



CİVANIN VOLTAMETRİK TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRMESİ

Tuğçe ÇAPAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Tuğçe ÇAPAN

15/09/2021

CİVANIN VOLTAMETRİK TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Tuğçe ÇAPAN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Eylül 2021

ÖZET

Bu çalışmada en tehlikeli ağır metallere biri olan cıvanın anodik kare dalga voltametri (SWV) ile doğrudan tayini için yöntem geliştirilmiştir. Cıva tayininde üç elektrotlu voltametik sistem kullanılmıştır. Çalışmada önce dönüşümlü voltametri ile cıvanın kalitatif tayini yapılmış, katodik ve anodik yönde birer pik gözlenmiştir. Devamında cıvanın kantitatif tayini için en uygun şartlar belirlenmiştir. Buna göre; destek elektrolit olarak pH=7,0 fosfat tamponu çözeltisi, çalışma elektrodu olarak kalem grafit elektrot ve çalışma aralığı +0,60 V ile -0,60 V, gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) sırasıyla $1,06 \times 10^{-7}$ M, $3,21 \times 10^{-7}$ M olarak belirlendi. Farklı katyonların Mo^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ag^{+} ve Cr^{3+} iyonlarının cıva(II) tayinine etkileri incelenmiştir. Bu iyonlardan sadece Cu^{2+} , Ag^{+} ve Cd^{2+} 'un cıva(II) tayinine girişim yaptıkları gözlenmiştir. İçerisinde girişim yapmayan iyonları da içeren, farklı miktarlarda sentetik numuneler hazırlandı. Yöntem sentetik numunelere uygulandığında, numune içerisinde bulunan $4,85 \mu\text{M}$ cıva % -10,9 bağıl hata ile $4,32 \mu\text{M}$, $0,952 \mu\text{M}$ olan cıva ise % -5,04 bağıl hata ile $0,904 \mu\text{M}$ olarak tayin edildi. Çalışma cıvanın; doğrudan, hızlı, yüksek duyarlılıkla, seçici ve ekonomik bir şekilde tayinin yapılabileceğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 20114
Anahtar Kelimeler : Voltametri, Hg^{2+} , kare dalga voltametri
Sayfa Adedi : 51
Danışman : Doç. Dr. Halit ARSLAN

DEVELOPMENT OF METHOD FOR VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF MERCURY

(M. Sc. Thesis)

Tuğçe ÇAPAN

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2021

ABSTRACT

In this study, a method has been developed for the direct determination of mercury, one of the most dangerous heavy metals, by anodic square wave voltammetry (SWV). A three-electrode voltammetric system was used for the determination of mercury. In the study, the qualitative determination of mercury was made by cyclic voltammetry, and a peak was observed in both cathodic and anodic directions. Then, the most suitable conditions for the determination of mercury were determined. According to this; pH=7.0 phosphate buffer solution as supporting electrolyte, pencil graphite electrode as working electrode and working range of +0.60 V to -0.60 V was found. The limit of detection (LOD) and limit of quantitation (LOQ) were found to be 1.06×10^{-7} M and 3.21×10^{-7} M respectively. When the interference effects of different cations such as Mo^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ag^{+} and Cr^{3+} on the determination of mercury(II) are investigated, only Cu^{2+} , Ag^{+} and Cd^{2+} were observed to interfere. When the method was applied to synthetic samples, 4.85 μM of mercury in the sample was determined as 4.32 μM with a relative error of -10.9 % and 0.952 μM of mercury with a relative error of -5.04 % was determined as 0.904 μM . This study demonstrated that determination of mercury can be made directly, quickly, selectively and economically.

Science Code : 20114

Key Words : Voltammetry, Hg^{2+} , square wave voltammetry

Page Number : 51

Supervisor : Assc. Prof. Halit ARSLAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, tecrübeleri ile her zaman yol göstererek destek olan, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle yardımcı olan saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Halit ARSLAN' a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Deneylerim sırasında benimle ilgilenen, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Araştırma Görevlisi Ezgi ADAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteği ile her daim yanımda olan sevgili annem Yasemin ÇAPAN'a, babam Hüseyin ÇAPAN'a, ağabeyim Tufan ÇAPAN'a ve bu tezin başlangıcından sonuna kadar bana her türlü desteği veren değerli arkadaşım Selinay ÖZEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Civa Nedir?	3
2.2. Kullanım Alanları.....	4
2.3. Civa ve Bileşiklerinin İnsan Sağlığına Etkileri	5
2.4. Elektronalitik Yöntemler Hakkında Genel Bilgi.....	5
2.4.1. Voltametri.....	6
2.4.2. Voltametrik hücre bileşenleri	8
2.4.3. Dönüşümlü voltametri (CV)	11
2.4.4. Kare dalga voltametrisi	13
2.5. Civa Tayini Üzerine Daha Önce Yapılan Çalışmalar	15
3. GEREÇ VE YÖNTEM	19
3.1. Araç ve Gereçler	19
3.1.1. Kullanılan cihazlar	19
4. DENEYSEL KISIM	21
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	21

	Sayfa
4.1.1. $1,0 \times 10^{-1}$ M Hg^{2+} çözeltisi.....	21
4.1.2. $1,0 \times 10^{-2}$ M Hg^{2+} çözeltisi	22
4.1.3. $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} çözeltisi	22
4.1.4. $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+} çözeltisi.....	22
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	23
5.1. En Uygun Destek Elektrolitin Belirlenmesi.....	23
5.2. En Uygun Çalışma Elektrodunun Belirlenmesi	24
5.3. Çalışma Aralığı ve Çalışma Potansiyelinin Belirlenmesi	24
5.4. Civanın Kalitatif Tayini	26
5.5. Hg^{2+} Tayininde Gözlenebilme Sınırının (LOD), Tayin Sınırının (LOQ) ve Doğrusal Çalışma Aralığının (LOL) Belirlenmesi.....	29
5.5.1. Gözlenebilme sınırının (LOD) belirlenmesi	29
5.5.2. Tayin sınırının (LOQ) belirlenmesi.....	30
5.5.3. Doğrusal çalışma aralığının (LOL) belirlenmesi	30
5.6. $1,0 \times 10^{-2}$ M Hg^{2+} standartları ile çizilen kalibrasyon grafiği	31
5.7. $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} standartları ile çizilen kalibrasyon grafiği	35
5.8. $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+} standartları ile çizilen kalibrasyon grafiği	37
5.9. Hg^{2+} Tayininde Bazı İyonların Girişim Etkilerinin Belirlenmesi	39
5.10. Civanın Kantitatif Tayini	39
6. YORUM VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	51

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Civanın fiziksel özellikleri.....	3
Çizelge 2.2. Civa ve civa bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri	4
Çizelge 5.1. LOD ve LOQ çalışması	30
Çizelge 5.2. 10 mL DE içerisine $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} ilavelerine karşı okunan difüzyon akımları ve ilgili hesaplamalar	36
Çizelge 5.3. 10 mL DE içerisine $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+} ilavelerine karşı okunan difüzyon akımları ve ilgili hesaplamalar	38
Çizelge 5.4. Şekil 5.20.'deki voltamogramlardan derişimlere karşı okunan difüzyon akımları ve ilgili hesaplamalar	41
Çizelge 5.5. Şekil 5.22.'deki voltamogramlardan derişimlere karşı okunan difüzyon akımları ve ilgili hesaplamalar	43

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.2. Dalga şekillerine göre voltametrik yöntemlerin adlandırılması	8
Şekil 2.3. Voltametri Hücresi.....	9
Şekil 2.4. Voltametrik Çalışma Elektrotları.....	10
Şekil 2.5. Voltametrik tekniklerin sınıflandırılması	11
Şekil 2.6. Dönüşümlü voltametrizde uygulanan potansiyel- zaman grafiği.....	12
Şekil 2.7. Kare dalga voltametrisi a) potansiyelin zamanla değişimi b) Akım farkları ve katodik, anodik bileşenleri.....	13
Şekil 2.8. Kare dalga voltametrisinde potansiyel-zaman dalga şekli.....	14
Şekil 5.1. Civanın farklı destek elektrolitlerde alınan voltamogramları	23
Şekil 5.2. Civanın farklı çalışma elektrotlarıyla alınan voltamogramları	24
Şekil 5.3. Dönüşümlü voltametri ile çalışma aralığının belirlenmesi (10,0 mL pH=7,0 fosfat tamponu üzerine iki kere 0,1 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} ilaveleri).....	25
Şekil 5.4. Şekil 5.3.'deki dönüşümlü voltametri çalışmasının anodik kare dalga voltametrisi ile alınan voltamogramları	25
Şekil 5.5. Civanın elektrokimyasal olarak kalitatif tayini için yapılan dönüşümlü voltametri çalışması.....	26
Şekil 5.6. Şekil 5.5.'deki çalışmanın katodik yönde kare dalga voltametrisi ile alınan voltamogramları	27
Şekil 5.7. Şekil 5.5.'deki çalışmanın anodik yönde kare dalga voltametrisi ile alınan voltamogramları	28
Şekil 5.8. Şekil 5.7.'deki çalışmadaki derişimlere göre elde edilen akımların grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği	28
Şekil 5.9. LOD çalışması için alınan voltamogramlar	29
Şekil 5.10. 10 mL pH=7,0 fosfat tamponu içerisinde $3,38 \times 10^{-6}$ M'dan $1,84 \times 10^{-5}$ M'a kadar Hg^{2+} nin anodik yönde kare dalga voltametrisi ile alınan voltamogramları	31
Şekil 5.11. Şekil 5.10.'daki voltamogramlardan çizilen kalibrasyon grafiği.....	31

Şekil	Sayfa
Şekil 5.12. Kare dalga voltametrisi ile $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Hg^{2+} iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması.....	32
Şekil 5.13. Kare dalga voltametrisi ile $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Hg^{2+} iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması.....	33
Şekil 5.14. Kare dalga voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Hg^{2+} iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması.....	34
Şekil 5.15. $1,0 \times 10^{-2}$ M Hg^{2+} çözeltisi ile yapılan üç çalışmadan elde edilen kalibrasyon grafiği.....	35
Şekil 5.16. Kare dalga voltametrisi ile $1,0 \times 10^{-3}$ M standart Hg^{2+} iyonu ile yapılan akalibrasyon grafiği çalışması	36
Şekil 5.17. Çizelge 5.2.'den elde edilen verilere göre çizilen kalibrasyon grafiği	37
Şekil 5.18. Kare dalga voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-4}$ M standart Hg^{2+} iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması.....	38
Şekil 5.19. Çizelge 5.3.'den elde edilen verilere göre çizilen kalibrasyon grafiği	39
Şekil 5.20. Sentetik örnekteki $4,85 \mu\text{M}$ Civa(II)'nin anodik kare dalga voltametrisi kullanılarak standart ekleme metodu ile tayini.....	40
Şekil 5.21. Çizelge 5.4.'e göre çizilen standart ekleme grafiği	41
Şekil 5.22. Sentetik örnekteki $1,0 \times 10^{-4}$ M Civa(II)'nin anodik kare dalga voltametrisi kullanılarak standart ekleme metodu ile tayini.....	42
Şekil 5.23. Çizelge 5.5.'e göre çizilen standart ekleme grafiği	43

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 2.1. Yardımcı (karşıt) elektrot	10
Resim 3.1. Referans elektrot Ag/AgCl (Doygun KCl).....	20
Resim 3.2. Karşıt elektrot (platin tel).....	20

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

ppm

Milyonda kısım

τ

Puls periyodu

Kısaltmalar

Açıklamalar

CV

Dönüşümlü voltametri

DCE

Damlayan civa elektrotu

DE

Destek elektrolit

LOD

Gözlenebilme sınırı

LOQ

Tayin sınırı

OSHA

ABD İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı

PGE

Kalem grafit elektrot

SWV

Kare dalga voltametrisi

WHO

Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Su kirliliği çevre problemlerinin başında gelir ve çeşitli endüstri kollarının gelişmesiyle birlikte modern tekniklere dayalı tarımın da yaygınlaşması çeşitli kimyasalların kullanımı da artmıştır. Bu artışla beraber toprakta yetişen bitkilere ve bu bitkilerle beslenen canlılar ile toprakta yaşayan canlılar için bu kimyasallar en önemli kirletici kaynaklardır. Ağır metallerin sebep olduğu kirlilik ve çevre üzerindeki etkilerinin incelenmesi ve bunların tayinleri, uzun yıllardan beri bilim insanlarının konusu olmuş ve olmaya da devam edecektir. Bu kirlilikler tüm canlılar için ciddi sorunların başında gelmektedir.

Son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılan ağır metal terimi yoğunluğu 5 g/cm^3 den fazla olan, atom numarası 20'den büyük olan, toksisite ve kirlilik yaratan metaller olarak adlandırılır. Çok sayıda element ağır metale örnek olarak verilebilse de en çok tanınan ve sık rastlanan civa (Hg), nikel (Ni), kobalt (Co), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), demir (Fe), bakır (Cu), krom (Cr), ve çinko (Zn)'yu ağır metal olarak söyleyebiliriz (Özkan,2009). Ağır metaller, insanlar tarafından yok edilemediği ve oluşturulabilme gibi durumlarda olmadığı için diğer toksik elementlerden ayrılırlar. Civa (Hg) zararlı ağır metaller arasında büyük önem taşır (Apaydın, 2005).

Kimyasal ayrıcalığı ile beraber civa pek çok farklı alanda geniş bir kullanım yelpazesine sahiptir. Özellikle bileşikleri ve alaşımları üzerinden etkin bir kullanım imkanı sağlıyor. Civa tarihi zamanlarda bazı deterjan ve patlayıcıların yapımında, kağıt ve selüloz üretiminde, katalizör olarak kimya sektöründe, laboratuvarlarda analiz reaktifi olarak, elektrikte sıvı iletken özelliğinden dolayı siviç (anahtar) yapımında, floresan ampül üretiminde, sokak lambalarında, diş hekimliğinde amalgam dolgu maddelerinin önemli bileşeni olarak, çimento, kağıt ve selüloz üretiminde, termometre, barometre ve manometrelerde, kırmızı civa (HgS) "Vermilion" adı altında kırmızı boya olarak kullanılır. Gemilerin civa içeren boya ile boyanan su altındaki kısımlarına midye ve istiridyelerin yapışması önlenir (Turhan, 2020).

Civa için Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik kapsamında 8 saatlik bir iş günü boyunca $0,02 \text{ mg/m}^3$ olarak belirtilmektedir (URL.1). OSHA tarafından izin verilen civaya maruz kalma sınırı, 8 saatlik bir zaman ağırlıklı ortalama olarak uygulanmakta olan metreküp hava başına (mg /m^3) 0,1 miligramlık

bir tavan sınıridır. İş sağlığı ve iş güvenliği tzgnde ise bu değer işyeri havasındaki civa seviyesi 0,075 mg /m³'ten yukarı olmaması gerektiği belirtilmiştir. Avrupa Birliği ve Dünya Sağlık rgt Kılavuz değer de 1 µg/L (ztrk, 2008). Ağır metal olan civanın havadaki miktarının belirlenmesi de önemlidir.

Kullanım alanının geniş ve insan sağlığına zararı olmasından dolayı civa tayini önemlidir. Bu sebeple civanın doğru ve kesin olarak belirlenmesi için oldukça duyarlı yöntemlere ihtiyaç vardır. Bu çalışmada pH 7,0 olan fosfat tamponu, çalışma elektrodu olarak kalem grafit elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrotu, karşıt elektrot olarakta Platin telden oluşan üç elektrotlu sistemle civanın tayini yapılmıştır. Çalışmamızın diğer çalışmalardan farkı elektrotlara ön işlem uygulamadan doğrudan, düşük maliyet, yüksek hassasiyet, yüksek doğruluk ve çok kısa sürede tayininin yapılabilmesidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Civa Nedir?

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan bir ağır metal olan civa elementinin rengi gümüş beyazıdır. Civa doğada nadir olarak bulunan elementlerden biridir ve kararlı bir bileşik olan (HgS) cinnabar şeklinde doğada bulunur. Havada, suda ve toprakta bulunan civa elementel ya da metalik civa, inorganik civa veya organik civa olmak üzere üç formda bulunur (Tezel ve ark., 2004) (Dalkıran, 2010).

Doğadaki en yaygın hali metil civadır (Rice ve ark., 2014). Uçucu bir element olan civa oda sıcaklığında sıvı halde olan yegâne metaldir. Bu sıcaklıkta sıvı olan elementler fazla değildir. Dört element daha vardır bunlarda brom, galyum, fransiyum ve sezyumdur. Hydrargyros civanın Latince adı olup, civanın oda sıcaklığında sıvı halde olması özelliğini göstermekte olup element sembolü olan Hg Hydrargyros kelimesinden türetilmiştir.

Çizelge 2.1. Civanın fiziksel özellikleri (Selahattin, 2016)

Sembol	Hg
Atom Numarası	80
Elektronik Konfigürasyonu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ . 6s ²
Kabuk Yapısı	2.8.18.32.18.2
Element Serisi	Geçiş Metali
Atom Ağırlığı	200,592 g/mol
Cas Numarası	7439-97-6
20 °C Hali	Sıvı
Erime Noktası	-38,829 °C
Kaynama Noktası	356,619 °C
Özgül Isı	0,140 j/gK
Yoğunluk	13,579 g/ml

Civa periyodik cetvelde 2B grubunda yer alır. Yedi tane kararlı izotopu bulunan civanın izotoplarının atom ağırlığı 196 ile 204 arasındadır. İzotoplar içinde, yüzde olarak en çok 202 izotopu mevcuttur. Oksidasyon sayısı (+1) ve (+2) dir (Başkan, 2010).

Çizelge 2.2. Civa ve civa bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri (URL.3)

Kimyasal Ad	Bağıl Atomik /Moleküler Kütle	Erime Noktası	Tipik Fiziksel Açıklama	Yoğunluk
Civa Metali	200,59	-38,87	Simli beyaz, ağır hareketli, sıvı metal	13,546 (20°C)
Civa Asetat	318,7	178-180(Ayrışır)	Beyaz kristaller veya kristal toz	3,27
Civa Klorür	271,5	276	Renksiz, eşkenar dörtgen, kokusuz, kristal veya beyaz toz	5,44 (25°C)
Civa Oksit	216,6	500 (Ayrışır)	Sarı veya kırmızı, orto-rombik, kokusuz kristal toz	11,14
Dimetil Civa	230,66	Nr	Tatlı bir kokuya sahip, renksiz sıvı	3,19 (20°C)
Metil Civa Klorür	251,1	167-168	Hoş olmayan bir kokuya sahip beyaz kristal katı	4,06
Fenil Civa Asetat	336,75	150	Beyaz ile krem rengi, küçük, kokusuz, parlak, kristal katı	2,4

2.2. Kullanım Alanları

Doğada mevcut olan civanın pek çok kullanım alanı vardır. Bunlar barometre ve termometre gibi aygıtlarda kullanılır. Altın, gümüş, kalay gibi diğer metallerle kullanılarak üretilen amalgam adı verilen alaşım hazırlandığında elle şekillendirilebilir. Çok kısa zamanda da sertleştiği için, diş tedavisinde dolgu maddesi olarak kullanılır.

Kırmızı civa (HgS) vermilion adı altında kırmızı boya olarak gemi teknelerinin su altındaki kısımlarında kullanılır. Tuzlu suyun elektroliziyle sodyum hidroksit ve klor üretiminde, ayrıca aynaların sırlanması, piller, floresan ışıklar, elektrik devre anahtarı yapımında kullanılır (URL.2).

İnorganik civa tuzları ise güneş kremlerinin, antiseptik kremlerin ve merhem içinde yer alır. İnorganik civa tuzu olan merkürük nitrat ise keçe şapka yapımında keçenin tuzlanması aşamasında kullanılmaktadır.

Gübrelerde, pestesidlerde, döşeme cilalarında, boru yapımında, laksatiflerde, deri sanayisinde, klima filtrelerinde, yapıştırıcılarda kullanılmaktadır.

Civanın nitrik asitte çözülüp üzerine alkol katılması sonucunda elde edilen ($\text{Hg}(\text{CNO})_2$) top mermilerinin ateşleme kapsüllerinin yapımında yer almaktadır.

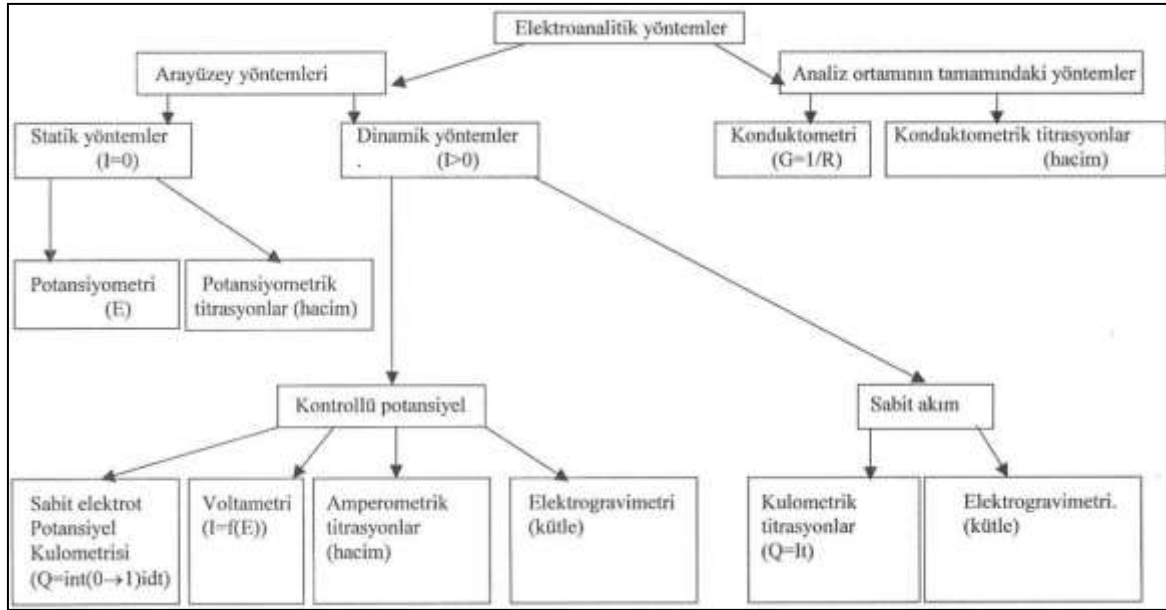
Civa buharından elektrik geçirilmesi ile de civa ısı özellik kazanarak mor ötesi (ultra viyole) ışınım yapar, oluşan mor ötesi ışınlar bakterileri yok ettiği için civa buharlı lambalar, hastanelerde ve hazır yemek sanayisinde kullanılan araç gereçlerin ve yiyeceklerin sterilize edilmesinde kullanılır.

2.3. Civa ve Bileşiklerinin İnsan Sağlığına Etkileri

Civa; metalik (elementel) civa, inorganik tuzlar ve organik bileşikler hallerinde doğada bulunur ve civanın her formu toksik etki yapabilir (Counter ve Buchan., 2004). Gıdalardan kaynaklı civa zehirlenmesine çok nadir rastlanılmasına rağmen, civadan kaynaklanan zehirlenmelerin çoğu çevre kirliliğine bağlıdır (Madhok ve ark., 1997). En çok zehirlenmeye yol açan temas şekli civa buharının solunum yolu ile vücuda alınmasıdır. Civa buharını kısa süreli solumak bile akciğerlerde akut zehirlenmeye sebep olur. Solunum yolu ile alınan civa, ağızda metalik bir tat bırakır, ağız yarası ve ağızda tahriş görülebilir. Vücuda sindirim yolu ile alınan civa, karın ve mide ağrısına, kusma ve kanlı ishale sebep olur. Gastrointestinal sistem bütünlüğü bozulur. Baş ağrısına, kas hareketlerinin kondisyon eksikliğine, nörolojik işlev bozukluğunu sebep olur (Teisinger, 1965).

2.4. Elektronalitik Yöntemler Hakkında Genel Bilgi

Elektrokimya, kimya biliminin bir dalıdır ve elektronik bir iletken ile iyonik bir iletkenin ara yüzeyinde gerçekleşen tepkimeleri inceler. Elektroanalitik kimya, çözeltilerin elektrokimyasal bir hücrenin içinde elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve ölçülen bu özelliklerinden faydalanılarak maddelerin nitel ve nicel analizine dayanan teknikleri içeren analitik kimyanın bir dalıdır. Bir başka ifadeyle maddenin elektrik enerjisi ile etkileşmesi sonucu oluşan kimyasal ve fiziksel değişimler ile kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesini inceleyen bilim dalıdır. Elektrokimyasal tekniklerde akım, potansiyel ve zaman parametreleri bulunur ve kullanılan yönteme göre de yöntemin adı belirlenmiş olur (Yılmaz, 2016). Günümüzde kullanılan Elektroanalitik tekniklerin soy ağacı ise aşağıdaki şemada gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Elektroanalitik yöntemlerin şematik olarak sınıflandırılması (Rajenasvar ve Ibagenez, 1997).

Şekilde de görüldüğü gibi geniş bir kullanım alanına sahip olan ara yüzeylerde gerçekleştirilen yöntemler de net akımın sıfır olduğu statik yöntemler ve net akımın gözlemlendiği dinamik yöntemler olarak ikiye ayrılır. Dinamik yöntemlerde çoğunlukla potansiyel kontrollü veya akım kontrollüdür (Bard, 2001), (Gökmeşe, 2004). Uygun elektroanalitik tekniğin seçilmesiyle analizler doğru, güvenilir, hassas ve kolay bir şekilde gerçekleştirilebilir.

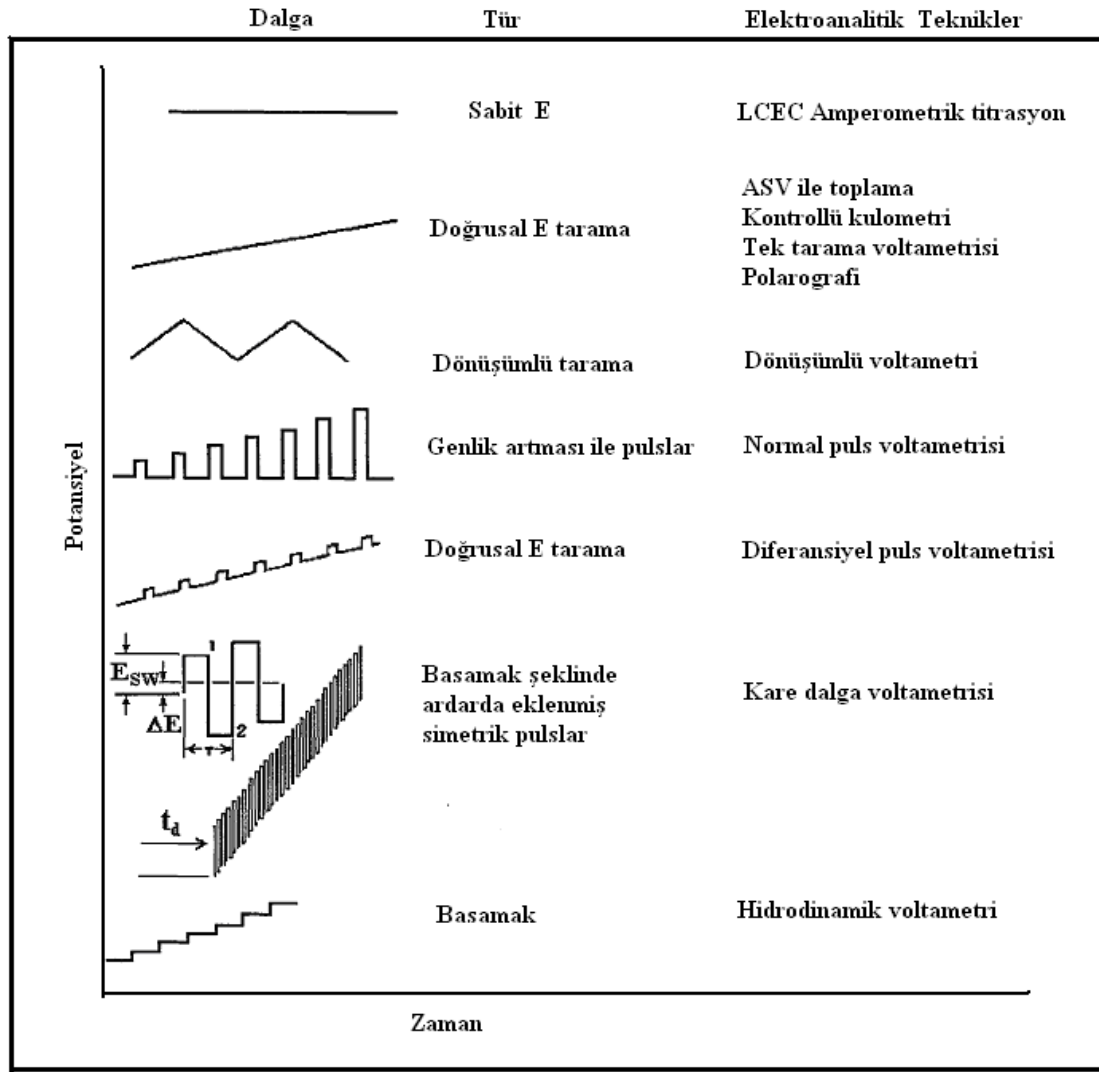
Elektrokimyasal teknikler diğer yöntemlere göre daha üstündür. Diğer tekniklerde sadece analiz edilecek maddenin toplam miktarı bulunabilirken, elektroanalitik tekniklerle bir maddenin veya iyonun toplam miktarının yanında istenilen yükseltgenme basamağı da tayin edilir. Bu analiz tekniğine türlendirme (spesiasyon) denir. Türlendirme; bir elementin bir ortamda etkili olduğu yükseltgenme basamağı, molekül yapısı gibi kimyasal türleri ile bu türlerin derişimlerinin belirlenmesidir (Yaman, 2000).

2.4.1. Voltametri

Tarihsel olarak voltametri, Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovskynin XX. yüzyılın ilk çeyreğinde voltametrimin özel bir türü olan polarografi tekniğine dayanarak geliştirmiş ve bu buluş Jaroslav Heyrovsky'e, 1959 yılında Kimya Nobel Ödülünü kazandırmıştır. Voltametrimin hala önemli bir dalı olan polarografinin, diğer voltametrik tekniklerden farkı

Çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodun (DCE) kullanılmasıdır (Skoog ve ark., 1995).

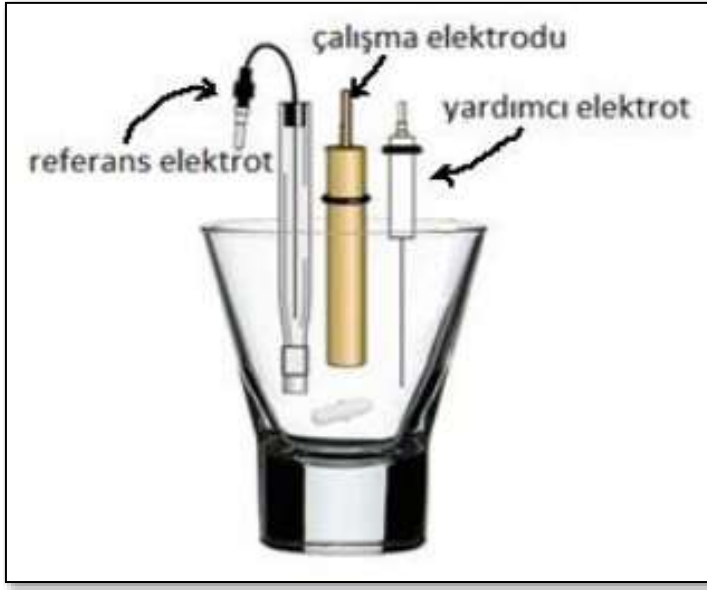
Voltametri indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçölmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi veren elektroanalitik bir yöntemdir. Başka bir deyişle voltametrik yöntemler, potansiyel, akım ve zamanın bir fonksiyonu olarak düşünölebilir. Voltametrik yöntemlerde uygulanan potansiyel, elektrotun yüzeyinde elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenme ile elektroaktif türlerin derişiminde bir değişime neden olduğu için aktif yöntem olarak adlandırılır. Voltametride elde edilen akım-potansiyel eğrisine voltamogram adı verilmektedir. Hücrede elektrolizin oluşumunu sağlayan potansiyele uyarıcı sinyal denir ve uyarıcı sinyalin zamanla değişmesiyle dalga şekli meydana gelir. Dalga şekillerine göre voltametrik yöntemlerin adlandırılması aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Bard ve ark., 2001).



Şekil 2.2. Dalga şekillerine göre voltametrik yöntemlerin adlandırılması

2.4.2. Voltametrik hücre bileşenleri

Voltametrik deneyin yapıldığı voltametri hücresi voltametrik kap, destek elektrolit, çalışma elektrodu, karşılaştırma (referans) elektrodu ve yardımcı (karşıt) elektrottan oluşur. Tipik bir voltametri hücresi şekilde gösterildiği gibidir.



Şekil 2.3. Voltametri Hücresi

Voltametrik Kap: Voltametrik kabı seçerken analizi yapılacak olan maddeye göre seçim yapılır ve kabın yapıldığı malzeme kirlenme ve adsorpsiyon olaylarının en az olduğu maddelerden seçilir.

Destek Elektrolit: Hücre içerisinde ki çözeltide analitten başka bir madde daha bulunur. Bu maddeye destek maddesi veya destek elektroliti denir. Deney esnasında elektrolizlenmeyen destek elektrolitin derişimi, tayin yapılan maddenin derişiminden en az 100 katı olması gerekir ki analitin elektrik etkisiyle elektroda doğru göçü ve taşıdıkları elektrik miktarı ihmal edilebilir. Bu sayede analizi yapılacak iyonun, zıt yüklü elektroda doğru çekimi veya göçü elektroda uygulanan potansiyelden bağımsız bir hale getirir. Voltametrik analizlerde asit (sülfürik asit, hidroklorik asit vb.), baz (sodyum hidroksit vb.) ve tampon (Britton-Robinson, asetat, fosfat vb.) çözeltiler yaygın olarak kullanılan destek elektrolitlerinden bazılarıdır (Yılmaz, 2016).

Çalışma (İndikatör) Elektrodu: Üzerinde analitin indirgendiği veya yükseltgendiği elektrottur. Çalışma elektrodunun yüzeyi polarizasyonun kolaylıkla olabilmesi için küçük tutulur ve analiz esnasında elektrotun potansiyeli zamanla doğrusal bir şekilde değiştirilir. Bu yüzden mikro elektrotların kullanılmasıyla analitteki elektroaktif türlerin küçük bir kısmı elektrokimyasal tepkimeye girer, bu yüzden de analitin derişimi hemen hemen aynı kalır.

Böylece aynı analitten defalarca voltamogram alınabilir. Voltametrizde kullanılan çalışma elektrotlarının sınıflandırılması aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 2.4. Voltammetrik Çalışma Elektrotları (URL.4.).

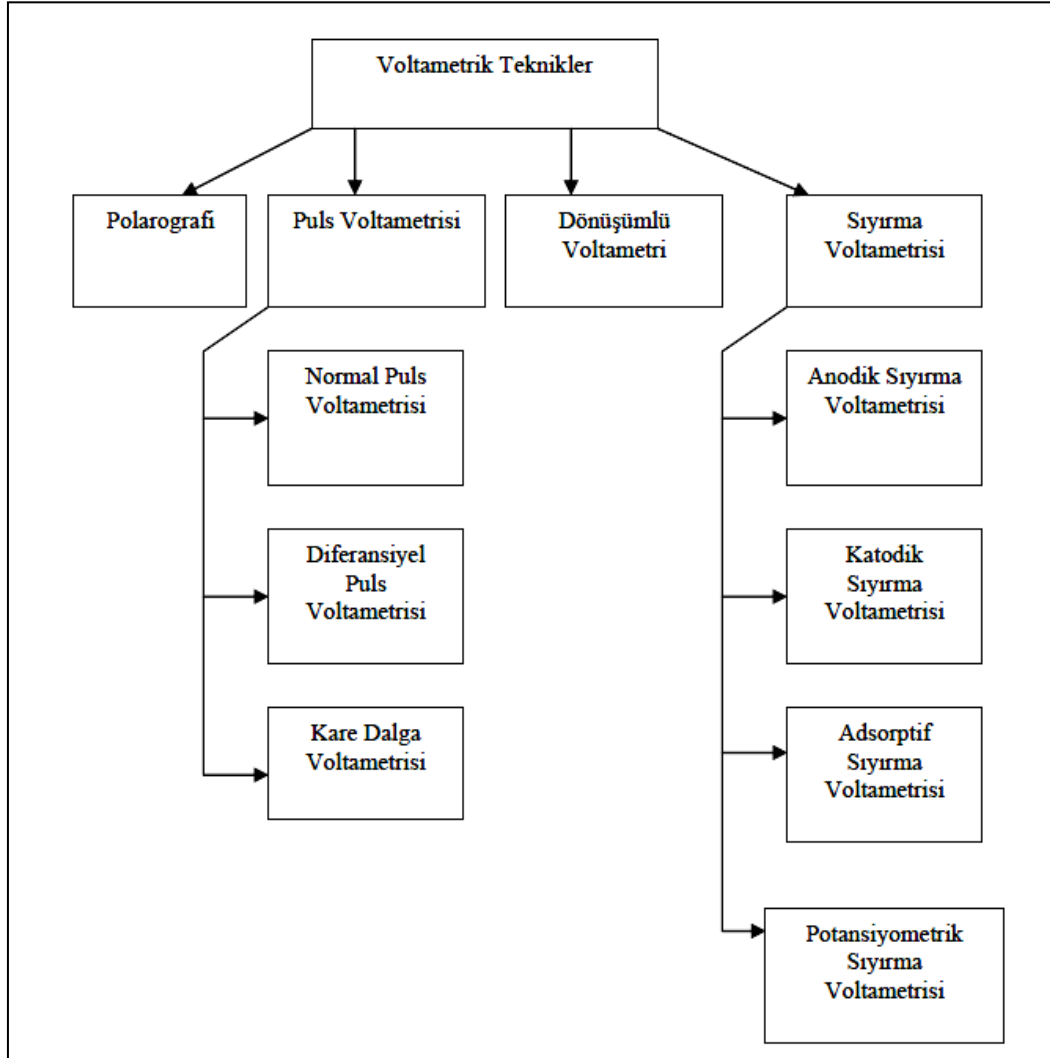
Referans Elektrot: Voltametri hücresinin önemli bileşenlerinden olan ve üzerinden küçük akım geçişlerinde polarlanmayan metal-metal iyonu elektrotuna referans elektrot adı verilir. Polarize olmadığı içinde, potansiyelinde bir değişiklik meydana gelmez ve çalışma elektrodunun potansiyelini takip etmek için kullanılır.

Karşı Elektrot: Elektrik kaynağının çözelti içerisine transferini sağlayan helezon şeklindeki elektrottur. Genellikle üzerinde biriken potansiyel ölçülmez ve inert olması nedeniyle soy metallerden seçilir (Skoog ve ark., 1998).



Resim 2.1. Yardımcı (karşı) elektrot

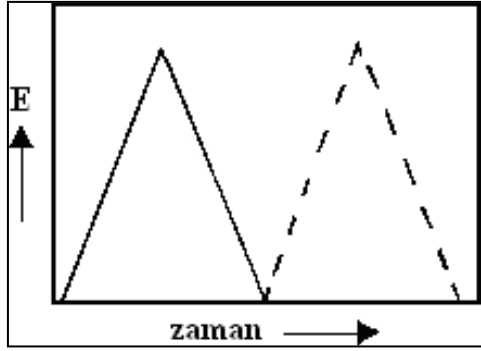
Yaygın olarak kullanılan voltametrik tekniklerin genel sınıflandırılması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Voltametrik tekniklerin sınıflandırılması

2.4.3. Dönüşümlü voltametri (CV)

Önemli ve yaygın olarak kullanılan elektroanalitik tekniklerden biridir. Belli bir potansiyel aralığında çalışma elektroduna belli bir yönde (anodik veya katodik) doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulanır. Daha sonra tarama yönü ters çevrilerek potansiyel orijinal değerine veya başka bir değere tekrar gelir. Çalışmanın şekline bağlı olarak ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı da olabilir veya farklı tarama hızları da kullanılabilir. Dönüşümlü voltametri kalitatif analiz için kullanılan en yaygın elektrokimyasal yöntemdir. Potansiyelin zamanla değişimini gösteren grafik aşağıda verilmiştir (Kissinger ve Heineman, 1983).



Şekil 2.6. Dönüşümlü voltametrizde uygulanan potansiyel- zaman grafiği

Dönüşümlü voltametri, kantitatif analizlerde kullanımı seyrek olmasına rağmen, redoks reaksiyonlarının incelenmesinde, reaksiyonda oluşan ara ürünlerinin gözlemlenmesinde ve reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin kararlılığının belirlenmesinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Skoog ve ark., 1995).

Voltametrizde kaynağına bağlı olarak iki farklı akım vardır. Çözücü ve destek elektrolit moleküllerinin çalışma elektrotunun etrafında bulunan kısımları uygulanan potansiyel sonucunda kapasitör gibi davranır. Bu kapasitörlerin elektriksel yüklenmeleri sonucu oluşan akıma kapasitif akım denir. Elektron aktarımı sonucu oluşan akıma da faradayik akım denir.

Dönüşümlü voltametrizde çalışma elektroduna uygulanan potansiyel için deneysel olarak kontrol edilebilecek farklı değerler vardır. Bu değerler aşağıda sıralanmıştır.

Başlangıç potansiyeli: Çalışma elektroduna uygulanacak olan potansiyel taramasının başladığı potansiyel değeridir. Başlangıç potansiyeli belirlenirken elektron aktarımının olmadığı bir değer seçilmelidir.

Geri dönüş potansiyeli: Potansiyel taramasının yönünün değiştirileceği potansiyel değeridir.

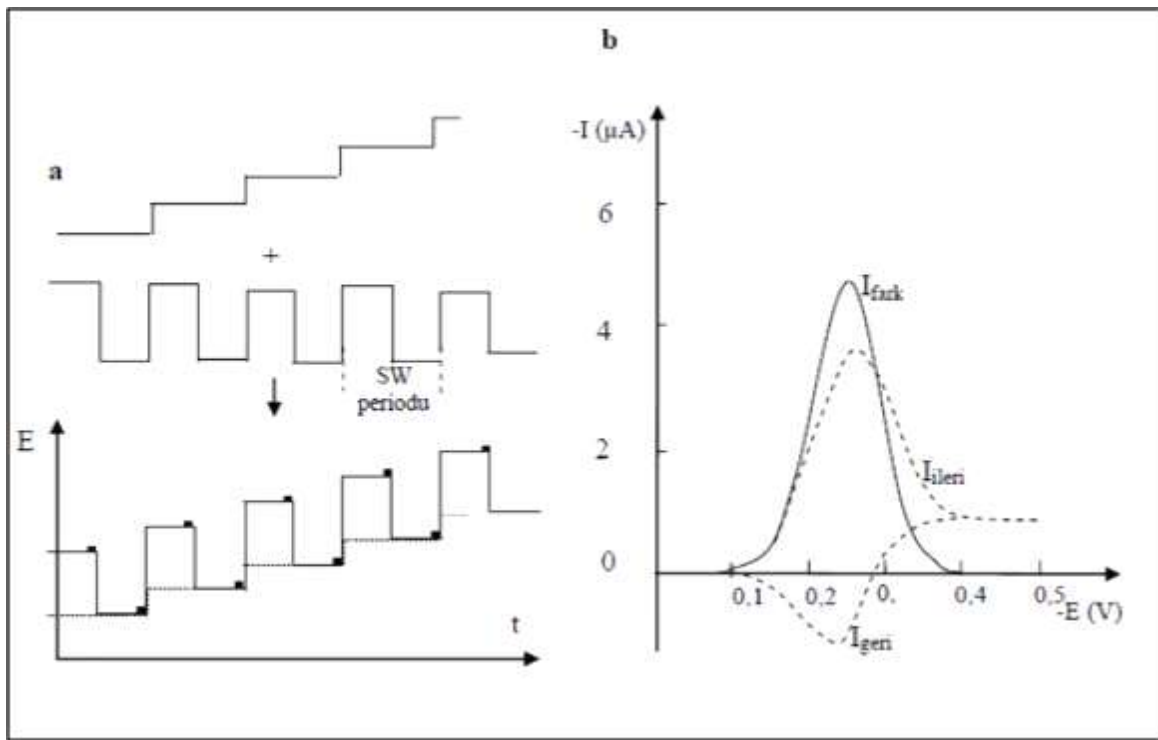
Bitiş potansiyeli: Potansiyel taramasının sonlandırılacağı potansiyel değeridir. Bu değer incelenen özelliklere göre başlangıç potansiyelinden farklı veya aynı değer olabilir.

Tarama hızı: Başlangıç potansiyelinden bitiş potansiyeline kadar yapılacak olan potansiyel taramasında potansiyelin saniyede hangi hızda değişeceğini belirten değerdir. Tepkime mekanizmasının aydınlatılmasında oldukça önemlidir.

Bu parametrelere dikkat edilerek sabit tarama hızında, uygulanan potansiyele karşı oluşturulan akım grafiğine volt-amperogram (voltamogram) denilir (Scholz 2010).

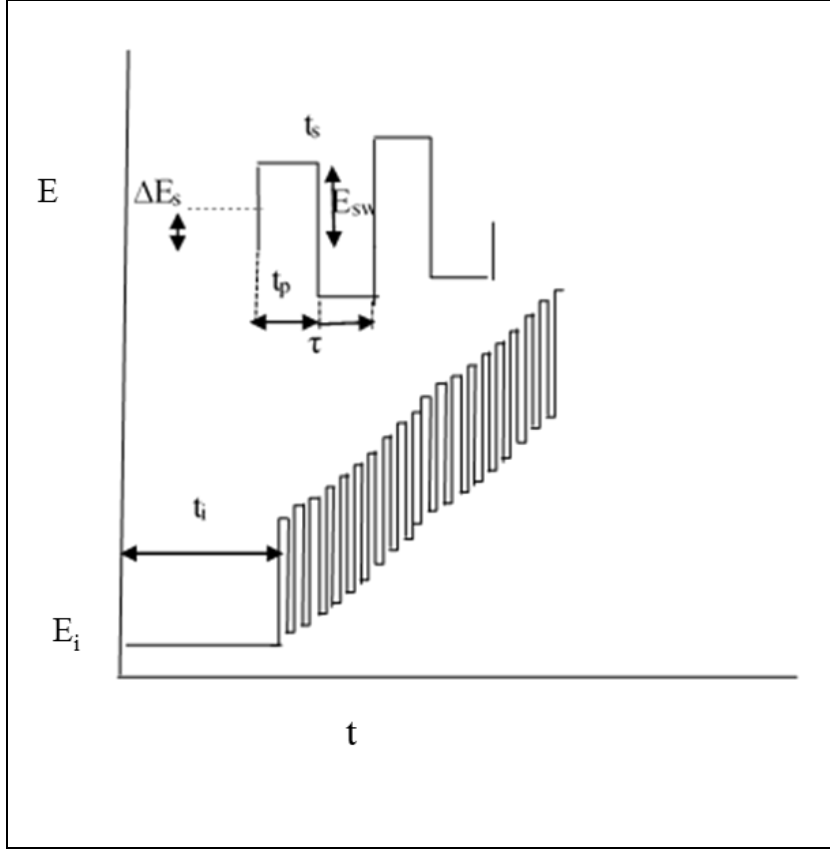
2.4.4. Kare dalga voltametrisi

Puls voltametri tekniklerinden olan kare dalga voltametrisi (SWV) ilk defa Barker tarafından geliştirilen bir tekniktir (Barker ve Jerkins,1952). Çalışma elektroduna uygulanan basamak sinyali ile pulsun toplamı kare dalga formunu verir.



Şekil 2.7. Kare dalga voltametrisi a) potansiyelin zamanla değişimi b) Akım farkları ve katodik, anodik bileşenleri

Şekil 2.7.'den de görüldüğü üzere dalga şekli, kare ve birbirini takip eden simetriklerden oluşuyor. Her bir kare dalga döngüsü boyunca akım iki kez ölçülür, ilk ölçümü ileri yönde ki pulsun sonunda, ikinci ölçüm yeri ise geri yöndeki pulsun sonundadır. Voltamogramları elde etmek için genellikle bu akımların farkı (Δi)= $i_1 - i_2$ 'ye eşittir ve ileri fark akımı olarak adlandırılır. Bu fark derişimle doğru orantılıdır. Bu iki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltamogramı elde edilir (Ceylan, 2008).



Şekil 2.8. Kare dalga voltametrisinde potansiyel-zaman dalga şekli

Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi tekniğe adını veren kare dalgası şeklindeki basamaklı sinyalde her basamağın uzunluğu ile puls periyodu (τ) eşittir ve yaklaşık 5 ms dolayındadır. Kare dalganın oluşması için geçen süreye periyot adı verilir ve τ ile gösterilir. Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı 10 mV 'dur ve ΔE ile gösterilir. Kare dalgalar simetrik olarak birbirini takip eder ve kare dalgalar arasındaki yükseklik farkına ise basamaklı adım yüksekliği denir ve ΔE_s ile gösterilir. Her dalganın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısına kare dalga genliği denir ve E_{sw} ile gösterilir. t_p ile gösterilen puls genişliğidir ve $\tau/2$ 'ye eşittir. (Çetinkol, 2015) (Yılmaz, 2018).

Ölçümler son derece hızlı yapıldığından birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini arttırmak mümkündür. Kare dalga voltametrisinin gözlenebilme sınırları $1,0 \times 10^{-7}$ ile $1,0 \times 10^{-8}$ M arasında olduğundan dolayı bu teknik en hassas ve hızlı elektroanalitik teknikler arasındadır.

2.5. Civa Tayini Üzerine Daha Önce Yapılan Çalışmalar

Faller ve arkadaşları (1999), çalışma elektrotu olarak altın (III)/ pirolidin ditiyokarbamat (PDC) kompleksiyle modifiye edilmiş tek kullanımlık kalın film grafit elektrot (DTFGEs), referans elektrot olarak Ag/AgCl (3M KCl) ve yardımcı elektrot olarak camsı karbon elektrot kullanarak anodik sıyırma voltametriyle civa analizi yapmışlardır. 300 saniyelik bir birtirme süresi için tayin sınırı 5 ng/L olarak elde etmişlerdir (Faller ve ark., 1999).

Allibane ve arkadaşları (1999); İçme suyu örneklerinde ki civayı korumak için numunelere altın ekledikten sonra endüktif eşleşmiş plazma spektrometresi (ICP-MS) ile analiz yapmışlardır. Civa için tayin sınırını 0,032 µg/L olarak elde etmişlerdir (Allibane ve ark., 1999).

Costley ve arkadaşları (2000); numuneyi ön işlem uygulamadan oksijenli ortamda 750 °C de yanma tüpünde piroliz işlemi yapıldıktan sonra altın amalgamatörlerde civayı toplayıp, ardından silikon UV diyot dedektörü kullanılarak atomik absorpsiyon spektrometresi ile tespit etmişlerdir. Tespit edilen tayin sınırı ise 500 mg'lık bir numunede 0,12 ng/g civa olarak bulmuşlardır (Costley ve ark., 2000).

Hafez ve arkadaşları (2001), polistiren-PAN (CMPS-PAN) iyon değiştiricisi kullanarak civayı zenginleştirip soğuk buhar atomik absorpsiyon yöntemiyle tayin etmişlerdir. CMPS-PAN iyon değiştiricisi ve civa arasında oluşan metal kompleksi, IR spektroskopisi, titrasyon ve termal analiz ile karakterize ettiler. Deneylerde su, süt ve idrardaki civayı tayin ederek Dağılma katsayısı $K_d=10^{6,6}$ mL/g ve tespit sınırını ise 2 ng/L olarak elde etmişlerdir (Hafez ve ark., 2001).

Martinis ve arkadaşları (2009), iyonik sıvı tabanlı ön zenginleştirme yöntemiyle, sıvı sıvı (L-L) ekstraksiyon prosedürünün temeli olan zenginleştirme için oda sıcaklığındaki iyonik sıvı (RTIL) geliştirerek farklı kaynak ve içme sularında civa tayini yapmışlardır. Analiti Hg-2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (Hg-5-Br-PADAP) kompleksi formunda 1-bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat ([C₄mim][PF₆]) ile ekstrakte edip, RTIL'dan geri ekstraksiyonu için 500 mikrolitrelik 9,0 M'lık HCl kullandıktan sonra, akış enjeksiyon-soğuk buhar atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle analiz etmişlerdir. En uygun koşullar

altında gözlenebilme sınırı (LOD) 2,3 ng/L ve 1 µg/L Hg^{2+} için bağıl standart sapma (RSD) değeri (10 çalışma) % 2,8 olarak hesaplanmıştır (Martinis ve ark., 2009).

Liu ve arkadaşları (2010), Sulu çözeltide civa iyonlarının belirlenmesi için yeni bir elektrokimyasal biyosensör hazırlamışlardır. Altın elektrot yüzeyinde altın nanoparçacık tabakasına sahip olan algılama substratı, DNA probunun yüzey yükünü artırabilen ve elektron transfer performansını artıran 1,6-hekso-neditiol ile birleştirdiler. Civa iyonuna özgü bağlanma (MSB) probu olarak kullanılan başka bir DNA probu, bağlanma probu ile hibritlenmiştir. Hazırladıkları biyosensör ile T-Hg-T (timin-Hg-timin) kompleksinin kolay oluşumunu sağlayarak Hg^{2+} 'nin eklenmesiyle bağlanma probu olan MSB probunun algılama ara yüzeyinden ayrılarak elektrot yüzeyinde kalan DNA tarafından adsorbe edilen elektroaktif indikatör metilen mavisi miktarı azalmış, bu da daha düşük akıma sebep olmuştur. Redoks akımının değişimi analit konsantrasyonunu verdiğini ifade ederek, bu çalışma için civanın tayin sınırını 0,32 nM elde etmişlerdir (Li ve ark., 2010).

Gong ve arkadaşları (2010), Au-Pt inorganik-organik hibrit nanokompozit modifiye camı karbon elektrotla kare dalga anodik sıyırma voltametriyle (SWASV) civa analizi yapmışlardır. 0,50 V ve 100 saniye biriktirme süresinden sonra civa için tayin sınırını 0,008 ppb olarak elde etmişlerdir (Gong ve ark., 2010).

Voegborlo ve arkadaşı (2010), Balık dokusunda bulunan civayı tayin etmek için soğuk buharlı atomik absorpsiyon spektrometrisi kullanmışlardır. HCl, HNO_3 , HClO_4 ve H_2SO_4 karışımı yaparak balık dokularını çürüterek optimum koşullar altında civa için tayin sınırını 0,52 ng/g olarak elde etmişlerdir. Konserve balık örneklerinde Hg^{2+} seviyesini incelemek için optimize edilmiş prosedür kullanarak test edilen numunelerdeki Hg^{2+} konsantrasyonu, 0,015-0,139 µg/g arasında bulmuşlardır (Voegborlo ve ark., 2010).

Öztürk ve arkadaşları (2012), Trakya bölgesinde üretilen kaşar peynirlerinin kurşun, kalay, bakır ve civa içeriklerini atomik absorpsiyon cihazı kullanarak belirlemişlerdir. Analiz sonucuna göre civa 0,0214 ppm düzeylerinde bulmuşlardır. Civanın limit değerlerinin üstünde olduğu gözlemlenmiştir (Öztürk ve ark., 2012).

Safavi ve arkadaşı (2011), Nanokompozit modifiye elektrot kullanarak kare dalga anodik sıyırma voltametriyle (SWASV) civa analizi yapmışlardır. Civa için tayin sınırını 0,46

$\mu\text{g/L}$ olarak elde etmişlerdir. Nanokompozit elektrotun musluk suyu ve atık sularda Hg^{2+} 'nin analizi için iyi bir elektrot olduğunu ifade etmişlerdir (Safavi ve ark., 2011).

Fu ve arkadaşları (2012), Hg^{2+} baskılı PMBT/AuNPs/SWCNTs/GCE sensörüyle modifiye elektrot kullanarak diferansiyel puls anodik sıyırma voltametriyle (DPASV) civa analizi yapmışlardır. Civa için tayin sınırını $0,08 \text{ nM}$ olarak elde etmişlerdir (Fu ve ark., 2012).

Djedjibegovic ve arkadaşları (2012), Neretva Nehri'nden gelen balıklarda kadmiyum, bakır, civa ve kurşun konsantrasyonlarını araştırmışlardır. Altı balık türünden alınan kas ve karaciğer örneklerine mikro dalga destekli asit mineralizasyonundan sonra ICP-MS kullanarak analiz etmişlerdir. Balık kası örneklerinde $0,050\text{-}0,401 \text{ mg/kg}$ civa içeriğine rastlamışlardır. Yaptıkları çalışmada civa için LOD değeri $0,010 \mu\text{g/L}$ olarak elde etmişlerdir (Djedjibegovic ve ark., 2012).

Da Silva ve arkadaşları (2013), pirinçteki civayı soğuk buhar atomik floresans spektrometresi (CVAFS) ile belirlenmesi için bir MSFIA sisteminin kullanılması önermişlerdir. Numune sindirimini nitrik asit ve hidrojen peroksit kullanarak bir mikrodalga fırınında gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada civa için LOD değeri $0,48 \text{ ng/g}$ olarak elde etmişlerdir (Da Silva ve ark., 2013).

Kabak ve arkadaşları (2016); Dere suyu kullanılarak yetiştirilen tere bitkisindeki bazı metallerin tayinini atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak gerçekleştirmişlerdir. Civa derişiminin tayin sınırının altında olduğu için tespit edememişlerdir (Kabak ve ark., 2016).

Banana ve arkadaşları (2016); Farwa Adası denizinde bulunan balıklarda, deniz bitkilerinde Hg^{2+} konsantrasyonunu atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin etmişlerdir. Alınan yüz on iki numunenin her biri FDA ve FAO-WHO'nun belirlediği sınırı aşmış olduklarını görmüşlerdir (Banana ve ark., 2016).

Da Luz Potes ve arkadaşları (2016); balık örneklerini tetrametilamonyum hidroksit içinde çözdürüp, n-propanol ve su ilave ettikten sonra numunleri UV radyasyonuna maruz bırakmışlardır. Daha sonra atomik absorpsiyon spektrometrisi ile kalibrasyon eğrisi $0,99$ 'dan yüksek bir korelasyon katsayısı elde ederek numunelerdeki civa

konsantrasyonlarını 0,31 ile 3,17 $\mu\text{g/g}$ arasında hesaplamışlardır. Civanın tespit limitini ise 70 pg/mL olarak elde etmişlerdir (da Luz Potes ve ark., 2016).

Li ve arkadaşları (2020), çalışmalarında nitrojen katkılı indirgenmiş grafen (NRGO) ve modifiye edilmiş camı karbon elektrot (GCE) kullanarak diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) ile su numunelerinde civa tayinini gerçekleştirmişlerdir. NRGO ile modifiye edilmiş GCE (NRGO/GCE), indirgenmiş grafen oksit (RGO) ile modifiye edilmiş elektrot ile karşılaştırıldığında etkileyici bir şekilde uygun elektron transfer aktivitesi ve civa için yüksek bir sıyırma voltamogramı gösterdiğini ifade etmişlerdir. NRGO/GCE kullanarak yapılan civa için tayin sınırı 0,58 nM olarak elde etmişlerdir (Li ve ark., 2020).

Liu ve arkadaşları (2021), atomik floresan spektrometrisi ile doğal sudaki civanın belirlenebilmesi için sarmaşık özü destekli fotokimyasal buhar üretimi önermişlerdir. Optimize edilmiş deneysel koşullar altında civa için tespit limiti 0,03 ng/mL olarak bulmuşlardır (Liu ve ark., 2021).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Araç ve Gereçler

Bu çalışmada CHI 1230B model elektrokimyasal analiz cihazı kullanılmıştır. Çalışma da üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Bu elektrotlar, çalışma elektrotu olarak kalem grafit elektrot, karşıt elektrot olarak platin elektrot ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (KCl doygun)'dür. Deneyde kullanılan çözeltiler, ilgili kimyasalların analitik saflıktaki tuzlarından deiyonize su kullanılarak hazırlandı.

3.1.1. Kullanılan cihazlar

Bu çalışmada civanın kare dalga voltametriyle analiz edilmesi için aşağıdaki cihazlar kullanılmıştır.

Voltametri cihazı; SWV tekniği ile yapılan çalışmalarda CH instrument firmasına polarografik mod ilave ettirilen CHI 1230B Electrochemical Workstation cihazı kullanılmıştır.

pH metre: Çalışmalarında pH belirlenmesinde Thermo Orion firmasına ait 5 Star modeli olan pH metre kullanılmıştır.

Kullanılan yazılımlar: Deneylerde CH-Instruments firmasına ait olan CHI 1230B modeli cihazı ile birlikte gelen yazılım kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Hücre ve Kullanılan Elektrotlar: Çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanılmış olup, çalışma standı olarak kendimiz tarafından imal edilen çalışma standı kullanıldı. Referans elektrot olarak sulu ortamda Ag/AgCl (KCl doygun) çalışma elektrotu olarak kalem grafit elektrot ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır.



Resim 3.1. Referans elektrot, Ag/AgCl (Doygun KCl)



Resim 3.2. Karşıt elektrot (platin tel)

4. DENEYSEL KISIM

Tez çalışması kapsamında civa ölçümü için elektroanalitik yöntemlerden voltametri tercih edilmiştir.

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalar boyunca kullanılan kimyasal ve sarf malzemeler, Merck ve Sigma-Aldrich markalarından temin edilmiş olup analitik saflıkta olduğu için saflaştırma yoluna gidilmemiştir. Çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır.

Cihaz ve elektrot temizliğinde, çözeltilerin hazırlanmasında “Millipore Milli firmasına ait olan Q A-10” saf su cihazından elde edilen saf su ($18,2 \text{ M}\Omega$) kullanılmıştır.

Asetik Asit/Asetat Tamponu: Uygun miktarlarda Asetik asit ve sodyum asetat tartılarak saf suda çözüldü. $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ ile pH metre yardımıyla pH’sı $5,0$ ’a ayarlandı.

Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisini hazırlamak için $1,15 \text{ mL}$ mutlak (glasiyal) asetik asit, %85’lik $1,35 \text{ mL}$ fosforik asit ve $1,25 \text{ g}$ borik asit karıştırılarak saf suyla 500 mL ’ye tamamlanır. Hazırlanan tampondan 100 mL ’lik kısımlar alınarak üzerine $0,2 \text{ M NaOH}$ veya $0,2 \text{ M HCl}$ çözeltisinden damla damla eklenerek pH’sı istenen değerlere ayarlanmıştır. Bu yöntemle pH $4,0$ ile pH $10,0$ arasında olan BR tampon çözeltileri hazırlandı.

Fosfat tamponu: monosodyum dihidrojen fosfat (NaH_2PO_4) ve disodyum hidrojen fosfat (Na_2HPO_4)’tan hazırlanan tamponun pH’sı $7,0$ olacak şekilde uygun miktarda alınarak saf suda çözüldü. $0,1 \text{ M NaOH}$ ilave edilerek hazırlanan çözeltinin pH’sı pH metre yardımıyla $7,0$ ’a ayarlanmıştır. Tampon çözelti buzdalabında saklandı.

4.1.1. $1,0 \times 10^{-1} \text{ M Hg}^{2+}$ çözeltisi

$0,679 \text{ g}$ civa (II) klorür tartılarak 25 mL ’lik ölçülü balona alındı. Az miktarda saf su ile çözüldü daha sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

4.1.2. $1,0 \times 10^{-2}$ M Hg^{2+} çözeltisi

$1,0 \times 10^{-1}$ M civa çözeltisinden alınan 1,0 mL'lik kısım, 10 mL'lik ölçülü balona alındı. Az miktarda saf suda çözüldükten sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

4.1.3. $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} çözeltisi

$1,0 \times 10^{-2}$ M civa çözeltisinden alınan 1,0 mL'lik kısım, 10 mL'lik ölçülü balona alındı. Az miktarda saf suda çözüldükten sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

4.1.4. $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+} çözeltisi

$1,0 \times 10^{-3}$ M civa çözeltisinden alınan 1,0 mL'lik kısım, 10 mL'lik ölçülü balona alındı. Az miktarda saf suda çözüldükten sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

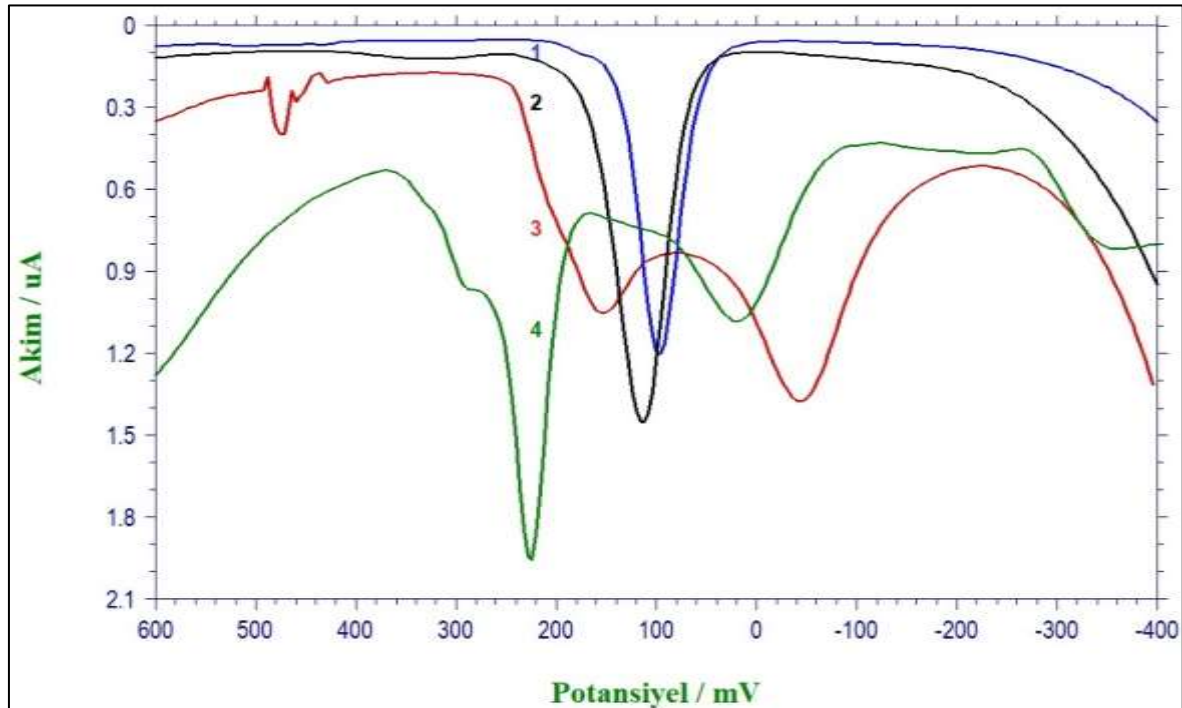
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hg^{2+} 'nin tayini için tez kapsamında kullanılan çalışma planı aşağıdaki şekildedir;

- En uygun destek elektrolitin belirlenmesi,
- En uygun çalışma elektrodunun belirlenmesi,
- Çalışma aralığı ve çalışma potansiyelinin belirlenmesi,
- Hg^{2+} 'nin kalitatif tayini yapıldı,
- Hg^{2+} tayininde gözlenebilme sınırının (LOD), tayin sınırının (LOQ) ve doğrusal çalışma aralığının (LOL) belirlenmesi,
- Hg^{2+} 'nin tayininde bazı iyonların girişim etkileri incelendi,
- Hg^{2+} 'nin kantitatif tayininin, belirlenen en uygun koşullarda, anodik yönde kare dalga voltametrisi ile standart ekleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmesi.

5.1. En Uygun Destek Elektrolitin Belirlenmesi

En uygun destek elektroliti belirlemek için pH =5,0 asetik asit, pH =4,0; 6,0; 10,0 Britton-Robinson ve pH =4,0; 7,0; 10,0 fosfat tamponu çözeltileri kullanıldı. Bunlardan destek elektrolit olarak en uygun olanının pH=7,0 fosfat tamponu olduğu belirlendi.

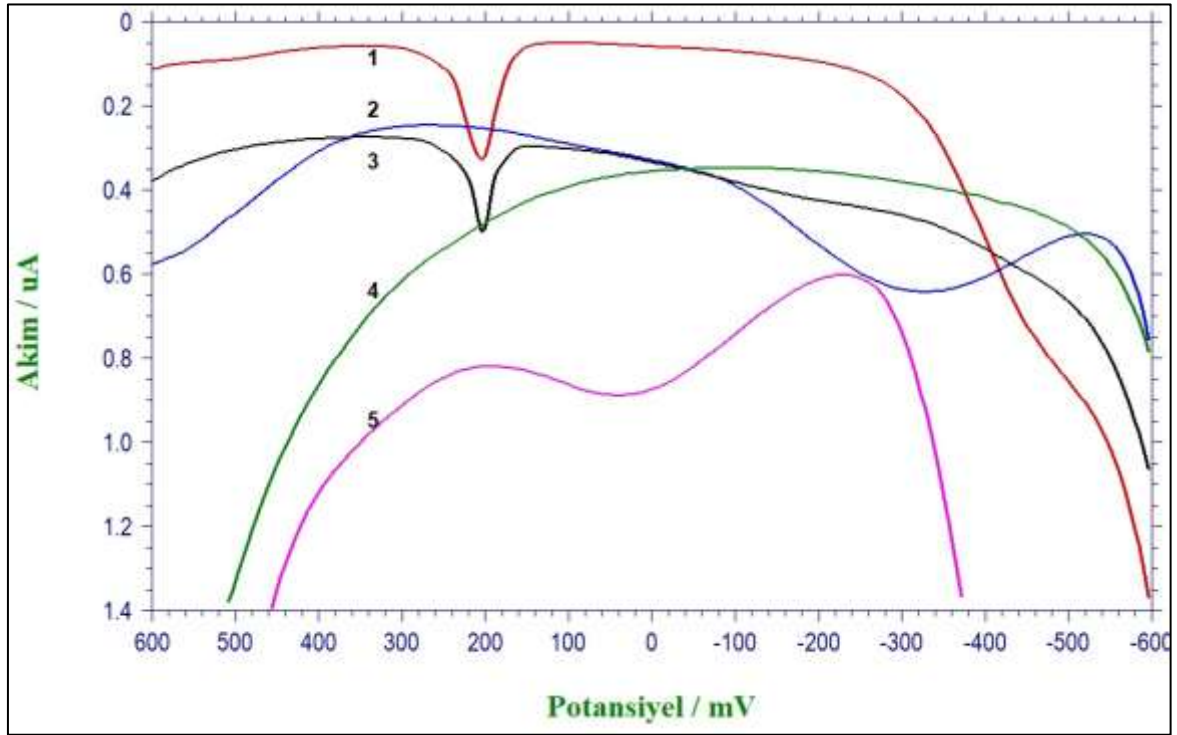


Şekil 5.1. Civanın farklı destek elektrolitlerde alınan voltamogramları

Şekil 5.1. 10 mL farklı destek elektrolit içerisinde $2,0 \times 10^{-5}$ M Hg^{2+} 'nin kare dalga voltamogramları. 1. pH=10,0 BR tamponu; 2. pH= 7,0 fosfat tamponu; 3. NaNO_3 çözeltisi; 4. pH= 5,0 Asetikasit/ Asetat tamponu.

5.2. En Uygun Çalışma Elektrodunun Belirlenmesi

Çalışma elektrodunun belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda, satın alınan kalem grafit elektrotlar arasında ultra ya da high polimer kalem uçlarının iyi sonuçlar verdiği görüldü. Bunlar arasında da HB 0,5 mm uçların Hg^{2+} tayini için en yüksek akımları verdiği gözlemlendi.

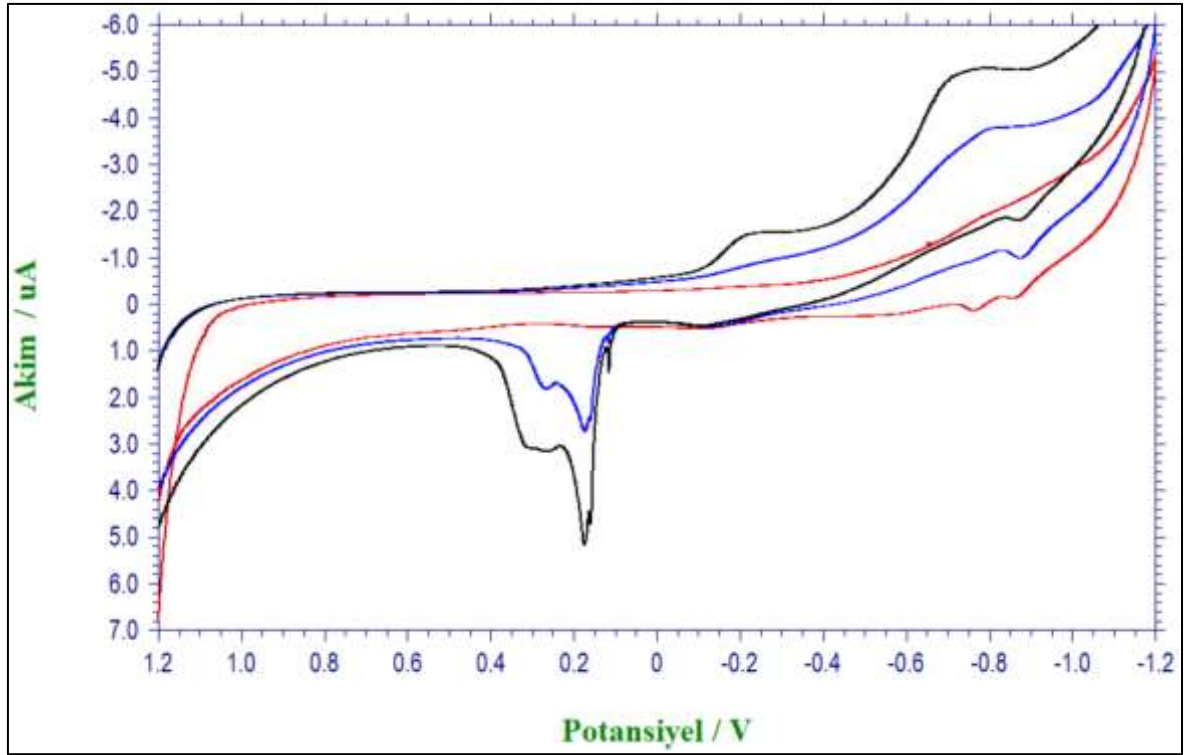


Şekil 5.2. Civanın farklı çalışma elektrotlarıyla alınan voltamogramları

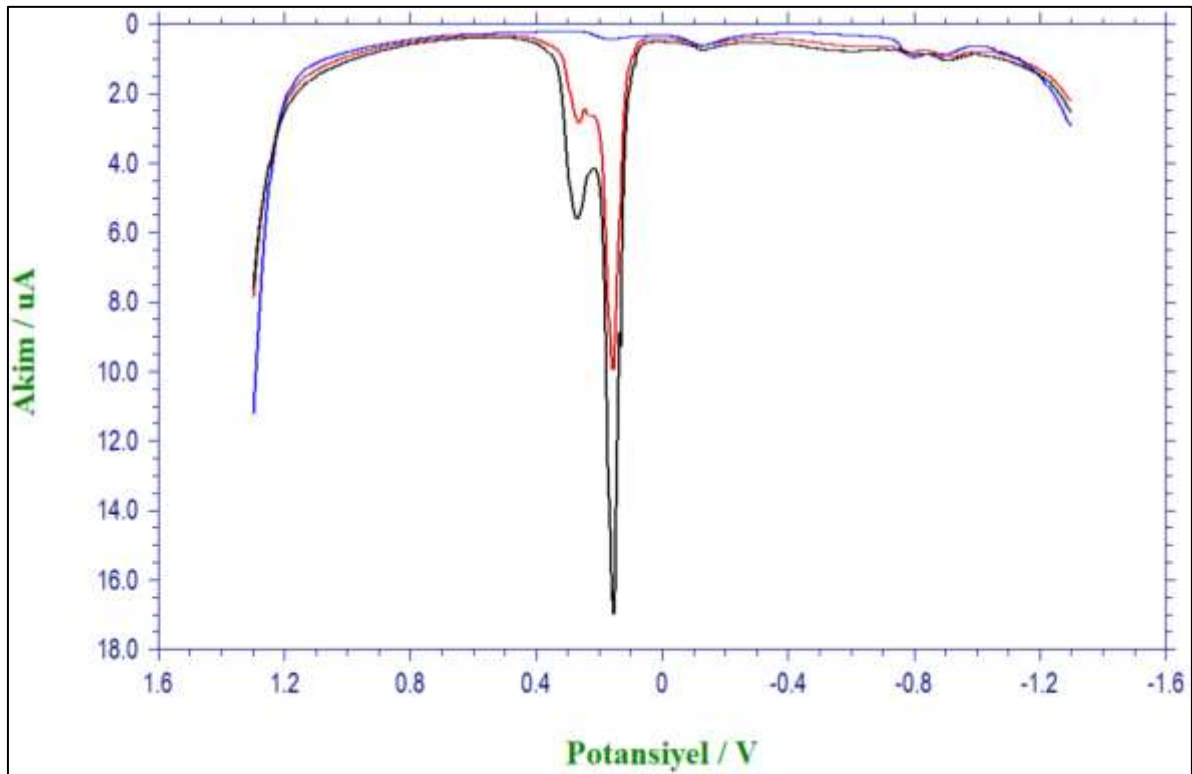
Şekil 5.2. 10 mL pH=7,0 fosfat tamponu içerisinde $2,0 \times 10^{-5}$ M Hg^{2+} 'nin farklı elektrotlarla alınan anodik kare dalga voltamogramları. 1. Kalem grafit elektrot; 2. Altın elektrot; 3. Nikel elektrot; 4. Platin elektrot; 5. Gümüş elektrot.

5.3. Çalışma Aralığı ve Çalışma Potansiyelinin Belirlenmesi

Kare dalga voltametrisi ile alınan ve aşağıda görülen dönüşümlü voltamogramlardan da görüldüğü gibi pH= 7,0 fosfat tamponu, HB 0,5 mm kalem ucu kullanıldığında çalışma aralığı olarak +1,20 V ile -1,20 V aralığında çalışılabileceği görülmektedir.



Şekil 5.3. Dönüşümlü voltametri ile çalışma aralığının belirlenmesi (10,0 mL pH=7,0 fosfat tamponu üzerine iki kere 0,1 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} ilaveleri).

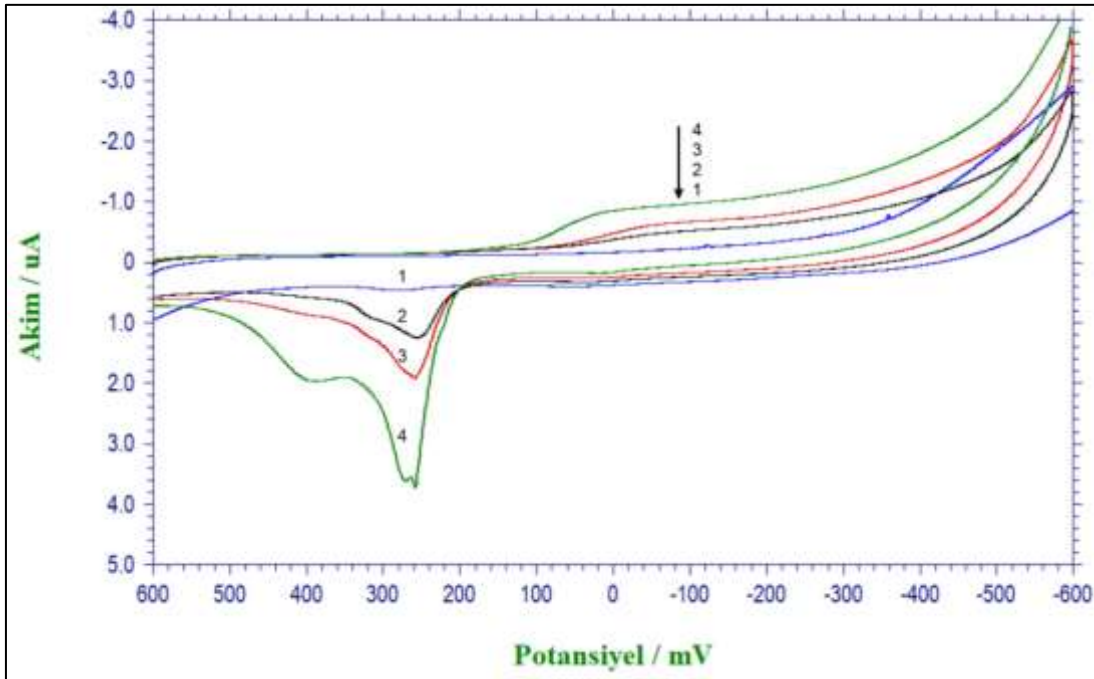


Şekil 5.4. Şekil 5.3.'deki dönüşümlü voltametri çalışmasının anodik kare dalga voltametrisi ile alınan voltamogramları

Şekil 5.4.'den de görüldüğü gibi Hg^{2+} 'nin anodik piki +0,156 V da çıkmaktadır. Şekil 5.3.'e göre çalışma aralığı çok geniş olsa da Hg^{2+} 'nin tayini için +0,60 V ile -0,60 V'un yeterli olduğu düşünülerek bundan sonraki çalışmalarda bu aralıkta voltamogram alınmaya çalışılmıştır.

5.4. Civanın Kalitatif Tayini

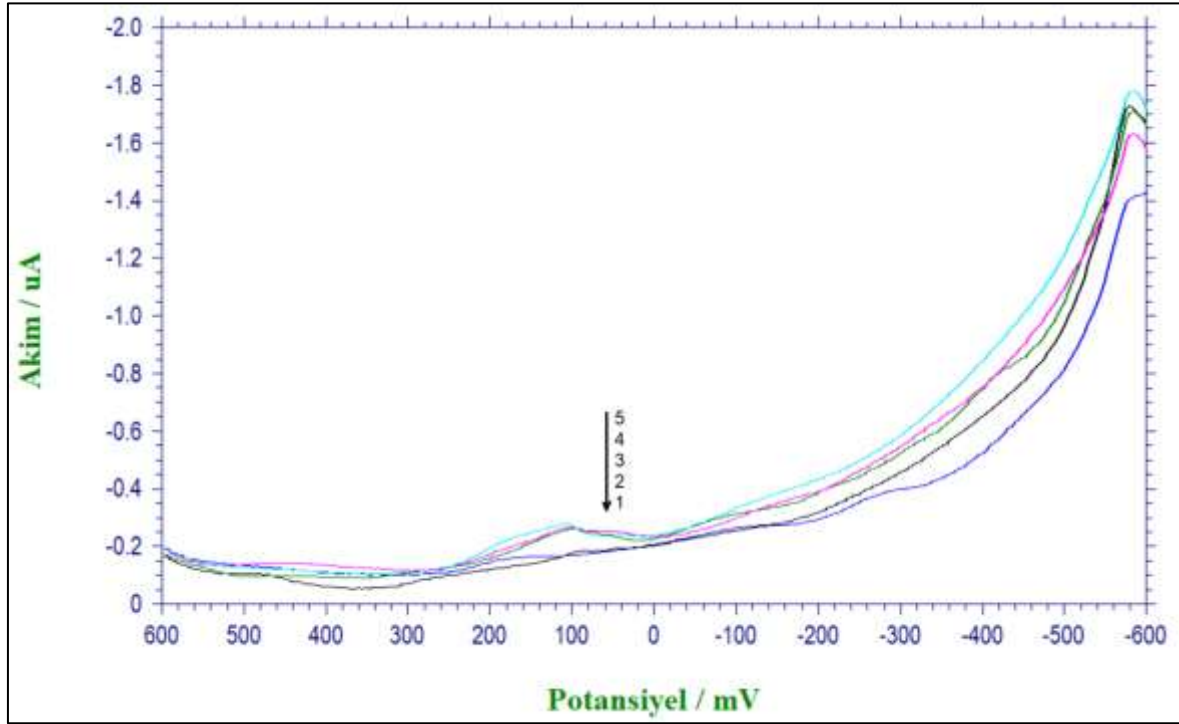
Civanın kalitatif tayini için hücre içerisinde bulunan ve destek elektrolit (DE) olarak kullanılan 10,0 mL fosfat tamponunun üzerine 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık Hg^{2+} ilaveleri yapılarak dönüşümlü voltamogramları alındı. Katodik yönde; $\text{Hg}^{2+} (\text{suda}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg} (\text{k})$ indirgenmesine ve anodik yönde; $\text{Hg} (\text{k}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} (\text{suda}) + 2e^-$ yükseltgenmesine ait birer tane pik gözlemlendi. Üzerine yapılan Hg^{2+} ilavelerinde de bu piklerin düzenli bir şekilde büyüdükleri görüldü (Şekil 5.5.).



Şekil 5.5. Civanın elektrokimyasal olarak kalitatif tayini için yapılan dönüşümlü voltametri çalışması

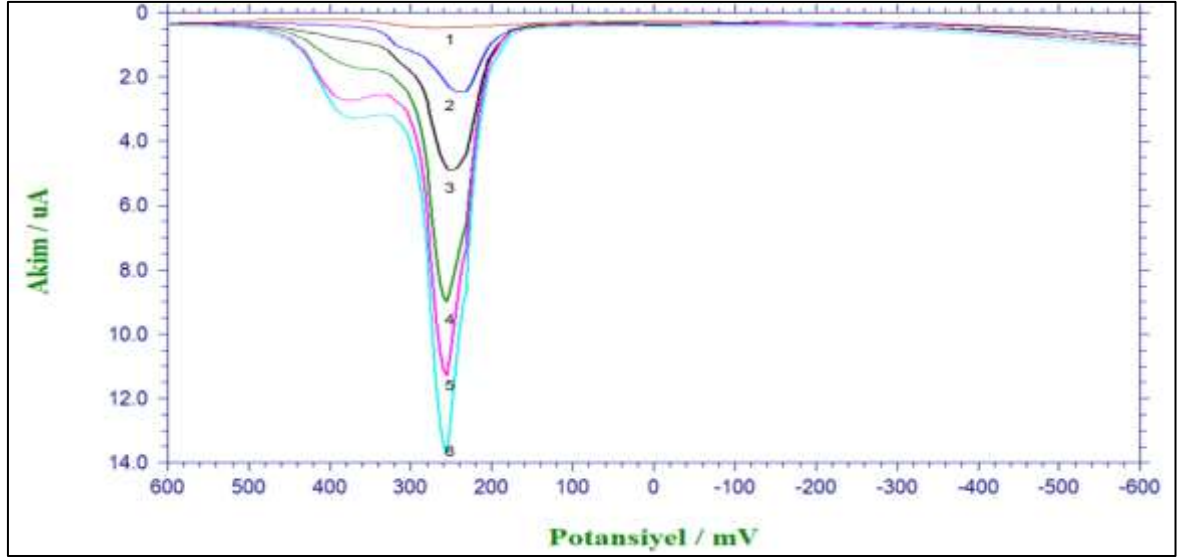
1. 10 mL pH =7,0 fosfat tamponu (DE)
2. 1 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
3. 2 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
4. 3 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}

Şekil 5.5.'deki dönüşümlü voltamogramla yapılan kalitatif analiz çalışması incelendiğinde katodik pikteki büyümelerin oldukça az olduğu görülmektedir. Fakat anodik yöndeki Hg^{2+} 'nin yükseltgenme pikinin Hg^{2+} ilavelerine daha yüksek cevaplar verdiği görülmektedir. Bu nedenle de bundan sonraki çalışmaların anodik yönde yapılmasına karar verildi.



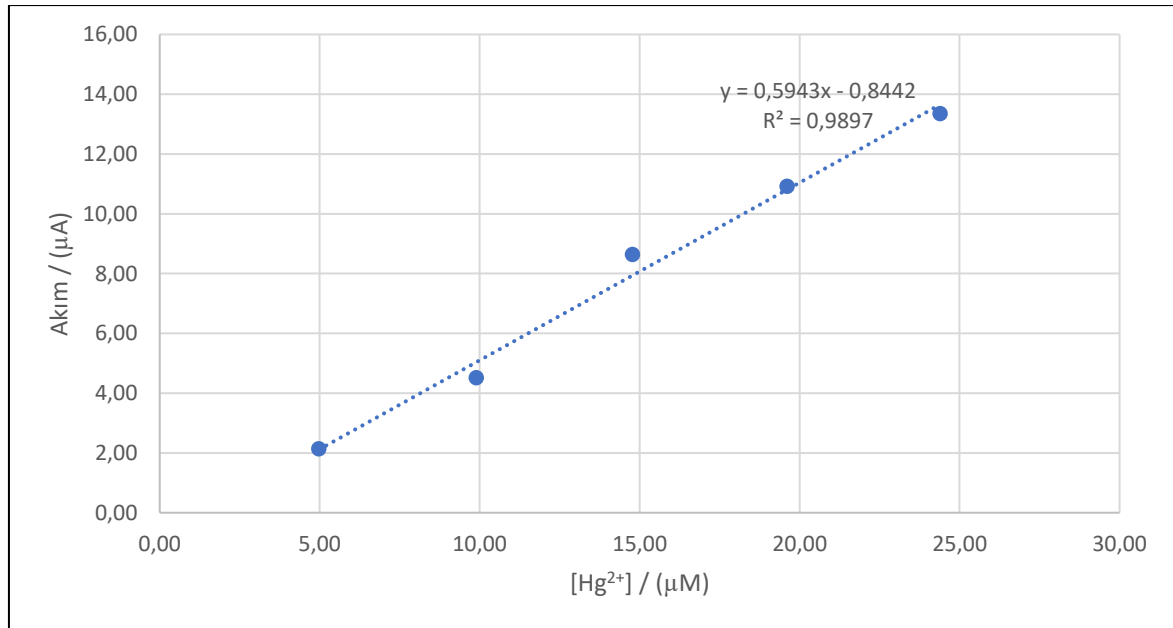
Şekil 5.6. Şekil 5.5.'deki çalışmanın katodik yönde kare dalga voltametri ile alınan voltamogramları

1. 10 mL DE+ 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
2. 1 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
3. 2 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
4. 3 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
5. 4 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}



Şekil 5.7. Şekil 5.5.'deki çalışmanın anodik yönde kare dalga voltametrisi ile alınan voltamogramları

1. 10 mL pH=7,0 fosfat tamponu (DE)
2. 1 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
3. 2 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
4. 3 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
5. 4 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
6. 5 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}



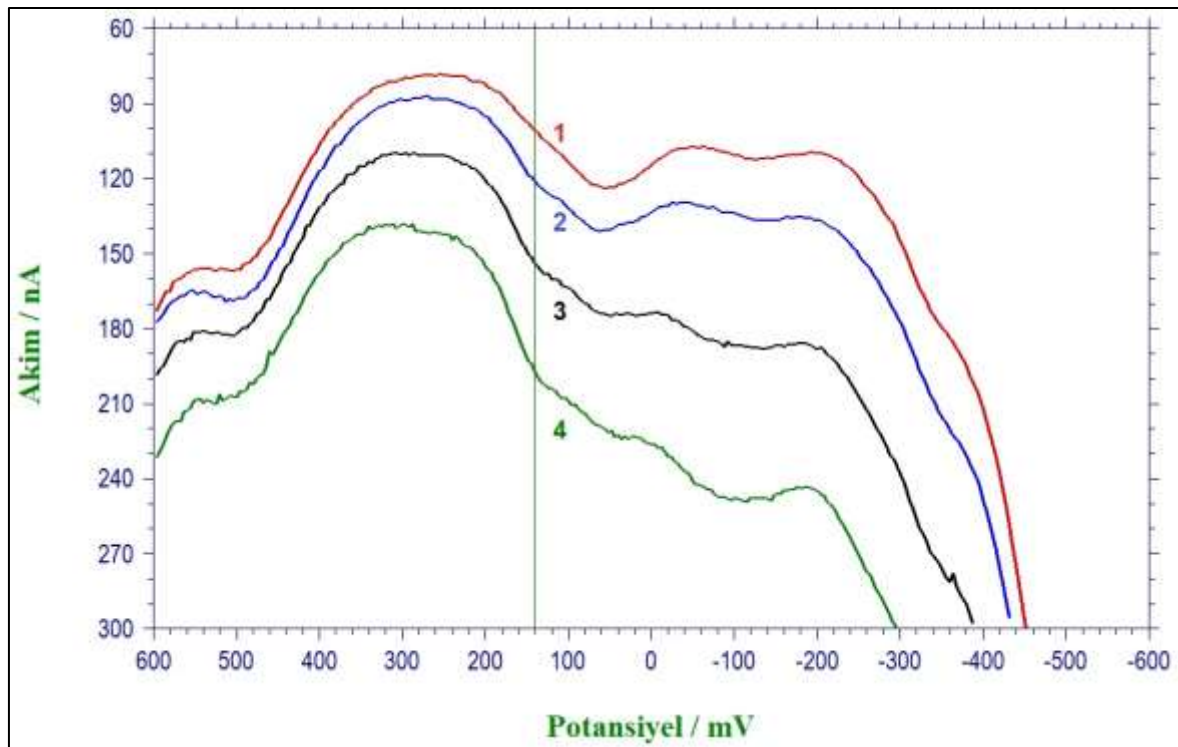
Şekil 5.8. Şekil 5.7.'deki çalışmadaki derişimlere göre elde edilen akımların grafiğe geçirilmesi sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği

Şekil 5.6.'da Hg^{2+} 'nin katodik yönde alınan kare dalga voltamogramları, Şekil 5.7.'de Hg^{2+} 'nin anodik yönde alınan kare dalga voltamogramları görülmektedir. Şekil 5.8.'de ise Şekil 5.7.'den faydalanılarak çizilen kalibrasyon grafiği gözlenmektedir. Grafikten de görüldüğü gibi $R^2 = 0,9897$ gibi oldukça iyi bir değere sahiptir. Bu bize anodik kare dalga voltametri ile Hg^{2+} 'nin tayin edilebileceğini göstermektedir.

5.5. Hg^{2+} Tayininde Gözlenebilme Sınırının (LOD), Tayin Sınırının (LOQ) ve Doğrusal Çalışma Aralığının (LOL) Belirlenmesi

5.5.1. Gözlenebilme sınırının (LOD) belirlenmesi

Gözlenebilme sınırının belirlenmesi amacı ile destek elektrolitin voltamogramı alındıktan sonra üzerine en küçük miktarda, neredeyse akımları okunamayacak kadar küçük Hg^{2+} ilaveleri yapılarak difüzyon akımları okundu (Şekil 5.9.). Bu işlem 10 kere tekrarlandı ve okunan akımların standart sapmaları bulundu. Daha sonra kullanılan kalibrasyon grafiğinin eğimi belirlendi. $\text{LOD} = 3.3 \times s/m$ eşitliğinde değerler yerine konularak LOD bulundu. Bulunan LOD değeri $1,06 \times 10^{-7} \text{ M}$ 'dır. (Çizelge 5.1.)



Şekil 5.9. LOD çalışması için alınan voltamogramlar

Çizelge 5.1. LOD ve LOQ çalışması

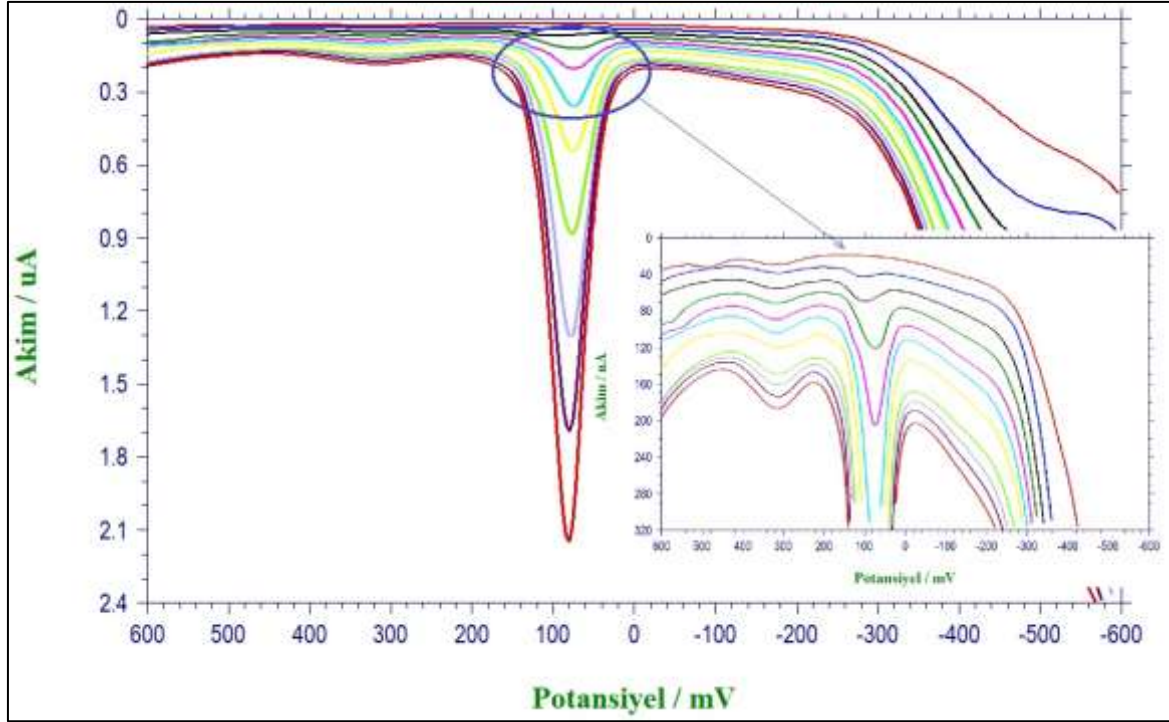
	Standart Sapma (s)	Eğim (m)	$LOD = \frac{3,3 \times s}{m}$	$LOQ = \frac{10 \times s}{m}$
$2,07 \times 10^{-8}$	$1,16 \times 10^{-8}$	0,362	$1,06 \times 10^{-7}$	$3,21 \times 10^{-7}$
$4,27 \times 10^{-8}$				
$7,41 \times 10^{-9}$				
$9,68 \times 10^{-9}$				
$2,09 \times 10^{-8}$				
$2,85 \times 10^{-8}$				
$1,18 \times 10^{-8}$				
$2,91 \times 10^{-8}$				
$9,12 \times 10^{-9}$				
$3,01 \times 10^{-8}$				

5.5.2. Tayin sınırının (LOQ) belirlenmesi

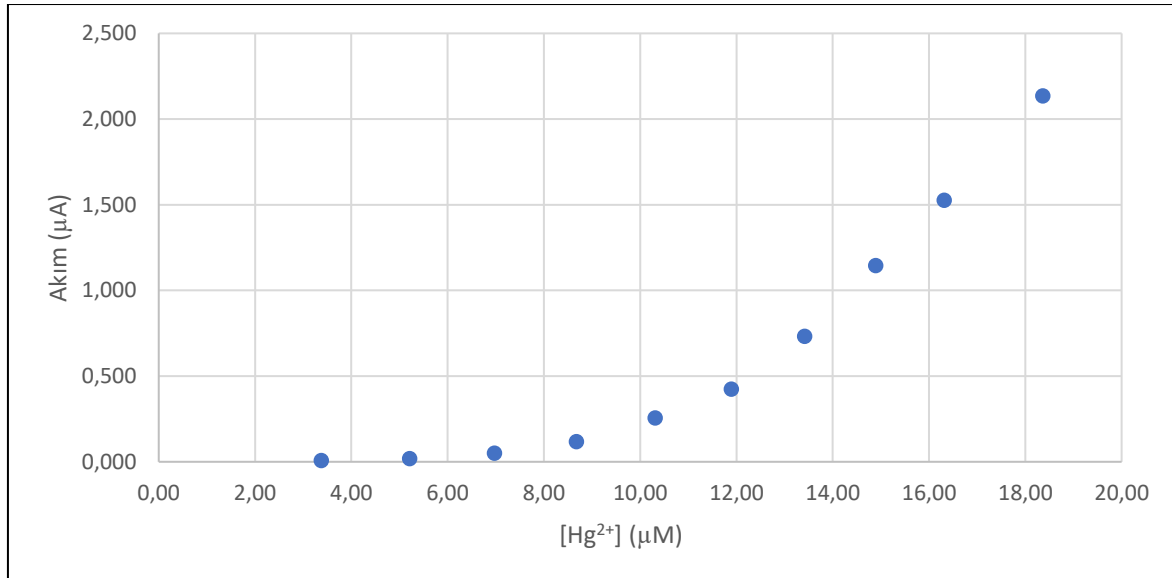
Tayin sınırı LOQ'nun belirlenmesi için $LOQ = 3 \times LOD$ eşitliği kullanıldı. Bu çalışmada $LOQ = 3,21 \times 10^{-7}$ M bulundu. (Çizelge 5.1.)

5.5.3. Doğrusal çalışma aralığının (LOL) belirlenmesi

Bu tez çalışmasında, doğrusal çalışma aralığının belirlenmesi için destek elektrolit olarak kullandığımız pH=7,0 fosfat tamponu içerisine $1,0 \times 10^{-2}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M standart Hg^{2+} çözeltileri ilave edildi. Her standart derişimi için ayrı ayrı üçer defa alınan kare dalga voltamogramlarından doğrusal çalışma aralığı belirlendi. Çok geniş bir aralıkta kalibrasyon grafiği çizmek istediğimizde iki ayrı doğrusal bölgesi olan bir grafik elde edildi (Şekil 5.10.). Bunun üzerine hücre içerisine 10 mL pH=7,0 fosfat tamponu alınarak $1,0 \times 10^{-2}$ M, $1,0 \times 10^{-3}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M standart Hg^{2+} çözeltisinden yapılan ilaveler ile her derişim için ayrı ayrı olmak üzere üçer tane kalibrasyon grafiği çizildi ve her derişim çalışmasının sonunda kalibrasyon grafikleri önce ayrı ayrı, sonra birleştirilerek hata barları ile birlikte gösterildi.



Şekil 5.10. 10 mL pH=7,0 fosfat tamponu içerisinde $3,38 \times 10^{-6}$ M'dan $1,84 \times 10^{-5}$ M'a kadar Hg^{2+} 'nin anodik yönde kare dalga voltametri ile alınan voltamogramları



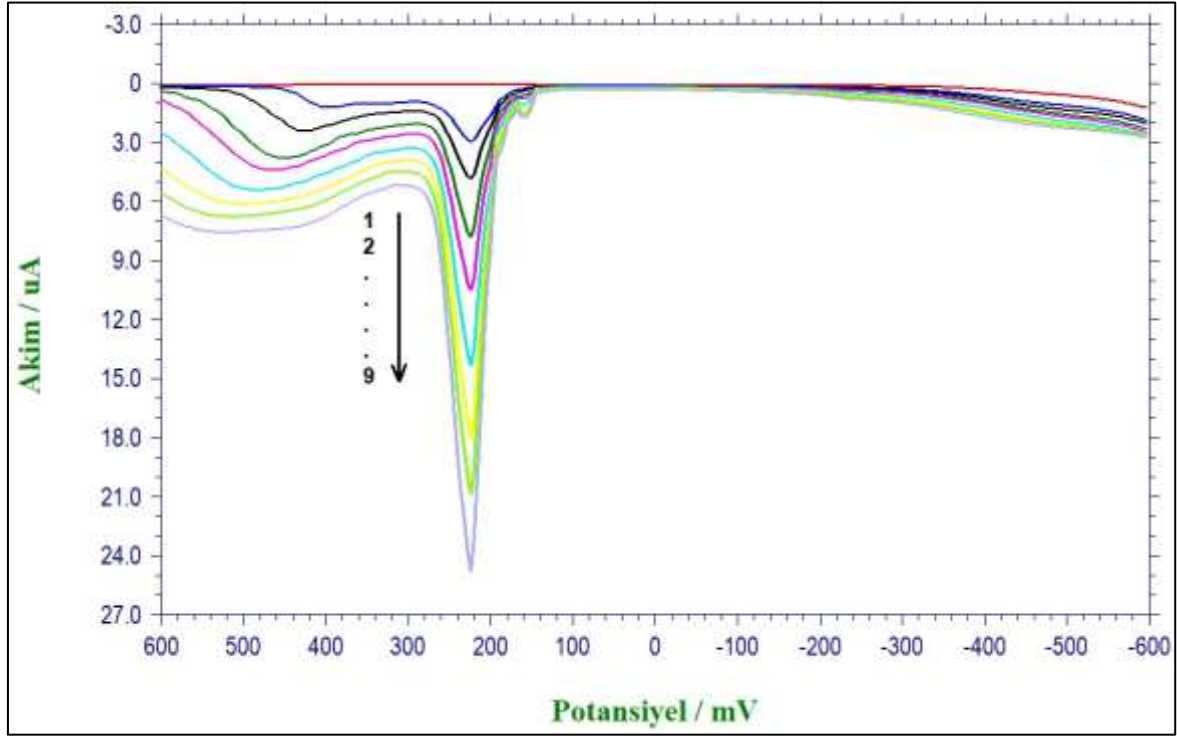
Şekil 5.11. Şekil 5.10.'daki voltamogramlardan çizilen kalibrasyon grafiği

5.6. $1,0 \times 10^{-2}$ M Hg^{2+} standartları ile çizilen kalibrasyon grafiği

Bu işlem için çalışma hücresi içerisine destek elektrolit olarak 10 mL pH=7,0 fosfat tamponu alındı. Anodik yönde kare dalga voltamogramı alındıktan sonra üzerine 0,100 mL

$1,0 \times 10^{-2}$ M Hg^{2+} ilaveleri yapıldı. Bu durumda hücre içerisinde $9,90 \times 10^{-5}$ M'dan $7,41 \times 10^{-4}$ M'a kadar Hg^{2+} ilaveleri yapılmış oldu.

Çalışma 1



Şekil 5.12. Kare dalga voltametri ile $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Hg^{2+} iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması

1. 10 mL pH=7,0 fosfat tamponu (DE)

2. 1+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

3. 2+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

4. 3+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

5. 4+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

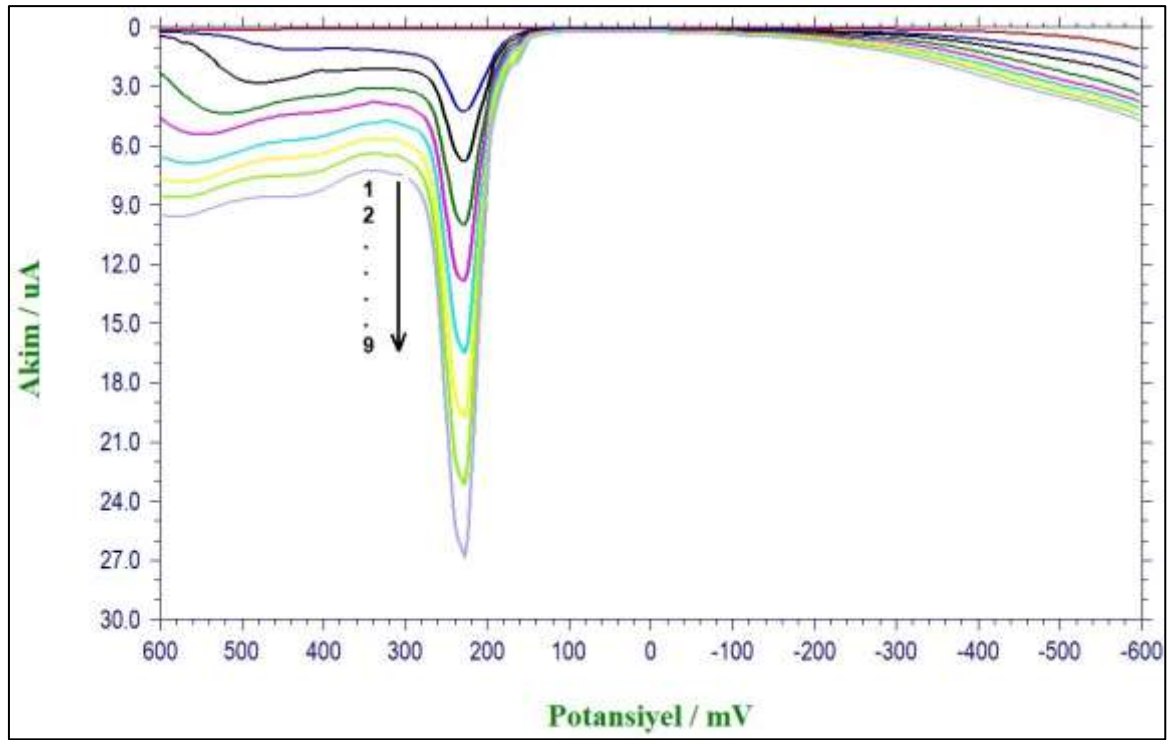
6. 5+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

7. 6+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

8. 7+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

9. 8+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

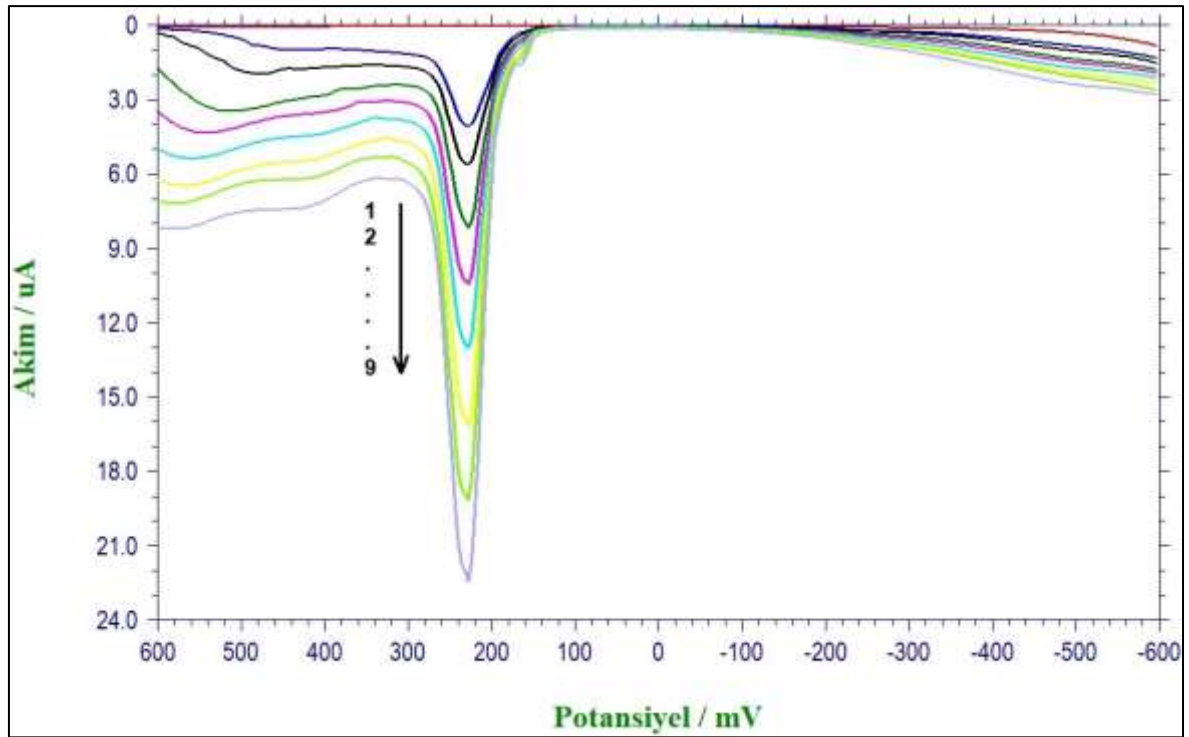
Çalışma 2



Şekil 5.13. Kare dalga voltametrisi ile $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Hg^{2+} iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması

1. 10 mL pH=7,0 fosfat tamponu (DE)
2. 1+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}
3. 2+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}
4. 3+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}
5. 4+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}
6. 5+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}
7. 6+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}
8. 7+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}
9. 8+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

Çalışma 3



Şekil 5.14. Kare dalga voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-2}$ M standart Hg^{2+} iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması

1.10 mL pH=7,0 fosfat tamponu (DE)

2. 1+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

3. 2+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

4. 3+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

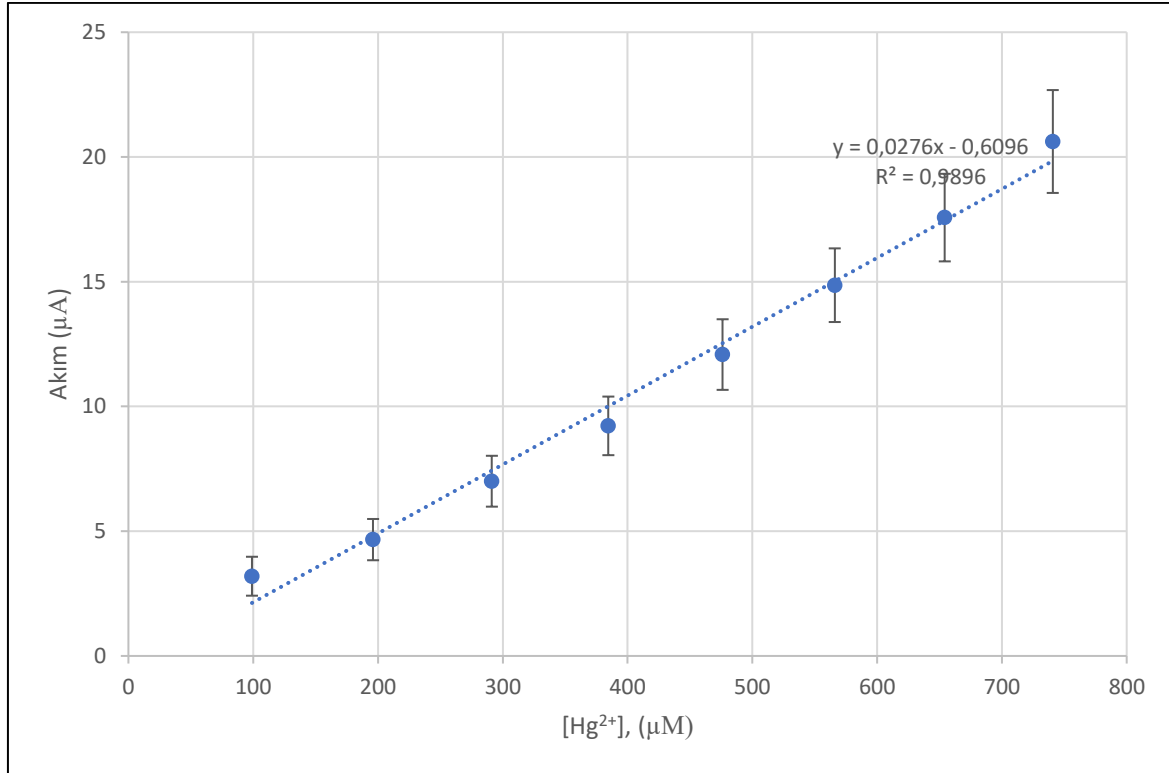
5. 4+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

6. 5+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

7. 6+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

8. 7+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}

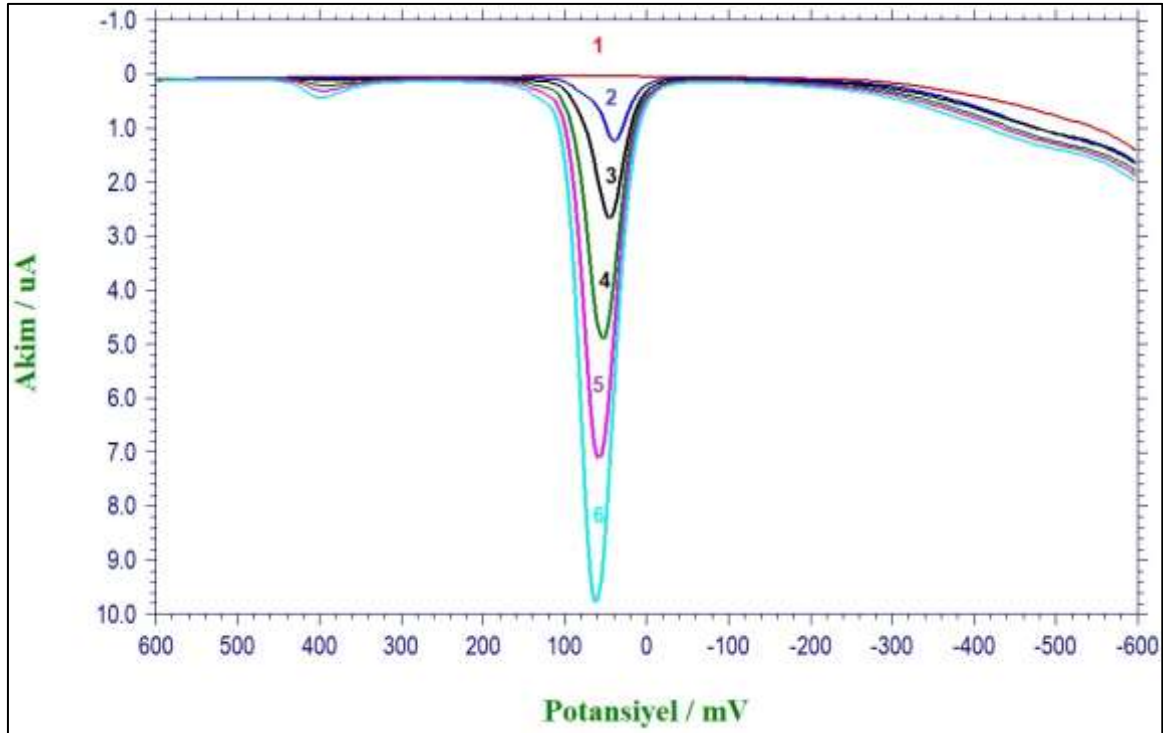
9. 8+ 0,1 mL 0,01 M Hg^{2+}



Şekil 5.15. 1×10^{-2} M Hg^{2+} çözeltisi ile yapılan üç çalışmadan elde edilen kalibrasyon grafiği

5.7. $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} standartları ile çizilen kalibrasyon grafiği

Bu işlem için çalışma hücresi içerisine destek elektrolit olarak 10 mL pH=7,0 fosfat tamponu alınarak anodik yönde kare dalga voltamogramı alındı. Üzerine 0,100 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} ilaveleri yapıldı. Her ilaveden sonra voltamogramlar alındı. Bu işlem üç kere tekrarlandı. Bu durumda hücre içerisinde $9,90 \times 10^{-6}$ M'dan $7,41 \times 10^{-5}$ M'a kadar Hg^{2+} ilaveleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.2'de görülmektedir.

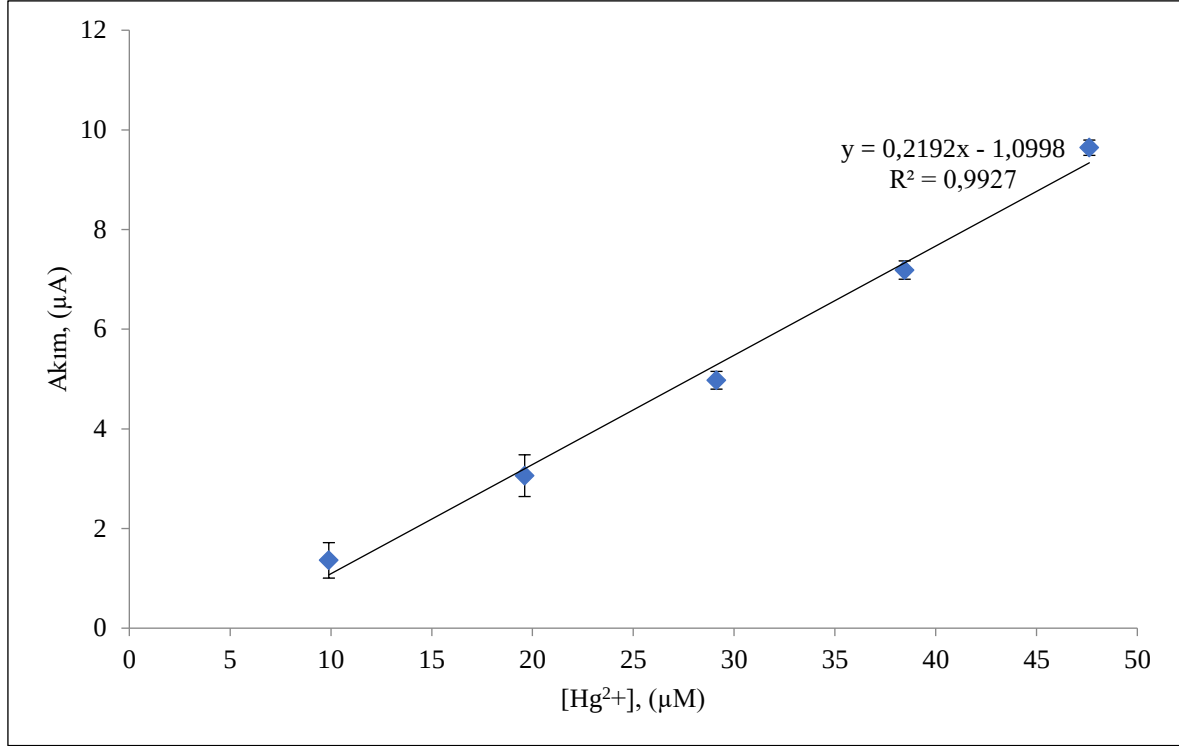


Şekil 5.16. Kare dalga voltametrisi ile $1,0 \times 10^{-3}$ M standart Hg^{2+} iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması

1. 10 mL pH =7,0 fosfat tamponu (DE)
2. 1 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
3. 2 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
4. 3 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
5. 4 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
6. 5 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}

Çizelge 5.2. 10 mL DE içerisine $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} ilavelerine karşı okunan difüzyon akımları ve ilgili hesaplamalar

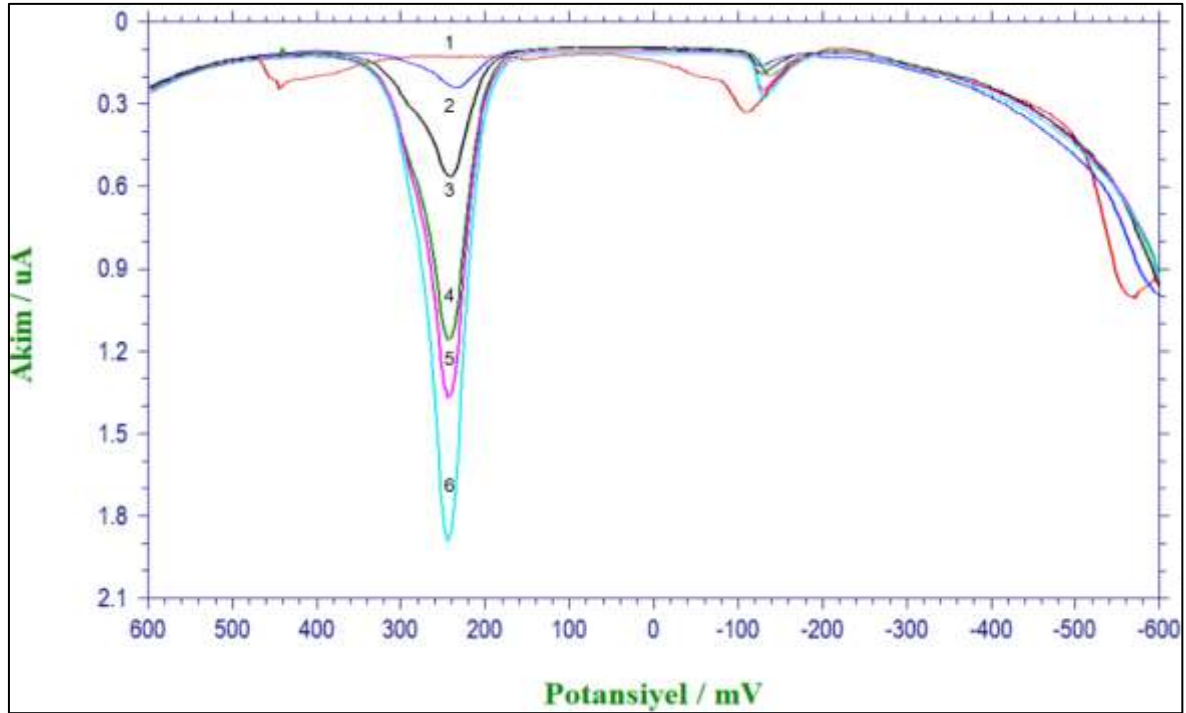
Eklenen [Hg^{2+}], (mL)	[Hg^{2+}], (mol/L)	Okunan Difüzyon Akımları (Amper)				
		1 nolu çalışma	2 nolu çalışma	3 nolu çalışma	Ortalama [Hg^{2+}]	Std. Sapma.
0,10	$9,90 \times 10^{-6}$	$1,71 \times 10^{-6}$	$9,99 \times 10^{-7}$	$1,37 \times 10^{-6}$	$1,36 \times 10^{-6}$	$3,56 \times 10^{-7}$
0,20	$1,96 \times 10^{-5}$	$2,87 \times 10^{-6}$	$3,54 \times 10^{-6}$	$2,77 \times 10^{-6}$	$3,06 \times 10^{-6}$	$4,19 \times 10^{-7}$
0,30	$2,91 \times 10^{-5}$	$4,77 \times 10^{-6}$	$5,07 \times 10^{-6}$	$5,09 \times 10^{-6}$	$4,98 \times 10^{-6}$	$1,78 \times 10^{-7}$
0,40	$3,85 \times 10^{-5}$	$6,98 \times 10^{-6}$	$7,33 \times 10^{-6}$	$7,25 \times 10^{-6}$	$7,19 \times 10^{-6}$	$1,83 \times 10^{-7}$
0,50	$4,76 \times 10^{-5}$	$9,62 \times 10^{-6}$	$9,81 \times 10^{-6}$	$9,50 \times 10^{-6}$	$9,64 \times 10^{-6}$	$1,54 \times 10^{-7}$



Şekil 5.17. Çizelge 5.2.'den elde edilen verilere göre çizilen kalibrasyon grafiği

5.8. $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+} standartları ile çizilen kalibrasyon grafiği

Bu işlem için çalışma hücresi içerisine destek elektrolit olarak 10 mL pH=7,0 fosfat tamponu alınarak anodik yönde kare dalga voltamogramı alındı. Üzerine 0,100 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+} ilaveleri yapıldı. Her ilaveden sonra voltamogramlar alındı. Bu işlem üç kere tekrarlandı. Bu durumda hücre içerisinde $9,90 \times 10^{-7}$ M dan $7,41 \times 10^{-6}$ M'a kadar Hg^{2+} ilaveleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.3'de görülmektedir.

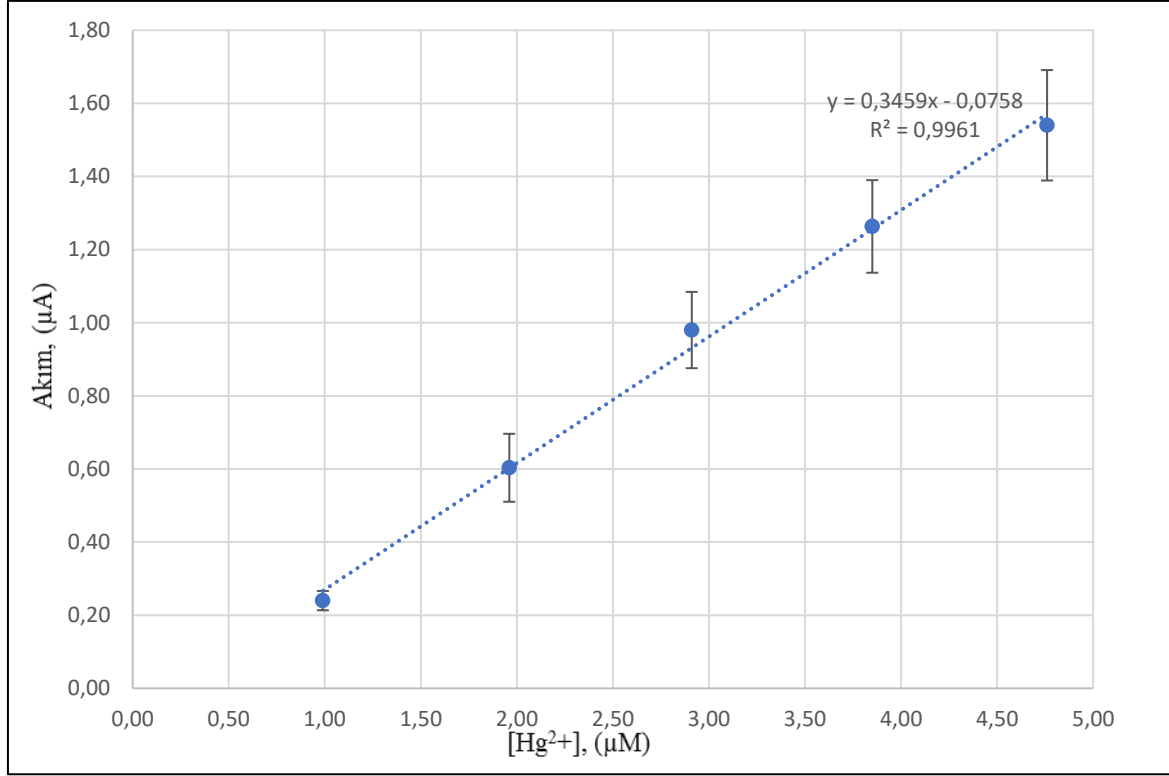


Şekil 5.18. Kare dalga voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-4}$ M standart Hg^{2+} iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması

1. 10 mL pH =7,0 fosfat tamponu (DE)
2. 1 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}
3. 2 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}
4. 3 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}
5. 4 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}
6. 5 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}

Çizelge 5.3. 10 mL DE içerisine $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+} ilavelerine karşı okunan difüzyon akımları ve ilgili hesaplamalar

Eklenen [Hg^{2+}], (mL)	[Hg^{2+}], (mol/L)	Okunan Difüzyon Akımları (Amper)				
		1 nolu çalışma	2 nolu çalışma	3 nolu çalışma	Ortalama [Hg^{2+}]	Std. Sapma
0,10	$9,90 \times 10^{-7}$	$0,23 \times 10^{-6}$	$0,22 \times 10^{-6}$	$0,27 \times 10^{-6}$	$0,24 \times 10^{-6}$	$0,03 \times 10^{-7}$
0,20	$1,96 \times 10^{-6}$	$0,68 \times 10^{-6}$	$0,63 \times 10^{-6}$	$0,50 \times 10^{-6}$	$0,60 \times 10^{-6}$	$0,09 \times 10^{-7}$
0,30	$2,91 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-6}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$0,86 \times 10^{-6}$	$0,98 \times 10^{-6}$	$0,10 \times 10^{-7}$
0,40	$3,85 \times 10^{-6}$	$1,31 \times 10^{-6}$	$1,36 \times 10^{-6}$	$1,12 \times 10^{-6}$	$1,26 \times 10^{-6}$	$0,12 \times 10^{-7}$
0,50	$4,76 \times 10^{-6}$	$1,68 \times 10^{-6}$	$1,56 \times 10^{-6}$	$1,38 \times 10^{-6}$	$1,54 \times 10^{-6}$	$0,15 \times 10^{-7}$



Şekil 5.19. Çizelge 5.3.'den elde edilen verilere göre çizilen kalibrasyon grafiği

5.9. Hg^{2+} Tayininde Bazı İyonların Girişim Etkilerinin Belirlenmesi

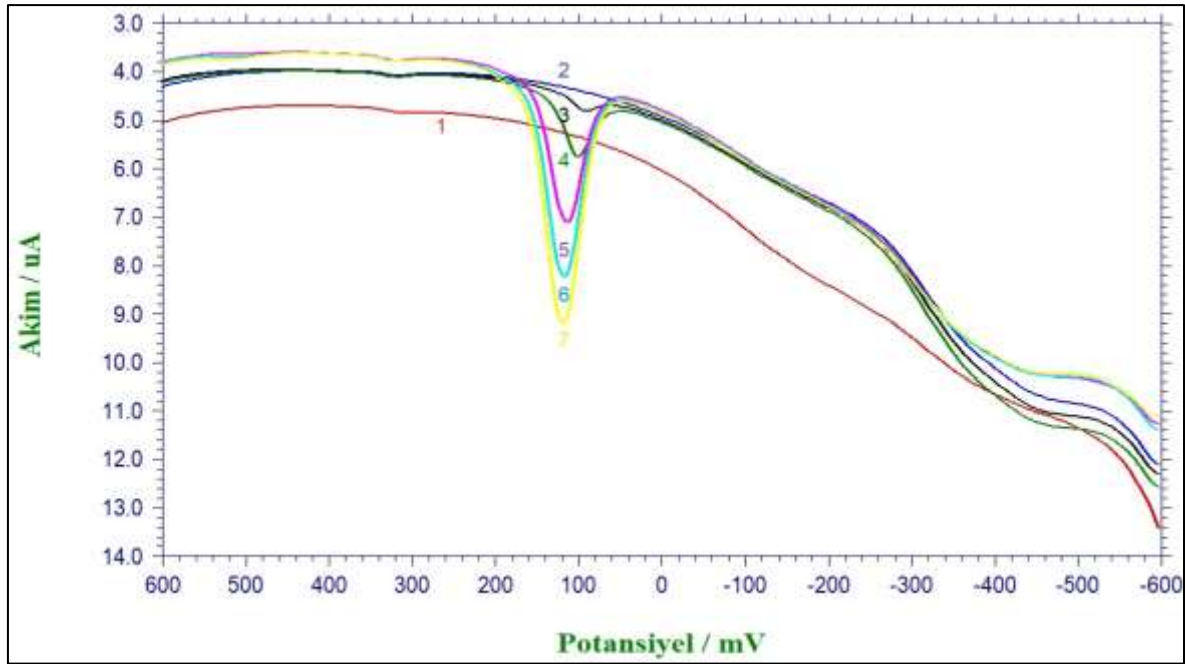
Tez çalışmasının bu kısmında Hg^{2+} tayinine, civa ile aynı ortamda bulunabilecek bazı katyonların girişim yapıp yapmadıkları araştırıldı. Bu amaçla Mo^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ag^{+} ve Cr^{3+} iyonlarının Hg^{2+} tayinine etkileri araştırıldı. Katyon çözeltilerinin $1,0 \times 10^{-4}$ M ve daha seyreltik olmaları halinde girişim yapmadıkları, Pb^{2+} 'nin ise $1,0 \times 10^{-4}$ M ve daha derişik olması halinde çökelek oluşturduğu gözlemlendi. Mg^{2+} ve Ba^{2+} 'nin ise pik vermediği halde gerçek örneklerde bulunabileceği düşünülerek sentetik örneğe eklendi. Bu iyonlardan Cd^{2+} , Ag^{+} ve Cu^{2+} 'nin civa tayinine girişim yaptığı ve tayini olumsuz yönde etkiledikleri görülmüştür.

5.10. Civanın Kantitatif Tayini

Civanın tayininin yapılabileceği görüldükten sonra Hg^{2+} analizine Fe^{3+} , Mo^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ag^{+} ve Cr^{3+} katyonların girişim etkileri incelendi. Fe^{3+} , Mo^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} ve Cr^{3+} katyonlarının analizine etki etmedikleri, Ag^{+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} katyonlarının ise civa analizine etki ettikleri görüldü.

Bu duruma göre girişim yapmayan katyonların karıştırılmasıyla 10,0 mL sentetik bir numune hazırlandı. (Sentetik karışım içerisinde Mo^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} ve Cr^{3+} 'u $1,0 \times 10^{-3}$ M ve Ba^{2+} , Mg^{2+} $1,0 \times 10^{-4}$ M) .

Bu katyon karışımının analizi için önce hücre içerisine 10 mL pH=7,0 fosfat tamponu alınarak anodik yönde kare dalga voltamogramı alındı. Sonra katyon karışımından alınan 0,1 mL'lik kısım destek elektrolitin üzerine eklenerek anodik yönde kare dalga voltamogramı alındı. Devamında üzerine 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} bilinmeyen olarak eklendi ve tekrar voltamogram alındı. Devamında ise 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} standartlarından ilaveler yapıldı. Her ilaveden sonra anodik yönde kare dalga voltamogramı alındı (Şekil 5.20.) Bu işlemler üç kere tekrarlandı.

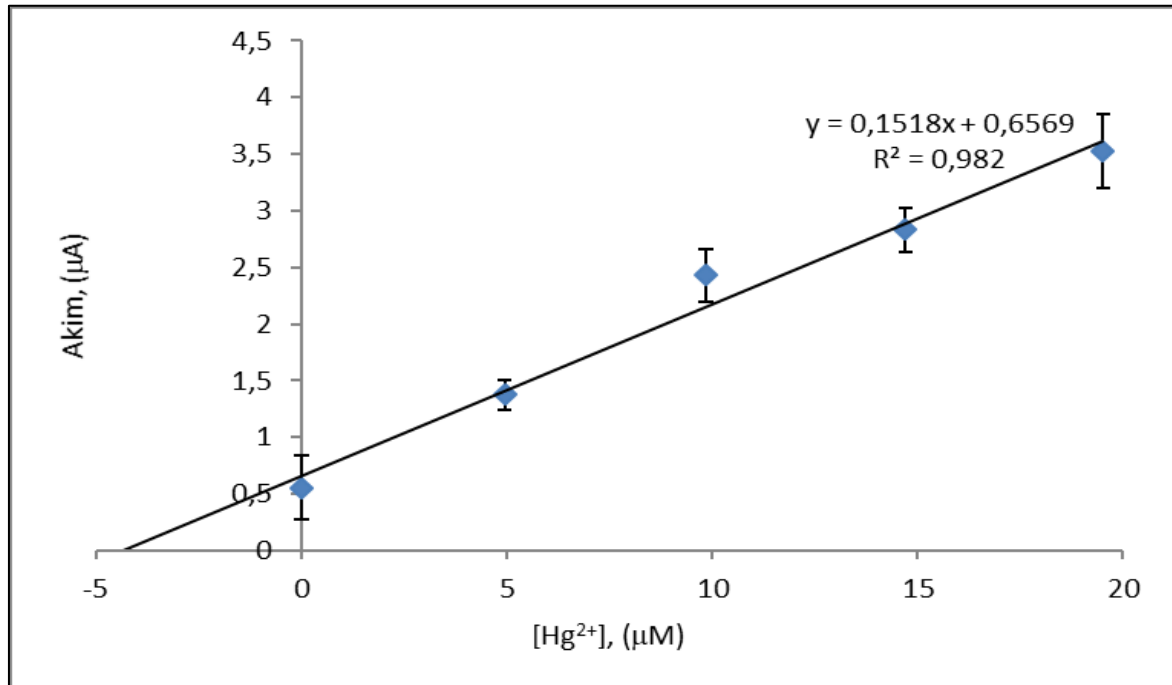


Şekil 5.20. Sentetik örnekteki 4,85 μM civa(II)'nin anodik kare dalga voltametrisi kullanılarak standart ekleme metodu ile tayini

1. 10 mL pH =7,0 fosfat tamponu (DE)
2. 1+0,1 mL katyon karışımı
3. 2+ 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+} (Bilinmeyen)
4. 3 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
5. 4 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
6. 5 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}
7. 6 + 0,05 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Hg^{2+}

Çizelge 5.4. Şekil 5.20.'deki voltamogramlardan derişimlere karşı okunan difüzyon akımları ve ilgili hesaplamalar

Eklenen Hg^{2+} hacmi, (mL)	Hücre içi $[\text{Hg}^{2+}]$, (μM)	Çalışma no ve okunan difüzyon akımları (μA)				
		1	2	3	Ortalama akım. (μA)	Std. Sapma
0,05 (Bilinmeyen)	4,85 (Bilinmeyen)	0,49	0,31	0,86	0,56	0,09
0,05	4,95	1,29	1,32	1,53	1,38	0,29
0,10	9,85	2,17	2,82	2,50	2,50	0,28
0,15	14,7	2,72	3,06	2,72	2,83	0,29
0,20	19,5	3,28	3,90	3,41	3,53	0,34



Şekil 5.21. Çizelge 5.4.'e göre çizilen standart ekleme grafiği

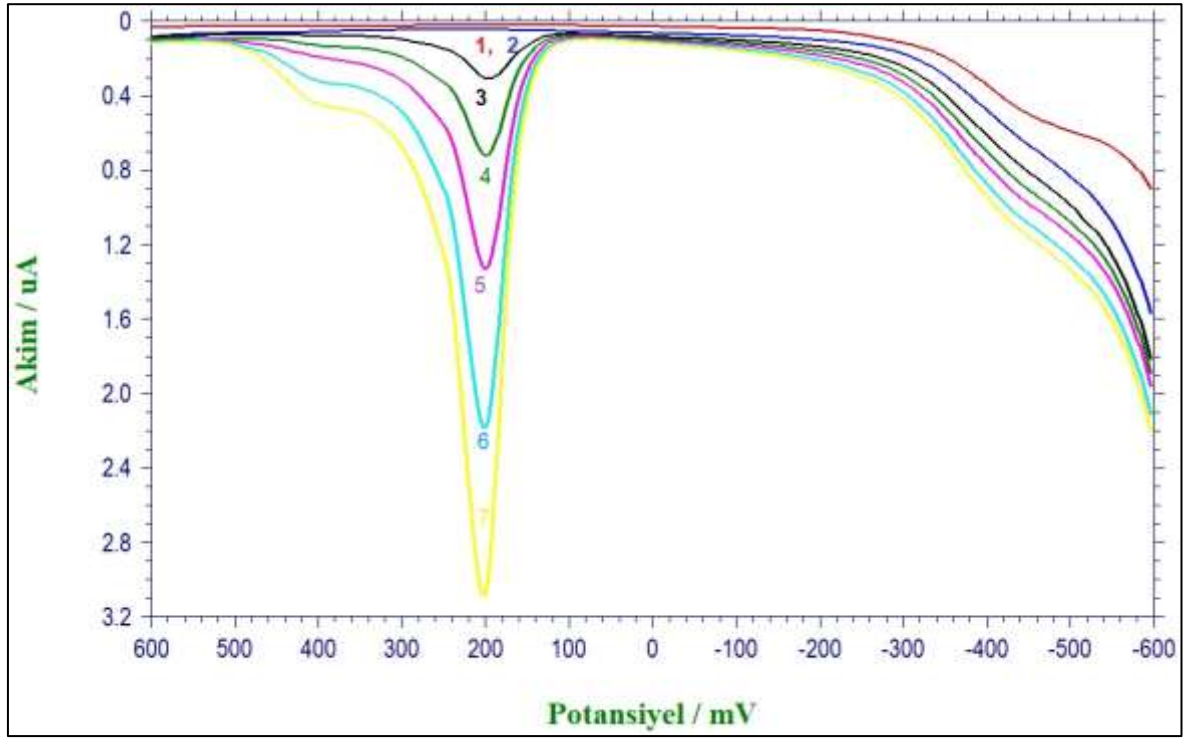
Bu çalışmaya göre grafiğin denkleminde y 'ye 0 verirse ve x 'i çekersek Hg^{2+} 'nin sentetik örnekteki derişimi;

$$0 = 0,1518x + 0,6569$$

$x = 4,32 \mu\text{M}$ bulunur.

% bağıl hatayı hesaplırsak $\text{Er} = \frac{4,32 - 4,85}{4,85} \times 100 = \% -10,9$ olarak bulunur. Bu değeri de analitik çalışma için makul bir değeri.

İkinci kısımda yine 10 mL destek elektrolitin, arkasından üzerine eklenen 0,1 mL katyon karışımlarının anodik yönde kare dalga voltamogramı alındı. Karışım üzerine 0,1 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+} eklenerek yeniden voltamogram alındı. Bu civa sentetik numune içerisindeki bilinmeyen civa olarak kabul edildi. Civa içeren sentetik numune üzerine standart $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+} ilaveleri yapılarak voltamogramları alındı. Bu voltamogramlardan standart ekleme metoduna göre sentetik örnekteki Hg^{2+} derişimi belirlendi.

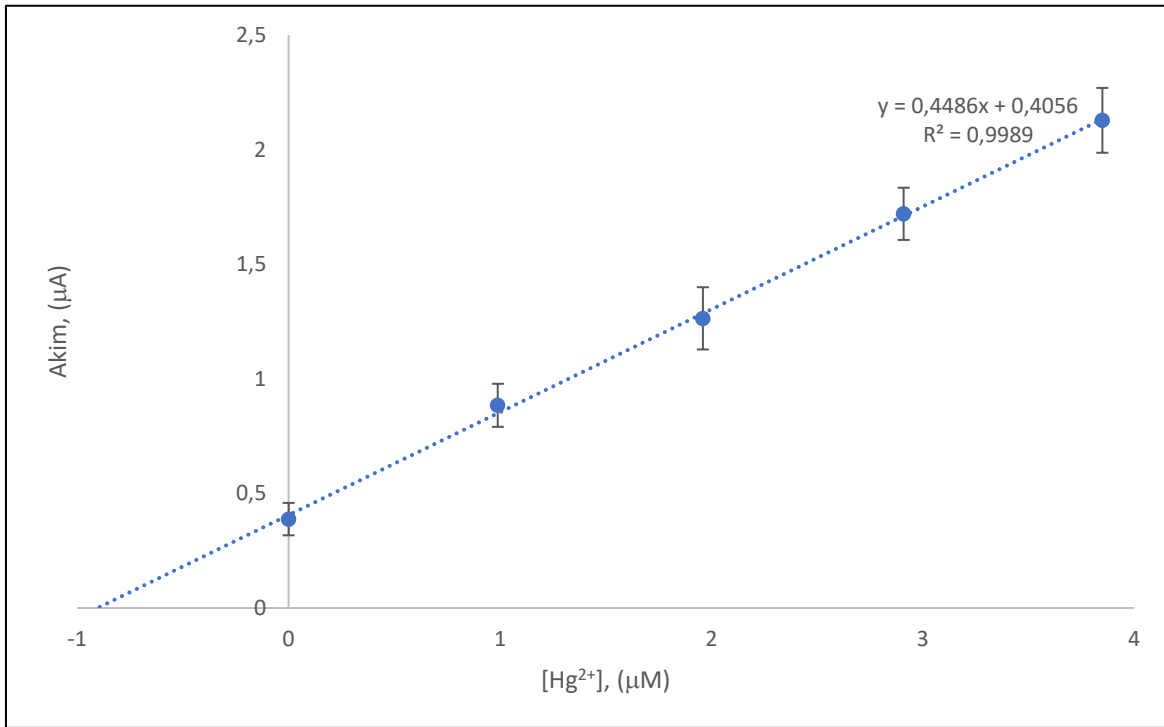


Şekil 5.22. Sentetik örnekteki $1,0 \times 10^{-4}$ M civa(II)'nin anodik kare dalga voltametrisi kullanılarak standart ekleme metodu ile tayini

1. 10 mL pH =7,0 fosfat tamponu (DE)
2. 1+ 0,1 mL iyon karışımı
3. 2 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+} (Bilinmeyen)
4. 3 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}
5. 4 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}
6. 5 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}
7. 6 + 0,10 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Hg^{2+}

Çizelge 5.5. Şekil 5.22.'deki voltamogramlardan derişimlere karşı okunan difüzyon akımları ve ilgili hesaplamalar

Eklenen Hg^{2+} hacmi, mL	Hücre içi $[\text{Hg}^{2+}]$, μM	Çalışma no ve okunan difüzyon akımları, (μA)			
		1	2	Ortalama akım, μA	Std. Sapma
0,10 (Bilinmeyen)	0,952 (Bilinmeyen)	0,34	0,44	0,39	0,07
0,10	0,99	0,82	0,95	0,88	0,09
0,20	1,96	1,17	1,36	1,26	0,14
0,30	2,91	1,79	1,63	1,72	0,11
0,40	3,85	2,22	2,02	2,13	0,14



Şekil 5.23. Çizelge 5.5.'e göre çizilen standart ekleme grafiği

Bu çalışmaya göre grafiğin denkleminde y 'ye 0 verirse ve x 'i çekersek Hg^{2+} 'nin sentetik örnekteki derişimi;

$$0 = 0,4486x + 0,4056$$

$x = 0,904 \mu\text{M}$ bulunur.

% bağıl hatayı hesaplırsak $\text{Er} = \frac{0,904 - 0,952}{0,952} \times 100 = \% -5,04$ olarak bulunur. Bulunan değer analitik çalışma için makul bir değerdir.

6. YORUM VE ÖNERİLER

Civa tayini için öncelikle en iyi destek elektrolitin belirlenmesi için çalışmalar yapıldı. Bu amaçla asetik asit, Britton-Robinson ve fosfat tamponu çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltilerden fosfat tamponunda civanın en yüksek ve en iyi piki verdiği gözlemlendi. Bu yüzden de fosfat tamponu destek elektrolit olarak seçildi. Yapılan pH çalışmasında pH 7,0'de Hg^{2+} 'nin en yüksek difüzyon akımı verdiği görüldü. Çalışmanın pH =7,0 fosfat tampon çözeltisi ortamında yapılması gerektiği belirlendi.

Çalışma elektrotunu belirlemek için kalem grafit elektrot, altın elektrot, nikel elektrot, platin elektrot ve gümüş elektrotla Hg^{2+} 'nin anodik yönde kare dalga voltamogramları alındı. Aynı miktardaki Hg^{2+} derişimi için en yüksek difüzyon akımının HB 0,5 mm kalem grafit elektrotta olduğu gözlemlendi. Bu nedenle de HB 0,5 mm kalem ucunun çalışma elektrotu olarak kullanılmasına karar verildi. Voltametrik çalışma aralığının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, anodik kare dalga voltametriyle kalem grafit elektrot ile civa tayini için +1,2 V ile -1,2 V arasında çalışılabileceği gözlemlendi. Fakat bu kadar geniş bir aralıkta çalışmanın zaman kaybı olacağı düşüncesiyle +0,60 V ile -0,60 V'un çalışma aralığı olarak belirlendi.

Civanın elektrokimyasal analizinde diğer katyonların (Mo^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ ve Cr^{3+}) bozucu etkileri incelendiğinde, Mo^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} ve Cr^{3+} 'ün $1,0 \times 10^{-4}$ M ve daha seyreltik olmaları halinde girişim yapmadıkları, Pb^{2+} 'nin ise $1,0 \times 10^{-4}$ M ve daha derişik olması halinde çökelek oluşturduğu gözlemlendi. Mg^{2+} ve Ba^{2+} 'nin ise pik vermediği halde gerçek örneklerde bulunabileceği düşünülerek sentetik örneğe eklendi. Bu iyonlardan Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} 'nin civa tayinine girişim yaptığı ve tayini olumsuz etkilediği gözlemlendi. Belirlenen en uygun şartlarda civa analizi için LOD ve LOQ değerleri destek elektrolit üzerine çok küçük miktarlardan başlayarak destek elektrolitten farklı ilk sinyali gösteren civa derişimi baz alınarak bu sinyalin akımı belirlendi. 10 farklı çalışmaya göre okunan akımların standart sapması alındı. Bu standart sapmanın 3,3 ile çarpımının kalibrasyon grafiğinin eğimine oranından LOD değeri belirlendi. LOQ ise standart sapmanın 10 katının eğime bölünmesiyle belirlendi. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $1,06 \times 10^{-7}$ M ve $3,21 \times 10^{-7}$ M olarak bulundu. LOD'nin belirlenmesi için geniş bir aralıkta anodik yönde alınan kare dalga voltamogramları ile tek bir kalibrasyon grafiği çizildi. Bu grafikte birden fazla doğrusal çalışma bölgesi gözlemlendi.

Bu nedenle de belli derişim aralıkları için ayrı ayrı kalibrasyon grafiklerinin çizilmesine karar verildi.

Tüm iyonları içeren sentetik numuneler hazırlanarak, numunelere artan miktarda civa iyonu ilave edilmiştir. Sentetik numunedeki civa tayini için bağıl hatalar hesaplandı. Mo^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} ve Mg^{2+} katyonlarının varlığında sentetik numune içerisinde bulunan $4,85 \mu\text{M}$ civa %-10,9 bağıl hata ile $4,32 \mu\text{M}$ olarak bulundu. Aynı şekilde sentetik numune içersinde $0,952 \mu\text{M}$ olan civa %-5,04 bağıl hata ile $0,904 \mu\text{M}$ olarak tayin edildi.

Hg içeren Standart referans maddemiz (SRM) olmadığı için geliştirilen metodun SRM'ye uygulaması yapılamamıştır. İçme suyu ve pestisit gibi gerçek örneklerle uygulanması durumunda bu örneklerde Ag^+ ve Cd^{2+} 'nin olmayacağı, Cu^{2+} 'nin ise çok az olabileceği düşünüldüğünde metodun gerçek örneklerle de uygulanabilir olduğu söylenebilir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalardan da görüldüğü gibi civa tayini için geliştirdiğimiz yöntem daha önce yapılan elektrokimyasal ve elektrokimyasal olmayan diğer yöntemlerden daha avantajlıdır. Bu çalışma daha önce yapılan diğer çalışmalara göre civanın; ön işlem gerektirmeden doğrudan, seçici, yüksek doğrulukla, ekonomik, zaman alıcı basamaklara ihtiyaç duymadan basit bir şekilde tayinin yapılabilceğini göstermesi bakımından önemlidir.

KAYNAKLAR

- Allibone, J. Fatemian, E. and Walker, P.J. (1999). Determination of mercury in potable water by ICP-MS using gold as a stabilising agent. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14(2), 235-239.
- Apaydın, A. (2005). *Sanayiden Kaynaklanan Toprak Kirliliğinin Araştırılması: Samsun-Tekkeköy Bölgesi*. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-6.
- Banana, A.A.S., Mohamed, R.M.S. and Al-Gheethi, A.A.S. (2016). Mercury pollution for marine environment at Farwa Island, Libya. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 14(1), 1-8.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R. (2001). Fundamentals and applications. *Electrochemical methods*, 2(482), 580-632.
- Barker, G.C. and Jenkins, I.L. (1952). Square-wave polarography. *Analyst*, 77(920), 685-696.
- Başkan, Ö. (2010). *Marmara Bölgesinde Ağır Metal Zehirlenmeleri*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Adli Tıp Enstitüsü, İstanbul, 6.
- Ceylan, M. (2008). *Kurşun(II) ve Kalay(II) 'nin Birlikte Kare Dalga Sıyırma Voltametriyle Tayini için Yöntem Geliştirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 9.
- Ceylan, M., Karacan, M., Mamaş, S., Kılıçer, Ç. and Özdemir, Ö.Ü. (2009). *Method development of determination of Pb(II) and Sn(II) by square wave anodic stripping voltammetry*. 8. Uluslararası Elektrokimya Toplantısı, Antalya, 90.
- Costley, C.T., Mossop, K.F., Dean, J.R., Garden, L.M., Marshall, J. and Carroll, J. (2000). Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation. *Analytica Chimica Acta*, 405 (1-2), 179-183.
- Counter, S.A. and Buchanan, L.H. (2004). Mercury exposure in children: a review. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 198(2), 209-230.
- Çetinkol, T. (2015). *Nafazolin Hidroklorür' ün Elektrokimyasal Davranışı ve Adsorptif Sıyırma Yöntemi ile Tayini*. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tekirdağ, 51.
- Da Luz Potes, M., Kolling, L., De Jesus, A. , Dessuy, M.B. , Vale, M.G.R. and Da Silva, M.M. (2016). Determination of mercury in fish by photochemical vapor generation graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytical Methods*, 8(46), 8165-8173.
- Da Silva, D.G., Portugal, L.A., Serra, A.M., Ferreira, S.L. and Cerdà, V. (2013). Determination of mercury in rice by MSFIA and cold vapour atomic fluorescence spectrometry. *Food Chemistry*, 137 (1-4), 159-163.

Dalkıran, T. (2010). *Akut Civa İntoksikasyonunda Oksidatif Stres Biyomarkırlarının Değerlendirilmesi*. Tıpta Uzmanlık Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 1.

Djedjibegovic, J., Larssen, T., Skrbo, A., Marjanović, A. and Sober, M. (2012). Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chemistry*, 131(2), 469-476.

Faller, C., Stojko, N.Y., Henze, G. and Brainina, K.Z. (1999). Stripping voltammetric determination of mercury at modified solid electrodes: Determination of mercury trace using PDC/Au (III) modified electrodes. *Analytic Achimica Acta*, 396(2-3), 195-202.

Fu, X. C., Wu, J., Nie, L., Xie, C.G., Liu, J. H. and Huang, X. J. (2012). Electropolymerized surface ion imprinting films on a gold nano particles/single-wall carbon nanotube nanohybrids modified glassycarbon electrode for electrochemical detection of trace mercury (II) in water. *Analytic Achimica Acta*, 720, 29-37.

Gong, J., Zhou, T., Song, D., Zhang, L. and Hu, X. (2010). Stripping voltammetric detection of mercury(II) based on a bimetallic Au– Pt inorganic–organic hybrid nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Analytical Chemistry*, 82(2), 567-573.

Hafez, M.A.H., Kenawy, I.M.M., Akl, M.A. and Lashein, R.R. (2001). Preconcentration and separation of total mercury in environmental samples using chemically modified chloromethylated polystyrene-PAN (ion-exchanger) and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 53(4), 749-760.

İnternet 1: Kimyasal Maddelerle Çalışmalarda Sağlık ve Güvenlik Önlemleri Hakkında Yönetmelik (2013). Web: <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2013/08/20130812-1.htm> Erişim Tarihi: 25.08.2021.

İnternet 2: Mercury. (2021). Web: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/80/mercury> Erişim Tarihi: 24.08.2021.

İnternet 3: Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. Working Group views and expert opinions. (1993). Web: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/8022054/> Erişim Tarihi: 24.08.2021

İnternet 4: TÜBİTAK-BİDEB Kimya-2 Çalıştay Kalem Grafit Elektrotla C Vitamini Tayini. (2018). Web: <https://silo.tips/download/tbtak-bdeb-kmya-2-alitay-kalem-grafit-elektrotla-c-vitamini-tayini-proje-ekibi-k> Erişim Tarihi: 24.08.2021.

Kabak, B. Diğdem, T.R.A.K., Arslan, Y., Erdem, Y. and Kendüzler, E. (2016). Tere Bitkisindeki Metallerin Atomik Absorpsiyon Spektrometre ile Tayini. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7 (Ek (Suppl.) 1), 240-247.

Kissinger, P.T. and Heineman, W.R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702.

Li, L., Qiu, Y., Feng, Y., Li, Y., Wu, K. and Zhu, L. (2020). Stripping voltammetric analysis of mercuryions at nitrogen-dopedreduced graphene oxide modifie delectrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 865, 114121.

Liu, X., Sun, C., Wu, H., Zhang, Y., Jiang, J., Shen, G. and Yu, R. (2010). Label-Free Electrochemical Biosensor of Mercury Ions Based on DNA Strand Displacement by Thymine–Hg (II)–Thymine Complex. *Electroanalysis*, 22(17-18), 2110-2116.

Liu, Y., Zou, J., Luo, B., Yu, H., Zhao, Z. and Xia, H. (2021). Ivy extract-assisted photochemical vapor generation for sensitive determination of mercury by atomic fluorescence spectrometry. *Microchemical Journal*, 169, 106547.

Madhok, M., Weber, J., Murpy, T., Blome, C., Thompson, M. and Scalza, A. (1997). *Elemental mercury multiple exposures: from schools to homes*, NACCT, 520.

Martinis, E.M, Bertón, P., Olsina, R.A., Altamirano, J.C. and Wuilloud, R.G. (2009). Trace mercury determination in drinking and natural water samples by room temperature ionic liquid based-preconcentration and flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry. *Journal Of Hazardous Materials*, 167(1-3), 475-481.

Özkan, G. (2009). *Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kıyusal Kırsal Alandaki Hava Kalitesi; Muallimköy’de Partikül Maddede ve Topraktaki Ağır Metal Kirliliği*. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 9.

Öztürk, M. (2008). Civa ve bileşiklerinin çevre ve sağlık üzerine etkileri. *Tübbav Journal of Science*, 2(10), 10-13.

Rajeshwar, K. and Ibanez, J.G. (1997). *Electro chemistry and the environment*. (1. Baskı). San Diego: Academic Press Yayınevi, 776.

Rice, K.M., Walker, Jr.E.M., Wu, M., Gillette, C. and Blough, E.R. (2014). Environmental mercury and its toxic effects. *Journal Of Preventive Medicine and Public Health*, 47(2), 74.

Safavi, A. and Farjami, E. (2011). Construction of a carbon nano composite electrode based on amino acids functionalized gold nano particles for electro chemical detection of mercury. *Analytic Chimica Acta*, 688(1), 43-48.

Scholz, F. (2010). *Electroanalytic Methods*. (1. Baskı). Berlin: Springer Yayınevi, 245.

Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A. (1998). *Principles of instrumental analysis*. Florida: Harcourt Brace & Company, 669.

Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2013). *Analitik Kimya Temel İlkeler Cilt 1*. (8. Baskı). (Çev. E. Kılıç ve H. Yılmaz). Ankara: Bilim Yayıncılık, 665;692.

Teisinger, J. (1965). Pulmonary retention and excretion of mercury vapors in man. *Industrial Medicine and Surgery*, 34, 580.

Tezel, H., Korkut Z.O. ve Özata F. (2004). Amalgamın hasta sağlığı üzerindeki etkileri. *Ege Üniversitesi Dış Hekimliği Dergisi*, 25:31-39.

Voegborlo, R. B. and Adimado, A. A. (2010). A simple classical wet digestion technique for the determination of total mercury in fish tissue by cold-vapour atomic absorption spectrometry in a low technology environment. *Food Chemistry*, 123(3), 936-940.

Yaman, M. (2000). *Kimyasal Spesiasyon ve Uygulamaları*. 14. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır, 29.

Yılmaz, E. (2018). *Vitamin D varlığında ve yokluğunda takrin ile Cd (II) ve Zn (II) iyonları arasındaki etkileşimin voltametrik incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, On Dokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 136.

Yılmaz, S. (2016). *Elektroanalitik Kimya*. (4. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi, Ankara, 1;78.



GAZİ GELECEKTİR..