımı

amaçlandı. Literatür taramasında; hazırlanan elektrotların bakır, gümüş ya da altın tel veya levhaların bir süre civada bekletilerek amalgamlaştırıldığı ya da bu tel ve levha yüzeylerinin ince civa filmleri ile kaplandığı görüldü. Gerek civa damla elektrodunun sakıncalarını gidermek gerekse literatürde bulunmayan bir elektrodu gerçekleştirmek için bir altın-civa pastası hazırlanarak, özel olarak camdan yaptırılan elektrot haznesine yerleştirildi.

Böylece hem katodik çalışma bölgesi geniş, hem de yüzeyi kirlendikçe sıyrılabilen bir elektrot elde edilmiş oldu. Bu elektrodun çalışma aralığı çeşitli elektrolitler için belirlenerek elektroda ilişkin Randles-Sevcik sabiti hesaplandı. Çalışmanın son bölümünde ise hazırlanan altın-civa pasta elektrodu ile bazı örneklerdeki metal katyonlarının voltametrik analizi yapıldı.

2.KONUNUN ÖZGEÇMİŞİ

Yapılan literatür çalışmasında, potansiyometrik ve voltametrik çalışmalarda kullanılan elektrotların genellikle soymetalden ya da amalgamlaştırılmış metallerden olduğu görüldü. Metallerin amalgamlaştırılarak kullanıldığı çalışmalar oldukça eski yıllara dayanmaktadır. Örneğin Cooke, bir gümüş teli civaya daldırıp bekleterek elde ettiği elektrodu polarografik analizlerde kullanmıştır (Cooke, 1953).

Altının benzer şekilde amalgamlaştırılmasıyla dönen disk elektrotlar hazırlanmıştır (Nekrasov, et al., 1982, Korotkov, 1981). Amalgamlaştırılmış metallerden yapılmış elektrotlar potansiyometrik ölçümler için de yararlıdır. Amalgamlaştırılmış altın elektrot ile magnezyum (II), kalsiyum (II), stronsiyum (II) ve baryum (II)'nin kompleksometrik titrasyonu (Gallego, Verdejo, 1977), anyonların merkürometrik titrasyonu (Gallego, Verdejo, 1978), kalsiyum (II) ve kurşun (II)'nin EDTA ile kompleksometrik titrasyonu (Vazques, 1984) yapılmıştır. Bu tip elektrotlar, striping ve siklik voltametrik analizlerin yanısıra (Nekrasov, et al., 1989, Romeo, et al., 1990, Hirata, et al., 1990). Spektrokimyasal çalışmalar için de elverişlidir (Khanova, et al., 1980).

Altın üzerine ince bir civa filminin kaplanmasıyla oluşturulan elektrotlar çeşitli analizlerde kullanılabilir. Örneğin bazı organik bileşikler (Dobrokhotava, et al., 1990), doğal örnekler (Skreblin, Byrne, 1991) ve çeşitli metaller (Zhou, et al., 1993, Aycan, 1994, Wu, et al., 1988) bu elektrotla incelenmiştir.

Amalgamlştırılmış elektrot olarak altın dışındaki metallerin amalgamları da kullanılabilir. Örneğin, sodyum-civa amalgam elektrodu, komplekslerdeki metallerin belirlenmesinde çalışma elektrodu olarak seçilmiştir (Peaslee, et al., 1993).

Son yıllarda monosakkarit ile modifiye edilmiş altın elektrot, sitokrom c tayininde, (Qiao, et al., 1993), bis (w-merkaptosülfat) fosfat ile modifiye edilmiş elektrotlar çeşitli fosfat analizlerinde (Nakashima, et al., 1991) kullanılmaktadır.

Klorofil içeren filmler ile kaplanmış altın elektrotlardan ise çeşitli tayinlerde yararlanılmaktadır (Khanova, 1986, Tarasevich, Khanova, 1987).

Yapılan literatür çalışmasında genellikle altından yapılmış elektrotlar ile çalışıldığı görülmüştür. Asetofenol ve benzaldehitin elektroredüksiyonu (Vykhodtseva, Nekrasov, 1978), asidik ortamda civanın striping analizi (Schadewald, et al., 1984), benzokinon-hidrokinon redoks reaksiyonunun kinetiği (Rejou-Michel, et al., 1986), altın ve gümüş küre elektrotlar ile yük-transfer reaksiyonları (McIntyre, et al., 1988, Uosaki, et al., 1990), krom (VI)'nın voltametrik indirgenmesi (Sarnaik, Dhaneshwar, 1989), sulu aseton çözeltisinden klorofilin adsorpsiyonu (Tarasevich, 1989), sudaki ağır metallerin tayini (Fischer, et al., 1991) ve dopamin analizleri (Strein, Ewing, 1993) altın elektrotların kullanımına ilişkin örneklerdir.

Şimdiye kadar yapılan çalışmalara bakıldığında altın-civa pasta tipinde elektrotlara rastlanılmamıştır. Karbon pasta elektrotlar, günümüzde bile sıklıkla kullanılmaktadır (Encinas, et al., 1994, Kaplan, et al., 1993, Cooper, Hall, 1993, Cai, et al., 1993). Bazı gözenekli metallerin bu gözeneklerinin çeşitli organik malzeme ile doldurulmasıyla da pasta tipi elektrotlar hazırlanabilir (Ishida, 1993, Teraoka, et al., 1993, Katsumata, et al., 1992, Katsumata, et al., 1993).

Metal alaşımlardan yapılmış pasta tipli elektrotların sayısı azdır. Örnek olarak bakır-nikel alaşımlı pasta elektrot verilebilir (Hachisuga, Nakamura, 1993).



3. KURAMSAL BİLGİLER

3.1. VOLTAMETRİDE KULLANILAN ELEKTROTLAR

Voltametrizde kullanılan elektrotlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Kapoor, Aggarwal, 1991).

- a) Elektrot malzemesine göre
 - Metal elektrotlar
 - Soy metal elektrotlar
 - Karbon elektrotlar
- b) Elektrodun fiziksel durumuna göre
 - Sıvı elektrotlar
 - Katı elektrotlar
- c) Elektrodun fonksiyonuna göre
 - Çalışma elektrotları
 - Referans elektrotlar
 - Yardımcı elektrotlar

3.1.1. Elektrot Malzemesine Göre Elektrotlar

Metal elektrotların özellikleri bilindiğinden burada ayrıca açıklanmamıştır. Karbon elektrotlar ise şu alt gruplarda incelenebilir.

3.1.1.1. Karbon Elektrotlar

3.1.1.1.1. Spektroskopik Grafit Elektrot

Spektroskopik saflıktaki bir grafit çubuğun vaks ile kaplanmasıyla hazırlanır. Bu elektrot, oksijenin ya da çözeltinin elektroda penetrasyonu nedeniyle yinelenemeyen artık akım verir.

3.1.1.1.2. Vaks ile Emprenye Edilmiş Grafit Elektrot

(Wax-Impregnated Graphite Electrode, WIGE)

Bu elektrodta grafitin gözenekleri, grafit çubuğun sıvılaştırılmış vaksa daldırılmasıyla doldurulur. Gözeneklerin kapatılması, artık akımı azaltır, elektrodun yinelenabilirliğini arttırır. Grafitin vakum altında emprenye edilmesi daha iyidir. Bu elektrodun çalışma aralığı, (+1,2 V)-(-1,2 V)'dur.

3.1.1.1.3. Pirolitik Grafit Elektrot (PGE)

Bu elektrot, hidrokarbonların piroliziyle elde edilen pirolitik grafitin bir cam tübün ucuna yerleştirilmesiyle hazırlanır. Elektrik temasını sağlamak için grafit blokunun üstüne civa yerleştirilir. Gerekli ise, elektrodun yüzeyi silisyum karbür kağıdı ile parlatılır. PGE için normal potansiyel sınırları (+1,0 V)-(-0,8 V)'dur.

3.1.1.1.4. Karbon Pasta Elektrot (CPE)

Karbon pasta elektrot, toz edilmiş grafitin uygun bir sıvı ile (mineral yağ, bromoform, bromonaftalin) pasta haline getirilerek cam ya da teflon bir tübün ucuna doldurulmasıyla hazırlanır. Karbon pasta elektrodu hazırlamak kolaydır, düşük artık akım verir, yinelenebilirliği iyidir. Elektrodun yüzeyi, pastanın küçük bir kısmının sıyrılmasıyla periyodik olarak yenilenebilir. Bu elektrot ile sulu ortamda iyi sonuç alınmasına karşın, susuz çözücülerde, pasta dağılıp bozulabilir. Bozulmayı önlemek için asetonitril, nitrometan ve propilen karbonat ile çalışırken pastaya loril sülfat eklemek uygun olur.

3.1.1.1.5. Camsı Karbon Elektrot (Glassy Carbon Electrode, GCE)

Camsı karbon, gaz geçirmeyen ve kimyasal etkilere dirençli izotropik bir malzeme olup elektrik iletkenliği çok iyidir. Elektrot, bir cam tübün ucuna küçük bir camsı karbon çubuğun eklenmesiyle hazırlanır, yüzeyi alüminyum ile parlatılır. Karbon çubuk, cam yerine teflon tüpe de bağlanabilir. Çözünmüş oksijen ve hidrojen için yüksek aşırı gerilime sahip oluşu nedeniyle siklik voltametrik çalışmalarda çok kullanılır. Çeşitli redoks ikilileri ve proton transfer reaksiyonları camsı karbon elektrodta daha tersinir davranır. Camsı karbon elektrot, erimiş tuzların incelenmesinde de önemli bir elektroddur.

3.1.2. Fiziksel Durumuna Göre Elektrotlar

3.1.2.1. Sıvı Elektrotlar

3.1.2.1.1. Civa Damla Elektrot (Dropping Mercury Electrode, DME)

Akım şiddeti-potansiyel eğrilerinin tayini için, incelenen elektrolit çözeltisine batırılmış bir kapiler borudan damlalar halinde akan civa sütunundan yararlanılır. Bu elektroda civa damla elektrodu denir. Katot ya da anot olarak kullanılabilir. Söz konusu kapilerin içerisindeki civa, bir civa haznesi ile bağlantılı olup, kapilerin bir ucu elektrolit çözeltisine dalarken, diğer ucu da civa rezervuarına bağlıdır. Civanın hidrostatik basıncı, civanın kapilerden damlacıklar halinde akmasına neden olur. Her damlacık belirli bir büyüklüğe ulaşınca kadar büyür ve sonra düşer. Hemen ardından bir kaç saniye damla ömürlü başka bir damlacık oluşur (Heyrovsky, Kuta, 1966).

Burada kapiler çok muntazam olduğu için düşen her damla tamamen birbirinin aynıdır. Böylece akım bir damladan sonrakine doğrulukla tekrarlanabilir. Sürekli temiz elektrot yüzeyi oluştuğu için adsorpsiyonun neden olduğu kirlilikler yoktur. Ayrıca, sürekli yeni bir damla elde edildiğinden durgun elektrotlarda olduğu gibi difüzyon tabakasının kalınlığı artmaz.

Hidrojen iyonu ya da suyun civa üzerinde indirgenmesi için gerekli aşırı potansiyel yüksek olduğundan geniş bir potansiyel aralığında çalışılabilir yani katodik çalışma aralığı geniştir.

Civa damla elektrodun bu özelliklerinin yanısıra bazı dezavantajları vardır. Civa damla elektrodu (+0,4)-(-2,6) V'luk potansiyel aralığında uygundur. Civanın +0,4 V dolayında yükseltgenmesi nedeniyle, geniş pozitif potansiyel bölgesinde, elektrot malzemesi olarak kullanılamaz.



Elektrot alanının sürekli değişmesi, indirgenebilen ya da yükseltgenebilen bir madde yokken bile önemli akımlara neden olur. Ayrıca, civa damla elektrodun damla büyüklüğü, yüzey aktif maddeler varlığında, yüzey gerilimindeki değişmelere bağlı olarak değişik potansiyellerde değişebilir. Yani civa damlasının yüzeyi sabit kalmaz. Bu problemler, değişik elektrotlar hazırlanarak giderilmeye çalışılmaktadır.

3.1.2.1.2. Asılı Civa Damla Elektrot

(Hanging Mercury Drop Electrode, HMDE)

Bu elektrot, bir cam kapilerin ucunda duran asılı, küçük bir civa damlasından ibarettir. Damlanın büyüklüğü, civa akışını kontrol eden bir mikrometre ile ayarlanabilir. Böylece civa damlasının büyümesi ve periyodik düşmelerin yarattığı karmaşıklıklar giderilir. Asılı civa damla elektrot ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi, pik şeklindedir. Pikin yüksekliği yani pik akımı elektroetkin maddenin konsantrasyonuna ve voltaj tarama hızına bağlıdır. Asılı civa damla elektrot, genellikle indirgenme ya da yükseltgenmelerin tersinir olup olmadığını belirlemeye yarayan siklik voltametri yönteminde kullanılmaktadır. Bir diğer yararlı uygulama da, civa damlasına sabit bir potansiyel uygulayarak reaksiyon ürününü damla üzerinde toplamaktır. Böylece çok düşük konsantrasyonlu maddeler anodik ya da katodik sıyırma voltametrisi ile saptanabilir.

3.1.2.1.3. Akan Civa Elektrot

Doğru akım, derivatif, diferansiyel ve osilografik polarografide kullanılan bu elektrodda, civanın çözeltinin alt kısmından yüzeyine doğru akması sağlanır. Akan civa elektrot, yüksek bir artık akım verir. Bu özelliğinden dolayı, kuramsal

çalışmalarda ve metal komplekslerinin stabilite sabitlerinin saptanmasında kullanılır.

3.1.2.1.4. Döner ek Damlayan Civa Elektrot (Rotated Dropping Mercury Electrode, RDME)

Bu elektrodta, civa dakikada 100-300 devir ile döner bir tübden çözeltinin üst kısmına doğru püskürtölür. Döner ek damlayan civa elektrot, civa damla elektrodan 10-30 kez daha hassastır. Fakat akım, ikinci tip maksimum gösterir.

Döner ek damlayan civa elektrot, eser miktarların saptanmasında ve bazı anorganik iyonların amperometrik titrasyonunda kullanılır.

3.1.2.2. Katı Elektrotlar

Katı çalışma elektrotlarını genel olarak şöyle sınıflandırabiliriz.

- a) Durgun elektrotlar
 - Karışmayan çözeltide
 - Karıştırılan çözeltide
- b) Döner elektrotlar
 - Klasik hızda döner elektrotlar
 - Çok yüksek hızda döner elektrotlar
- c) Titreşen sistemler

Bu elektrotlar, civa elektrodun uygun olmadığı anodik incelemelerde kullanılır.

3.1.2.2.1. Platin Elektrot

Platin telden yapılan bu elektrot, en çok kullanılan elektrotlardan biridir. Tel, bir cam tübe monte edilmiştir. Eskiden inert olarak dikkate alınmasına karşın, günümüzde, yüzeyinde gaz adsorplaması ve oksit oluşumu nedeniyle voltametrik davranışları engelleyebileceği belirtilmektedir. Platin üzerindeki hidrojen aşırı gerilimi pratikçe ihmal edilebilir. Platin elektrotlar, biyolojik örneklerin incelenmesi için de uygundur.

Bilindiği gibi, polarografik araştırmalarda civa damla elektrodu kullanılır. Fakat +0,4 V'dan daha pozitif potansiyellerde bu elektroddan yararlanılamaz. Böyle durumlarda dönen platin (Rotated Platinum Electrode, RPE) elektrot tercih edilir. Küçük bir parlak platin tel dakikada 600 devir yapmak üzere düzgün bir şekilde dönme eksenine dik olarak döndürülür. Yalnız bu elektrot -1,0 V'dan daha negatif potansiyellerde, dolayısıyla bir çok metalin analizinde kullanılamaz. Su, hidrojen vererek indirgenir. Bundan başka, indikatör elektrodada aranılan yüzeyin sürekli olarak yenilenmesi durumu burada yoktur. Bunlara karşılık dönen platin elektrot etkiye uğramaksızın çok yükseltgen ortamlarda anot olarak kullanılabilir ve bir çok durumda havanın oksijeninden etkilenmez. Difüzyon tabakası kalınlığının azlığı dolayısıyla civa damla elektroduna göre 20 kez daha duyarlıdır. Yüksek duyarlılığı ve iyi tekrarlanabilirliği nedeniyle dönen platin elektrot, amperometrik titrasyonlarda kullanılır.

3.1.2.2.2. Altın Elektrot

Altın, inert bir metaldir ve voltametrik çalışmalarda indikatör elektrot olarak kullanılır. Platin tel ile karşılaştırıldığında hidrojen aşırı geriliminin daha yüksek olduğu görülür. Ayrıca, altın önemli miktarda hidrojen adsorplamaz. Böylece, bazı katodik prosesleri incelemek için uygun bir elektroddur. Fakat altın, kompleksleşme eğilimi olan

Cl^- ya da CN^- gibi anyonlar varlığında, platinden daha kolay oksitlenir.

3.1.2.2.3. Bor Karbür Elektrot

Bor Karbür (B_4C), durgun ya da dönen şekilde, elektrot materyali olarak kullanılmaktadır. Bu elektrot ile organik bileşiklerin oksidasyonu incelendiği gibi metal iyonlarının reaksiyonları da araştırılabilir (Aycan, 1994).

3.1.3. Fonksiyonuna Göre Elektrotlar

3.1.3.1. Çalışma Elektrotları

Voltametrde potansiyeli değişen elektroda çalışma elektrodu ya da indikatör elektrot denir. Sınırlı bir akım geçen bir elektrodun mutlaka sıfır akımından ya da denge değerinden farklı bir potansiyeli vardır. Bu farka genellikle aşırı gerilim ya da aşırı potansiyel denir ve η ile gösterilir. Çalışma elektrodunun potansiyeli bir referans hücreye göre ölçülür η , elektrot dengede iken ve net bir anodik ya da katodik reaksiyon olurken potansiyeldeki fark olarak tanımlanabilir.

$$\eta = (E)_{\text{reaksiyon}} - (E)_{\text{denge}} \quad (3.2)$$

Bu tanımlamadaki η , toplam aşırı gerilim (η_T) olup üç miktarın bileşimidir. Bunlar Konsantrasyon aşırı gerilimi (η_C), Ohmik aşırı gerilim (η_O) ve Aktivasyon aşırı gerilimi (η_a)'dir.

$$\eta_T = \eta_O + \eta_C + \eta_a \quad (3.3)$$

Ohmik aşırı gerilim ya da IR düşmesi, belli bir dirençteki selde bulunan herhangi bir elektrodun potansiyelinin ölçümünden kaynaklanır. IR düşmesi mutlaka giderilmelidir. Konsantrasyon polarizasyonu ya da daha iyi bir deyimle aşırı gerilim (η_C), ilke olarak her çalışma elektrodunda vardır. Sürdürülen elektroliz ile, elektrot yüzeyindeki konsantrasyonlar, çözeltidekinden

farklanır. Elektrot potansiyeli akımın geçmediği değerden farklı olmalıdır. Konsantrasyon polarizasyonu çözelti bütününden çok, elektrot yüzeyinde potansiyeli saptanan maddelerin konsantrasyon ya da aktivitelerine bağlı olarak hesaplanan potansiyel sağlandığında giderilir. Konsantrasyon aşırı gerilimi voltametrinin temelidir. Bir akım-voltaj eğrisi, bir elektrodaki konsantrasyon-aşırı gerilim etkilerinin ölçümünden fazla bir şey değildir. Voltametriye kullanılan polarlanabilir elektrot (çalışma elektrodu), konsantrasyon-aşırı gerilimini kanıtlayan olasılardan biridir. η_c , yüksek bir değere ulaştığında limit akım elde edilir.

Mutlak olarak polarlanmayan elektrot yoktur. Yine de η_c büyük bir elektrodada oldukça küçüktür. Böyle bir elektrodada bağıl olarak polarlanmayan elektrot denir. Bunlar voltametriye referans elektrot olarak kullanılır. Çünkü bunların potansiyelleri, geçen akımla çok az değişir. Kalomel elektrodadaki katı Hg_2Cl_2 ve KCl 'ün aşırısı anodik ve katodik yönde konsantrasyon aşırı gerilimini önler.

Aşırı gerilim, η

$$\eta_T = E_{tersinmez} - E_{tersinir} \quad (3.4)$$

olarak tanımlanabilir. Sadece η_a miktarı, elektrot prosesinin tersinirliğinde gerçek öneme sahiptir (Adams, 1969).

Voltametrik indikatör elektrotlar civa, platin, altın ve grafit gibi çok değişik malzemelerden değişik biçim ve büyüklüklerde yapılabilir. Ayrıca çözelti karıştırılarak veya durgun olarak, elektrot sabit ya da hareketli olarak kullanılabilir. İdeal bir indikatör elektrot, çabuk cevap verebilmeli ve incelenen çözeltideki iyonların aktivitelerindeki küçük değişimleri saptayabilmelidir.

3.1.3.2. Referans Elektrotlar

Voltametrizde polarlanmayan yani potansiyeli değişmeyen elektroda referans elektrot denir. Referans elektrotlar Internal ve Eksternal olarak iki'ye ayrılırlar. Internal referans elektrotlar doğrudan kaba daldırılır. Eksternal referans elektrotlar ise bir tuz köprüsü yardımıyla reaksiyon kabına bağlanır. Referans elektrot olarak, kalomel, gümüş-gümüş klorür, civa-civa sülfat ya da amalgam kurşun-kurşun sülfat elektrotları kullanılabilir. Ancak en çok kullanılanları kalomel ya da gümüş-gümüş klorür elektroddur (Adams, 1969).

Doygun kalomel elektrot (Saturated calomel electrode, SCE), kolaylıkla hazırlanabildiği için, kimyacılar tarafından çok kullanılmaktadır. Fakat, ortam sıcaklığı değiştirildiğinde, potasyum klorürün çözünürlük dengesinin yeniden kurulması zaman aldığından, potansiyelin yeni bir değer alması yavaş olmaktadır. Artık 3N KCl içeren kalomel elektrotlar kullanılmaktadır.

Susuz ortamlarda ise Ag/AgCl referans elektrotları tercih edilir. Ag/AgCl elektrotların en büyük avantajı kalomel elektrotların kullanılmadığı 60°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çalışılabilmesidir.

Bir referans elektrodda elektrot potansiyelinin, çalışma süresince, sabit ve belirli olması ve çözelti ile reaksiyon vermemesi istenir.

İdeal bir referans elektrot,

- Tersinirdir ve Nernst eşitliğine uyar.
- Belirli voltaj aralığında zamanla değişmeyen bir potansiyele sahiptir.
- Fazla olmayan sıcaklık değişiminden az etkilenir.

Referans elektrotlar kullanılırken, iç sıvı seviyesinin daime örnek çözelti seviyesinin üzerinde olmasına dikkat etmek gerekir. Bu şekilde, çözeltiden gelen gümüş veya civa (I) iyonları ile incelenen madde çözeltisi arasında meydana gelebilecek reaksiyonlar sonucu elektrot çözeltisinin kirlenmesi engellenir.

Sıvı seviyesini, çözeltinin üzerinde tutmakla da örneğin bir miktar kirlenmesi kaçınılmazdır. Bir çok durumda, kirlenme miktarı, dikkate alınmayacak kadar azdır.

Bununla beraber, klorür, potasyum, gümüş, civa gibi iyonların saptanmasında bu hata kaynaklarından sakınmak için tuz köprüsü kullanılmalıdır. Bu köprü, potasyum nitrat veya sodyum sülfat gibi girişim yapmayan bir elektrolit içermelidir (Can, 1994).

3.1.3.3. Yardımcı Elektrotlar

Yardımcı elektrodun görevi çalışma kabının iç direncini azaltmaktır. Yardımcı elektrotlar genellikle platin tel ya da camsı karbon elektrot olabilir. Yardımcı elektrot, iletken bir malzemeden yapılmalı, kimyasal ve elektrokimyasal olarak inert olmalıdır. Platin elektrotlar hazırlanırken düşük erime noktalı, kurşun içeren cam çubuklara monte edilmişse, buradan gelebilecek kurşun, eser analizlerde ciddi hatalara neden olabilir.

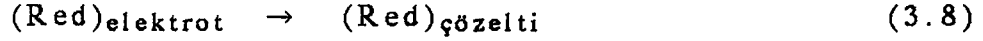
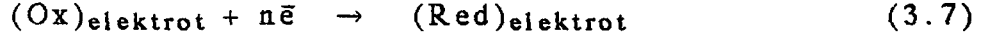
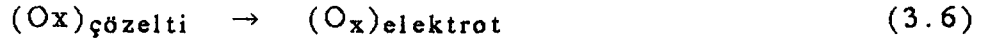
3.2. ELEKTROTLARA KÜTLE TRANSFERİ

3.2.1. Durgun Çözeltilerde Durgun Elektrotlara Kütle Transferi

Voltametrizde elde edilen limit akımları dikkate alalım. Genel olarak



reaksiyonu şu süreçlerden oluşur.



(Buradaki ilk iki eşitlik belirli hızdaki süreçlerdir).

Elektron-transfer reaksiyonunun (3.7) hızı uygulanan potansiyelin üstel fonksiyonudur. Yani, katodik bir reaksiyon için hız, artan negatif potansiyel ile artar. Verilen bir sistemin E^0 değerinden yeterince farklı uygulama potansiyellerinde, elektron transfer reaksiyonunun hızı maksimumdadır. Bu hız, (3.6) sürecinin hızı ile karşılaştırılır. Böylece aşırı akımların tümü, iki seri sürecin yavaşlamasıyla sınırlanır. (Burada Ox 'un elektroda kütle transferi). Tersinir süreçler de denilen böyle elektrot reaksiyonlarına kütle-transfer kontrollü reaksiyonlar denir.

Yukarıdaki durumda, kütle transferinin hızı, çok yüksek değere arttırılabilirse, yani elektron-transfer hızından daha büyük ya da kıyaslanabilir durumdaysa akımın sınırlanması gerçekleşir. Genellikle elektron-transfer hızı yavaştır. Böyle reaksiyonlara yük-transfer kontrollü ya da tersinmez denir.

Bilindiği gibi üç türlü kütle transfer modeli vardır. Bunlar, migrasyon, konveksiyon ve difüzyon'dur.

3.2.2. Düzlem Elektrotlara Lineer Difüzyon

Ox içeren bir çözeltiye daldırılmış bir düzlem elektrot düşünelim. Ox maddesi



şeklinde indirgensin. Çözeltiye aşırı miktarda destek elektroliti eklenip mekanik ve termal karıştırma uygulansın. Böylece migrasyon ve konveksiyon etkileri giderilmiş olur.

Sabit potansiyelde elektroliz yapılıyorsa üç deneysel gerçek dikkate alınmalıdır.

- Akım, çözeltinin konsantrasyonu ile orantılıdır.
- Akım, elektrodun alanı ile orantılıdır.
- Akım, elektroliz süresi ile azalır.

Lineer difüzyon kuramına göre elde edilen akım-zaman eğrisinin türevi alınabilir.

Bir dt zamanında, alanı $A \text{ cm}^2$ olarak verilen bir düzleme difüzlener bir maddenin mol sayısı, difüzlener türlerin konsantrasyon gradienti ile orantılıdır.

$$\frac{dN}{dt} = K A \frac{\delta C_0}{\delta x} \quad (3.10)$$

Burada, C_0 elektroetkin maddenin çözelti konsantrasyonudur. Orantı sabiti K , difüzyon katsayısı D_0 olarak tanımlanabilir.

$$\frac{dN}{dt} = D_0 A \frac{\delta C_0}{\delta x} \quad (3.11)$$

(3.11) eşitliğine Fick'in birinci yasası denir ve konsantrasyon ile difüzyon hızının değişimini gösterir. Eşitlik genellikle aşağıdaki gibi kullanılır.

$$\frac{dN}{A dt} = D_0 \frac{\delta C_0}{\delta x} \quad (3.12)$$

(3.12) eşitliği, birim alana, birim zamanda difüzlener mol sayısını gösterir. Eşitlik şöyle kısaltılabilir.

$$\text{akış} = q = \frac{dN}{dt} = D_0 \frac{\delta C_0}{\delta x} \quad (3.13)$$

Belirli bir süre elektroliz olduktan sonra, C_0 ve dolayısıyla $\frac{\delta C_0}{\delta x}$ değişmelidir.

Gerçekte de bu değer zamanla azalır. Çünkü C_0 elektrodta tüketilmektedir. C_0 'ı elektrodan uzaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak bilmek gerekir. $C_0(x,t)$ şeklinde yazmak daha uygundur.

Elektrot yüzeyinden ($x=0$) x ve $(x+dx)$ uzaklığındaki iki düzlem arasında, zaman ile C_0 'daki değişme, x düzleminden ayrılan ve $(x+dx)$ düzlemine gelen Ox 'in mol sayıları arasındaki farktır. Sürecin akış (flux) esaslı bir birim alanda olduğu dikkate alınırsa şu eşitlik yazılır.

$$\frac{\delta C_0}{\delta t} = \frac{q(x+dx) - q(x)}{dx} \quad (3.14)$$

Bu eşitliğin sağ tarafı $dx \rightarrow 0$ iken $\delta q / \delta x$ ile aynı olabilir. Böylece

$$\frac{\delta C_0}{\delta t} = \frac{\delta q}{\delta x} \quad (3.15)$$

yazılabilir.

$$q = D_0 \frac{\delta C_0}{\delta x} \quad \text{idi.}$$

$$\frac{\delta q}{\delta x} = D_0 \frac{\delta^2 C_0}{\delta x^2} \quad (3.16)$$

olacaktır. (3.15) eşitliğine $\delta q / \delta x$ yerleştirilirse

$$\frac{\delta C_o}{\delta t} = D_o \frac{\delta^2 C_o}{\delta x^2} \quad (3.17)$$

eşitliği elde edilir. Bu da Fick'in ikinci yasası olup lineer difüzyonun temel eşitliğidir.

Herhangi bir andaki akım, $x=0$ 'daki akış ile doğru orantılı olacaktır.

$$I_t = nFAq(O,t) = \left(nFAD \frac{\delta C_o}{\delta x} \right)_{O,t} \quad (3.18)$$

Elektrot yüzeyindeki konsantrasyon gradientinin $(\delta C_o/\delta x)_{O,t}$ değeri $x=0$ 'da aşağıdaki eşitlikle verilmiştir.

$$\left(\frac{\delta C_o}{\delta x} \right)_{x=0} = \frac{(C_o)_{\text{çözelti}}}{\pi^{1/2} D^{1/2} t^{1/2}} \quad (3.19)$$

Son iki eşitlik birleştirilirse, yarı sınırlı lineer difüzyon kontrolündeki bir düzlem elektrodta ani akım ifadesi bulunur.

$$I_t = \frac{nFA D_o^{1/2} (C_o)_{\text{çözelti}}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (3.20)$$

Görüldüğü gibi akım, çözelti konsantrasyonu ve elektrot alanı ile doğru orantılıdır. (3.20) eşitliği

$$I_t = K (C_o)_{\text{çözelti}} \quad (3.20.a)$$

veya

$$(I_t \cdot t^{1/2}) = K (C_o)_{\text{çözelti}}$$

şeklinde de yazılabilir. (3.20) eşitliği düzenlendiğinde

$$A = \frac{(I_t \cdot t^{1/2}) \pi^{1/2}}{nFD_o^{1/2} (C_o)_{\text{çözelti}}} \quad (3.20.b)$$

ifade edilebilir. Böylece n ve D biliniyorsa, elektrodun elektrokimyasal alanı saptanabilir.

$$D_0 = \left(\frac{I_t \cdot t^{1/2} \pi^{1/2}}{nFA(C_0)_{\text{çözelti}}} \right)^2 \quad (3.20.c)$$

eşitliğinden de difüzyon katsayısı hesaplanabilir. (3.20) eşitliğindeki ani akım, tamamen difüzyon kontrollü olduğundan I_d sembolü yazılabilir. Eşitlikteki

- I_t : ani akım, amper
 P : kulon
 n : toplam e sayısı, n_T
 A : alan, cm^2
 D_0 : difüzyon katsayısı, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
 $(C_0)_{\text{ç}}$: çözelti konsantrasyonu, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
 t : zaman, s.

değerlerini göstermektedir.

Lineer difüzyonun deneysel değerlendirilmesi $I_t^{1/2}$ çarpımının sabitliğiyle kontrol edilir. Bu işlemde sabit potansiyel uygulanıp zamanla akımdaki değişme ölçülmektedir.

3.2.3. Konvektif Kütle Taşınması

Karıştırılan çözeltiler için I - E eğrilerinin en iyi incelenişi Nernst-difüzyon tabakası tanımıyla yapılır. Nernst (1904), elektrot ile temasta olan çözeltinin durgun bir ince tabakasını dikkate aldı. Bu tabaka içindeki difüzyon, maddenin elektroda transferiyle kontrollüdür. Difüzyon tabakasının dışı ihmal edilebilir ve elektroetkin maddenin konsantrasyonu konvektif transferle $(C)_{\text{çözelti}}$ değerinde kalır. Bu kuramsal tabakaya Nernst difüzyon tabakası (δ_N) denir.

Nernst difüzyon tabaka hipotezinin modern akış hidrodinamiğine göre eksiklikleri vardır. Nernst yorumundaki

gerçek hatalardan biri, δ_N kalınlığındaki tabaka içindeki sıvının durgun, hareketsiz varsayılmasıdır. Buradaki sıvının da bir akışı olacaktır. Ayrıca Nernst, δ_N içinde konsantrasyonun uzaklık ile doğrusal değiştiğini kabul etmiştir ve

$$\frac{\delta C_O(x)}{\delta x} = \frac{(C_O)_{\text{çözeltili}} - (C_O)_e}{\delta_N} \quad (3.21)$$

eşitliği geçerlidir. Konsantrasyon, x uzaklığının bir fonksiyonudur. Yine de δ_N kalınlığı tanımını deneysel olarak kullanılmaktadır.

Karıştırılan çözeltilerdeki temel problem bir katı yüzeye sıvı akışıdır. Katının tam yüzeyinde akış hızı V , sıfırdır. Biraz uzakta, katı yüzeyine ölçülen x uzaklıkta, akış hızı V_0 değerini alır. Bu hız çözeltilerin karakteristiğidir, katıdan etkilenmez. Bu sınırlar arasında, sıvının viskozite özelliklerinin sonucu olarak ince tabaka vardır. Yüksek hız gradienti gözlenen bölgeye sınır tabaka ya da hidrodinamik sınır tabaka denir. Pratikte, sınır tabakanın kalınlığı (δ_0), hız gradientindeki değişimin görüldüğü uzaklıktır. Sınır tabaka, normal akış hızında tüm gerçek sıvılar ile elde edilir.

Hareketli sıvı, çözünen içeriyorsa, çözünenin konsantrasyonu çözeltiliye doğru değişiyorsa, moleküler ya da iyonik difüzyon etkisi de olaya katılır.

Elektrokimyasal olayda, bir potansiyel uygulanıyorsa ve bu yüzden elektrot yüzeyinde çözünen madde konsantrasyon gradientinin bir sonucu olarak elektroda difüzyonla taşınacaktır. Ayrıca, çözünen madde molekülleri, elektroda sıvının fiziksel hareketiyle de taşınır. Bu iki kütle taşıma süreci, moleküler ya da iyonik difüzyon ile konvektif taşıma, konvektif difüzyonu oluşturur. Yani, kütle taşıma proseslerinin ikisi aynı anda vardır.

Problemin hidrodinamik çözümü, elektrot yüzeyine yakın bir ince difüzyon sınır tabakası tanımını düşünmektir. Bu ince tabakada en büyük konsantrasyon değişimi olur. Difüzyon sınır tabakası içindeki sıvı akış hızı $x=0$ (elektrot yüzeyi) dışında 0 değildir. Tabakadaki viskozite değişimleri dikkate alınmalıdır. Difüzyon sınır tabaka kalınlığı (δ), D'de olduğu gibi, çözeltinin fiziksel özellikleri (akış hızı, viskozite) ile doğru orantılıdır.

İlke olarak her elektroetkin türün sahip olduğu δ değeri vardır. δ değeri, hidrodinamik sınır tabaka, δ_0 'dan bir kaç kat daha küçüktür.

Nernst düşüncesine dönelim

$$\frac{\delta C_O(x)}{\delta x} = \frac{(C_O)_{\text{çözelti}} - (C_O)_{\text{elektrot}}}{\delta_N}$$

denilmişti. Elektroetkin maddenin birim alana transfer hızı

$$r = D_O \frac{(C_O)_{\text{çözelti}} - (C_O)_{\text{elektrot}}}{\delta_N} \quad (3.22)$$

eşitliğiyle verilmiştir. Geçen akım ise

$$I = nFAD_O \frac{(C_O)_{\text{çözelti}} - (C_O)_{\text{elektrot}}}{\delta_N} \quad (3.23)$$

şeklinde ifade edilir. $(C_O)_e = 0$ olduğunda limit akıma ulaşılır.

$$I_L = \frac{nFAD_O(C_O)_{\text{çöz.}}}{\delta_N} \quad (3.24)$$

Burada δ_N difüzyon tabakası kalınlığı, A elektrodun alanıdır. Bu eşitlik karıştırılan çözeltideki limit akımlar için uygulanır.

3.2.4. Durgun Çözeltiler

Lineer difüzyonda maksimum ani akım,

$$I_L = K_O (C_O)_{\text{öz.}} \quad (3.25)$$

eşitliğine uyar. $(C_O)_e$ sabit fakat sıfırdan farklı bir değerde olduğunda

$$I = K_O [(C_O)_{\text{öz.}} - (C_O)_e] \quad (3.26)$$

yazılabilir. Kütle transferi lineer difüzyonla gerçekleşiyorsa, ani akımlar zaman ile azalır. Benzer şekilde $(C_R)_e$ de

$$I = K_R (C_R)_e \quad (3.27)$$

şeklinde yazılabilir.

$$(C_O)_e = \frac{I_L - I}{K_O}, \quad (C_R)_e = \frac{I}{K_R} \quad (3.28)$$

olarak çekilebilir. Olay tersinir ise, 25°C'de Nernst eşitliği yazılabilir.

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{(C_O)_e}{(C_R)_e} \quad (3.29)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{K_R}{K_O} + \frac{I_L - I}{I} \quad (3.30)$$

ya da

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{K_O}{K_R} + \frac{0.059}{n} \log \frac{I_L - I}{I} \quad (3.31)$$

eşitlik kısaltılabilir.

$$E_{1/2} = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{K_O}{K_R} \quad (3.32)$$

olduğundan

$$E = E_{1/2} + \frac{0.059}{n} \log \frac{I_L - I}{I} \quad (3.33)$$

yazılabilir. Bu bir katodik dalgaya ilişkin eşitliktir.

Anodik-katodik proses için eşitlik

$$E = E_{1/2} + \frac{0.059}{n} \log \frac{(I_L)_K - I}{I - (I_L)_A} \quad (3.34)$$

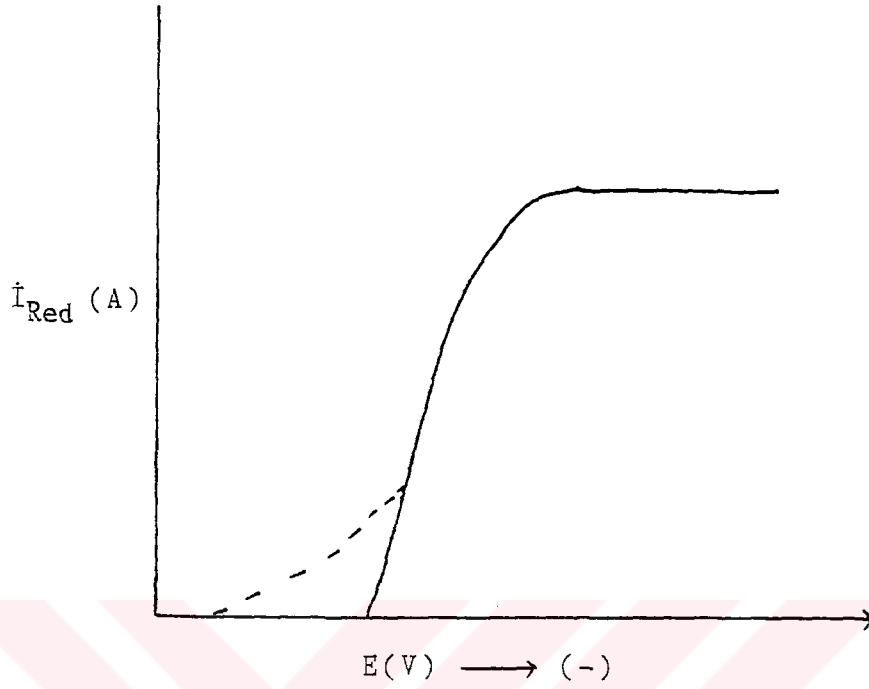
şeklinde yazılır.

Bir metal iyonunun bir katı elektrodta birikimi için akım-potansiyel eğrisi, hem deneysel hem de kuramsal olarak zor bir problemdir. Elektrot yüzeyinin en azından bir tabaka halinde tamamen kaplandığı varsayılırsa I - E eğrisi için aşağıdaki eşitlik yazılır.

$$E = E_{1/2} + \frac{0.059}{n} \log (I_L - I) \quad (3.35)$$

I_L , $(C_O)_{\text{çöz}}$ ile doğru orantılı olduğundan $E_{1/2}$, konsantrasyondan bağımsız değildir. Metal iyonu konsantrasyonun her 10 kat değişmesiyle $(0.059/n)V$ kadar değişir.

I - E eğrisinin kuramsal şekli, Şekil 3.1'deki kalın çizgidir.



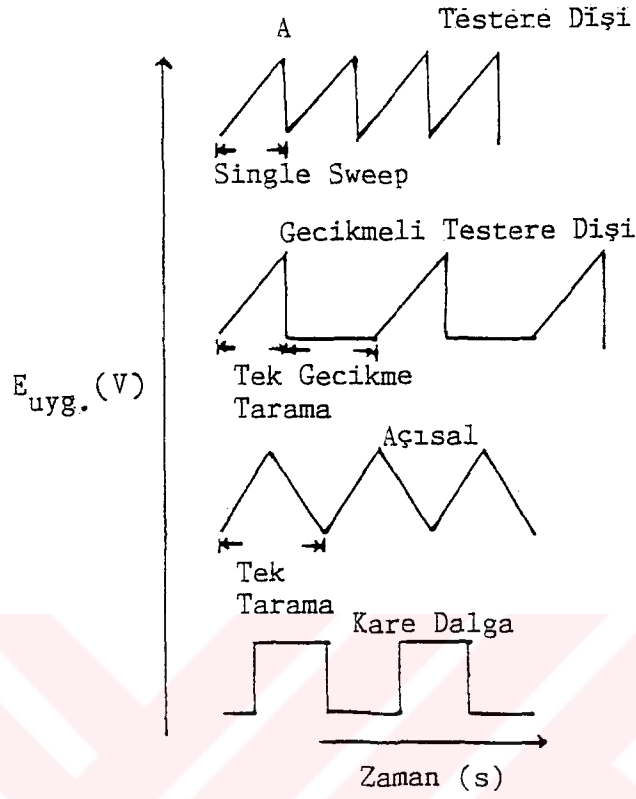
Şekil 3.1. Metal birikimi için akım-potansiyel eğrisi

Pratikte ise yine S şeklinde eğri elde edilir. Bu durum, başlangıçta elektrodun tamamen kaplanmamasından kaynaklanır.

3.2.5. Durgun Elektrotlarda Hızlı Voltaj Tarama Yöntemleri

Voltaj tarama hızı, karıştırılan çözeltide alınan polarogramları çok az etkiler. Durgun çözeltideki I-E eğrisi ise tarama hızına büyük ölçüde bağlıdır. Uygulanan voltajın dalga şekli de elde edilen I-E eğrisinin şeklini etkiler. Bazı dalga şekilleri Şekil 3.2.'de verilmiştir.

Single-sweep yöntemlerinde I-E eğrisi tek bir tarama ya da puls sırasında kaydedilir. Çoklu tarama tekniklerinde I-E eğrisi, değişen periyotlarda kaydedilir.



Şekil 3.2. Hızlı tarama yöntemlerinde kullanılan bazı voltaj dalga şekilleri.

Single-sweep testere dişi sinyali çok kullanılır. Burada uygulanan voltaj, zaman ile doğrusal değişir ve sonra elektrot potansiyeli başlangıç değerine döner. Testere dişinin azalan kısmı kullanılmaz. İ-E eğrisi, uygulanan potansiyelin doğrusal artması sırasında kaydedilir.

Single-sweep yöntemi ilke olarak herhangi bir polarografik teknikten farklı değildir. Euyg., zaman ile değişir ve polarogram Şekil 3.2.'deki A noktasına kadar geçen zaman aralığında kaydedilir. Klasik polarografide zaman aralığı 3-5 dak. hızlı tarama tekniklerinde bir kaç saniye kadardır.

3.2.6. Single-Sweep Pik Voltametri

Aşırı miktarda destek elektroliti içeren bir çözeltideki Ox maddesinin indirgenmesini dikkate alalım. Çözelti karıştırılmasın ve lineer difüzyon söz konusu olsun Nernst eşitliği, elektrot prosesine uygulanabilsin.

Tarama voltajı

$$E = E_t - VT \quad (3.36)$$

eşitliği ile ifade edilebilir. Burada E_t başlangıç potansiyeli, V saniyede volt olarak potansiyel değişim hızı, t elektroliz süresidir. Ox indirgenmediği zaman E_t sabit bir değerde kalır. Red maddesinin $t = 0$ anında bulunmadığını varsayalım. Değişebilen potansiyel terimi ($V.t$) dışında, koşullar yavaş voltaj tarama durumu ile aynıdır. Voltametrinin bu tipine ilişkin difüzyon problemi Randles ve Sevcik tarafından birbirinden habersiz olarak 1948 yılında çözülmüştür (Bard, 1980).

Akım-potansiyel eğrisi bir pik ya da maksimum gösterir. Pik akımı

$$I_p = k n^{3/2} A D_O^{1/2} (C_O)_{\text{öz.}} V^{1/2} \quad (3.37)$$

eşitliği ile verilir. Burada

I_p : akım, amper

A : elektrodun alanı, cm^2

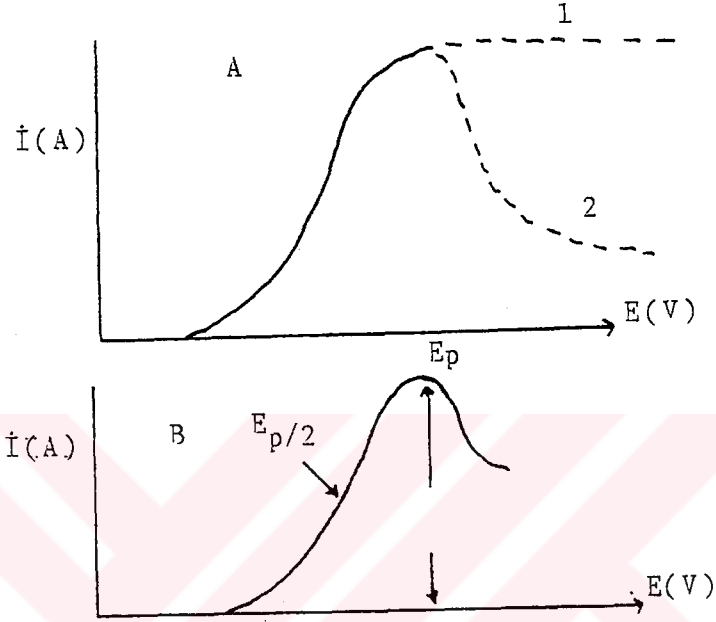
V : potansiyel değişme hızı, V.s^{-1}

k : Randles-Sevcik sabiti

Görüldüğü gibi I_p , $(C_O)_{\text{özelti}}$ ve $V^{1/2}$ ile doğru orantılıdır (Meites, 1965).

Akım-potansiyel eğrisi polarografik dalgadan farklıdır. Bu I-E eğrilerine pik polarogramı denir ve teknik de pik

voltametri, pik polarografi ya da doğrusal tarama kronoamperometri olarak bilinir. Klasik polarogram ile bir I - t egrisinin karışımının bir pik polarogramı vereceği düşünülebilir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Bir pik polarogramının gösterilişi

- A.1. Konveksiyonla sağlanmış I_L ile klasik polarogram,
2. Durgun çözeltide sabit $E_{uyg.}$ için akım-zaman azalması,
- B. Oluşan pik polarogramı.

Bilinen klasik polarogram, elektroetkin maddenin, sabit kalınlıklı bir tabakaya, konvektif kütle taşınmasıyla geldiği sabit bir I_L değeri gösterir. Başka bir deyişle, durgun bir elektroda sabit bir potansiyel uygulandığında I 'nin t ile azaldığı görülür. Yani difüzyon tabakasının kalınlığı artarken akım düşer. Pik polarogramı iki durumun bileşkesi gibi düşünülür.

(Co)_e'in tükenme etkisi ve akımdaki pik ya da maksimumların oluşumu:

Eğri, pik potansiyeli E_p ya da yarı pik potansiyeli $E_{p/2}$ ile karakterize edilir. Tersinir olaylar için 25°C'de şu bağıntılar yazılabilir.

$$E_p = E_{1/2} - \frac{0.029}{n} V \quad (3.38)$$

$$E_{p/2} = E_{1/2} + \frac{0.029}{n} V \quad (3.39)$$

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{0.057}{n} V \quad (3.40)$$

(3.40) eşitliğinde görüldüğü gibi, tersinir bir sistemin pik polarogramı keskindir. Bir elektronlu bir sistem için ~ 0.12 V'luk bir voltaj açıklığı vardır.

Pik potansiyeli, DME'deki $E_{1/2}$ 'den $\frac{0.029}{n}$ V kadar daha katodik (indirgenme için), $E_{p/2}$, $\frac{0.029}{n}$ V daha anodiktir (yükseltgenme için). Böylece, DME'nin $E_{1/2}$ değeri aynı maddenin pik polarogramındaki $E_{3/4}$ 'e yaklaşık olarak karşı gelir.

Toplam olarak tersinmez bir pik polarogram için de eşitlikler çıkarılabilir. E_p ile $E_{1/2}$ arasında basit bir ilişki yoktur. İfade, yük-transfer ve transfer katsayısı için heterojen hız sabitlerini içerir. Hız saptama basamağındaki elektron sayısı n_a ve transfer katsayısı α 'nın çarpımı pik polarogramının eğiminden bulunabilir.

$$E_{p/2} - E_p = \frac{0.048}{\alpha n_a} V \quad (3.41)$$

Görüldüğü gibi, (αn_a) azalırken, pik polarogramı daha fazla yayılır ve pik keskinlikten çok yuvarlaklaşmaya başlar. Deneylerde ideal tarama hızı 0.3-0.5 V/dakika'dır. Randles-Sevcik sabiti, çeşitli araştırmacılara göre $2.1-2.9 \times 10^5$ arasında değişmektedir.

3.2.7. Elektrot Yüzey Koşulları

Bir katı elektrodun yüzeyi mikroskopta incelenecek olursa; çatlaklar ve çukurlar içerdiği görülür. Böyle bir yüzey, doğal olarak çözeltideki çeşitli yabancı materyalleri tutacaktır. Bu maddeleri uzaklaştırmak çok güç olabilir.

Birçok durumda elektrot kısmen yalıtkan bir film ile kaplanabilir. Bunlar basit kimyasal işlemlerle bazen kolayca uzaklaştırılabilir. Bazı durumlarda filmi gidermek için elektrot ısıtılır. Bu zorluklara daha çok organik bileşiklerde rastlanır.

Yüksek katodik potansiyele sahip hidrojen atomlarının kısmen adsorplandığı bulunmuştur. Bu elektrotlar bir işlem yapılmadan kullanılırsa hidrojen-gaz filminin anodik çözünmesine ilişkin I-E eğrisi elde edilir. Bir diğer yüzey faktörü, elektrot materyalinin olası kimyasal reaksiyonudur (Adams, 1969).

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Altın, Asetik asit, Borik asit, Civa, Eter, Fosforik asit, Hidrokinon, Hidroklorik asit, Nitrik asit, Kobalt nitrat, Kurşun nitrat, Metalik bakır, Metalik çinko, Metalik kadmiyum, Potasyum klorür, Potasyum nitrat, Sodyum hidroksit, Sodyum klorür, Sodyum perklorat, Sulfosalisilik asit.

Kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıktadır.

4.2. KULLANILAN ÇÖZELTİLER

Altın suyu ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$)	: $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$ (V+V)
Asetik asit (CH_3COOH)	: % 4.0 (V/V)
Stok bakır nitrat [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$]	: 0.1 M
Stok çinko klorür (ZnCl_2)	: 0.1 M
Stok hidroklorik asit (HCl)	: 0.1 M
Stok kadmiyum nitrat [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$]	: 0.1 M
Stok kobalt nitrat [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$]	: 0.1 M
Stok kurşun nitrat [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$]	: 0.1 M
Stok nikel klorür (NiCl_2)	: 0.1 M
Stok potasyum klorür (KCl)	: 0.1 M
Stok potasyum nitrat (KNO_3)	: 0.1 M
Stok sodyum klorür (NaCl)	: 0.1 M
Stok sodyum perklorat (NaClO_4)	: 0.1 M
Stok sodyum hidroksit (NaOH)	: 0.2 M
Sülfosalisilik asit ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	: 0.4 M
pH = 2.5-10.5 Britton-Robinson Tamponu:	

0.04 M Asetik asit (CH_3COOH), 0.04 M Fosforik asit (H_3PO_4), 0.04 M Borik asit (H_3BO_3) içeren 1 L'lik stok çözeltiden alınan 100 mL 0.2 M Sodyum hidroksit (NaOH) ile istenen pH'a kadar titre edilerek distile su ile 200 mL'ye tamamlanır.

4.3. KULLANILAN CİHAZLAR

Polarograf (Metrohm Herisau Polarecord 663 VA Stand ile E 506), Uç Elektrotlu Polarografi Kabı (6.1415.210), İndikatör Elektrot (Au-Hg Pastası), Referans Elektrot (Ag|AgCl), Yardımcı Elektrot (Camsı Karbon Elektrot), pH Metre (Metrohm E 510 Herisau), pH Elektrodu (Metrohm AG-CH-9101 Herisau), Analitik Terazî (Mettler H72, 0.1 mg'a kadar duyarlı), Bidistile Su Cihazı (NS 278. TS 8234) ve Çeşitli Cam Malzemeler (Teknik Cam).

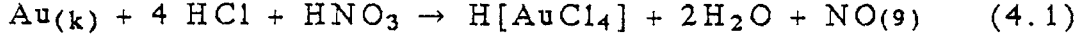
4.4. ALTIN-CİVA PASTA ELEKTRODUNUN HAZIRLANMASI

4.4.1. Altın

Altın, atom numarası 79, atomik kütlesi 196.977 olan sarı renkli bir metaldir. Periyodik sistemde IB grubunda bulunur (Mahan, 1975). Metalik altın, oksijen, kükürt, selenyum, azot ve karbon ile herhangi bir reaksiyona girmez. Tellür ise altın ile iki farklı intermetalik bileşik oluşturur. (Kirk-Othmer, 1966). Altın saf halde çok yumuşak olduğundan kullanıma elverişli olması için alaşımları haline getirilir. Altın; gümüş, bakır, arsenik, antimon, aliminyum, bizmut, kadmiyum, krom, kobalt, demir, kurşun, nikel, palladyum, platin, kalay, çinko ve civa ile alaşımlar oluşturur (Ün, 1968). Altın, altın suyunda çözünür. Bileşiklerinde +1 ve +3 değerliklidir, yüksek sıcaklıkta flor, klor ve bromla etkileşerek altın (III) halojenürleri oluşturur (Erdik, Sarıkaya, 1986)

4.4.2. Altının Saflaştırılması

Kuyumcudan alınan %95 saflıktaki altından tartılan belirli bir miktar altın suyunda çözülerek altın (III) şekline dönüştürüldü.



Sonra çözelti koyu şurup kıvamına gelinceye kadar buharlaştırıldı. Beş defa 4 mL hidroklorik asit (4:1) ile su banyosunda nitrik asit yok edilene kadar buharlaştırıldı. Şurubumsu artık 25 mL sıcak su ile bütün çözünenler çözücüye geçinceye kadar alındı. Sonra altın çözeltisi içindeki safsızlıkları ayırmak için mavi bandlı süzgeç kâğıdından süzüldü.

Süzüntüde, bulunan aurik asiddeki, +3 değerlikli altın, hidrokinon ile metalik altına indirgendi ve mavi bandlı süzgeç kâğıdından süzüldü.



Elde edilen metalik altın, hidrokinonun fazlasını gidermek için önce sıcak su ile sonra eter ile yıkandı. Süzgeç kâğıdındaki süngerimsi altın oda sıcaklığında kurutulduktan sonra bir behere alındı ve altın suyunda tekrar çözülerek yukarıda açıklanan işlemler iki kez daha tekrarlandı. Bu şekilde altın içinde bulunabilecek Ag, Cu, Ni, Zn ve Pt gibi metallere arındırılmış oldu. Son olarak hidrokinon ile tekrar çöktürülen altın, süzildikten sonra hidrokinonun fazlasını gidermek için önce sıcak su ile sonra eter ile yıkandı. Hidrokinonun tamamı giderildikten sonra saflaştırılmış altın oda sıcaklığında kurutuldu.

4.4.3. Civa

Civa, atom numarası 80, atomik kütlesi 200.59 olan oda sıcaklığında sıvı halde bir metaldir. Periyodik sisitemde IIB grubunda bulunur (Ün, 1968). Civa, bileşiklerinde +1 ve +2 değerliklidir. Civa (II) bileşikleri serbest civa ile civa (I) bileşiklerine dönüşür (Erdik, Sarıkaya, 1986).



Civa, sıvı oluşu nedeniyle alaşımları halinde çok kullanılır. Civanın diğer metaller ile verdiği tüm alaşımlara malgamalar ya da amalgamlar denir. Kuvvetli asitli çözeltiler dışında, civa (I) ve civa (II) tuzları suda hidroliz olurlar ve bazik tuzlar çöker. Civa, organometalik bileşikler oluşturmaya yatkındır (Shriver, et al., 1991).

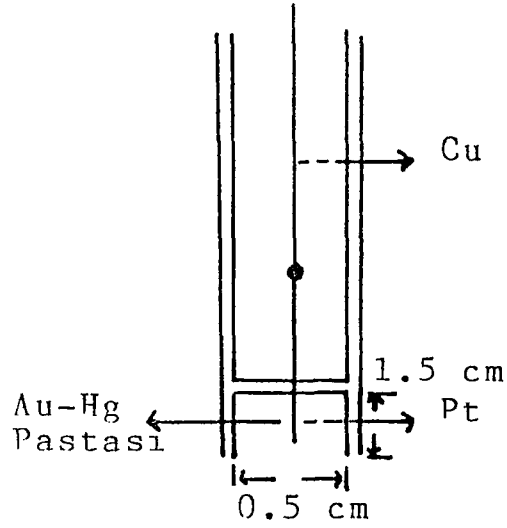
4.4.4. Altın Civa Pastasının Hazırlanması

Belirli tartımlarda alınan altın ve civa bir agat havanda kardaki ayak izlerine benzer ses gelinceye kadar karıştırıldı (Tural, Aycan, 1984). Böylece %42.88 civa ve %57.12 altın içeren bir pasta hazırlandı.

Daha sonra, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden sağlanan saf altından belirli miktar tartılarak %73.9 civa ve %26.1 altın içeren ikinci bir pasta aynı şekilde hazırlandı.

4.4.5. Altın-Civa Pastasının Elektroda Yerleştirilmesi

Hazırlanan bu stok pastalar kapalı cam kaplarda saklandı. Bu pastalardan alınan belirli miktarlar özel olarak yaptırılan elektrotlar içine yerleştirildi (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Hazırlanan altın-civa pasta elektrodu

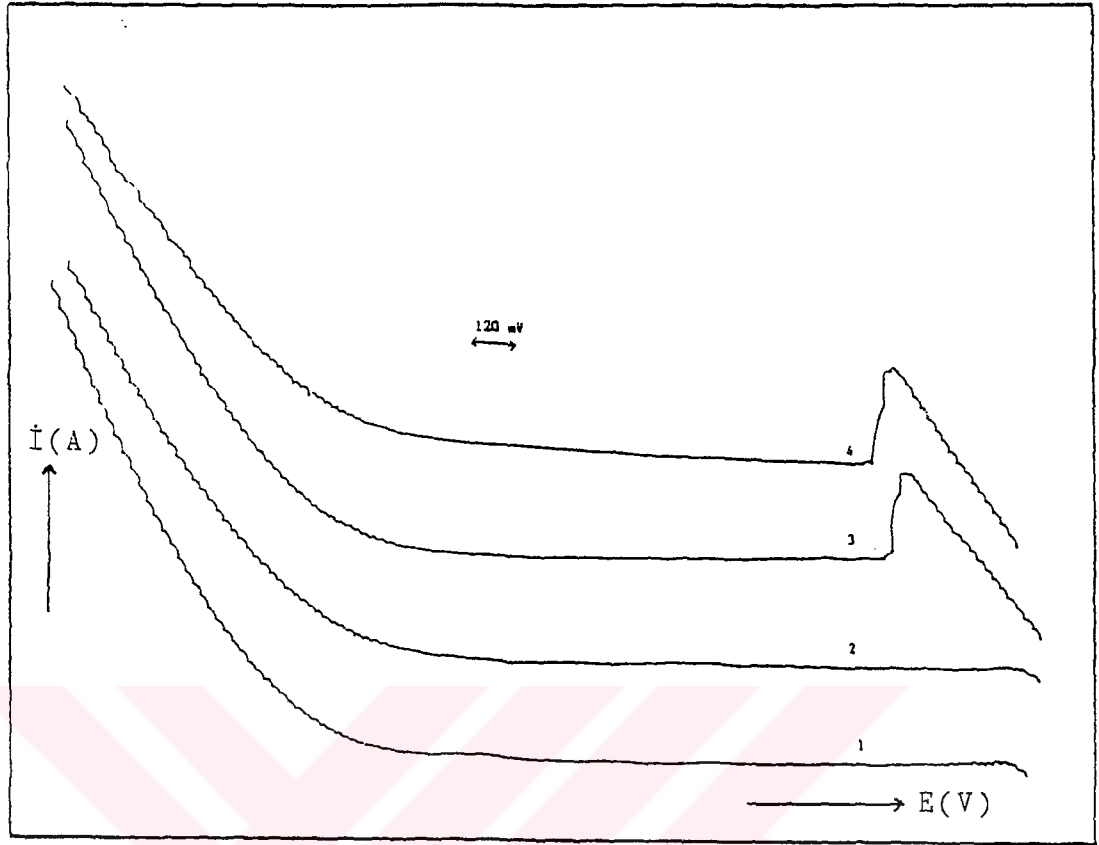
Şekil 4.1.'den görüldüğü gibi elektrot iki bölmeli bir cam borudan ibarettir. Platin tel içeren alt bölme altın-civa pastası yerleştirildi. Üst bölmede ise iletkenliği sağlamak amacıyla platin tele kaynakla bağlanmış bakır tel bulunmaktadır. Bu elektrodun yüzey alanı 0.196 cm^2 'dir.

4.5. ALTIN-CİVA PASTA ELEKTRODUNUN ÇALIŞMA ARALIĞININ SAPTANMASI

Bu elektrodun çalışma elektrodu olarak kullanılıp, kullanılamayacağını anlamak için değişik elektrolitlerdeki çalışma aralığı incelendi. Elektrolit olarak potasyum nitrat, potasyum klorür, sodyum klorür, sodyum perklorat, hidroklorik asit'in $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ 'lik çözeltileri ile $\text{pH} = 2.5-10.5$ Britton-Robinson tampon çözeltileri kullanıldı. Söz konusu elektrolitlerin 0.1 M stok çözeltilerinden uygun hacimler alınarak son çözeltinin konsantrasyonunun $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ olması sağlandı. Çalışma elektrodu: altın civa pasta elektrodu, referans elektrot: gümüş-gümüş klorür elektrodu (Ag/AgCl , 3N KCl),

yardımcı elektrot: camı karbon elektrot seçilerek çözeltiden 10 dakika azot gazı geçirildi ve akım-potansiyel eğrileri kaydedildi. Şekil 4.2-4.4 değişik elektrolitler için, Şekil 4.5-4.7 $\text{pH} = 2.5-10.5$ Britton-Robinson tampon çözeltileri için alınan akım-potansiyel eğrileri, Tablo 4.1'de farklı destek elektrolitleri için belirlenen çalışma aralıkları görülmektedir.





Şekil 4.2. Altın-civa pasta elektrodunun değişik destek elektrolitlerindeki anodik çözünme ve hidrojen çıkış potansiyel aralığı

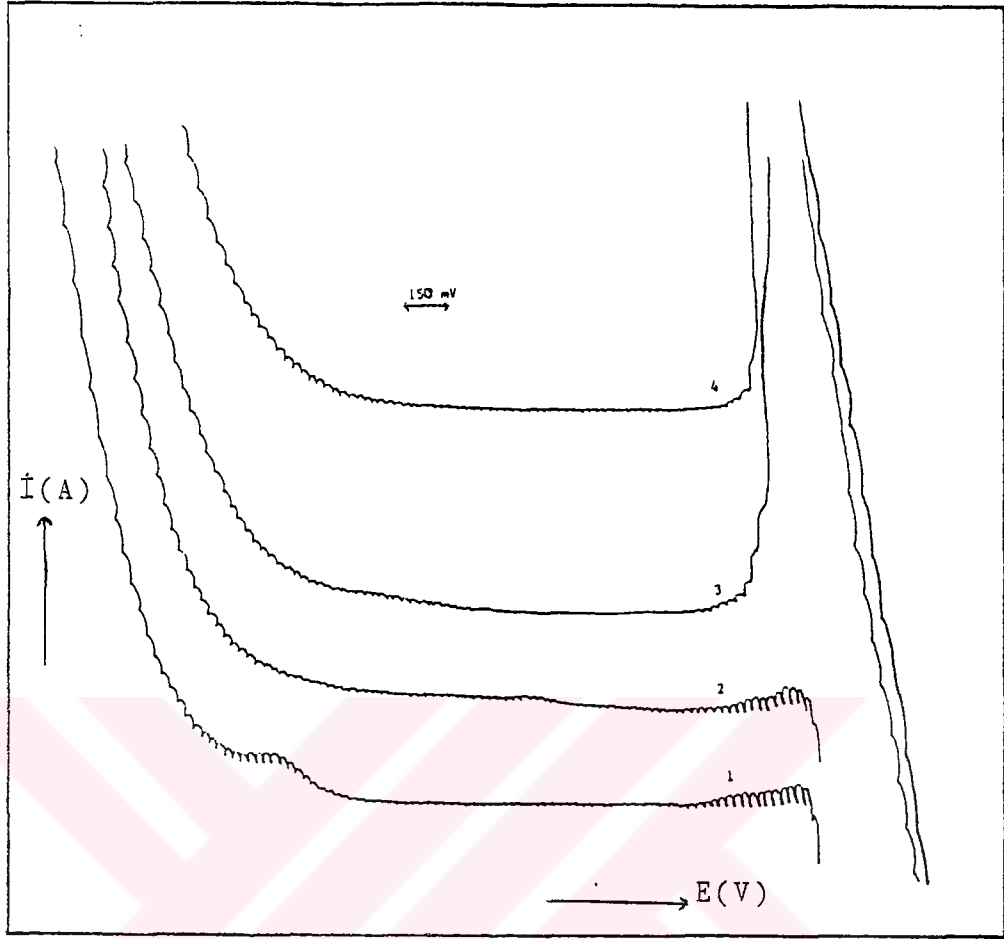
- 1) 1.0×10^{-3} M KNO_3
- 2) 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 3) 1.0×10^{-3} M KCl
- 4) 1.0×10^{-3} M NaCl

$U_{\text{start}} = +0.4$ V, $\Delta U = -3.0$ V

Hassasiyet : 2.0×10^{-6} A.mm⁻¹

(Ag/AgCl elektroda karşı)

(Tüm akım-potansiyel eğrileri 1/2 oranında küçültülmüştür).



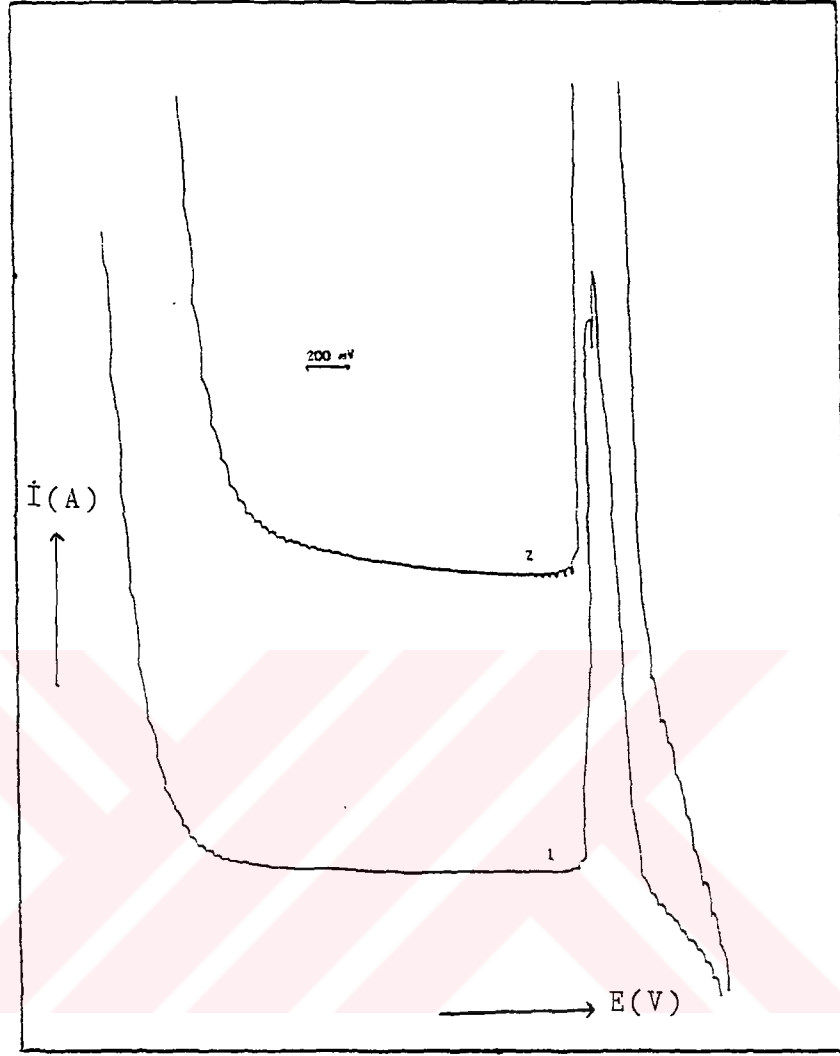
Şekil 4.3. Altın-civa pasta elektrodunun değişik destek elektrolitlerindeki anodik çözünme ve hidrojen çıkış potansiyel aralığı

- 1) 1.0×10^{-3} M KNO_3
- 2) 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 3) 1.0×10^{-3} M NaCl
- 4) 1.0×10^{-3} M KCl

$U_{\text{start}} = +0.4$ V, $\Delta U = -3.0$ V

Hassasiyet : 2.5×10^{-7} A.mm⁻¹

(Ag/AgCl elektroda karşı)



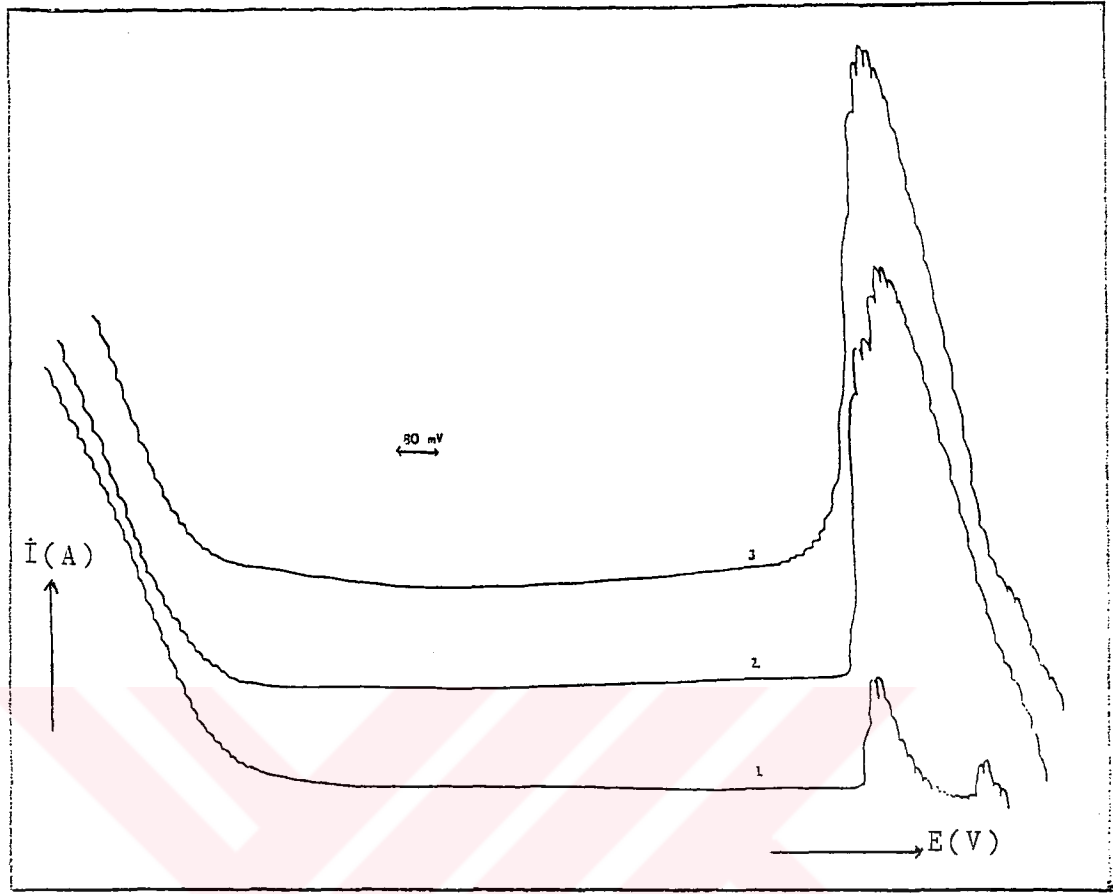
Şekil 4.4. Altın-civa pasta elektrodunun 1.0×10^{-3} M HCl 'de farklı hassasiyetlerde anodik çözünme ve hidrojen çıkış aralığı

1) Hassasiyet : 2.0×10^{-6}

2) Hassasiyet : 2.5×10^{-7}

$U_{\text{start}} = +0.4$ V, $\Delta U = -3.0$ V

(Ag/AgCl elektroda karşı)



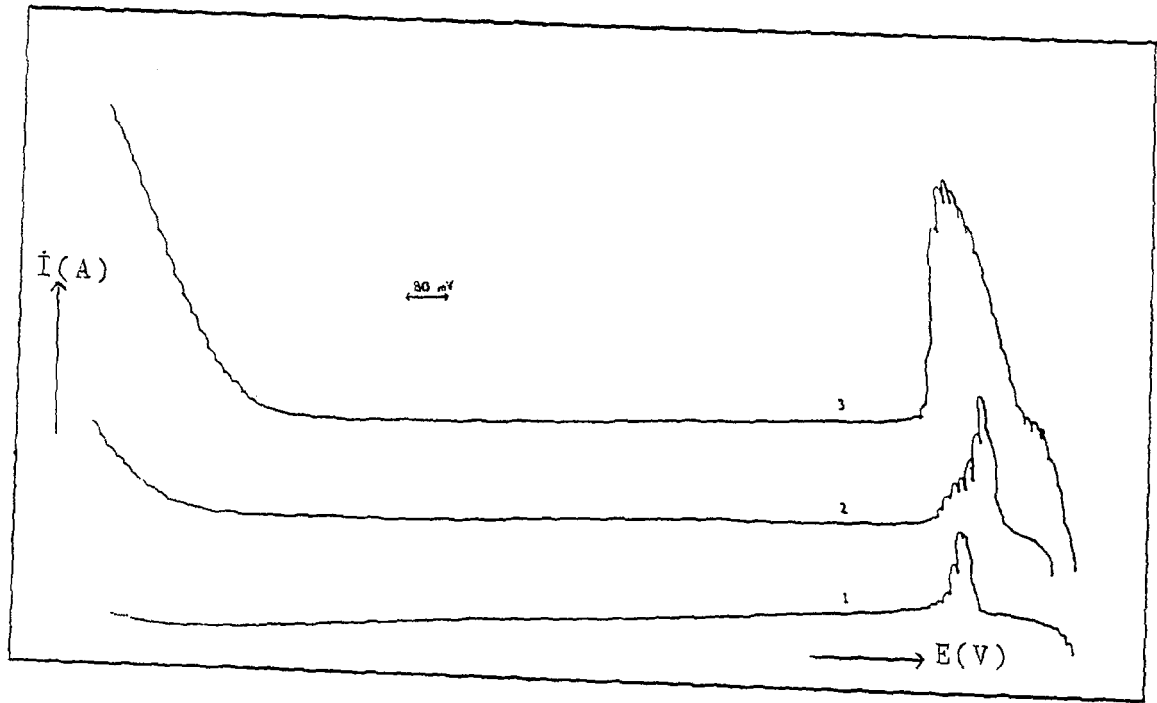
Şekil 4.5. Altın-civa pasta elektrodunun farklı pH'lı Britton-Robinson tampon çözeltileri için anodik çözünme ve hidrojen çıkış aralığı

- 1) PH = 2.5
- 2) pH = 3.5
- 3) pH = 4.5

$U_{start} = +0.4 \text{ V}$, $\Delta U = -2.0 \text{ V}$

Hassasiyet : $2.0 \times 10^{-6} \text{ A.mm}^{-1}$

(Ag/AgCl elektroda karşı)



Şekil 4.6. Altın-civa pasta elektrodunun farklı pH'lı Britton-Robinson tampon çözeltileri için anodik çözünme ve hidrojen çıkış aralığı

1) PH = 7.5

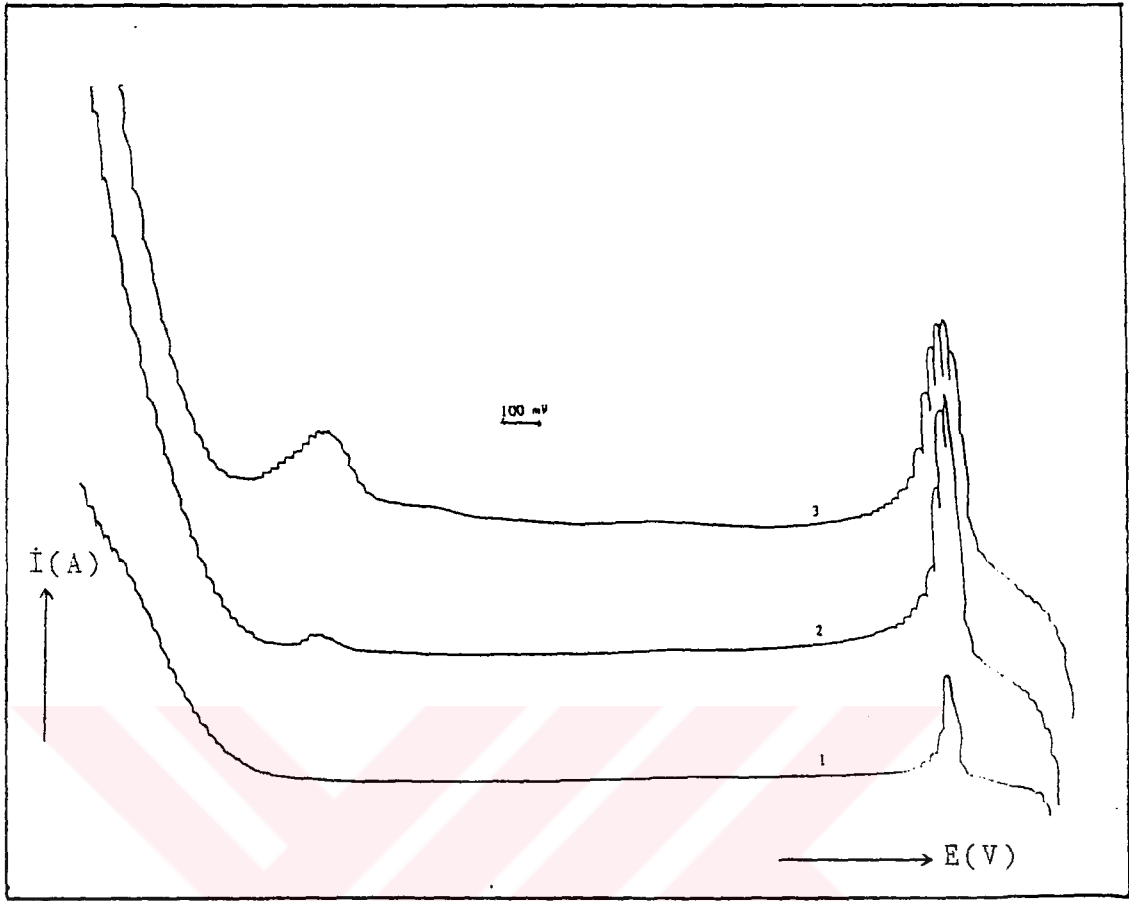
2) pH = 6.5

3) pH = 5.5

$U_{start} = +0.4 \text{ V}$, $\Delta U = -2.0 \text{ V}$

Hassasiyet : $2.0 \times 10^{-6} \text{ A.mm}^{-1}$

(Ag/AgCl elektroda karşı)



Şekil 4.7. Altın-civa pasta elektrodunun farklı pH'lı Britton-Robinson tampon çözeltileri için anodik çözünme ve hidrojen çıkış aralığı

- 1) PH = 8.5
- 2) pH = 9.5
- 3) pH = 10.5

$U_{\text{start}} = +0.4 \text{ V}$, $\Delta U = -2.5 \text{ V}$

Hassasiyet : $2.0 \times 10^{-6} \text{ A.mm}^{-1}$

(Ag/AgCl elektroda karşı)

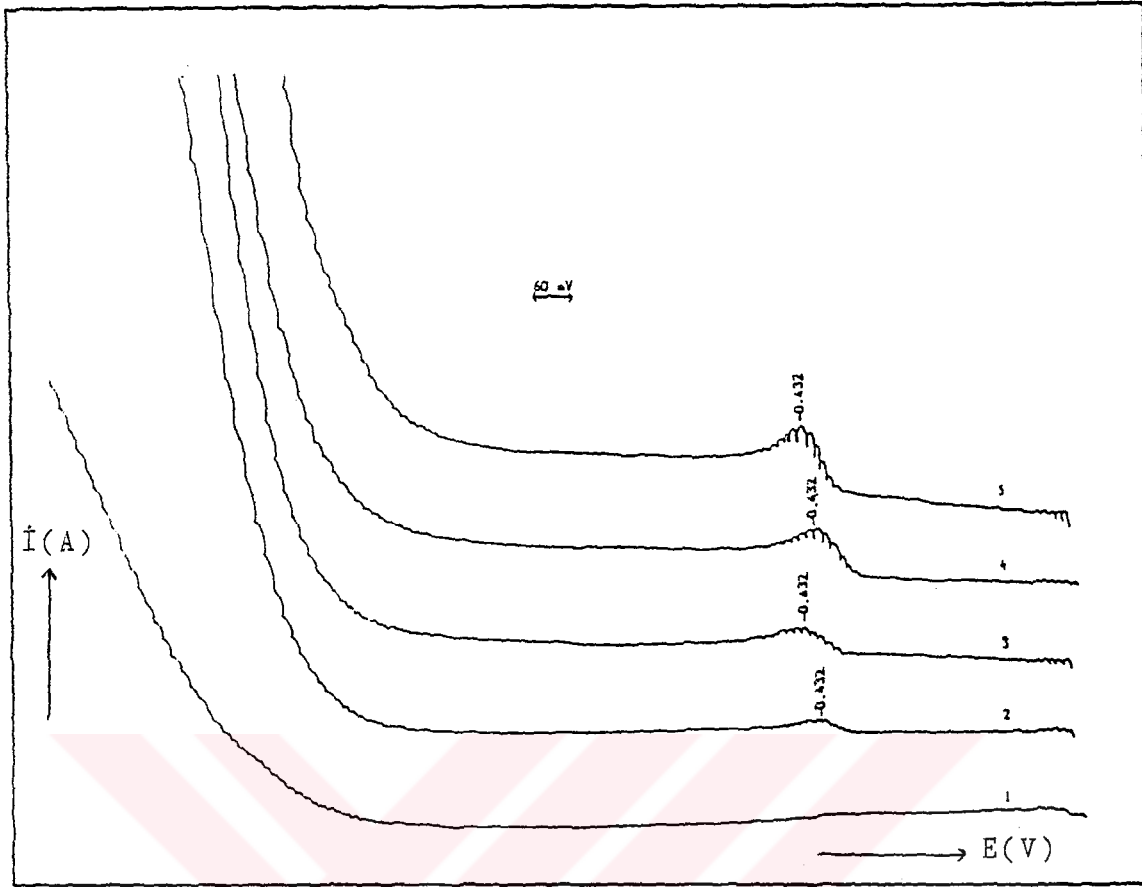
Tablo 4.1. Farklı destek elektrolitlerinde altın-cıva pasta elektrodunun çalışma aralıkları
(Ag/AgCl elektroda karşı)

Destek elektroliti	Hassasiyet : $2.0 \times 10^{-6} \text{ A.mm}^{-1}$	Hassasiyet : $6.0 \times 10^{-7} \text{ A.mm}^{-1}$	Hassasiyet : $2.5 \times 10^{-7} \text{ A.mm}^{-1}$
$1.0 \times 10^{-3} \text{ M KNO}_3$	(0.4) - (-1.7)	(0.1) - (-1.3)	(0.1) - (-1.2)
$1.0 \times 10^{-3} \text{ M KCl}$	(-0.1) - (-1.7)	(-0.2) - (-1.5)	(-0.1) - (-1.5)
$1.0 \times 10^{-3} \text{ M NaCl}$	(-0.1) - (-1.8)	(-0.2) - (-1.6)	(-0.2) - (-1.6)
$1.0 \times 10^{-3} \text{ M NaClO}_4$	(0.4) - (-1.7)	0 - (-1.5)	0 - (-1.4)
$1.0 \times 10^{-3} \text{ M HCl}$	0 - (-1.2)	(-0.1) - (-1.2)	0 - (-1.1)
pH = 2.5	0 - (-1.2)	0 - (-1.1)	0 - (-1.1)
pH = 3.5	0 - (-1.3)	0 - (-1.3)	-
pH = 4.5	0 - (-1.4)	0 - (-1.4)	-
pH = 5.5	0 - (-1.3)	0 - (-1.3)	-
pH = 6.5	(0.1) - (-1.4)	(0.1) - (-1.4)	(0.1) - (-1.4)
pH = 7.5	(0.1) - (-1.5)	0 - (-1.5)	0 - (-1.4)
pH = 8.5	0 - (-1.7)	0 - (-1.6)	(-0.1) - (-1.6)
pH = 9.5	0 - (-1.5)	(-0.1) - (-1.5)	(-0.1) - (-1.4)
pH = 10.5	0 - (-1.5)	(-0.1) - (-1.4)	(-0.2) - (-1.3)

4.6. ALTIN-CİVA PASTA ELEKTRODUNUN ÇALIŞMA ELEKTRODU OLARAK KULLANILMASI

Hazırlanan altın-cıva pasta elektrodunun çeşitli metal kasyonlarının saptanmasında kullanılıp, kullanılamayacağını araştırmak için bir seri analiz yapıldı. Bunun için $2.0-8.0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında kurşun (II), kadmiyum (II), çinko (II) çözeltileri hazırlanarak her biri için 1.0×10^{-3} M NaCl, HCl, KNO₃, KCl, NaClO₄ ile değişik pH'lardaki Britton-Robinson tampon çözeltilerinde voltamogramları alındı. Elde edilen piklerin yükseklikleri ölçülerek pik akımları bulundu, pik akımı ile incelenen metal kasyonlarının konsantrasyonları arasında ölçü eğrileri çizildi (Şekil 4.8-4.19).





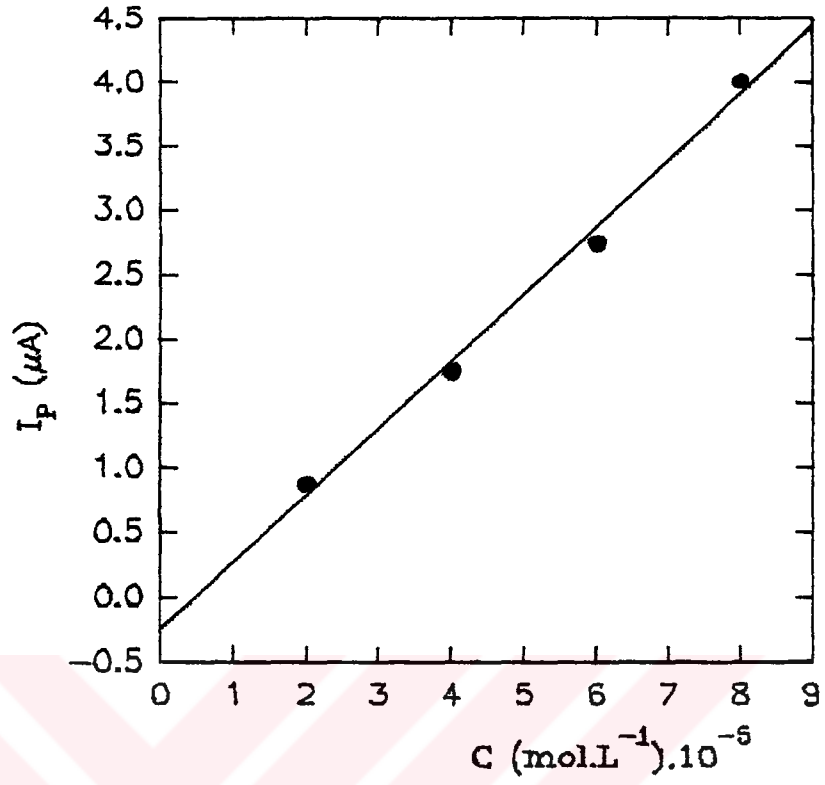
Şekil 4.8. Değişik konsantrasyonlarda kurşun (II) içeren çözeltilerin KCl destek elektroliti yanında, altın-cıva pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrileri

- 1) 1.0×10^{-3} M KCl
- 2) 2.0×10^{-5} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M KCl
- 3) 4.0×10^{-5} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M KCl
- 4) 6.0×10^{-5} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M KCl
- 5) 8.0×10^{-5} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M KCl

$U_{\text{start}} = 0.0$ V, $\Delta U = -1.5$ V

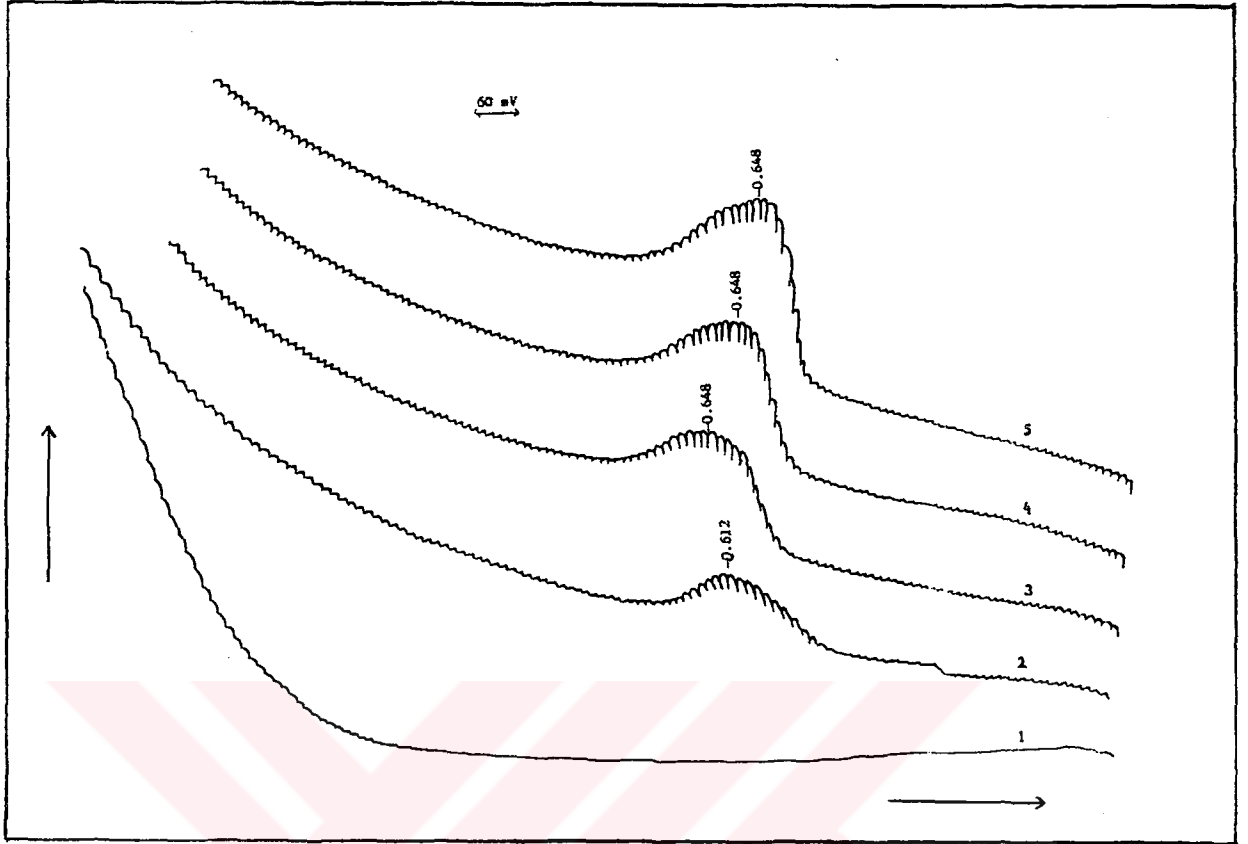
Hassasiyet : 2.5×10^{-7} A. mm^{-1}

(Ag/AgCl elektroda karşı)



Şekil 4.9. Değişik konsantrasyonlarda kurşun (II) içeren çözeltilerin 1.0×10^{-3} M KCl destek elektroliti yanında, altın-civa pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrilerindeki pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi

$$I_p = -0.250 + 0.519 C \quad (r = 0.997)$$



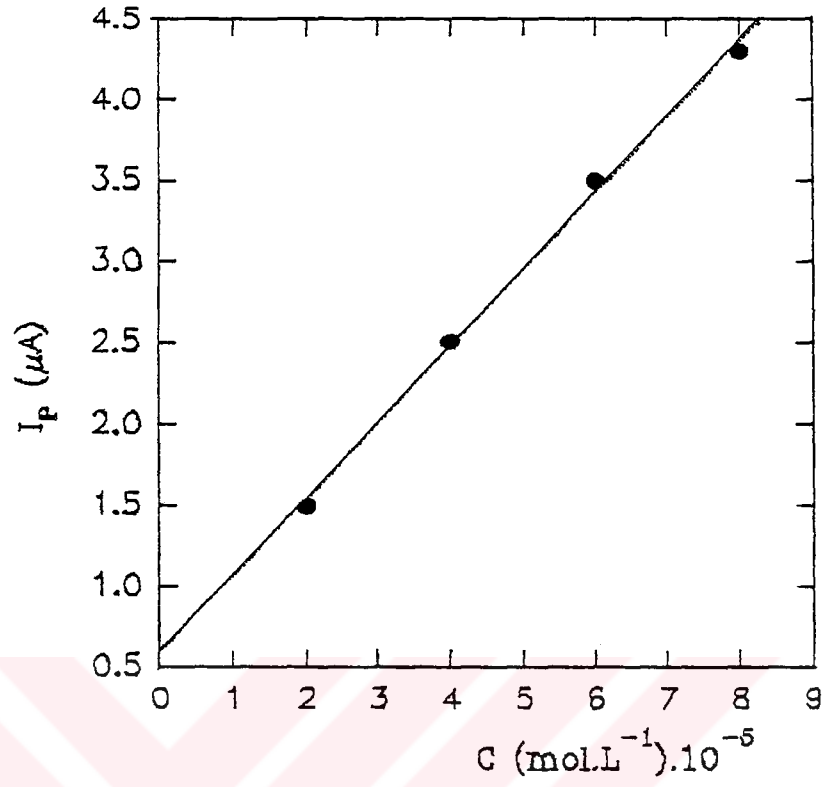
Şekil 4.10. Değişik konsantrasyonlarda kadmiyum (II) içeren çözeltilerin KCl destek elektroliti yanında, altın-civa pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrileri

- 1) 1.0×10^{-3} M KCl
- 2) 2.0×10^{-5} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M KCl
- 3) 4.0×10^{-5} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M KCl
- 4) 6.0×10^{-5} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M KCl
- 5) 8.0×10^{-5} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M KCl

$U_{\text{start}} = 0.0$ V, $\Delta U = -1.5$ V

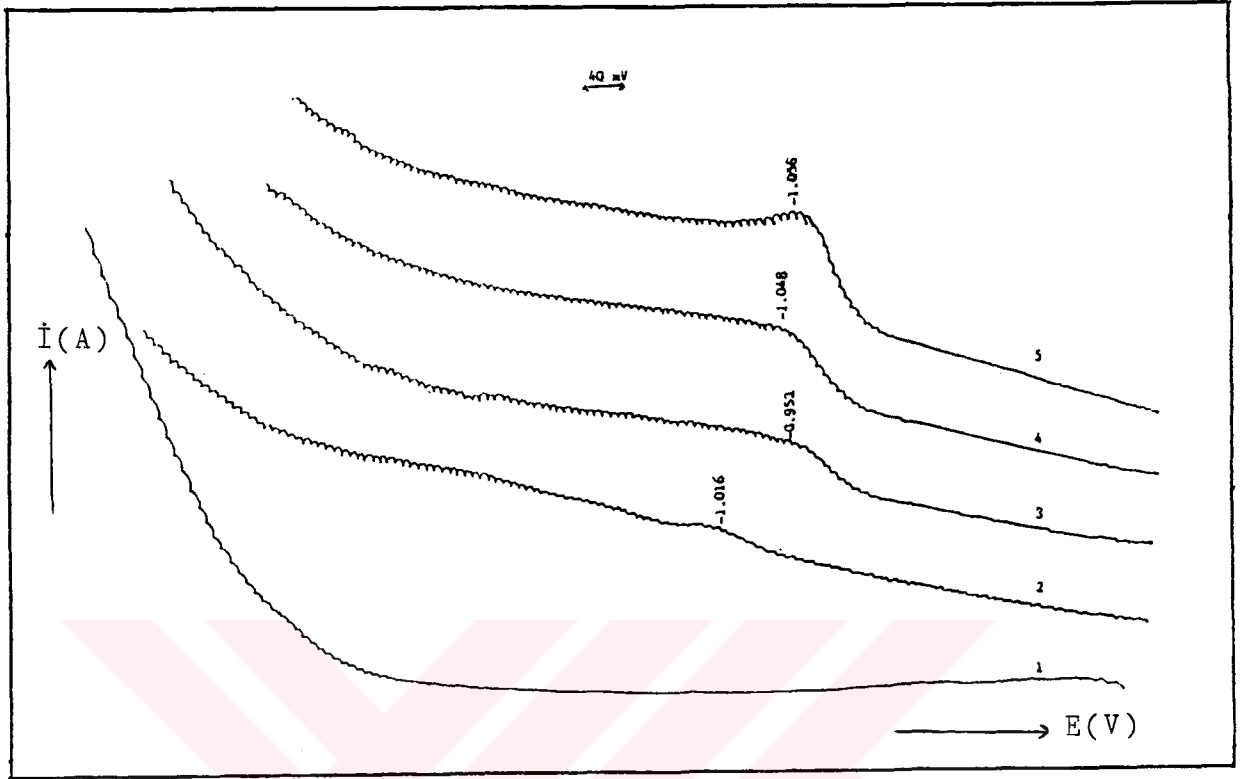
Hassasiyet : 1.0×10^{-7} A.mm⁻¹

(Ag/AgCl elektroda karşı)



Şekil 4.11. Değişik konsantrasyonlarda kadmiyum (II) içeren çözeltilerin 1.0×10^{-3} M KCl destek elektroliti yanında, altın-civa pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrilerindeki pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi

$$I_p = 0.600 + 0.470 C \quad (r = 0.999)$$



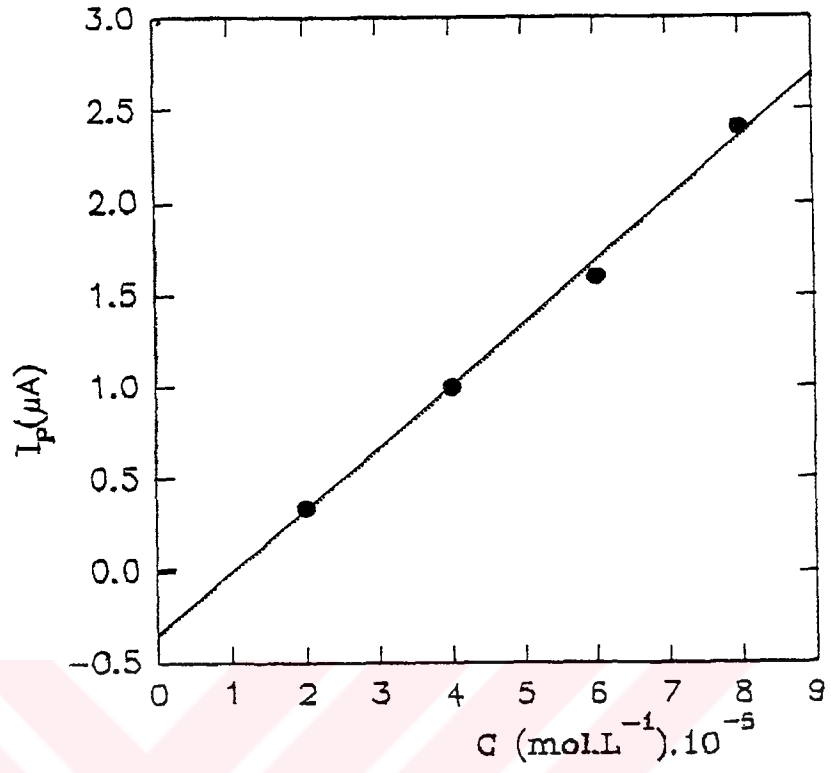
Şekil 4.12. Değişik konsantrasyonlarda çinko (II) içeren çözeltilerin KCl destek elektroliti yanında, altın-civa pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrileri

- 1) 1.0×10^{-3} M KCl
- 2) 2.0×10^{-5} M ZnCl_2 + 1.0×10^{-3} M KCl
- 3) 4.0×10^{-5} M ZnCl_2 + 1.0×10^{-3} M KCl
- 4) 6.0×10^{-5} M ZnCl_2 + 1.0×10^{-3} M KCl
- 5) 8.0×10^{-5} M ZnCl_2 + 1.0×10^{-3} M KCl

$U_{\text{start}} = -0.6$ V, $\Delta U = -1.0$ V

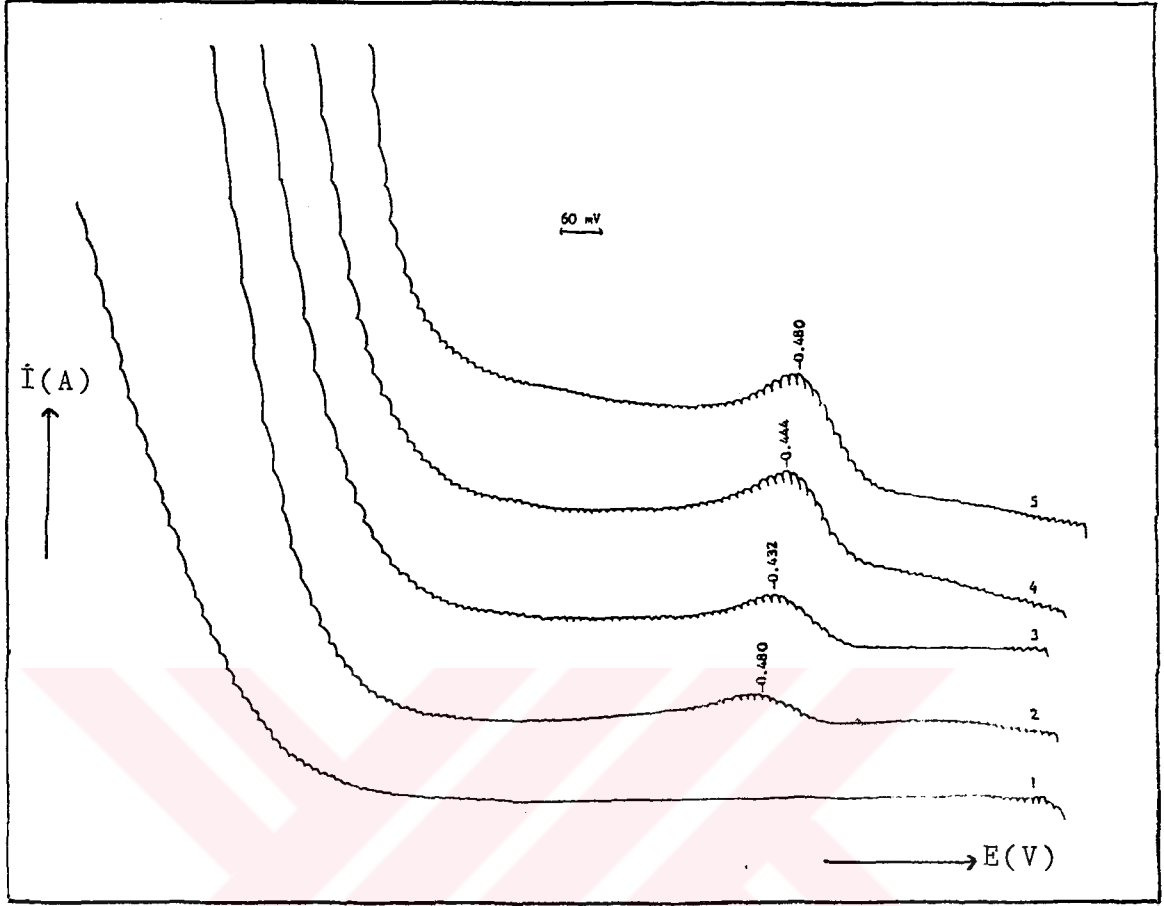
Hassasiyet : 1.0×10^{-7} A.mm⁻¹

(Ag/AgCl elektroda karşı)



Şekil 4.13. Değişik konsantrasyonlarda çinko (II) içeren çözeltilerin 1.0×10^{-3} M KCl destek elektroliti yanında, altın-civa pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrilerindeki pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi

$$I_p = -0.350 + 0.338 C \quad (r = 0.998)$$



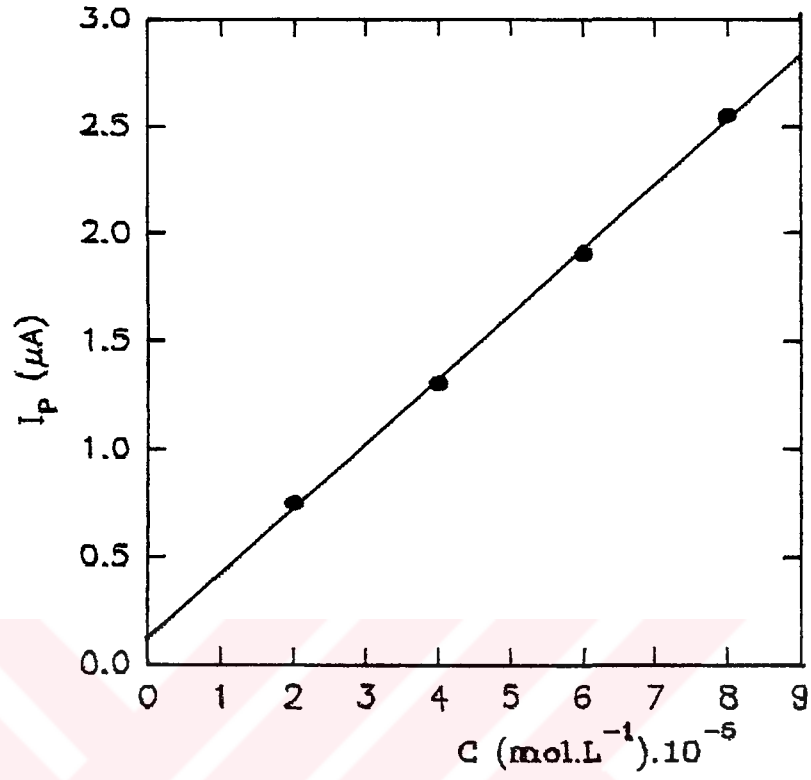
Şekil 4.14. Değişik konsantrasyonlarda kurşun (II) içeren çözeltilerin NaClO_4 destek elektroliti yanında, altın-civa pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrileri

- 1) 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 2) 2.0×10^{-5} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 3) 4.0×10^{-5} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 4) 6.0×10^{-5} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 5) 8.0×10^{-5} M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M NaClO_4

$U_{\text{start}} = 0.0$ V, $\Delta U = -1.5$ V

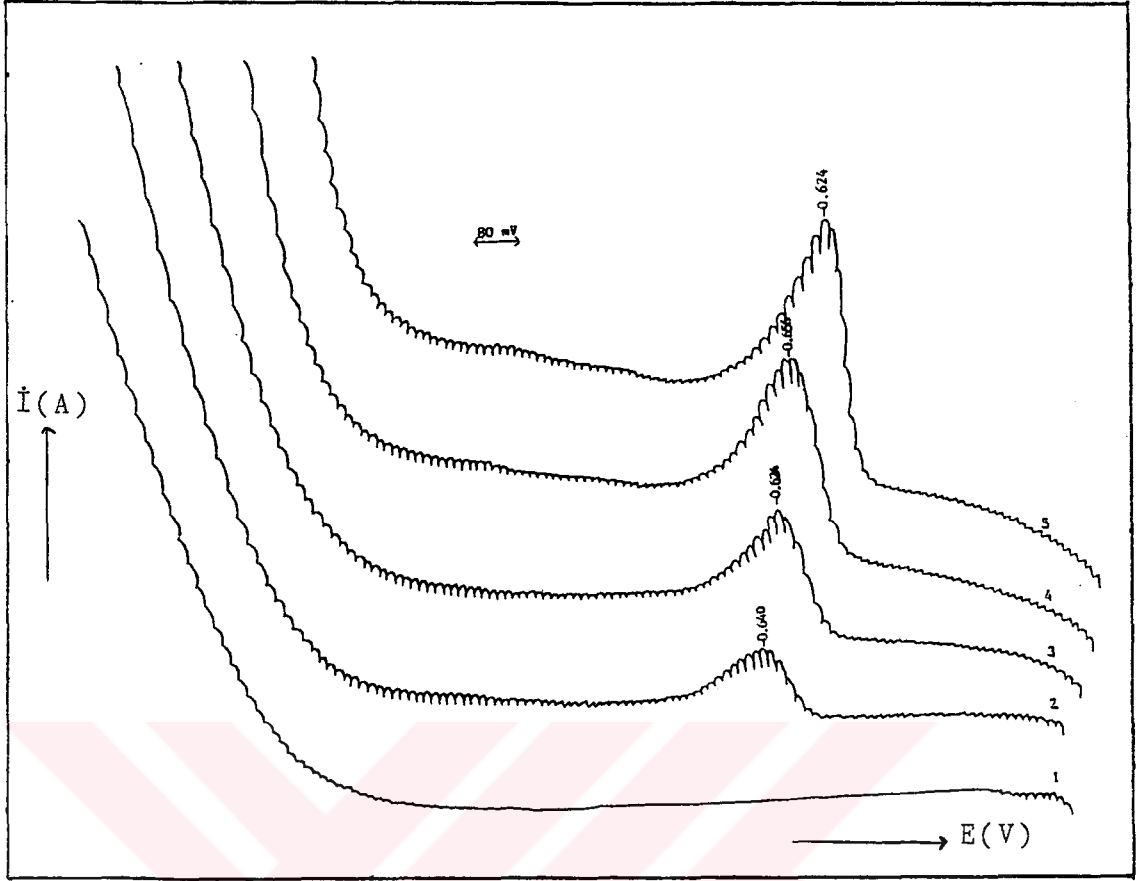
Hassasiyet : 1.0×10^{-7} A.mm⁻¹

(Ag/AgCl elektroda karşı)



Şekil 4.15. Değişik konsantrasyonlarda kurşun (II) içeren çözeltilerin 1.0×10^{-3} M NaClO_4 destek elektroliti yanında, altın-civa pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrilerindeki pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi

$$I_p = 0.125 + 0.300 C \quad (r = 0.999)$$



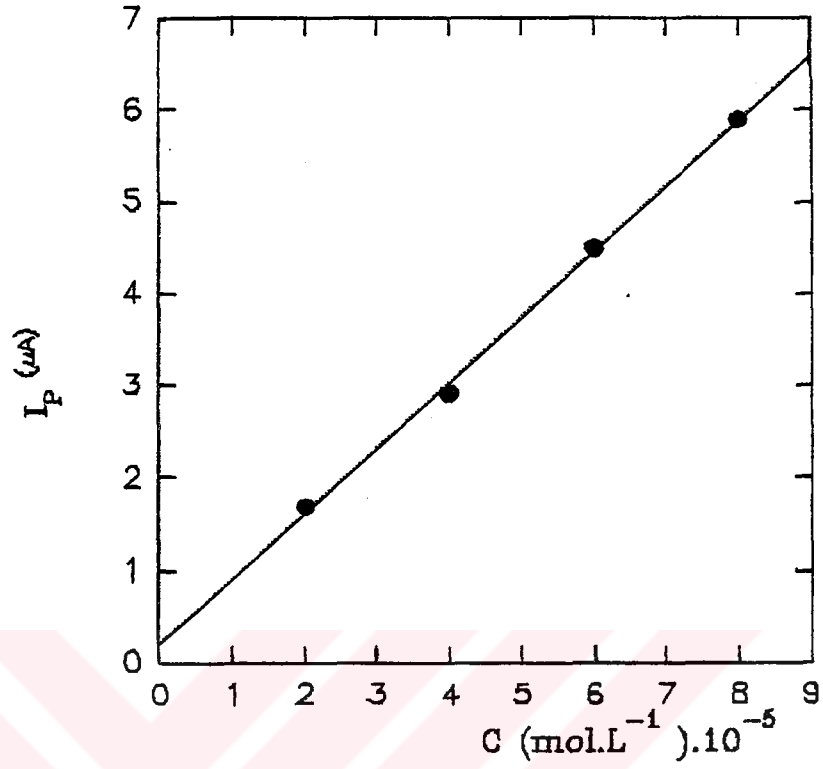
Şekil 4.16. Değişik konsantrasyonlarda kadmiyum (II) içeren çözeltilerin NaClO_4 destek elektroliti yanında, altın-civa pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrileri

- 1) 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 2) 2.0×10^{-5} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 3) 4.0×10^{-5} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 4) 6.0×10^{-5} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 5) 8.0×10^{-5} M $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ + 1.0×10^{-3} M NaClO_4

$U_{\text{start}} = 0.0$ V, $\Delta U = -2.0$ V

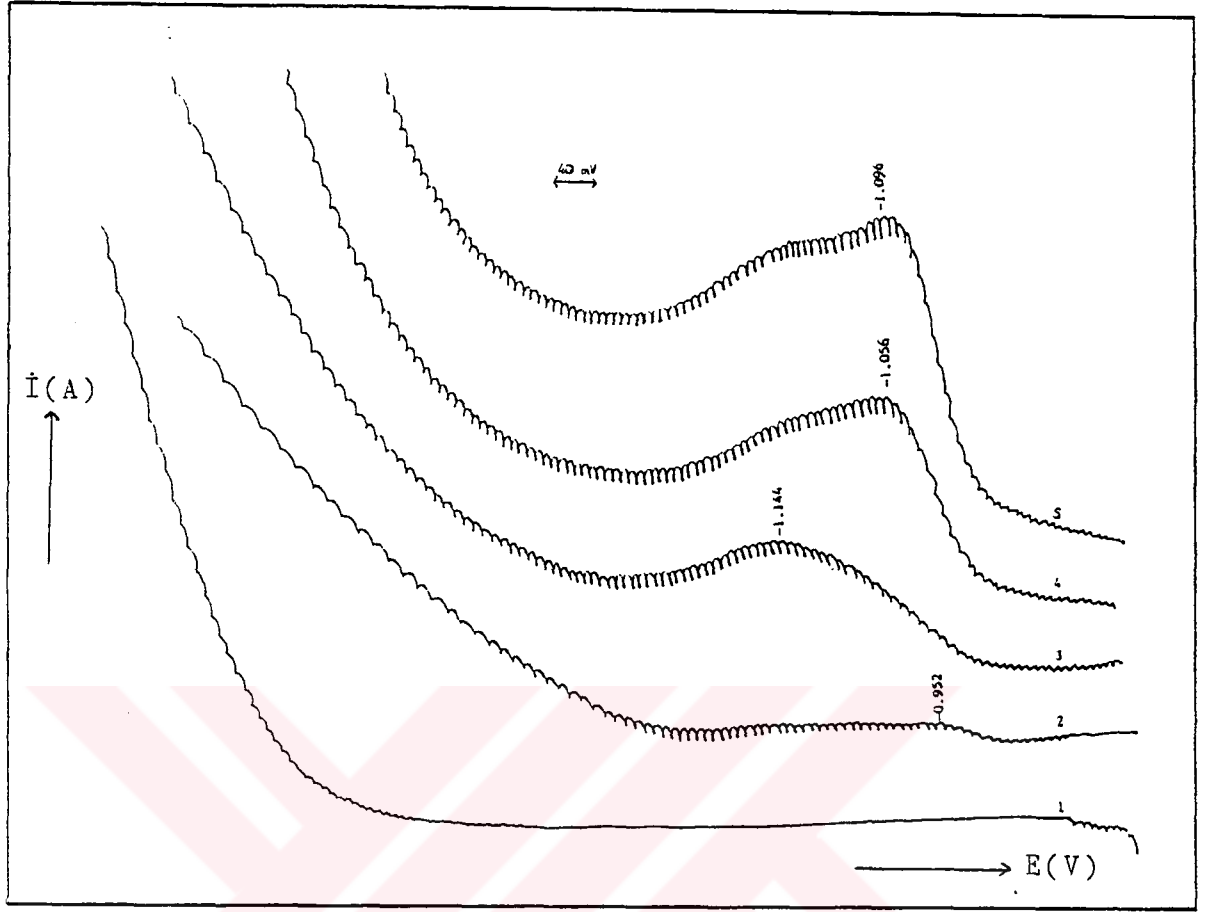
Hassasiyet : 1.0×10^{-7} A.m m^{-1}

(Ag/AgCl elektroda karşı)



Şekil 4.17. Değişik konsantrasyonlarda kadmiyum (II) içeren çözeltilerin 1.0×10^{-3} M NaClO_4 destek elektroliti yanında, altın-civa pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrilerindeki pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi

$$I_p = 0.200 + 0.710 C \quad (r = 0.999)$$



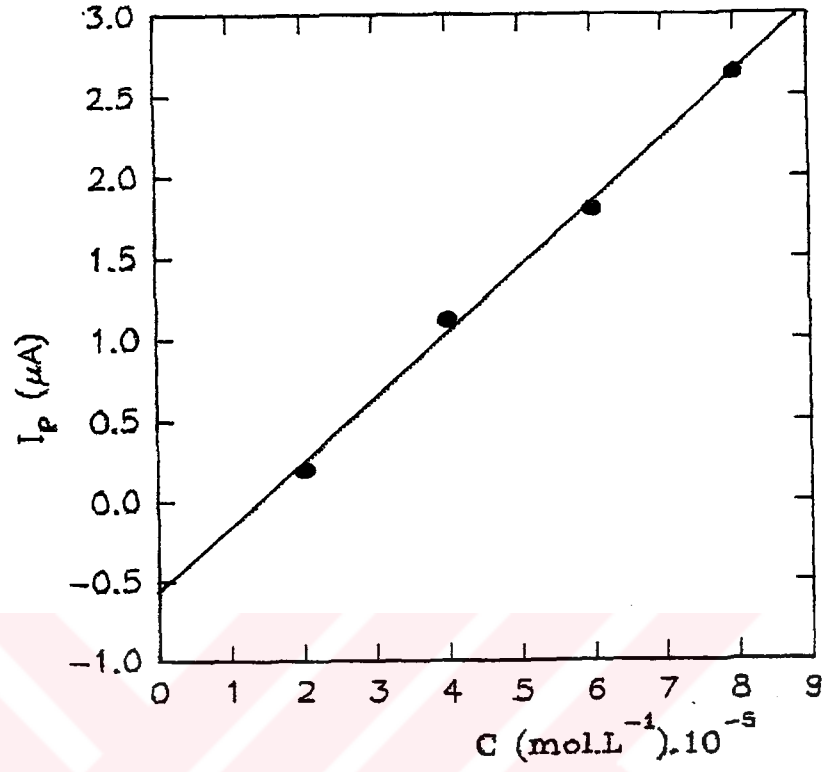
Şekil 4.18. Değişik konsantrasyonlarda çinko (II) içeren çözeltilerin NaClO_4 destek elektroliti yanında, altın-civa pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrileri

- 1) 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 2) 2.0×10^{-5} M ZnCl_2 + 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 3) 4.0×10^{-5} M ZnCl_2 + 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 4) 6.0×10^{-5} M ZnCl_2 + 1.0×10^{-3} M NaClO_4
- 5) 8.0×10^{-5} M ZnCl_2 + 1.0×10^{-3} M NaClO_4

$U_{\text{start}} = -0.8$ V, $\Delta U = -1.0$ V

Hassasiyet : 4.0×10^{-8} A.mm⁻¹

(Ag/AgCl elektroda karşı)



Şekil 4.19. Değişik konsantrasyonlarda çinko (II) içeren çözeltilerin 1.0×10^{-3} M NaClO_4 destek elektroliti yanında, altın-civa pasta elektrodu ile kaydedilen akım-potansiyel eğrilerindeki pik akımlarının konsantrasyon ile değişimi

$$I_p = -0.560 + 0.400 C \quad (r = 0.999)$$

Daha sonra konsantrasyonu bilinen bir örnek çözeltisi hazırlanarak voltamogramı alındı ve ölçü eğrisi yardımıyla konsantrasyonu bulundu.

Ölçü eğrisi hazırlanırken egrideki her bir nokta için çok sayıda ölçüm yapılmadı. Çünkü bu çalışmanın amacı bir miktar tayin yöntemi geliştirmek değil, yeni bir elektrodun elektrokimyasal analizlere sunulmasıdır.

Bu çalışmalardan, KCl , KNO_3 , $NaCl$, $NaClO_4$, HCl destek elektrolitleri ile $pH = 3.5-7.5-10.5$ Britton-Robinson tampon çözeltilerinde kurşun (II), kadmiyum (II) ve çinko (II) için bulunan pik potansiyelleri (E_p) Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Kurşun (II), kadmiyum (II), çinko (II) katyonlarının bazı destek elektrolitlerinde gümüş/gümüş klorür referans elektroda göre bulunan yarı-dalga potansiyelleri.

I. Hassasiyet : $2.5 \times 10^{-7} \text{ A.mm}^{-1}$

II. Hassasiyet : $4.0 \times 10^{-8} \text{ A.mm}^{-1}$

Destek elektroliti	Ep(Pb ²⁺), V		Ep(Cd ²⁺), V		Ep(Zn ²⁺), V	
	I	II	I	II	I	II
$1.0 \times 10^{-3} \text{ M KNO}_3$	-0.432	-0.432	-0.624	-0.612	-1.032	-1.032
$1.0 \times 10^{-3} \text{ M KCl}$	-0.432	-0.456	-0.636	-0.636	-1.048	-1.048
$1.0 \times 10^{-3} \text{ M NaCl}$	-0.444	-0.516	-0.624	-0.636	-1.056	-1.064
$1.0 \times 10^{-3} \text{ M NaClO}_4$	-0.432	-0.480	-0.640	-0.656	-1.048	-1.056
$1.0 \times 10^{-3} \text{ M HCl}$	-0.408	-0.420	-0.648	-0.664	-	-
pH= 3.5	-0.432	-0.456	-0.612	-0.648	-	-
pH= 7.5	-	-	-0.648	-0.648	-1.116	-1.128
pH= 10.5	-	-	-0.696	-0.696	-	-

4.7. ALTIN-CİVA PASTA ELEKTRODU İÇİN RANDES-SEVCİK SABİTİNİN SAPTANMASI

Çalışmanın bu bölümünde sabit alanlı elektrotların bir karakteristiği olan Randles-Sevcik sabiti (k) hesaplandı. Bunun için kurşun (II), kadmiyum (II) ve çinko (II) iyonlarının değişik elektrolitlerde alınan akım-potansiyel eğrilerindeki pik akımlarından yararlanılarak k değeri bulundu. Sabit alanlı bazı elektrotların Randles-Sevcik sabitleri Tablo 4.3'de verilmiştir (Adams, 1969).

Tablo 4.3. Çeşitli katı elektrotların Randles-Sevcik sabitleri (Adams, 1969)

k x 10 ⁻⁵	Elektrodun Yapısı
2.52-2.58	Çeşitli Pt Elektrotlar
2.61	Karbon Pasta Elektrot
2.64	Band Elektrodu

Hazırlanan altın-cıva pasta elektrodunun yüzey alanı 0.196 cm², polarografin voltaj tarama hızı 0.012 V.s⁻¹ ve incelenen metal katyonları için n=2'dir.

Bu sabit değerler incelenen katyonların konsantrasyonları ve kullanılan elektrolitlerdeki difüzyon katsayıları dikkate alınarak Randles-Sevcik eşitliği (3.37) yardımıyla hesaplandı.

$$k = \frac{i_p}{n^{3/2} A D_O^{1/2} C V^{1/2}}$$

Bu eşitlikteki büyüklükler :

I_p : pik akımı (μA)

A : elektrodun alanı (0.196 cm^2)

D_0 : difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)

C : konsantrasyon (mmol.L^{-1})

V : voltaj tarama hızı (0.012 V s^{-1})

olarak alındı.

Değişik metal katyonları ve elektrolitler için altın-civa pasta elektroduna ilişkin k değerleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

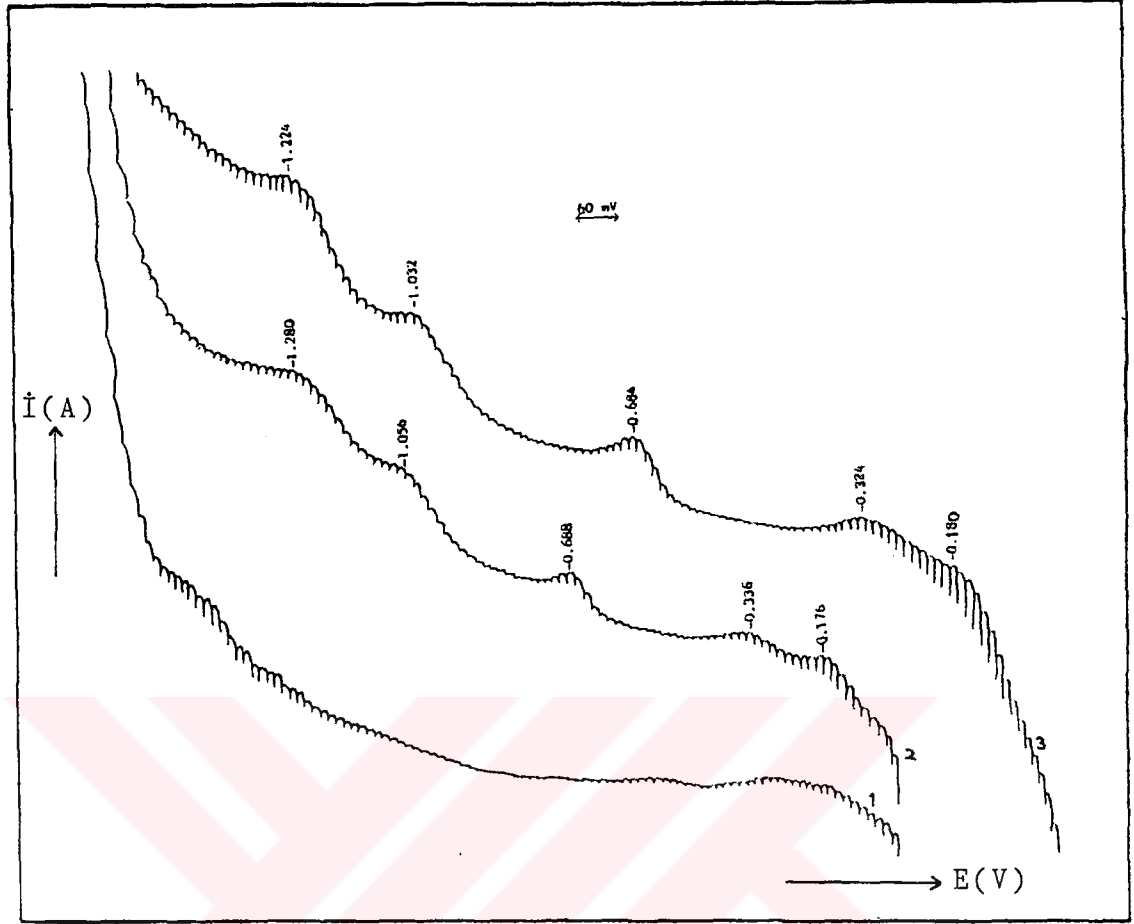
Tablo 4.4. Değişik metal katyonları ve elektrolitler için 0.196 cm^2 alanlı altın-civa pasta elektrodu için hesaplanan k değerleri

Metal iyonu	Elektrolit	I_p (μA)	C (mmol.L^{-1})	D $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$	k $\times 10^{-5}$
Pb^{2+}	KCl	2.98	8.0×10^{-2}	0.91	1.98
Cd^{2+}	KCl	4.32	8.0×10^{-2}	0.72	3.24
Zn^{2+}	KCl	2.6	8.0×10^{-2}	0.72	1.95
Pb^{2+}	KNO_3	3.32	8.0×10^{-2}	0.88	2.25
Cd^{2+}	KNO_3	4.28	8.0×10^{-2}	0.69	3.27
Zn^{2+}	KNO_3	2.44	8.0×10^{-2}	0.66	1.91

4.8. ALTIN-CİVA PASTA ELEKTRODUNUN UYGULAMALARI

4.8.1. Metal Katyonlarının Yanyana Saptanması

Bakır (II), kurşun (II), kadmiyum (II), çinko (II) ve kobalt (II) iyonlarının yanyana, altın-civa pasta elektrodu ile nitel olarak saptanabileceğini göstermek için bu iyonların herbirinin 1.0×10^{-4} M'lik ve 3.0×10^{-2} M fosforik asit ile 1.2×10^{-2} M sülfosalisilik asit içeren çözeltilerinin akım-potansiyel eğrileri kaydedildi (Şekil 4.20). Her bir iyonla ilişkin pik potansiyelinin (E_p), civa-damla elektrot (DME) ile elde edilen değerlere yakın olduğu gözlemlendi. DME ile bulunan pik potansiyeller: E_p (Cu^{2+}): -0.17 V, E_p (Pb^{2+}): -0.44 V, E_p (Cd^{2+}): -0.74 V, E_p (Ni^{2+}): -1.02 V, E_p (Co^{2+}): -1.24 V olarak verilmiştir (Metrohm Application Bulletin).



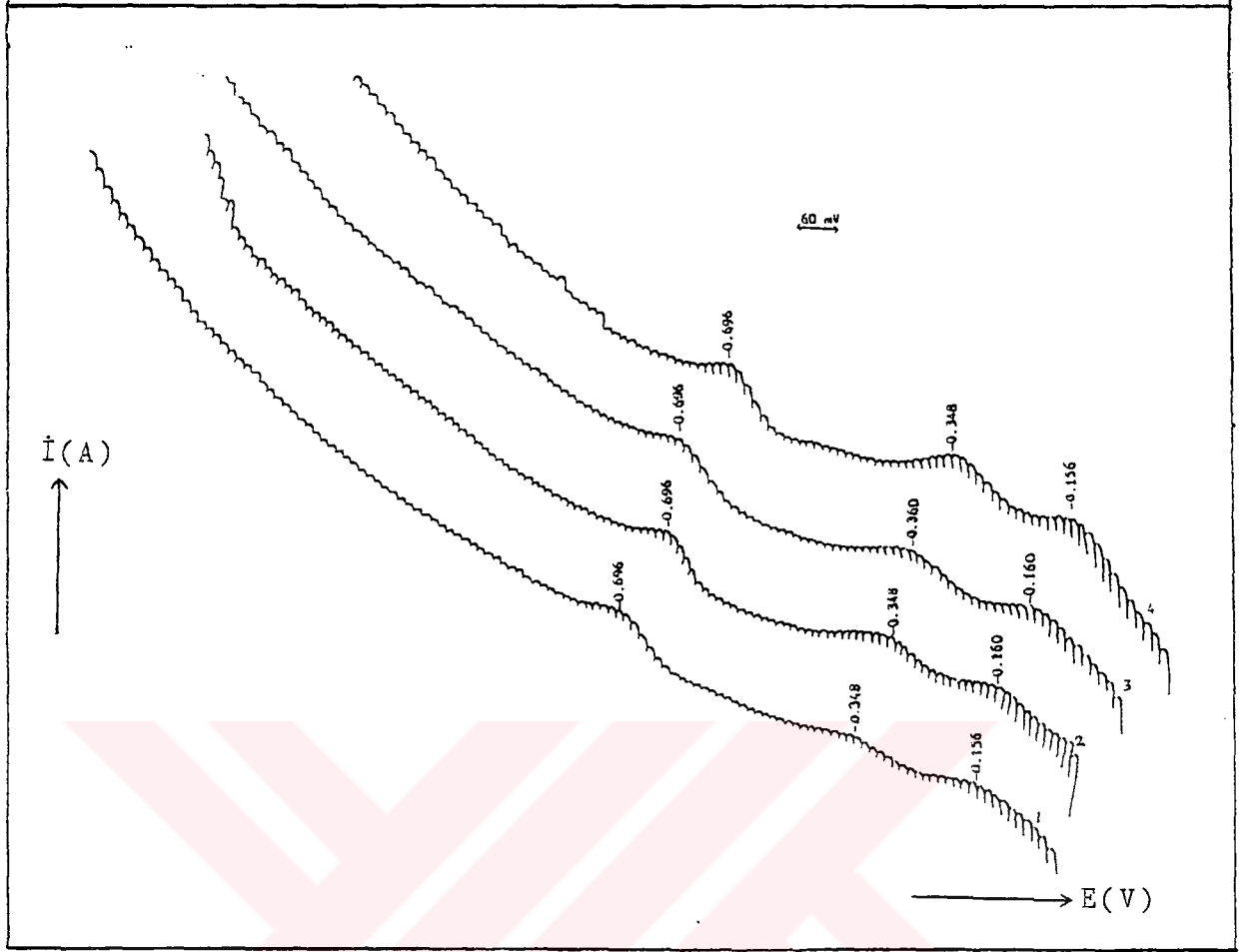
Şekil 4.20. Çeşitli metal katyonlarının altın-civa pasta elektrodu ile yanyana saptanması

- 1) 1.2×10^{-2} M sülfosalisilik asit
+ 3.0×10^{-2} M H_3PO_4
- 2) 1.0×10^{-4} M bakır (II), kurşun (II),
kadmium (II), çinko (II) ve kobalt (II)
çözeltileri
Hassasiyet : 2.5×10^{-7} A.mm⁻¹
- 3) Aynı çözeltilerin 1.0×10^{-7} A.mm⁻¹
hassasiyette kaydedilen akım-potansiyel
eğrileri

$U_{start} = 0.0$ V, $\Delta U = -1.5$ V
(Ag/AgCl elektroda karşı)

Birden fazla katyonun nicel analizinin hazırlanan altın-civa pasta elektrodu ile gerçekleştirilebilmesi için bakır (II), kurşun (II) ve kadmiyum (II) iyonlarının değişik konsantrasyonlu çözeltilerinin 3.0×10^{-2} M fosforik asit ve 1.2×10^{-2} M sülfosalisilik asit içeren destek elektroliti yanında akım-potansiyel eğrileri kaydedildi. Şekil 4.21'den görüldüğü gibi bu üç iyonun aynı anda nicel olarak saptanması mümkündür.





Şekil 4.21. Bakır (II), kurşun (II) ve kadmiyum (II) iyonlarını içeren çözeltilerin sülfosalisilik asit ve fosforik asit destek elektroliti yanında kaydedilen akım-potansiyel eğrileri

- 1) 4.0×10^{-5} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 - 2) 6.0×10^{-5} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 - 3) 8.0×10^{-5} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
 - 4) 1.0×10^{-4} M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- (Destek elektroliti olarak 3.0×10^{-2} M H_3PO_4 ve 1.2×10^{-2} M Sülfosalisilik asit kullanılmıştır)

$$U_{\text{start}} = 0.0 \text{ V}, \Delta U = -1.5 \text{ V}$$

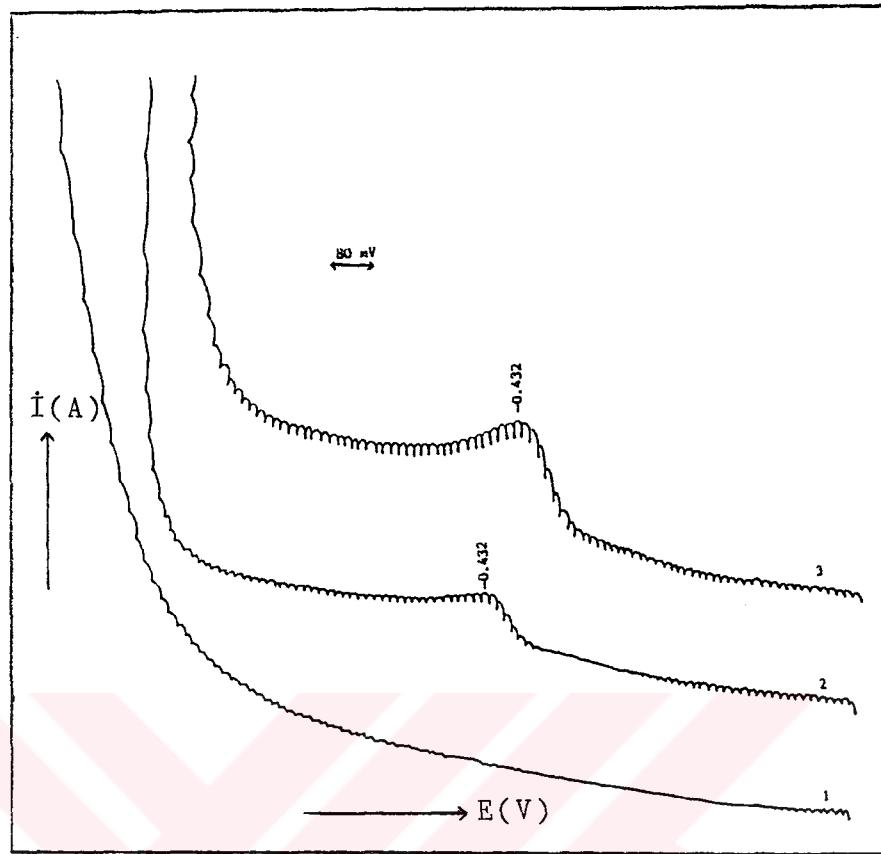
$$\text{Hassasiyet} : 1.0 \times 10^{-7} \text{ A.mm}^{-1}$$

(Ag/AgCl elektroda karşı)

4.8.2. Altın-Civa Pasta Elektrodu İle Çeşitli Kaplardan Asetik Asit Çözeltisine Geçen Metal İyonunun Saptanması

Cam, kristal, porselen, melamin ve seramik'ten yapılmış çeşitli kaplara %4.0'lük asetik asidden 50'şer mL. konularak 24 saat bekletildikten sonra alınan 25'er mL.'lik çözeltilerin altın-civa pastası ile voltamogramları alındı. Bu kaplardan %4'lük asetik aside geçen kurşun (II) iyonunun Çin malı bir porselen tabakta en çok olduğu gözlemlendi (Şekil 4.22). Bu sonuç daha önce aynı örneğin civa damla elektrodu kullanılarak kaydedilen diferansiyel puls polarogramında da görüldü (Aycan, et al., 1994).





Şekil 4.22. Altın-civa pasta elektrodu ile Çin malı bir porselen kabdan asetik asit çözeltisine geçen kurşun (II) iyonuna ilişkin akım-potansiyel eğrileri

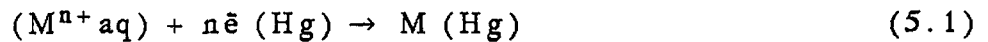
- 1) %4.0'lük CH_3COOH çözeltisi
- 2) %4.0'lük CH_3COOH çözeltisindeki kurşun (II) örneği
(Hassasiyet : $1.0 \times 10^{-7} \text{ A.mm}^{-1}$)
- 2) %4.0'lük CH_3COOH çözeltisindeki kurşun (II) örneği
(Hassasiyet : $4.0 \times 10^{-8} \text{ A.mm}^{-1}$)

$U_{\text{start}} = +0.4 \text{ V}$, $\Delta U = -2.0 \text{ V}$
(Ag/AgCl elektroda karşı)

5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Metal-metal iyonu elektrotlarında saf metal yerine çoğunlukla amalgam kullanılır. Çünkü denge saf metallere oranla daha çabuk kurulur ve daha tersinirdir. Sodyum, potasyum, kalsiyum gibi metallerin sulu çözeltilerinde aktifliklerinin büyüklüğü nedeniyle doğrudan doğruya kullanılamadıkları halde, amalgam halinde aktiflikleri sulu çözeltide ölçmelere uygun olacak ölçüde azaldığından bunların amalgam elektrotları kullanılır. Ayrıca metaller içinde bulunan safsızlıklar nedeniyle ölçmelere çeşitli hatalar girdiği halde, civa ile seyrelmede bu hataların çok küçülmesi amalgam elektrotların üstün tutulmasında önemli rol oynar (Üneri, 1978).

Bir civa damla elektrodunda bir aquametal iyonunun ($M^{n+}aq$) çözünme ve toplanma tepkimelerinin hızı farklı metaller için farklıdır.



$M^{n+}aq$ 'ın $M(Hg)$ 'ya katodik indirgenmesi aşağıdaki işlemleri kapsar.

1. Aquametal iyonunun dehidratasyonu
2. Yük (e^-) transferi
3. Civa içinde metalin birikerek çözünmesi (amalgamlaşma).

Bunlardan yük transfer işleminin çok hızlı olduğu sanılmaktadır.

Civa damla elektrodunda amalgam oluşmasıyla damla düşmekte ve yerine yeni bir damla devreye girmektedir. Amalgam elektrodta ise yüzey sürekli aynı kaldığından yukarıda ikinci adımda oluşan metal, elektrot yüzeyinde toplanmaktadır. Belirli bir süre sonra indirgenen metalin elektrot yüzeyindeki civa ile amalgam oluşturmaya nedeniyle katodik bölge daha pozitif potansiyele kaymakta, elektrod daha önceki değerleri vermemektedir. Oysa hazırladığımız altın-civa pasta elektrodunda, elektrot yüzeyi sıyrılarak temizlenebilmekte ya da stok pasta ile yenilenebilmektedir (Tural, Aycan, 1984).

Özet olarak hazırlanan altın-civa pasta elektrodu içerdiği civa nedeniyle geniş katodik çalışma bölgesine sahiptir. Sabit yüzeyli olduğu için ekonomiktir. Yüzeyi ince bir film halinde sıyrılarak temizlenebilir, tekrarlanabilir sonuçlar alınabilir. Çünkü bir kaç ay ara ile yapılan ölçümlerde aynı sonuçlar alınmıştır.

Civa damla elektrodta civa sarfiyatı çoktur. Ayrıca civa damla elektrodun damla büyüklüğü, yüzey aktif maddeler varlığında yüzey gerilimindeki değişimlere bağlı olarak farklı potansiyellerde değişebilir.

Altın-civa pasta elektrotları civa damla elektrodunun bu tür dezavantajlarını giderdiği için tercih edilir. Şimdiye kadar en çok kullanılan pasta elektrot, karbon pastasıdır. Karbon pastaları hazırlanırken değişik özellikteki karbonlar farklı organik çözücülerle bir arada tutulmaktadır. Organik maddelerin

analizi yapılırken pastadaki çözücü bu maddelerle etkileşeceğinden pasta çözünüp bozulabilir.

Hazırlanan altın-civa pasta elektrodunda ise böyle bir sakınca yoktur. Yani çeşitli organik maddeler ile çalışılabilir.

Çalışma elektrotları, polarlanabilir elektrotlar olduğundan küçük yüzey alanlı olanlar tercih edilir. Başka bir deyişle mikrodüzeyde hazırlanmış elektrotlar ile daha iyi sonuçlar alınır.

0.196 cm² alanlı altın-civa pasta elektrodu ile 1.0x10⁻⁵M düzeyindeki elektroetkin maddelerin analizi yapıldı. Bu saptama sınırı civa damla elektrodu ile yapılan doğru akım (DC) polarografisine göre oldukça iyidir. Mikrodüzeyde hazırlanmış bir altın-civa pasta elektrodu ile daha iyi sonuçlar elde edilebileceği umulmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada literatürde rastlanmayan yeni bir altın-civa pasta elektrodu hazırlanarak voltametrik ölçümlerde çalışma elektrodu olarak kullanılabileceği gösterilmiş, bu elektrot için Randles-Sevcik sabiti k: 1.91 - 3.27 x 10⁵ olarak hesaplanmıştır.

Altın-civa pasta elektroduna ilişkin çeşitli uygulamalar yapıp sonuçları diğer yöntemlerle karşılaştırılmıştır.

Daha sonraki çalışmalarda, altın-civa pasta elektrodunun standard indirgenme potansiyelinin hesaplanması ve bu yeni elektrodun stripping analizlerde kullanımı amaçlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- Adams, R.N., 1969, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, Inc, New York.
- Aycan, Ş., 1994, "Eser Analizlerde Adsorptif Striping Voltametri", *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, 1994/4, 88-92.
- Aycan, Ş., 1994, *Polarografik ve Voltametrik Teknikler*, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayını, No: 293, İstanbul.
- Aycan, Ş., Akkuş, N., Tuncel, F., 1994, "Çeşitli Kaplardan Geçen Kurşun ve Kadmiyum Miktarlarının AAS ve DPP Yöntemleriyle Saptanması", *X.Ulusal Kimya Kongresi*, P-0412, Bursa.
- Bard, A.B., Faulkner, L.R., 1980, *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons, Toronto.
- Brauer, G., 1962, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Cai, X., Kalcher, K., Neuhold, C., 1993, "Voltammetric Determination of Gold Using a Carbon Paste Electrode Modified with Thiobenzanilide", *Analyst*, 118: 53-57.
- Can, B., 1994, "İlaç Hammaddelerinin Tespitinde Kullanılan Elektroanalitik Yöntemler", *İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi*, Bitirme Ödevi.
- Cooke, W.D., 1953, "Extension of Sensitivity of Polarographic Analysis with Rotating Amalgam Electrodes", *Analytical Chemistry*, (25), 2, 215-218.

- Cooper, J.C., Hall, E.A.H., 1993, "Catalytic Reduction of Benzoquinone at Polyaniline and Polyaniline/Enzyme Films", *Electroanalysis*, 5: 385-397.
- Dobrokhotova, M.E., Nekrasov, L.N., Damaskin, B.B., 1990, "Acceleration of Irreversible Cathodic Processes on a Mercury Electrode in Mixed Solutions of Tetraalkylammonium Salts in Aprotic Solvents ", Ref: CA 113: 13611b.
- Encinas, B.P., Tascon, G.M.L., Vazquez, B.M.D., Sanchez-Batanero, P., 1994, "Electroanalytical Study of Copper and Iron Compounds in the Solid State Application to Copper Ferrite Characterization", Ref: CA 121: 20788h.
- Erdik, E., Sarıkaya, Y., 1986, *Temel Üniversite Kimyası, Cilt II*, Taş Kitapçılık Ltd.Şti. Ankara.
- Fischer, A., Greber, T., Schlapbach, L., 1991, "Electrochemical Preconcentration in Determination of Heavy Metals in Water at The 10^{-3} - 10^{-4} $\mu\text{g.L}^{-1}$.Level", Ref: CA 116: 45986f.
- Gallego, A.R., Verdejo, M.C., 1977, "Complexometric Titrations of Magnesium (2+), Calcium (2+), Barium (2+) and Strontium (2+) with Amalgamated Gold Electrodes", Ref: CA 88: 130256r.
- Gallego, A.R., Verdejo, M.C., 1978, "Mercurimetric Evaluatin of Chloride, Bromide, Iodide and Thiocyanate Ions with the Amalgamated Gold Electrode", Ref: CA 91: 32317d.
- Hachisuga, K., Nakamura, H., 1993, "Formation of Terminal Electrodes on Electronic Ceramic Parts", Ref: CA 120: 313695g.

- Heyrovsky, J., Kuta, J., 1966, Principles of Polarography, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague.
- Hirata, Y., Suga, K., Fujihira, M., 1990, "In Situ Analysis of Products in Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide with Nickel-Cyclam by Differential Electrochemical Mass Spectroscopy During Cyclic Voltammetry on an Amalgamated-Gold Mesh Electrode", Ref: CA 113: 161074u.
- Ishida, O., 1993, "Manufacture of Paste-Type Electrodes For Secondary Alkaline Batteries", Ref: CA 120: 81671r.
- Kaplan, J.D., Marsh, J.H., Ortbard, S.W., 1993, "Voltammetric Characterization of Activated Carbons in Modified Carbon Paste Electrodes", Electroanalysis, 5: 509-516.
- Kapoor, R.C., Aggarwal, B.S., 1991, Principles of Polarography, John Wiley and Sons, Delhi.
- Katsumata, T., Myamoto, K., Chiba, N., 1992, "Paste-type Electrodes for Secondary Alkaline Batteries", Ref: CA 120: 168926b.
- Katsumata, T., Mymoto, K., Chiba, N., 1993, "Paste-type Electrodes for Secondary Alkaline Batteries", Ref: CA 120: 168927c.
- Khanova, L.A., 1986, "Anodic Photocurrents in the Metal-Dielectric-Chlorophyll System", Ref: CA 106: 74791n.
- Khanova, L.A., Borover, G.Yu., Tarasevich, M.R., Lentsner, B.I., Kuz'min, V.G., 1980, "Electrochemical Behaviour of Adsorbed Pheophytin Layers", Ref: CA 94: 54747h.

- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1966, (Editor: Mark, H.F., McKetta, J., J., Othmer, D.F.), John Wiley and Sons Inc., New York, (10), 681-694.
- Korotkov, A.P., 1981, "Effect of Proton Donors on the Electroreduction of Cinnamic Acid Ethyl Ester in Dimethyl Sulfoxide Solutions", Ref: CA 97: 100454x.
- Mahan, B.H., 1975, University Chemistry, Addison Wesley Publishing Company, Malina.
- McIntyre, R., Roe, D.K., Sass, J.K., Gerischer, H., 1988, "Charge-Transfer Reaction Inverse Photoemission at Gold (III) and Polycrystalline Silver Electrodes", Ref: CA 110: 84687e.
- Meites, L., 1965, Polarographic Techniques, Interscience Publishers, New York.
- Nakashima, N., Taguchi, T., Takada, Y., Fujio, K., Kunitake, M., Manabe, O., 1991, "An Ion Gate Lipid Monolayer Membrane on Gold Electrodes", Ref: CA 114: 255581e.
- Nekrasov, L.N., Bakir, D., Vykhodtseva, L.N., 1989, "Investigation of the Electrochemical Reduction of 1-Nitronophthalene and the Trisodium Salt of Naphthalene-1-nitro-3,6,8-trisulfonic Acid in Alkaline Solutions by the Rotating Disk-Ring Electrode Method", Ref: CA 111: 66569j.
- Nekrasov, L.N., Yur'eva, L.P., Peregodova, S.M., 1982, "The Study of Redox Reactions of Bis (arene) Chromium Complexes by the Rotating Disk and the Rotating Ring-Disk Electrode Techniques. II Electrochemical Reduction of Benzalacetophenone and bis (benzalacetophenone) Chromium", Ref: CA 97: 225433w.

- Peaslee, K.D., Panda, D.K., Robertson, D.G.C., 1993, "Physical Modeling of Metal/Slag/Gas Interactions and Reactions in Steelmaking", Ref: CA 120: 59299d.
- "Polarographic Determination of Fire Metal Ions in a Single Operation", Metrohm Application Bulletin No: 114/1e.
- Qiao, Z., Gu, R., Qu, X., Lu, T., Dong, S., 1993, "Direct Electrochemistry of Cytochrome c at Gold Electrodes Modified with Monosaccharides", Ref: CA 121: 4341b.
- Rejou-Michel, A., Habib, M.A., Bockris, J.O., 1986, "Experiments on Electron Transfer at the Membrane-Solution Interface", Ref: CA 106: 45834y.
- Romeo, F.M., Tucceri, R.I., Posadas, D., 1990, "Voltammetric and Surface Conductance Study of the Deposition and Stripping of Mercury on Gold", Ref: CA 112: 167693w.
- Sarnaik, K.M., Dhaneshwar, R.G., 1989, "Voltammetric Reduction of Chromium (VI) at Different Solid Electrodes", Ref: CA 111: 30155g.
- Schadewald, L.A., Lindstrom, T.R., Hussein, W., Evenson, E.E., Johnson, D.C., 1984, "Deposition and Stripping of Mercury at Gold Electrodes in Acidic Media, I. Voltammetric Studies", Ref: CA 101: 119214s.
- Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H., 1991, Inorganic Chemistry, ELBS, Oxford.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., 1992, Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, New York.

- Skreblin, M., Byrne, A.R., 1991, "Determination of Mercury Using a Gold Film Mercury Analyzer", Ref: CA 116: 186998y.
- Strein, T.G., Ewing, A.G., 1993, "Characterization of Small Noble Metal Electrodes by Voltammetry and Energy Dispersive X-Ray Analysis", Ref: CA 121: 120105b.
- Tarasevich, M.R., 1989, "Adsorption of Chlorophyll From Aqueous Acetone Solution and Its Oxidation in the Adsorbed State", Ref: CA 111: 203949z.
- Tarasevich, M.R., Khanova, L.A., 1987, "Photoresponse of Native Photosynthetic Systems And Chlorophyll-Containing Films on Metal Electrodes", Ref: CA 107: 143687t.
- Teraoka, H., Myamoto, K. Hata, K., 1993, "Paste Type Electrodes With Improved Substrates For Secondary Alkaline Batteries", Ref: CA 120: 139274g.
- Tural, H., Aycan Ş., 1984, "Yeni Bir Gümüş-Civa Pasta Elektrodunun Elektrokimyasal Niteliklerinin İncelenmesi", Doğa Bilim Dergisi, Seri: A₁(8) 1: 42-46.
- Uosaki, K., Murakoshi, K., Kita, H., 1990, "Charge Transfer Reaction Inverse Photoemission Spectroscopy (CTRIPS) at a Gold-Acetonitrile Solution Interface", Ref: CA 113: 180664c.
- Ün, R., 1968, Metal Kimyası Desleri, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul.
- Üneri, S., 1978, Elektrokimya Cilt II, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No: 130, Ankara.

- Vazques, B.D., "Applications of an Amalgamated Gold Electrode to the Complexometric Determination of Calcium (II) and Lead (II)", Ref: CA 101: 103202a.
- Vykhodtseva, L.N., Nekrasov, L.N., 1978, "Study of Electroreduction of Benzaldehyde and Acetophenone in an Aprotic Medium Using a Rotating Disk Electrode With a Ring", Ref: CA 90: 14017f.
- Zhou, Z., Yang, X., Zhong, X., 1993, "Effect of Electrode Performance Spherical Mercury Film-Plated Substrate", Ref: CA 120: CA 120: 181762q.
- Wu, T., Xiang, W., Zhang, F., 1988, "Differential Anodic Stripping Voltammetric Determination of Selenium in Hair and Flour at a Gold-film Electrode", Analyst, 113, 1431-1433.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi : 25 Nisan 1967
Doğum Yeri : Elazığ
Üniversite : 1987-1991, Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : 1992-, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya
Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programı.

1993 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. Halen bu görevime devam etmekteyim.