

KUŞBURNU MEYVESİNDE BULUNAN ESER ELEMENTLERİN

DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE TAYİNİ

MURAT GÖKÇEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAYIS 2006

ANKARA

Murat GÖKÇEK tarafından hazırlanan KUŞBURNU MEYVESİNDE BULUNAN
ESER ELEMENTLERİN DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİYLE
ANALİZİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Olcay Sendit

Doç. Dr. Gülen Ekmekeci

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Analitik Kimya Anabilim Dalında
Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Doç. Dr. Gülen Sömer

Üye : Yrd. Doç. Dr. Olcay Sendit

Üye : Doç. Dr. Gülen Ekmekeci

Üye : Doç. Dr. Elmas Gökoğlu

Üye : Doç. Dr. Semra Çakır

Tarih : 26.07.2006..

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Murat Gökçek

KUŞBURNU MEYVESİNDE BULUNAN ESER ELEMENTLERİN DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ (DPP) İLE TAYİNİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Murat GÖKÇEK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mayıs 2006

ÖZET

Bu çalışmada kuşburnu meyvesinde bulunan eser elementlerin tayini amaçlanmıştır. Bunun için Diferansiyel Puls Polarografi (DPP) tekniği kullanılarak, kurutulmuş kuşburnu meyvelerinin içerdiği eser elementlerin tespit edilmiş, bu elementlerin farklı ortamlardaki polarografik davranışları incelenmiş ve miktar analizleri yapılmıştır. Numuneler yaş çözme metodu ile HClO_4 , HNO_3 ve HCl asitleri kullanılarak çözülmüştür. Kuşburnunda Se(IV) tayini için $\text{pH} = 2$ HCl çözeltisi, Mo(VI) için $\text{pH}=3$ BR (1M) tamponu, Pb(II) için $\text{pH}=4$ ve 6 HAc/Ac^- (1M) tamponu, Cu (II) için $\text{pH}=6$ HAc/Ac^- (1M) tamponu, Zn(II) ve Ni(II) için $\text{pH}=9,5$ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (1M) tamponu, Cd(II) için $\text{pH}= 12$ K_2CO_3 (1M) çözelti ortamları en uygun ortamlar olarak belirlenmiştir. numunelerde, Se(IV) : $341 \pm 46 \mu\text{g/g}$; Mo(VI) : $15 \pm 3 \mu\text{g/g}$; Pb (II) : $\text{pH} = 6$ 'da $50 \pm 3 \mu\text{g/g}$, $\text{pH}=4$ ' de $41 \pm 4 \mu\text{g/g}$; Cu (II) : $37 \pm 7 \mu\text{g/g}$; Zn(II) : $353 \pm 56 \mu\text{g/g}$; Ni(II) : $60 \pm 5 \mu\text{g/g}$; Cd : $\text{pH}=2$ 'de $74 \pm 4 \mu\text{g/g}$, $\text{pH}=12$ 'de $67 \pm 7 \mu\text{g/g}$ olarak tayin edilmiştir ($n=5$ ve % 95 güven aralığında).

Bilim Kodu : 404.03.01

Anahtar Kelimeler : Kuşburnu, eser element tayini, diferansiyel puls polarografisi.

Sayfa Adedi : 105

**Tez Yöneticisi : Yrd.Doç.Dr. Olcay Şendil
Doç.Dr. Güler Ekmekci**

**DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN ROSEHIP FRUITS WITH
DIFFERANTIAL PULSE POLAROGRAPHY**

(M.Sc. Thesis)

Murat GÖKÇEK

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May 2006

ABSTRACT

The aim of this work was determine the trace elements in rosehip fruits. For this purpose differential pulse polarography has been used. Samples of drying fruit are digested with wet methode in HClO_4 , HNO_3 and HCl . At this work, first, trace elements in drying rosehip fruits and optimum working conditions of these elements have been determined. The ions are determined in different conditions that are Se(IV) in HCl at $\text{pH}=2$, Mo(VI) in 1M BR at $\text{pH}=3$, Pb(II) in 1M HAc/Ac^- at $\text{pH}=4$ and $\text{pH}=6$, Cu(II) in 1M HAc/Ac^- at $\text{pH}=6$, Zn(II) and Ni(II) in 1M $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ at $\text{pH}=9$, Cd(II) in 1M K_2CO_3 at $\text{pH}=12$ and in HCl $\text{pH}=2$. Quantities of trace elements in samples are determined for Se(IV) : $341 \pm 46 \mu\text{g/g}$; Mo(VI) : $15 \pm 3 \mu\text{g/g}$; Pb (II) : $50 \pm 3 \mu\text{g/g}$ at $\text{pH} = 9$, $41 \pm 4 \mu\text{g/g}$ at $\text{pH}=4$; Cu (II) : $37 \pm 7 \mu\text{g/g}$; Zn(II) : $353 \pm 56 \mu\text{g/g}$; Ni(II) : $60 \pm 5 \mu\text{g/g}$; Cd $74 \pm 4 \mu\text{g/g}$ at: $\text{pH}=2$, $67 \pm 7 \mu\text{g/g}$ at $\text{pH}=12$ for $n=5$, % 95 confidence interval.

Science code : 404.03.01
Key Words : Rosehip, determination of trace elements, differential pulse polarography
Page Number : 105
Advisor : Assist. Prof. Dr. Olcay Şendil
Assoc. Prof. Dr. Güler Ekmekci

TEŞEKKÜR

Yapmış olduğum bu tez alışmamda yardımlarını esirgemeyen danışman hocalarım Yrd. Doç. Dr. Olcay şENDİL ve Doç. Dr. Güler EKMEKÇİ'ye ; tezim oluşumunda bilgisiyle ve yardımlarıyla beni yönlendiren kendisine saygıyı her zaman bir borç bildiğim değerli hocam Prof. Dr. Güler SOMER'e; katkılarından dolayı Uzm.şükrü KALAYCI'ya ; çalışmalarım süresince gerekli kolaylıkları sağlayan Özel ilbiz Dershanesi çalışanlarına ve maddi-manevi desteklerini hiç esirgemeyen her an yanımda olduklarını hissettiğim aileme sonsuz teşekkürü bir borç bilirim. İyi ki varsınız.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	v
SİMGELER VE KISALTMALAR	vi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	8
2.1. Canlı organizmalarda eser elementler	8
2.1.1. Bakırın biyolojik önemi	11
2.1.2. Selenyumun biyolojik önemi	13
2.1.3. Çinkonun biyolojik önemi	15
2.1.4. Demirin biyolojik önemi.....	18
2.1.5. Nikelin biyolojik önemi	19
2.1.6. Kurşunun biyolojik önemi	20
2.1.7. Kadmiyumun biyolojik önemi	21
2.1.8. Molibdenin biyolojik önemi.....	22
2.2. Voltametrik Yöntemler.....	22
2.2.1. Voltametrde uyarma sinyalleri.....	23
2.2.2. Voltametrde kullanılan elektrotlar.....	27

	Sayfa
2.2.3. Polarografi.....	31
2.2.4. Polarografide nitel analiz	48
2.2.5. Polarografide nicel analiz	49
2.2.6. Polarografik tayinler	49
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	54
3.1. Kullanılan Cihazlar	54
3.2. Elektrotlar	56
3.2.1. Damlayan cıva elektrot	56
3.2.2. Doygun kalomel elektrot.....	57
3.2.3. Karşıt elektrot.....	57
3.3. Azot ve Argon Gazı	57
3.4. Kullanılan Çözeltiler	59
3.5. Kuşburnu Numunesinin Çözülmesi	61
3.6. Kuşburnu Numunesindeki Elementlerin Analizi	61
4.DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	63
4.1. Kuşburnu Çözeltilsinin Farklı Ortamlardaki Polarogramları ve Nitel Element Analizi	63
4.2. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) Elementlerinin Farklı Ortamlardaki Polarografik Davranışlarının Standart Çözeltilerle İncelenmesi	69
4.2.1. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=2 HCl ortamında polarografik davranışlarının incelenmesi.....	69
4.2.2. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=4 HAc/Ac ⁻ ortamında polarografik davranışlarının incelenmesi	75
4.2.3. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl ortamında polarografik davranışlarının incelenmesi....	82

Sayfa

4.2.4. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=12 K ₂ CO ₃ ortamında polarografik davranışlarının incelenmesi.....	88
4.3. Kuşburnu Meyvesinde Bulunan Eser Elementlerin Kantitatif Tayini	91
4.3.1. Kuşburnu meyvesinde Se(IV) tayini	92
4.3.2. Kuşburnu meyvesinde Mo(VI) tayini.....	93
4.3.3. Kuşburnu meyvesinde Pb(II) tayini.....	94
4.3.4. Kuşburnu meyvesinde Cu(II) tayini	95
4.3.5. Kuşburnu meyvesinde Zn(II) tayini	96
4.3.6. Kuşburnu meyvesinde Ni(II) tayini.....	98
4.3.7. Kuşburnu meyvesinde Cd(II) tayini	100
4.4. Sonuçların Yorumlanması ve Öneriler.....	102
KAYNAKLAR.....	103
ÖZGEÇMİŞ.....	107

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. İnsan organizmasının element bileşimi	8
Çizelge 2.2. İnsan organizmasının günlük element gereksinimi	9
Çizelge 2.3. Bazı meyve ve besin maddelerinin element bileşimi (mg/g).....	10
Çizelge 2.4. Bazı sebzelerin element bileşimi (mg/100g)	11
Çizelge 2.5. İnsan vücudunun günlük bakır ihtiyacı	13
Çizelge 2.6. İnsan vücudunun günlük çinko gereksinimi	17
Çizelge 3.1. $X=0,05$ V/cm'de çeşitli akım aralığı (CR) ve Y değerlerine karşı gelen akım değerleri	54
Çizelge 4.1. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=2 HCl ortamındaki polarografik davranışları	71
Çizelge 4.2. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=4 HAc/Ac ⁻ ortamındaki polarografik davranışları	77
Çizelge 4.3. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl ortamındaki polarografik davranışları	84
Çizelge 4.4. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=12 K ₂ CO ₃ ortamındaki polarografik davranışları	90
Çizelge 4.5. Kuşburnu meyvesindeki eser element miktarları	104

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Doğru akımın zamana karşı grafiği.....	24
Şekil 2.2. Pulslu uyarma sinyali	24
Şekil 2.3. Diferansiyel puls uyarma sinyali	25
Şekil 2.4. Kare dalga uyarma sinyali	25
Şekil 2.5. Üçgen dalga uyarma sinyali.....	26
Şekil 2.6. Bazı mikroeletrotlar.....	27
Şekil 2.7. Bazı çalışma elektrotlarının çalışma potansiyel aralıkları.....	28
Şekil 2.8. Basit bir D.C.E. şeması	32
Şekil 2.9. Polarografik akımla damla büyümesi etkisi	34
Şekil 2.10. Doğrusal tarama ile elde edilen bir polarogram.....	35
Şekil 2.11. Polarogramı alınacak maddenin adropsiyonu ve meydana getirdiği akım	40
Şekil 2.12. Pulslu uyarma sinyali ve elde edilen polarogram	45
Şekil 2.13. Diferansiyel puls polarografisinde uyarma sinyalleri	46
Şekil 2.14. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen bir polarogram	47
Şekil 2.15. Üç farklı konsantrasyond difüzyon akımının bulunması.....	50
Şekil 2.16. Konsantrasyon difüzyon akımı grafiği	51
Şekil 3.1. Polarografi sistemi	53
Şekil 3.2. Klausek (polarografi) hücresi	54
Şekil 3.3. Oksijen polarogramı	57
Şekil 4.1. Kuşburnu numunesinin pH=2 HCl ortamındaki polarogramı	63

Şekil	Sayfa
Şekil 4.2. Kuşburnu numunesinin pH=3 B-R tamponundaki polarogramı.....	64
Şekil 4.3. Kuşburnu numunesinin pH=4 HAc/Ac ⁻ tamponundaki polarogramı	65
Şekil 4.4. pH=4 HAc/Ac ⁻ tamponunda Ni-Se inter-metalik piki	66
Şekil 4.5. Kuşburnu numunesinin pH=6 HAc/Ac ⁻ tamponundaki polarogramı	67
Şekil 4.6. KuşburnunumunesininpH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl tamponundaki polarogramı	68
Şekil 4.7. Kuşburnu numunesinin pH=12 K ₂ CO ₃ çözeltisindeki polarogramı	69
Şekil 4.8. pH=2 HCl ortamında Cu(II) tayini.....	72
Şekil 4.9. pH=2 HCl ortamında Mo(VI) tayini	73
Şekil 4.10. pH=2 HCl ortamında Se(IV) tayini.....	74
Şekil 4.11. pH=2 HCl ortamında Ni(II) ve Pb(II) tayini.....	75
Şekil 4.12. pH=2 HCl ortamında Cd(II) ve Zn(II) tayini.....	76
Şekil 4.13. pH=4 HAc/Ac ⁻ ortamında Cu(II) tayini	78
Şekil 4.14. pH=4 HAc/Ac ⁻ ortamında Mo(VI) tayini	79
Şekil 4.15. pH=4 HAc/Ac ⁻ ortamında Se(IV) tayini.....	80
Şekil 4.16. pH=4 HAc/Ac ⁻ ortamında Ni(II) tayini	81
Şekil 4.17. pH=4 HAc/Ac ⁻ ortamında Cd(II) tayini	82
Şekil 4.18. pH=4 HAc/Ac ⁻ ortamında Zn(II) ve Pb(II) tayini	83
Şekil 4.19. pH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl tamponunda Cu(II) ve Ni(II) tayini.....	85
Şekil 4.20. pH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl tamponunda Cd(II) ve Zn(II) tayini	86
Şekil 4.21. pH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl tamponunda Se(IV) tayini	87
Şekil 4.22. pH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl tamponunda Mo(VI) tayini	88
Şekil 4.23. pH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl tamponunda Pb(II) tayini.....	89

Şekil	Sayfa
Şekil 4.24. pH=12 K ₂ CO ₃ ortamında Pb(II) ve Zn(II) tayini	91
Şekil 4.25. pH=12 K ₂ CO ₃ ortamında Cd(II) tayini	92
Şekil 4.26. Kuşburnu numunesinde pH=2 HCl ortamında Se(IV) tayini	94
Şekil 4.27. Kuşburnu numunesinde pH=3 B-R tamponunda Mo(VI) tayini	95
Şekil 4.28. Kuşburnu numunesinde pH=4 HAc/Ac ⁻ tamponunda Pb(II) tayini	96
Şekil 4.29. Kuşburnu numunesinde pH=6 HAc/Ac ⁻ tamponunda Pb(II) tayini	97
Şekil 4.30. Kuşburnu numunesinin pH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl tamponunda Zn(II) tayini	99
Şekil 4.31. Kuşburnu numunesinin pH=9 NH ₃ /NH ₄ Cl tamponunda Ni(II) tayin	101
Şekil 4.32. Kuşburnu numunesinde pH=2 HCl çözeltisinde Cd(II) tayini	102
Şekil 4.33. Kuşburnu numunesinde pH=12 K ₂ CO ₃ çözeltisinde Cd(II) tayini	103

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
mL	Mililitre
cm	Santimetre
mV	Milivolt
s	Saniye
M	Molarite
V	Volt
μ	Mikro
E	Potansiyel
E⁰	Standart indirgenme potansiyeli
δ	Difüzyon tabakası kalınlığı
D	Difüzyon katsayısı
I_d	Difüzyon akımı
t	Damla kopma zamanı
m	Damla kütlesi

Kısaltmalar	Açıklama
D.C.	Normal Polarografi
DPP	Diferansiyel Puls Polarografisi
DCE	Damlayan civa elektrot
DKE	Doymuş kalomel elektrot
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
HAc/Ac⁻	Asetik asit / asetat

1. GİRİŞ

Kuşburnu bitkisi Rosaceae familyasından çok yıllık, doğal olarak yetişen bir bitkidir. Bitki genellikle 2 metre yüksekliğinde olup 6 metreye kadar uzayabilmektedir. Meyve içi tüylüdür ve çok sayıda çekirdek içermektedir [1]. Vitaminler ve mineral maddelerce oldukça zengin olması sağlık yönünden değerini yükseltmektedir. Yapısında insan sağlığı ve gelişimi açısından önemli vitamin ve mineraller içermesi, hemen hemen hiç toksik madde içermemesi nedeniyle birçok Avrupa ülkesinde besin, ilaç sanayinde ve bebek maması yapımında kullanılmaktadır. Marmelat, meyve suyu, reçel, kuşburnu tozu, komposto ve çay olarak tüketimi de oldukça yaygındır. Kuşburnu Hipokrat zamanında iltihaplara karşı, ortaçağda ise kan tükürmelerine, diş eti kanamalarına, böbrek, safra taşlarına ve şeker hastalığına karşı ilaç olarak kullanılmıştır [2]. Dünya halk hekimliğinde ise, ishal, şeker hastalığı, mide ve böbrek rahatsızlıkları, hemoroit gibi birçok hastalığın tedavisinde ve çeşitli kuvvet şuruplarının hazırlanmasında kullanıldığı belirtilmektedir [3]. Kuşburnu peyzaj bitkisi olarak estetik ve fonksiyonel amaçlı dikiminin yanı sıra erozyon önlemede de kullanılan bir bitkidir. Kök, gövde ve yapraklarından boya maddesi, çekirdeklerinden de hayvan yemi olarak faydalanılmaktadır.

Kuşburnu meyvesinin içerdiği en önemli vitaminler C ve P vitaminleridir. C vitamini açısından dünyada bilinen en zengin meyve olan kuşburnu, portakaldan yaklaşık 8-20 kat (200-5000 mg C vitamini/100g taze meyve) daha fazla C vitamini bulundurur [4]. Bazı araştırmacılar ise doğada az miktarda bulunan P vitamini (1300-3300 mg P vitamini /100g taze meyve) açısından zengin olmasının, C vitamini içermesinden daha önemli olduğu görüşündedirler [5]. C ve P vitaminlerinin yanı sıra K, B₁, B₂ ve provitamin A ve birçok minerali içermektedir.

Yamankaradeniz (1982) tarafından kuşburnu bitkisinin bileşimine ilişkin yapılan araştırmada Rose Canina türünde %69 su, % 30 kuru madde, 2411mg/100g askorbik

asit, % 11 şeker, % 9 protein, 94 mg/100g Ca, 72 mg/100g Mg, 1,2 mg/100g Na, 461 mg/100g K ve 337 mg/100g P olduğu tespit edilmiştir [6].

Verilen literatür ve araştırma bilgileri kuşburnu meyvesinde genellikle vitamin içeriğinin çalışıldığı, insan sağlığı için çok önemli olan eser elementlerle ilgili çok fazla araştırmanın yapılmadığı görülmektedir. Bu yüzden, yapmış olduğumuz çalışmada kuşburnu meyvesindeki eser elementler analiz edilmeye çalışılmıştır.

Eser elementler vücutta biyolojik materyal içerisinde 50mg/kg vücut ağırlığından daha düşük konsantrasyonlarda bulunan inorganik elementler olarak adlandırılır. İnsan vücudunda bulunan eser elementlerin toplam miktarı 10 g kadardır. Eser elementler insan vücudunun sağlıklı olarak büyümesi ve yaşamını devam ettirilmesi için gereklidir.

Eser elementler; Atomik Adsorbsiyon spektroskopisi (AAS), Nötron Aktivasyon tekniği, ICP spektroskopisi (İndütf eşleşmiş plazma kaynaklı emisyon spektroskopisi), ICP-AES, Anodik Sıyırma voltametrisi (ASV), Katodik Sıyırma voltametrisi (CSV), Adsorptif Sıyırma voltametrisi (Ads.SV), Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) ve Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) gibi teknikler kullanılarak tayin edilebilir.

AAS, ICP, ICP-AES, nötron aktivasyon gibi teknikler oldukça pahalı tekniklerdir. DPP, Diferansiyel Puls Anodik Sıyırma Voltametrisi (DPASV), Diferansiyel Puls Katodik Sıyırma Voltametrisi (DPCSV) ve Ads. SV teknikleri, kullanılan cihazların daha ucuz olması, eser elementlerin çok düşük konsantrasyonlarının tayininin rahatlıkla yapılabilmesi, zenginleştirme ayırma gibi ön işlemlerin çoğu kez az olması ve türlendirme yapılabilmesi açılarından avantajlıdır. Normal puls polarografisi ile 1×10^{-7} M, DPP ile 1×10^{-8} M, ASV-CSV ile 1×10^{-10} M, Ads. SV ile 1×10^{-11} , 1×10^{-12} M arasında tayinler yapılabilir.

Eser elementler topraktan bitkilere, bitkilerden hayvan dokularına, buradan da et ve süt ürünlerine geçmekte ve beslenme yoluyla direk insan organizmasına

alınmaktadır. Sebze ve meyvelerin insan organizmasının eser element ihtiyaçlarını karşılayan en önemli kaynaklardır. Besleyici değerin yüksek olduğu bilinen kuşburnu meyvesinin eser element içeriğinin bilinmesi bu açıdan önemlidir.

Kuşburnu meyvesi ile ilgili literatürde karşılaşıla bazı çalışmalar

Meyve ve sebzelerin içerik ve özellikleri yetiştiği bölgelere göre de farklılıklar göstermektedir. Bununla ilgili olarak yapılan bir çalışmada Kastamonu ve Konya (Hadim) bölgelerinde yetişen kuşburnu meyvelerinin (*Rosa Canina*) besin ve teknolojik değeri incelenmiştir. Genelde Kastamonu yöresindeki meyvelerin kuru madde, ham enerji, ham protein, askorbik asit, dimetil sülfat (DMS), Na, K, P, Mn ve Mg içeriğinin Konya (Hadim) yöresinde yetişen meyvelere göre daha yüksek olduğu bulunmuştur [7].

Türkiye'nin Kuzey-Doğu Anadolu bölgesinde bulunan kuşburnu türleri (*Rosa spp*) ile ilgili 1993-1995 yılları arasında meyve kalitesiyle ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Yaklaşık 2500 fide, çalı ve fundadan oluşmuş bir bitki popülasyonu ve bunlardan baskın olan 9 türün meyve karakterleri incelenmiştir. İncelenen bu türlerde meyve ağırlığı 3,01-5,49 g, meyvenin etli kısmının oranı % 61,67-74,20, toplam çözünür katı % 29,02-37,09 ve askorbik asit miktarı 348-911 mg/100 g olarak bulunmuştur [8].

Dünyanın birçok bölgesinde suların kalitesini artırmak için kullanılan Alüminyum sülfat ($Al_2(SO_4)_3$ bileşiğinin insan sağlığı üzerine olan etkileri incelendiğinde ($Al_2(SO_4)_3$ 'ün antioksidan enzimlerinin etkilerini önemli ölçüde azalttığı görülmüş. Meyve suları ise zarar gören DNA'nın direncini artırmaktadır. Bir çalışmada domates, karpuz, kivi ve kuşburnu (1 mg/1 ml) sularının DNA'nın zarara uğramasını engellemede etkili oldukları bulunmuştur. $Al_2(SO_4)_3$ 'ün yüksek konsantrasyonlarındaki zararını engellemede kuşburnu suyunun diğer meyve sularından daha etkili olduğu tespit edilmiştir [9].

Kuşburnunun organik içeriğinin analizi ile ilgili çalışmalara da rastlanmıştır. Bu çalışmalardan birisinde kuşburnu ekstraktlarında densitometri ve ince tabaka kromatografisi (TLC) kullanılarak bir tanin türü olan (+) - catechin analizi yapılmış ve yüksek oranda catechin türleri tespit edilmiştir [10].

Yine başka bir çalışmada rosa canina meyvelerinin karoten bileşimleri, ince tabaka kromatografisi (TLC) ve yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak karşılaştırmalı olarak tayin edilmiştir. Her iki kromatografik analizde de başlıca karotenler olarak: beta-karoten, lycopene (kırmızı renk veren pigment), beta-chryptoxanthin, rubixanyhin, zeaxanthin ve lutein karotenleri bulunmuştur [11].

2005 de yapılan bir çalışma ise kuşburnu şurubunun ekstraksiyonundan sonra geri kalan Rosa canina çekirdeklerinin farklı oranlarını içeren (%0, %5, %15) yemlerle beslenen Morkaraman kuzularının kuyruk yağlarının erime noktası, refraktif indeks, iyodür değeri ve yağ asidi bileşimi araştırılmış [12].

Türkiye’de tüketilen, kuşburnunun da içinde bulunduğu bazı şifalı bitkiler ve çaylarında FAAS ve ICP-AAS ile eser element analizi yapılmış, 14 mineral ve eser element tayin edilmiş (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr and Zn). Örnekler mikro dalga fırında çözülmüş, sonuçlar referans maddelerle karşılaştırıldığında geniş bir aralıkta farklı sonuçlar bulunmuş. Özellikle çaya geçen element miktarlarının düşük olduğu görülmüş ve çayda Cd, Co, Cr ve Pb elementlerine ise hiç rastlanmamış [13].

Bitkilerde eser element analizi ile ilgili literatürde rastlanan bazı çalışmalar

DPP ile tavuk karaciğerinde Cu, Zn ve Se tayinleri yapılmış ve yaş kimyasal metotla çözülen örneklerde 15-30 mg/g Cu, 2,2-3,6 mg/g Se ve 0,4-0,9 mg/g Zn bulunmuş [14].

Kurutulmuş sığır karaciğerinde DPP ile eser element analizi yapılmış $8,12 \pm 0,21$ mg/g Cu, $1,16 \pm 0,12$ mg/g Zn, $1,09 \pm 0,11$ mg/g Cd, $2,05 \pm 0,22$ mg/g Se ve $0,59 \pm 0,07$ mg/g Pb tayin edilmiş [14].

Muğla yöresinde yetişen yenilebilir mantarlardaki eser element miktarları ICP-OES tekniği ile analiz edilmiş. Analiz sonucunda numunede kurşun, kadmiyum, çinko, demir, mangan, bakır, krom, nikel ve kobalt miktarları sırasıyla; $1,97 \pm 0,01$ – $15,36 \pm 0,16$, $0,54 \pm 0,02$ – $2,38 \pm 0,01$, $50,4 \pm 0,24$ – $202 \pm 0,18$, $114,8 \pm 1,0$ – 24600 ± 368 , $2,90 \pm 0,002$ – $514 \pm 7,8$, $8,26 \pm 0,194$ – $70 \pm 3,26$, $5,00 \pm 0,022$ – $42,2 \pm 0,42$, $1,942 \pm 0,0158$ – $55 \pm 0,16$ ve $0,0928 \pm 0,0004$ – $13,9 \pm 0,03$ mg/kg olarak bulunmuştur [15].

Yaş çözme metodu ile çözülen karnıbahar örneklerinde, pH=2,4 ve 6 HAc/Ac⁻ ortamında DPP ile Fe, Zn, Mo, Se, Cr, Cd, Pb, Ti ve Cu miktarları tayin edilmiş. Kış ve yaz sezonu olmak üzere iki farklı zamanda alınan karnıbahar örnekleri için kuru numune içindeki eser element miktarları: Se 120 -250 µg/g, Fe 70 – 85 µg/g, Cu 320 -150 µg/g, Ti 90- 120 µg/g, Cr 130- 630 µg/g, Zn 90 – 550 µg/g , Mo 170 – 230 µg/g, Cd 20 µg/g (kış sezonu) yaz sezonunda ise tayin limitini altında ve Pb 130 – 300 µg/g olarak bulunmuştur [16].

Polonya’da AAS tekniği kullanılarak yapılan bir çalışmada karnıbahar ve Brüksel lahanasında bulunan Mg, Cu, Mn, Zn ve Fe elementleri incelenmiş ve bu elementler Brüksel lahanasında karnıbahardan daha fazla bulunmuştur [17].

Yapılan bir çalışmada yeşil yapraklı bitkilerin yüksek miktarda Fe(15-171 mg/kg), Mn (90-133 mg/kg), ve Cu (4-21 mg/kg) içerdiği bulunmuştur. Çok yapraklı bitkilerin yüksek düzeyde kalsiyum içerdiği bakla, bezelye, fasulye gibi sebzelerin de yüksek düzeyde kurşun içerdiği bulunmuştur [18].

Marul ve ıspanakta Cd oranı yüksek bulunurken meyvelerde, domates, salatalık ve elmada düşük bulunmuştur. Ayrıca kuru toprakta orta değerlerde Cd (0,4 mg/kg), Pb (23 mg/kg), Hg (0,07 mg/kg), As (11 mg/kg) bulunurken sulanmış topraklarda Cd, Pb ve Hg miktarları biraz daha yüksek bulunmuştur [19].

Sebzelerde As ve Se miktarları X ışınli floresans spektroskopii yöntemiyle tavin edilmiştir. Yapılan çalışmada sebzelerde 0,1 µg/g As ve 25 µg/g Se olduğu bulunmuştur [20].

Finlandiya’da sebzeler üzerinde yapılan çalışmada Pb ve Cd miktarları incelenmiş. Domates (3 µg/kg Pb, 2 µg/kg Cd), salatalıkta (2 µg/kg Pb, <1 µg/kg Cd), havuçta (8 µg/kg Pb, 10 µg/kg Cd), soğanda (4 µg/kg Pb, 18 µg/kg Cd), beyaz lahanada (3 µg/kg Pb, 3 µg/kg Cd), karnabaharda (6 µg/kg Pb, 5 µg/kg Cd), kıvırcık salatada (8 µg/kg Pb, 13 µg/kg Cd) bulunmuştur [21].

Atık sularla sulanan topraktaki bitkilerin kaynak suyu ile sulanan topraktaki bitkilerden daha fazla Fe, Mn, Zn, Cu, Pb ve Cd içerdii bulunmuştur [22].

Gaz kromatografisi tekniğı kullanılarak sarımsakta 31µg/kg Se, yağ özleri ayrılmış sarımsakta ise 10µg/kg Se, Brüksel lahanasında da 25µg/kg Se bulunmuştur [23].

İspanya’da yapılan bir çalışmada sebzelerdeki en yüksek Se miktarının terede (0,25 µg/kg) ve karahindibada (0,15 µg/kg) olduğu bulunmuştur. Lahana, kuşkonmaz, soğan, fasulye ve balkabağında Se miktarının düşük olduğu diğeri birçok sebzenin ise <50 µg/kg Se içedikleri görölmüştür [24].

Meyvelerdeki Pb ve Cd miktarları incelenmiş, çilekte 11 µg/kg Pb, 24 µg/kg Cd, siyah kuşüzümünde 23 µg/kg Pb, 2 µg/kg Cd, kırmızı kuşüzümünde 27 µg/kg Pb, 7 µg/kg Cd ve elmada 2 µg/kg Pb, < 1 µg/kg Cd tavinleri gerçekleştirilmiştir [21].

Atomik adsorpsiyon spektroskopisi tekniğı kullanılarak yapılan bir çalışmada meyvelerin element içerikleri incelenmiş ve meyvelerin 0,030 – 0,451 mg/kg Pb,

0,004- 0,020 mg/kg Cd, 0,95 – 3,14 mg/kg Zn, 0,314 – 1,080 mg/kg Cu, 0,024 – 0,046 mg/kg V, 0,010 – 0,020 mg/kg Co içerdikleri bulunmuştur [25].

Sebzelerin element içerikleri AAS metodu ile incelenmiş ve 0,50 – 0,195 mg/kg Pb, 0,07- 0,100 mg/kg Cd, 1,57 – 22,75 mg/kg Zn, 0,312 – 4,520 mg/kg Cu, 0,020- 0,307 mg/kg V, 0,008- 0,032 mg/kg Co içerdikleri bulunmuştur [25].

Katodik sıyrma voltametrisi tekniği kullanılarak üç farklı sarımsak örneğinde selen(IV) miktarları incelenmiş ve 370 ± 26 (n=5)ng/g, 485 ± 35 (n=4)ng/g, 365 ± 46 (n=4)ng/g selenyum bulunmuştur [26].

Sebzelerin Cd ve Pb içerikleri incelenmiş ve 0,006- 0,041 mg/kg Cd, 0,045 – 0,661 mg/kg Pb içerdikleri bulunmuştur [27].

Bu çalışmada da kuşburnu meyvelerinde eser element analizi yapılmıştır. Kars/Sarıkamış yöresinden meyveler yaş kimyasal metotla çözülmüş DPP ile kalitatif ve kantitatif element analizleri yapılmıştır. Analiz metodu standart çözeltiler kullanılarak geliştirilmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Canlı Organizmalardaki Eser Elementler

İnsan vücudunda yaklaşık 50 element bulunmakta bunlardan 6 tanesi Ca, P, O, C, H, N vücutta bulunan toplam elementlerin miktarca % 99'unu oluştururken, K,S,Na,Mg,Cl, ve Fe elementleri ise toplam element miktarının % 0,5'ni oluşturur. Bu 12 elemente makro elementler geriye kalan elementler ise mikro veya eser elementler denir.

Eser elementler insan vücudunda ve besinlerde 50 ppm veya daha az miktarlarda bulunan elementlerdir. Enzim aktivitesinde (kofaktör veya katalizör olarak), vitamin, hormon ve bazı proteinlerin biyolojik fonksiyonlarında görev alırlar. Normal doku fonksiyonlarının devamı ve ham besinlerden optimum yararlanma için önemlidirler. Vücudun sağlıklı olarak gelişmesi ve yaşamını sürdürebilmesi için oldukça gerekli olan eser elementlerin insan organizmasındaki bileşim Çizelge 2.1.'de insan organizmasının günlük element gereksinimi de Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. İnsan organizmasının element bileşimi

Element (Bol bulunanlar)	Miktarı (g/kg)	Element (Az bulunanlar)	Miktarı (mg/kg)
Ca	10-20	Fe	60-100
P	6-12	Zn	20-25
K	2-2,5	Cu	1,5-2,5
Na	1-1,5	Mn	0,15-0,3
Cl	1-1,2	I	0,1-0,2
Mg	0,4-0,5	Mo	0,1
		Se	0,2
		Cr	0,02

Çizelge 2.2. İnsan organizmasının günlük element gereksinimi

Element	Miktarı (mg/gün)
Se	0,05-0,2
Fe	10-15
Cu	1-3
Cr	0,2-0,5
Zn	15-20
Mn	4-5
Co	0,05-0,01
Mg	400
K	800
Ca	800-900
P	800-1200

Besin maddelerinde genellikle 20-25 element bulunur. Bunlar; Ca, P, K, Zn, Mg, Na, Cl, Al, Se, Ni, Fe, Si, Co, I, Mn, Br, Cu ,As, F'dir.

Bazı meyve ve besin maddelerinin element bileşimi Çizelge 2.3.'te, bazı sebzelerin element bileşimi de Çizelge 2.4.'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı meyve ve besin maddelerinin element bileşimi (mg/g)

Meyve ve besin maddeleri	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Cu	P	S	Cl	Zn
Greyfurt	2	198	17	10	0,01	0,3	0,02	18	51	3	-
Ananas	0,3	210	16	11	1,07	0,3	0,07	11	25	46	-
Armut	3	129	13	9	0,06	0,3	0,134	16	7	4	0,16
Çilek	2	145	28	12	0,06	0,8	0,13	27	12	11	-
Elma (tatlı)	1	116	6	6	0,08	0,3	0,07	10	5	4	0,1
Erik	0,6	170	17	11	0,1	0,5	0,08	20	5	2	0,03
İncir	2	190	50	21	-	0,8	0,07	40	12	16	0,25
Kavun	-	-	17	12	-	0,4	0,07	16	14	41	-
Kayısı	0,6	440	16	9	-	0,5	0,1	23	6	2	0,04
Limon	6	148	40	9	0,04	0,6	0,26	22	8	4	-
Muz	1	420	8	31	0,64	0,6	0,2	28	12	125	-
Portakal	0,3	170	33	10	0,025	0,4	0,08	23	8	4	0,17
Şeftali	0,5	160	8	11	0,1	0,6	0,01	22	7	5	-
Üzüm	2	254	17	7	0,08	0,6	0,1	21	9	2	-
Vişne	2	260	19	14	-	0,5	0,07	20	8	3	-
Zeytin	2400	55	87	-	1,2	-	1,6	17	32	1877	-
Ceviz	-	525	83	134	-	2,1	1,16	380	146	-	2-5
Badem	-	759	254	252	-	4,4	-	475	15	-	0,8-2
Karaciğer	-	298	8	22	0,39	12,1	2,45	373	251	-	3-8
Mısır	-	339	29	121	0,68	3,6	0,45	281	151	-	2,5
Süt	-	143	118	12	0,006	0,2	0,02	93	34	-	0,4-3,0
Yumurta (sarısı)	-	118	157	16	0,03	8,7	0,25	358	194	-	2,6-4

Çizelge 2.4. Bazı sebzelerin element bileşimi (mg/100g)

SEBZELER	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Cu	P	S	Cl	Zn
Asma yaprağı	-	-	392	-	-	3,9	-	-	-	-	-
Bakla	-	-	43	-	-	1	-	-	-	-	-
Bamya	-	-	78	-	-	1,1	-	-	-	-	-
Bezelye	0,9	380	22	27	0,5	2	0,23	118	56	3	3-5
Biber (yeşil)	0,5	186	11	12	0,126	0,4	0,107	25	19	13	-
Domates	4	268	11	12	0,189	0,6	0,097	27	14	40	0.20
Enginar	43	430	40	27	-	1	-	90	20	57	-
Fasulye (taze)	1	300	65	-	-	1,1	-	44	-	-	-
Havuç	48	311	41	17	0,247	0,9	0,11	34	21	42	0,5-3,6
Hıyar	5	140	10	9	0,15	0,3	0,06	21	12	3	-
Ispanak	42	489	87	55	0,828	3	0,197	45	27	65	-
Kabak	1	457	21	12	0,04	0,8	0,1	44	13	49	-
Karnabahar	16	400	22	6,6	0,17	1,1	0,14	72	29	30	-
Kuşkonmaz	2	240	23	12	0,19	0,9	0,14	60	46	36	-
Lahana	15	294	43	12	0,114	0,6	0,1	23	67	39	1,9
Mantar	70	230	3	2	-	-	-	37	52	25	-
Pancar	11	350	30	23	0,58	1	0,19	78	78	61	-
Patates	0,8	420	14	27	0,173	0,8	0,164	52	29	35	2,9
Patlıcan	0,9	19	15	10	0,11	0,4	0,107	37	9	24	-
Pırasa	40	260	120	20	-	2	-	34	23	50	-
Semizotu	-	-	79	-	-	2,5	-	39	-	-	-

Yaptığımız çalışmada insan hayatında önemli yer tutan eser elementlerin kaynaklarından biri olan kuşburnu meyvesinde Cu, Se, Pb, Zn, Ni, Cd, Mo elementleri tayin edilmiştir. Bu elementlerin bir takım önemli özellikleri aşağıda verilmiştir.

2.1.1. Bakırın biyolojik önemi

İnsan vücudunda toplam 80 – 100 mg kadar bulunur. Bunun %10'u karaciğer ve beyinde, geri kalanı ise kandadır. Çok az bulunmasına karşın önemli görevleri vardır. Bunlar; Kandaki Hemoglobin yapımına etkilidir. Hücre solunumu ve enerji salınımı

işlevlerini gerçekleştiren sitokrom sisteminin bir parçasıdır. C Vitamini ile birlikte özellikle kemik ve bağ dokusunda kollojen yapımını sağlar. Dokuların iyileşmesine ve kemik yapısının sağlamlığında etkilidir. Başta SOD (sitoplazmik superoksit dismutaz) olmak üzere birçok enzim için gereklidir. Oksijensiz serbest radikal metabolizmasına etkilidir. Bu yolla anti enflamatuvar etki denilen dokuların şişme ve kızarmasını giderici etki gösterir. Bazı amino asitlerin dönüşümüne etkilidir. Tirozinin deriye ve saçta renk veren melanine dönüşümünü sağlar. Fosfolipidlerin yapımı için gerekli olup, sinirlerin miyelin ile kaplanmasına katkı yapar. Tiroid Hormonlarından T3'ün T4 haline dönüşümünü sağlar. Sinirlerdeki aktiviteler elektrik iletimine dayanır. Bakır da iyi bir iletken olarak bunu sağlar. Alerjik olaylarda rol alan Histamin maddesinin kan düzeylerinin ayarlanmasına etkilidir. Eksikliği ve fazlalığı bazı sorunlara yol açabilir.

İnsan vücudunun bakır gereksinimi yetişkinlik düzeyine göre farklılık gösterir. (Çizelge 2.5.)

Çizelge 2.5. İnsan vücudunun günlük Cu ihtiyacı

Bebekler	0,5 – 1,0 mg / gün
Çocuklar	1 - 2 mg / gün
Erişkinler	2 - 3 mg / gün

Doğal bakır kaynakları olarak tahıl (buğday), kuruyemiş (badem, fındık, ceviz), yeşil yapraklı sebzeler (bezelye, fasulye), kabuklu deniz mahsulleri, karaciğer tavsiye edilmektedir.

Bakır eksikliği

Kansızlık oluşur. Bakır eksikliği sık olarak demir eksikliği ile beraber görülür. Halsizlik, solukluk, ödem oluşur. Büyümede yavaşlama, saç dökülmesi, iştahsızlık, ishal, cilt sorunları meydana gelir. Fazla çinko alımı bakır eksikliğine yol açabilir. Bu durumda bakır eksikliği belirtileri çinko fazlalığı ile karışabilir. Azalan kandaki

alyuvar aktivitesine bağlı olarak dokuların oksijenlenme bozuklukları ortaya çıkar. Dokuların kendini tamir etmesi gecikir. Tiroid hormonlarının azalması sonucu hipotirodik yakınmalar, kolesterol artışı, kalpte çarpıntı gibi sorunlar ortaya çıkar. Kemik yapısı etkilenir, sinirlerdeki iletiler yavaşlar. Farklı kan hücrelerinin ve sistemlerin bakır eksikliğinden etkilenmesi sonucu savunma sistemi zarar görür. Bu da enfeksiyonlara eğilim ve yakalanılan enfeksiyonların ağır seyretmesine yol açar.

Bakır fazlalığı

WHO Dünya Sağlık Örgütü bakırı toksik madde olarak kabul etmemektedir. Bakırın kanda fazla olarak bulunabildiğı hastalıklar veya bakır fazlalığının yol açtığı sorunlar şunlardır. Ruhsal sorunlar, depresyon, hafıza zayıflığı, konsantrasyon bozukluğu, iştahsızlık, manik atak, şizofreni, sara, otizm, eklem, adale ağrıları, yaşlılık sorunları, kekemelik, çocuklarda hiperaktivite, kadınlarda adet öncesi sendromu, gebelik preeklampisi, doğum sonrası psikozu. Hafif düzeydeki fazlalık belirtileri olan kişiler yanlışlıkla hastalık hastası veya nörotik kişiler olarak kabul edilebilir.

2.1.2. Selenyumun biyolojik önemi

1970 ve 80 yıllarında popüler olmaya başladı. Eskiden zararlı bir madde gözü ile bakılmaktaydı. Aslında çok az miktarda canlı organizmalar için gereklidir. Antioksidanların kanser ve kalp hastalıklarını önlemekteki yararlarının anlaşılması üzerine önemli bir antioksidan olan glutatyon peroksidaz enziminin yapısına giren selenyumu öne çıkarmıştır. Toprakları selenyumdan fakir yörelerde diğer selenyumdan zengin yörelere kıyasla meme, akciğer ve kalın barsak kanserlerinin sık görülmesi selenyumun faydalı etkisini göz önüne sermiştir. Özellikle kan hücrelerinin kromozomlarının zarar görmesini önler. Hücrelerin dolayısı ile dokuların yaşlanma olarak adlandırılan süreci yavaşlatıcı etkisi vardır.

Selenyum ve E Vitamini antioksidan etkileri yönünden birbirlerini destekler tarzda davranırlar. Araştırmalar Selenyum ve E Vitamini ile birlikte aşılarda oluşturulması istenilen antikoru yapımını 20 – 30 kat arttırmaktadır. Kalp krizlerini önleme de

antioksidan özelliğinin yanında bilinmeyen başka bir etkisi daha olduğu düşünülmektedir. Ağır metaller ve diğer zararlı maddelerden vücudu korur. Sigara, alkol, okside yağlar, cıva, kadmiyum gibi insanlara zararlı maddelerin etkilerini azaltır. Bütün bu etkilerine karşın tüm vücutta bulunan Selenyum miktarı 1 mg.dan azdır. Selenyumun eksikliği ve fazlalığı da insan vücudunda olumsuz etkiler meydana getirir.

İnsan vücudunun günlük selenyumun ihtiyacı yetişkinlerde 50 - 200 mikro gram, çocuklarda 30 - 150 mikrogram kadardır. Erkekler kadınlardan biraz daha fazla gereksinim gösterebilirler.

Topraktaki selenyum, bitkilere sulara ve dolayısıyla bunlarla beslenen hayvanlara geçer. Gıdaların selenyum içerikleri hakkında henüz yeterli araştırmalar yapılmamıştır. Anne sütü inek sütünden çok daha fazla selenyum içerir. Selenyum şampuan ve cilt toniklerinde de kullanılır. Bunların içindeki selenyumun deriden de emilmesi mümkündür. Bira mayası, tahıllar, karaciğer, tereyağı, balık, kırmızı et, sebzeler, selenyumdan zengin topraklardan elde edilmişlerse yeterlidirler.

Selenyum eksikliği

20 yıl önce insan vücuduna yaralı bir etkisi olduğu bilinmiyordu ve selenyum eksikliği diye bir konu üzerinde durulmuyordu. Son yıllarda gelişen inceleme yöntemleri ile eksikliğin etkilerinden söz edilebilir olmuştur. Eksikliği ile toprağın selenyum açısından zenginliğinin yakın ilişkisi vardır. Fakat yine de kesin olarak selenyum eksikliğine bağlı hastalık olarak nitelendirilebilecek bir durum yoktur. Bazı sorunların selenyum eksikliği ile ilişkisi olduğunun üzerinde durulmaktadır. Bazı kanser türleri ile kalp damar hastalıklarının selenyum eksikliği ile yakın ilişkisi vardır. Katarakt nedeniyle ameliyat edilenlerde alınan merceğin normal merceğe oranla 6 kat daha az selenyum içerdiği ispatlanmıştır. Bunun katarakt oluşumunun nedeni mi yoksa katarakt sonucu mu olduğu kesin değildir. Doku esnekliği ve yaşlanma belirtileri selenyum eksikliğinde daha hızlı olmaktadır. Metaller selenyum

eksikliğinde daha zararlı olmaktadırlar. Selenyumdan fakir topraklarda yaşayan ailelerin çocukları diğer çocuklara oranla daha yavaş büyümektedirler.

Selenyum fazlalığı

Doğada inorganik ve organik olarak iki çeşittir. Daha yaygın bulunan inorganik formu genellikle sodyum selenit şeklindedir ve oldukça zararlı etki yapabilir. Diğer organik formu selenometiyonin şeklindedir ve daha az zararlıdır. Vücutta sürekli alım sonucu zararlı olabilmektedirler. Hangi miktarlarda ne gibi kötü etkilerin ortaya çıkacağı kesin değildir. Selenyum insan vücudunda diğer elementlerle de ilişkiye girmesi nedeniyle fazlalığı bunlara da bağlı olarak farklı belirtiler yapabilir. Görme, adale ve kalp ile ilgili sorunlar ortaya çıkar. Bu selenyumdan zengin topraklarda yaşayan hayvan ve insanlarda görülmüştür. Diş çürümesine yol açar. Bunu flor ile etkileşmesine bağlamak mümkündür. Ağızda kötü bir tat ve sarımsak kokusuna benzer bir koku oluşur. Deri, saç ve tırnak değişiklikleri ortaya çıkar. Fazla alım sürdüğü takdirde ateş, iştahsızlık, sindirim sistemi arazları, karaciğer, dalak hasarı, ölüme kadar giden değişik sorunlar olabilir.

2.1.3. Çinkonun biyolojik önemi

Yıldızı son yıllarda parlayan bir elementtir. Etkileri ve önemi yeni yeni anlaşılmaya başlamıştır. 100 den fazla enzimin yapısına girmesinin yanında vücut işlevlerinde en fazla rol alan elementtir.

İnsan bedeninde toplam olarak 20 - 25 mg bulunur. Demirden sonra yoğunluğu en fazla olan ikinci maddedir. Toprakta bulunur. Fakat suda çözünbilmesi nedeniyle kolayca topraktan uzaklaşabilir. Diğer birçok element ve vitamin gibi pişirme esnasında suya geçer. Özellikle sebzelerden yiyecek hazırlanırken pişirme suyu tüketilmediği takdirde yok olur gider. Tahılların öğütülmesi gibi işlemlerde de çinko içeriği tahrip olur. Emilimi demire benzer. Hayvansal kökenli olanı bitkisel kökenlilere oranla daha iyi emilirler. Sebzelerdeki fitat ve oksalatlar ile süt, yumurta çinko emilimi olumsuz etkiler. Vücutta en çok erkeklerde prostat bezinde bulunur ve

göz retinası, kalp, dalak, deri, beyin ve böbrek üstü bezi bulunduğu diğer dokulardır. Vücut fonksiyonlarının birçoğunda yer alır ve bunların başlıcaları şunlardır;

Alkol dehidrogenaz enziminin yapısına girerek içki olarak alınan ve ayrıca vücuttaki kimyasal olaylarda oluşan alkolün etkisizleştirme işlemini yapar. A Vitaminin fonksiyonlarına etki eder. Deri sağlığına yararlıdır. Deri hücrelerinin üremesine, yağ bezlerinin çalışmasına, kollajen dokuya etki eder. Böylelikle hem cildin sağlığının korunmasına hem de yanık vs. nedenlerle oluşan kayıpların tamir edilmesine yardımcı olur. Enerji üretimine ve kemiğe fosforun tutunmasında etkilidir. Bizzat kemik ve dişlerin yapısına girer. Prostat bezi, göz, dalak ve adale dokularına henüz kesin olarak belirlenemeyen etkileri vardır. Antioksidan özelliği ile hem hücreleri serbest radikallerden korur hem de hücre zarı ve fonksiyonlarına yardım eder. İmmun sisteme destek verir. Dış enfeksiyon etkenlerine karşı antikör üretimine yardımcı olur. Aşıların etkilerini göstermesine katkı sağlar. Protein sindirimine etkili enzimlerin yapısında bulunur. İnsulin aktivitesine etkili olup tat alma işlemine etkisi vardır. Beyin fonksiyonlarına, adale, eklem ve damar tabakalarına olumlu etkisi bulunur.

Çizelge 2.6. İnsan vücudunun çinko gereksinimi;

Yaş	mg / gün
0 - 12 aylar	3 - 5
1 - 10 yaş	10
11 yaş üstü	15
Gebe kadın	20 - 25
Emziren kadın	25 - 30

Erişkinlerin normal bir beslenme ile aldıkları miktar 10 mg kadardır. Tedavi dozu ise 30 - 60 mg olmalıdır. Çinko sülfat halinde olursa 220 mg dan 55 mg vucuda geçer. Çinko glukonat halinde olursa tamamına yakını alınır. Çinko alımı ile birlikte bakır da alınması gerekli bir uygulamadır.

Doğal çinko kaynakları olarak hayvansal gıdalar önerilir. Midye diğer besin maddelerinden en az 10 kat daha fazla çinko içermektedir. Hayvan yetiştiriciler hayvanların daha iyi gelişip, kilo almaları için çinko katkılı yemler kullanılmaktadır. Bu nedenle hayvan eti çinko bakımından yeterli bir kaynak olabilir. Süt ve süt ürünleri, tavuk eti ve yumurta bu yönden iyi besinlerdir. Tahıllar ve baklagiller öğütülmedikleri takdirde yeterli çinko içermektedirler. Toprakta yetişen ürünler toprağın çinko içeriği ile yakından ilişkilidir. Çinkonun suda erime özelliği topraktan da kaybolmasını kolaylaştırır. Normal bir beslenme ile yeterli çinko alımı pek söz konusu değildir. Fakat çinko başka yollarla da alınabilir. Su borularının içleri paslanmayı önlemek için galvaniz kaplanmaktadır. Gerek bu yolla, gerekse topraktaki çinko yağmurlar ile içme sularına karışarak ayrıca yemek pişirilen kaplar aracılığı ile bilinçsiz olarak çinko temin etmek mümkündür.

Çinko eksikliği

Büyüme ve gelişme geriliği oluşur. İlk olarak 1961 de bu tanımlanmıştır. Enfeksiyonlara dayanıksızlık, iştahsızlık ve kilo alamama, öğrenme ve dikkat eksikliği, akne, dermatit, saçlarda incelme ve dökülme gibi cilt sorunları, tat alma duyusunda bozukluklara yol açar. Adet bozuklukları; her iki cinsten ergenlik çağında uzun süreli eksiklik yaşanırsa üreme kabiliyeti ciddi zarar görür.

Çinko fazlalığı

Normal beslenme ile fazlalığı oluşması pek olası değildir. İlaç şeklinde günde 100 - 150 mg olarak alındığında bazı belirtiler ortaya çıkar: Mide tahrişine bağlı olarak bulantı, kusma ve ishal, immün sistem baskılanması, kalp de ekstra sistol denilen erken atımlar, huzursuzluk, titreme ve adalelerde koordinasyon bozukluğu, terleme artışı, alkole tahammülsüzlük, hayal görmeler, kan tablosunda bozulmalar ve anemi. Bu belirtilerin bazıları fazla çinkonun bakır, demir gibi diğer elementleri etkilemesinden dolayı olabilir.

2.1.4. Demirin biyolojik önemi

Vücudumuzda bulunan demir, ortalama 4 gram kadardır. Bunun 2,5 gram kadarı kırmızı kan hücrelerinin rengini veren hemoglobinin bileşiminde, geriye kalan yaklaşık 1,5 gramı depo demiri olarak (ferritin) karaciğer, dalak ve kemik iliğinde yer alır.

Hemoglobinin içindeki demir oksijenin hücelere taşınmasını sağlar. Demirin dokulardan kana geçmesinde bakıra ihtiyaç duyulur. Kırmızı kan hücreleri ömürlerini tamamlayıp parçalandığında hemoglobinden açığa çıkan demir yeni hemoglobin yapımı için tekrar kullanılır. Demir ayrıca bağışıklık sistemini güçlendirir ve dokuları bağlayan bir protein olan kollagenin üretilmesine yardımcı olur. Buna ek olarak vücut metabolizması için bir çok enzim yeterli miktarda demire ihtiyacı vardır. Serotonin ve dopamin gibi beyinin davranış ve karakterini etkileyen beyin kimyasallarının üretilmesi için yine demire ihtiyaç vardır.

Yeterli ve dengeli bir beslenme yapıldığında önemli bir demir eksikliği görülmemektedir. Vücutta yeterli miktarda demir bulunduğunda sporcularda özellikle aerobik kapasitede artma olmaktadır.

Demirin miktar ve emilim kolaylığı yönünden en iyi kaynakları, karaciğer, dalak, böbrek ve organ etleridir. Yumurta sarısı, pekmez, tahin, kuru meyveler, kuru baklagiller, yeşil sebzeler, fındık, fıstık ve susam gibi besinlerde iyi kaynak sayılabilir. Yeşil yapraklı sebzelerle, tahıllarda bulunan demirin emilimi daha güçtür. Bitkisel kaynaklı besinlerden kuru baklagillerin demir içeriği ve emilim oranları tahıl ürünlerinden daha fazladır. Etlerde demir emilim oranı % 25 - 30, yumurtanın % 15 bitkisel kaynaklı besinlerin % 4 - 15 kadardır. Bitkisel kaynaklı besinler; hayvansal kaynaklı besinlerle ve C vitamininden zengin besinlerle birlikte tüketilirse emilim oranları artmakta, çay ve kahve ise azaltmaktadır.

Günlük demir gereksinimi vücuttan atılan miktar kadardır (normalde 0,9 mg.). Ancak diyetle alınan demirin sadece % 10'u emilebildiğinden alınması gerekli miktar, erkeklerde 10 mg. kadınlarda 18 mg. civarındadır.

Demir eksikliği

Demir yetersizliğinin en belirgin hali, takatsizlik, nefes darlığı, sarılık, müzmin baş ağrıları, uyku düzensizlikleri, aşırı yorgunluk, çökük tırnak rahatsızlığı, çabuk tırnak kırılmaları ve saç dökülmesidir. Uzun süreli yetersizliğinde demir eksikliği anemisi dediğimiz kansızlık oluşmaktadır. Anemi çocuklarda, kadınlarda, et veya türevlerini tüketmeyen vejetaryenlerde ve dayanıklılık sporu yapan sporcularda daha çok görülebilmektedir.

Demir fazlalığı

Ancak demir eksikliği kadar, aşırı demir yüklenmesi de çok tehlikelidir. Demir fazlası, ender rastlansa da karaciğer (hepatik) yetersizliğine yol açabilir. Bu durumda, vücudun dışarıya atamadığı demir yığını mide kramplarına, baş dönmesine, kusmaya, şoka ve hatta bazı durumlarda komaya bile sebep olabilir.

2.1.5. Nikelin biyolojik önemi

Nikel gümüşümsü beyaz renkli sert bir metaldir. Nikel, hücre membranı ve ribonükleik asit sentezinde ve kan oluşumunda önemlidir. Nikel biyolojik sistemlerde adenosin, trifosfat, aminoasit, peptit, protein ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluştururlar. Normal olarak insana zarar vermeyen, fakat sıcak karbon monoksitle tepkime ilişkisi içine girince öldürücü bir zehir oluşturan eser element. Öldürücü zehir etkisi otomobillerde yakıtın yanması sırasında gerçekleşir.

Nikel bileşikleri pratik olarak suda çözünmez. Suda çözünebilir tuzları; klorür, sülfat ve nitrattır. Havadaki nikel bileşiklerinin solunması sonucunda, solunum savunma sistemi ile ilgili olarak; solunum borusu tahrişi, tahribatı, immünolojik değişim,

alveoler makrofaj hücre sayısında artış, silia aktivitesi ve immünite baskısında azalma gibi anormal fonksiyonlar meydana gelir.

Deri absorpsiyonu sonucunda alerjik deri hastalıkları ortaya çıkar. Havada bulunan nikel uzun süre maruz kalan insan sağlığına etkileri hakkında güvenilir kanıtlar tespit edilememişse de, nikel çalışanlarda astım gibi olumsuz sağlık etkilerinin yanı sıra, burun ve gırtlak kanserlerine rastlanmıştır.

Kanserojen etkisi nedeni ile güvenilirlik limitinin belirtilmesi mümkün değildir.

2.1.6. Kurşunun biyolojik önemi

Mavimsi veya gümüş grisi renginde yumuşak bir metaldir. Beslenme için gerekli değildir. Ancak yüksek toksik etkisi ve birikme özelliği nedeniyle dikkat çekmektedir. Suda ve besin maddelerinde çok az bulunur. Bazı boyalarda, konserve kutuların lehiminde ve bazı pestisitlerin bileşiminde kullanılır. Bunun yanı sıra fabrikalardan hava ve suya karışarak bitki, hayvan veya insan vücudunda tutulmakta ve besinlerle insanlara bulaşmaktadır. İçkilerden bira ve şarapta da kurşun içeriğinin yüksek olabileceği belirtilmiştir. Kandaki kurşun konsantrasyonunun 0,2 µg/ml limitini aşması durumunda olumsuz sağlık etkileri gözlenir. Kan kurşun konsantrasyonu; 0,2 µg/ml limitini aşması ile kan sentezinin inhibasyonu, 0,3-0,8 µg/ml limitlerinde duyu ve motor sinir iletişim hızında azalma, 1,2 µg/ml limitinin aşılmasından sonra ise yetişkinlerde geri dönüşü mümkün olmayan beyin hasarları meydana geldiği belirlenmiştir. Ayrıca böbrekler ve kemikler üzerinde de olumsuz etkiler göstermektedir. Havadaki kurşun konsantrasyonu ile kandaki kurşun konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki vardır. Kurşunun havadaki 1 µg /m³ konsantrasyonunun kanda 0,01-0,02 µg/ml lik konsantrasyonu oluşturduğu tespit edilmiştir. İnsanlarda temel kan kurşun konsantrasyonunun 0,04-0,06 µg/ml, kentsel alanlarda yaşayanlarda ise 0,1 µg/ml olduğu belirlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü, sağlık üzerine olumsuz etkilerin gözlenmediği 0,1 µg/ml kan kurşun konsantrasyon

limitinin aşılmaması amacı ile, kent havasındaki kurşun konsantrasyonunun 0,5-1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak hedeflenmesini önermektedir.

Kurşun zehirlenmesinde diğer ağır metal zehirlenmelerinde görülen diş etlerinde mavi çizgi ve deride lezyonlar oluşmaktadır. 60 kg ağırlığındaki bir insanın tolere edebileceği haftalık kurşun miktarı 3 mg'dır.

2.1.7. Kadmiyumun biyolojik önemi

Gümüş beyazı renginde bir metaldir. Havada hızla kadmiyum oksite dönüşür. Kadmiyum sülfat, kadmiyum nitrat, kadmiyum klorür gibi inorganik tuzları suda çözünür. Toksik etkisi olan eser elementlerden biridir. Yeni doğmuş insan vücudunda bulunmaz. İlerleyen yaşlarda özellikle 50 yaşın üzerinde karaciğer ve böbrek dokularında birikim gösterir. Daha az oranda kemik ve dişlerde bulunmaktadır. Doğada yayılımı geniştir. Deniz ürünleri, tohumlar, böbrek ve karaciğerde diğer besinlere oranla daha çok bulunmaktadır Ayrıca hava, su ve sigara dumanında da bulunur. Havadaki kadmiyum fume konsantrasyonu 1 mg/m^3 limitini aşması durumunda, solunumdaki akut etkileri gözlemek mümkündür. Kadmiyumun vücuttan atılımının az olması ve birikim yapması nedeni ile sağlık üzerine olumsuz etkileri zamanla gözlenir. Uzun süre maruz kalmakla en fazla etkilenecek organ böbreklerdir. Yapılan araştırmalarda; böbrekte biriken kadmiyum konsantrasyonunun (yaş ağırlık üzerinden) 200 mg/kg 'a ulaşması durumunda, böbrek fonksiyonlarında bozulma olduğu tesbit edilmiştir. Böbrekte oluşan hasarın tekrar geriye dönüşü mümkün değildir. Akciğer ve prostat kanserlerinin oluşumunda kadmiyumun etkisi kesin olarak belirlenmiştir. Hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda uzun süreli kadmiyum verilmesi durumunda büyüme geriliği ve üreme yeteneğinde bozulma görülmüştür.

2.1.8. Molibdenin biyolojik önemi

Molibden bütün canlı organizmalarda bulunan önemli bir eser elementtir, nitrogenas ve molybdopterrn enzimlerinde bulunur. Canlılarda sülfür, karbon ve azot metabolizmasının ilk basamağı için gerekli olduğu gibi birçok enzimatik reaksiyona katılır. İlk önemli rolü 1953’de belirlenmiş ve hayvan beslenmelerindeki önemi anlaşılmıştır.

Molibden hücrelerde özellikle karaciğer, pankreas, böbrekler ve kemiklerde bulunur. Yetişkinlerde jeolojik değişkenlere göre günlük alımı 44-60 µg arasındadır. Bölgesel farklılıklara göre dokulardaki molibden miktarı değişiklik göstermektedir. Molibdenin bakır metabolizmasını bozduğu molibdence zengin çayırlarda beslenen sığırlarda gözlenmiştir. Bu ilişkinin metabolizmada molibdenin bakırın yerine geçmesinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür.

Molibden eksikliği birçok hastalığa yol açar. Düşük molibden diyetleri büyümeyi geciktirir, nörolojik düzensizliklere ve hatta erken ölümlere yol açar. Molibden dış çürümelerini önlemede etkilidir. Ayrıca çok uzun süre, sadece damardan beslenmek zorunda kalan bir hastada molibden eksikliği görülmüş. Bu hastada çok hızlı bir nabız, hızlı solunum, gece körlüğü, görme bozukluğu, aşırı uyarılma ve koma ortaya çıkmış. Ancak bu durumun çok seyrek olduğunu da bilmek gerekir.

Molibdenin yüksek oranları ise toksik etkilidir. Genel semptomları büyüme geciktirme, süt ve et üretiminde azalma, osteoropoz ve çeşitli mide rahatsızlıklarıdır.

Besinlerde yaygın olarak bulunur. Sakatatlar ve kuru baklagiller iyi molibden kaynaklarıdır.[28, 29, 30].

2.2. Voltametrik Yöntemler

Voltametri, polarografi tekniğine dayanılarak geliştirilmiş elektroanalitik bir metottur. Polarografi 1920’li yılların başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir ve bugün voltametrinin özel bir dalı olarak bilinir. Voltametrinde, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilir. Voltametri yönteminde, alanı çok küçük bir çalışma elektrot (mikroelettrot) ile karşılaştırma elektrotu arasına, değeri zamanla değiştirilen bir potansiyel uygulanır ve çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçülür. Uygulanan potansiyelin ölçülen akım değerine karşı çizilen grafiğine voltamogram denir [31].

Voltametrinin diğer elektrokimyasal yöntemlerden önemli bir farkı; voltametrinde numunenin minimum miktarlarda harcanmasıdır. Yani tüketen bir metot değildir

Voltametri yöntemi kalitatif, kantitatif analizlerin yapılması, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin aydınlatılması ve kimyasal olarak modife edilmiş elektrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarını aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılır [31].

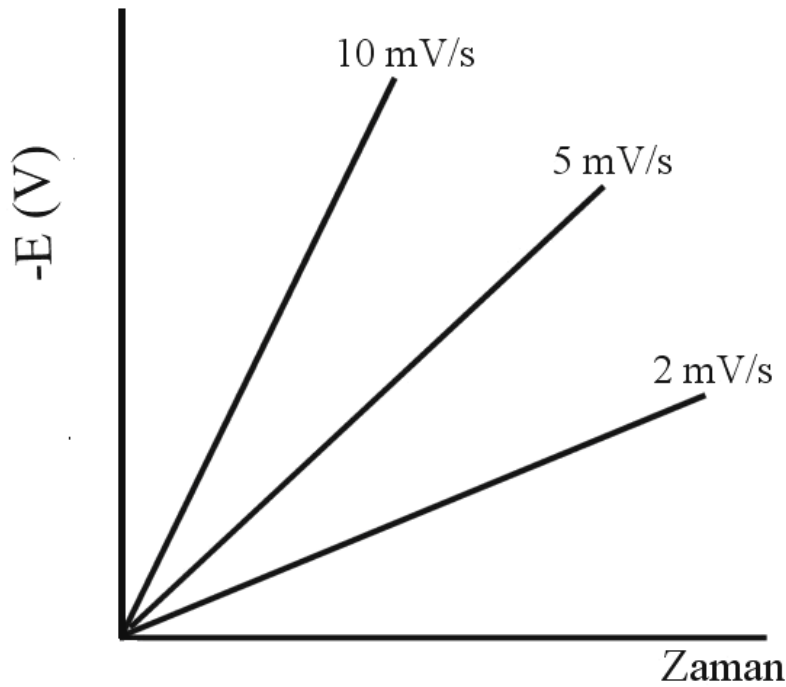
2.2.1. Voltametrinde uyarma sinyalleri

Voltametrinde, bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Bu sinyaller;

- Doğru akım
- Normal puls
- Diferansiyel puls
- Kare dalga
- Üçgen dalga sinyalleridir.

Doğru akım

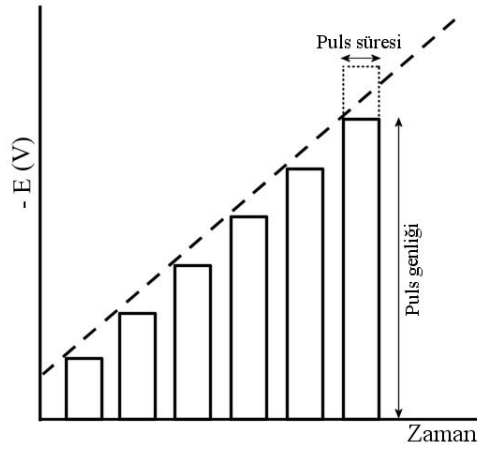
Klasik voltametrik uyarma sinyali Şekil 2.1.'de gösterilen doğrusal taramadır, burada, hücreye uygulanan potansiyel, zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır (genellikle 2, 5 veya 10 mV/s hızla). Bu sırada, hücrede oluşan akım zamanın (ve dolayısıyla uygulanan potansiyelin) fonksiyonu olarak kaydedilir [31].



Şekil 2.1. Doğru akımın zamana karşı grafiği.

Normal puls

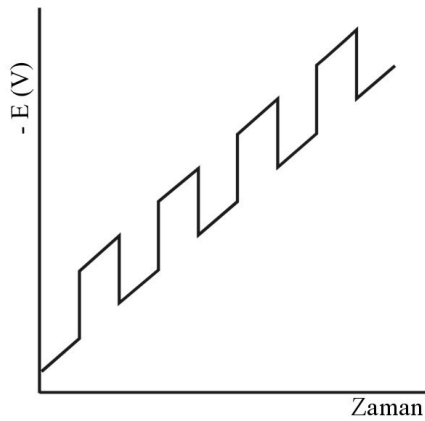
Belli zaman aralıklarında artan genliklerde potansiyeller uygulanır. Akımlar bu pulsların ömrü süresince, çeşitli zamanlarda ölçülür [31].



Şekil 2.2. Pulsu uyarma sinyali

Diferansiyel puls

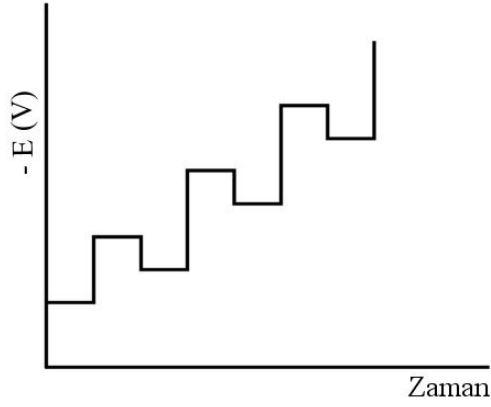
Doğru akım üzerine belli aralıklarla küçük genliklerde (50, 100 mV) potansiyeller uygulanır [31].



Şekil 2.3. Diferansiyel Puls uyarma sinyali

Kare dalga

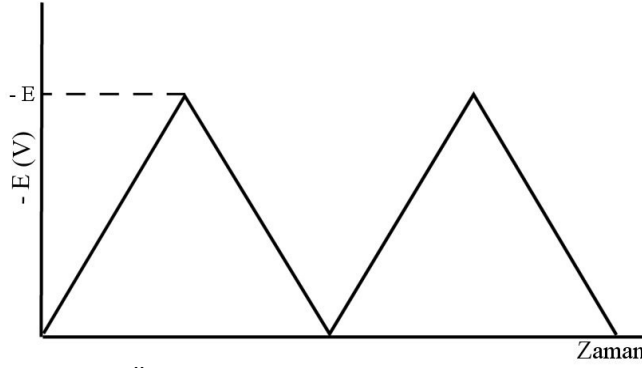
Kademeli artan potansiyel üzerine belli aralıklarda potansiyeller uygulanır [31].



Şekil 2.4. Kare dalga uyarma sinyali

Üçgen dalga

Potansiyel ileri yönde doğrusal belli bir değere kadar artırıldıktan sonra, yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir. Zamana karşı akım ölçülür [31].



Şekil 2.5. Üçgen dalga uyarma sinyali.

Voltametri tekniğinde kullanılan uyarma sinyalleri ileri bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır [31].

2.2.2. Voltametrinde kullanılan elektrotlar

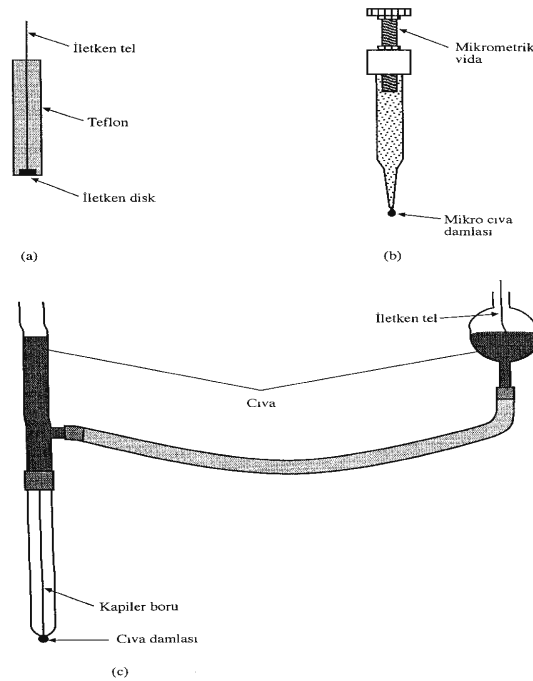
Bir voltametri sisteminde hazırlanan bir hücrede çeşitli elektrotlar bulunmaktadır. Bu elektrotların çeşidine göre gözlenen olaylar, akım ve potansiyel değişimleri farklı

olabilmektedir. Voltametri çalışmaları üç elektrotlu sistemler kullanılır. Bu elektrotlar;

- Çalışma elektrotu
- Referans elektrot
- Karşıt elektrottur

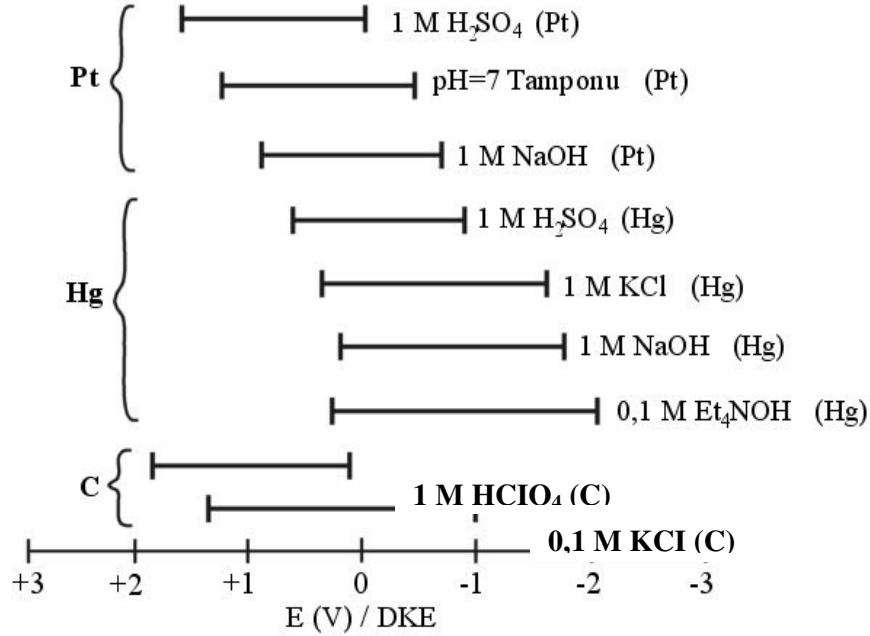
Çalışma elektrotları

Voltametrde çalışma elektrotu olarak mikroelettrotlar kullanılır. Mikroelettrotlar genel olarak, teflon, Kel-F gibi inert maddeden yapılmış bir çubuğun ucuna yerleştirilmiş iletken maddeden yapılmış çok küçük disklerdir. Ayrıca bu diskler Teflon veya Kel-F çubuğun ortasından geçen iletken bir tele lehimlidirler. Diskler genellikle, altın, platin, prolitik garfit, kurşun, camsı karbon, kalay oksit, indiyum oksit veya cıvayla kaplanmış bir metalden yapılırlar[31, 32].



Şekil 2.6. Bazı mikroelettrotlar. a) Mikrodisk elektrot b) Asılı cıva damlası elektrodu c) Mikroacı damlalı elektrot

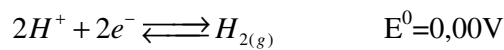
Her elektrot belli bir potansiyel aralığında çalışır. Fakat bu potansiyel aralığı sadece elektrot malzemesine değil, aynı zamanda bu elektrotların daldırıldığı çözeltinin bileşimine de bağlıdır. Elektrotlar için görülen pozitif sınırlar, sudan oksijenin ayrılmaya başladığı, negatif sınırlar ise sudan hidrojenin ayrılmaya başladığı potansiyellerdir [31, 32].



Şekil 2.7. Bazı çalışma elektrotlarının çalışma potansiyel aralıkları.

Referans elektrotlar

Elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir ve potansiyeli, incelenen çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır. En çok bilenen ancak pek kullanışlı olmayan Standart Hidrojen Elektrot (SHE) bir referans elektrottur.



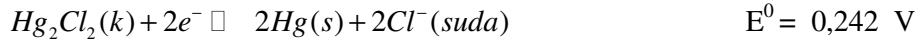
Bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, gerilimin sıcaklıkla değişim katsayısı küçük olmalı ve belirli akım aralığında tersinir davranmalı yani içinden küçük

akımlar geçtiğinde bile gerilimi sabit kalmalıdır. Referans elektrotlar genellikle bir metal ve metalin az çözünen tuzundan yapılır. En çok kullanılan referans elektrotlar Kalomel elektrot ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$) ve Ag/AgCl elektrotlardır [31, 32].

Kalomel elektrot

Kalomel elektrot voltametrde sık kullanılan bir referans elektrottur. Bu elektrot, bir tüp içerisine doymuş KCl çözeltisi doldurulup bir tuz köprüsü ile analit çözeltisine bağlanacak şekilde laboratuarda kolaylıkla hazırlanabilir. İletkenlik, tüpün altına yerleştirilmiş cıvayla temas halinde bulunan bir Pt tel ile sağlanır. Piyasadan ticari olarak hazırlanmış kalomel elektrotları temin etmek mümkündür.

Bu elektrotun potansiyelinin sabit kalması şu şekilde açıklanabilir, kalomel yarı hücresinde elektrot reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



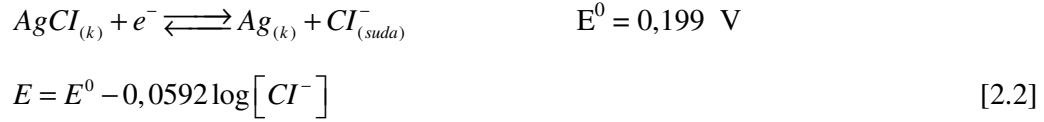
Bu reaksiyon için Nernst eşitliği yazılırsa,

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log[\text{Cl}^-] \quad [2.1]$$

Potansiyelin Cl^- derişimine bağlı olduğu görülür, Cl^- derişimi sabit tutulursa E sabit kalır. Hazırlanan KCl çözeltisi doymuş olursa Cl^- derişimi pratikte değişmez ve elektrot potansiyeli sabit kalır [32].

Ag /AgCl elektrot

Voltametri sisteminde kullanılan diğer bir referans elektrotta Ag /AgCl elektrotudur. Ag /AgCl elektrotu hem gümüş klorür yönünden doymuş hem de potasyum klorür yönünden doymuş bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş telden meydana gelir. Ag /AgCl hücresindeki yarı reaksiyon;



şeklindedir.

Burada Cl^- derişimi sabit tutulduğunda E potansiyeli sabit kalmış olur. Çözeltideki diğer maddeler yani formüldeki diğer seçeneklerin hepsi sabittir [31, 32].

Karşıtl elektrotlar

Voltametrde en sık kullanılan karşıtl elektrot platin elektrottur.

2.2.3. Polarografi

Voltametrinin bir kolu olan polarografinin voltametriden en önemli farkı çalışma elektrotu olarak damlayan cıva elektrotu kullanılmasıdır. Polarografide konveksiyon olmaması nedeniyle sınır akım yalnızca difüzyon kontrollü olur [31, 32].

Polarografide çalışma elektrotu ile referans elektrot arasına uygulanan potansiyelin, çalışma elektrotu ile karşıtl elektrot arasında elde edilen akım grafiğine polarogram denir [31].

Polarografide çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel sabit bir hızla negatif veya pozitif potansiyel yönünde uygulanır. Potansiyel taraması sonucu oluşan akım elektroaktif türün indirgenmesinden veya yükseltgenmesinden kaynaklanır. Yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma anodik akım, indirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım denir[32].

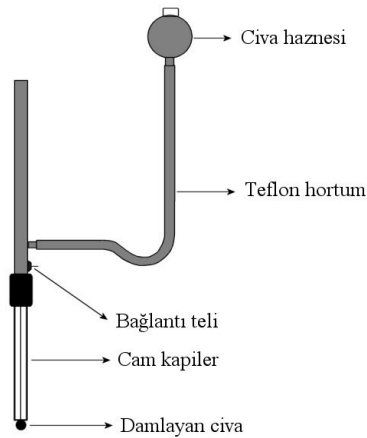
Genellikle eser elementlerin analizinde kullanılan polarografi tekniğı kinetik çalışmalarında da önemli yer tutar. Bu teknikle bilinmeyen maddelerin kalitatif ve kantitatif analizini yapmak ve elektrot reaksiyonunda transfer olan elektron sayısını

belirlemek mümkündür. Bu yöntemle çalışma yapılacak maddenin uygun konsantrasyonda bir çözeltisinin hazırlanması gerekir. Uygun konsantrasyon genellikle $10^{-2} - 10^{-6} M$ 'dir[32].

Polarografik analizin temelinde analiz edilecek olan çözeltideki indirgen ve yükseltgen maddelerin uygulanan potansiyel taraması karşısında akım değerindeki değişim vardır. Aynı sistemde hem potansiyel uygulamak hem de oluşan akımı ölçmek için üçlü elektrot sistemi kullanılır. Bunlar;

- Damlayan cıva elektrot (DCE) – çalışma elektrotu
- Doymuş kalomel elektrot (DKE) veya Ag / AgCl elektrot – karşılaştırma elektrotu (referans)
- Platin elektrot – karşıt elektrot

Çalışma elektrotu olarak kullanılan DCE'da 40 – 90 cm yükseklikte cıva haznesi vardır. Bu haznedeki cıva teflon hortumla çalışma hücresine gelir. Hücre içerisinde 0,05 - 0,08 mm iç çaplı kılcal bir cam borudan (kapiler) düşerek damlalar oluşturur. Cıva damlaları kılcal boruda sabit bir hızla dakikada 10-60 kez olmak üzere düşer. Cıva damlalarının büyüklüğü kılcal borunun iç yarıçapına ve hidrostatik basınca (cıva kolunu yüksekliğine) bağlı olarak değişir. Bu yüzden deneysel çalışmalarda tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için cıva kolon yüksekliği aynı tutulmaya çalışılır.



Şekil 2.8. Basit bir DCE şeması

Polarografik sistemde çalışma elektrotu olarak kullanılan cıvanın bazı avantaj ve dezavantajları vardır.

Avantajları;

1- Cıva üzerinde hidrojen aşırı geriliminin büyük olması nedeniyle asitli ortamlarda birçok madde hidrojenden önce indirgenir. Bunun bir sonucu olarak, çinko ve kadmiyum iyonları bile asidik ortamda hidrojen gazı çıkmadan indirgenebilir. Hâlbuki termodinamik veriler önce hidrojen gazının çıkması gerektiğini söyler. Bu da tayinlerde çok büyük avantaj sağlar.

2- Elektrot yüzeyi pratikte hep aynı kalır. Çünkü cıva damlasının belirli aralıklarla bulunduğu kılcal boru içerisinden düşmesi sağlanır bu da her zaman temiz ve aynı yüzeyi elde etmemizi sağlar.

3- Cıva elektrotun pasifleşmesi ve zehirlenmesi gibi olaylar meydana gelmez. Cıva elektrot üzerinde meydana gelen reaksiyonlar tersinirdir.

Dezavantajları;

1-Kullanılan cıvanın çok saf olması gerekir.

2-Cıva elektrot + 0,4 voltluk potansiyellerde yükseltgenmeye başlar. Bundan dolayı cıva elektrotu ile + potansiyellerde çok fazla çalışamaz.

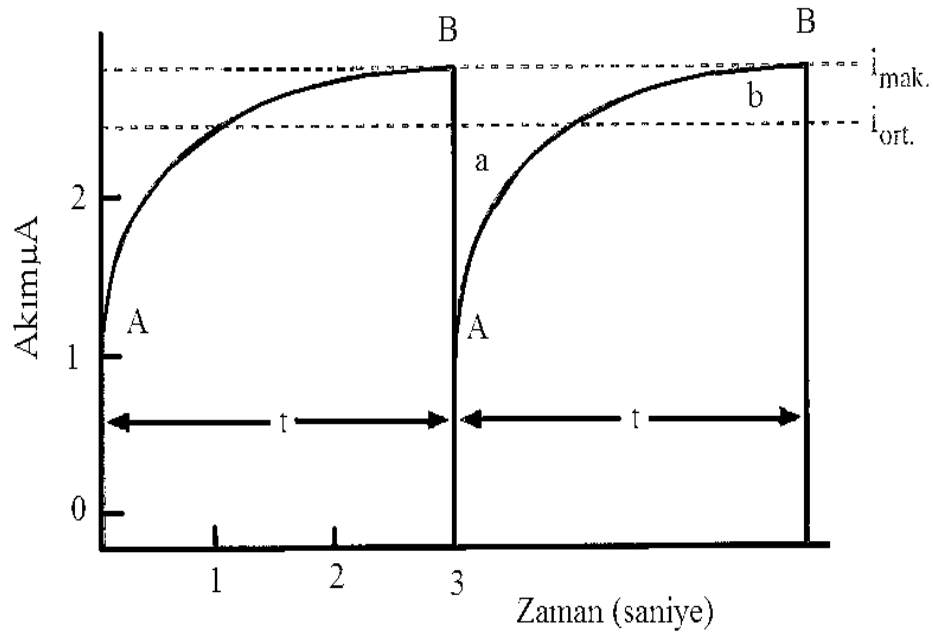
3- Damlayan cıva elektrotun istenmeyen bir başka yanı, faradayik olmayan artık akım veya yükleme akımı vermesidir. Böyle bir akım, klâsik D.C. polarografide tayin edilecek madde miktarını 10^{-5} M civarında sınırlar. Bundan daha düşük konsantrasyonlarda, difüzyon akımı, artık akımdan genelde küçük kalır. Bu da tayinin yapılamayacağını, yapılsa da çok büyük hatalarla yapılacağını gösterir

4- Damlayan cıva elektrotta bazen kapiler tıkanmaları meydana gelir[31, 32].

Polarografi voltametrimin en eski ve en önemli bir dalıdır. Voltametri gibi polarografinin de dalları vardır.

Normal Polarografi (DC)

Polarografik akım, damlayan cıva elektrotta (çalışma elektrotu), damlanın meydana gelme ve çözelti içine düşme hızına bağlı olarak yükselir ve alçalır. Yükselip alçalma şöyle açıklanabilir. Damlayan elektrotun ucundan cıva damlasının oluşmaya başlamasıyla, hücreden geçen akım artmaya başlar ve damla kapilerin ucundan koptuğu anda sıfır olur. Damlanın tekrar büyümeye başlamasıyla bir önceki hareket tekrarlanır ve böyle devam eder gider (Şekil 2.9.) [32].

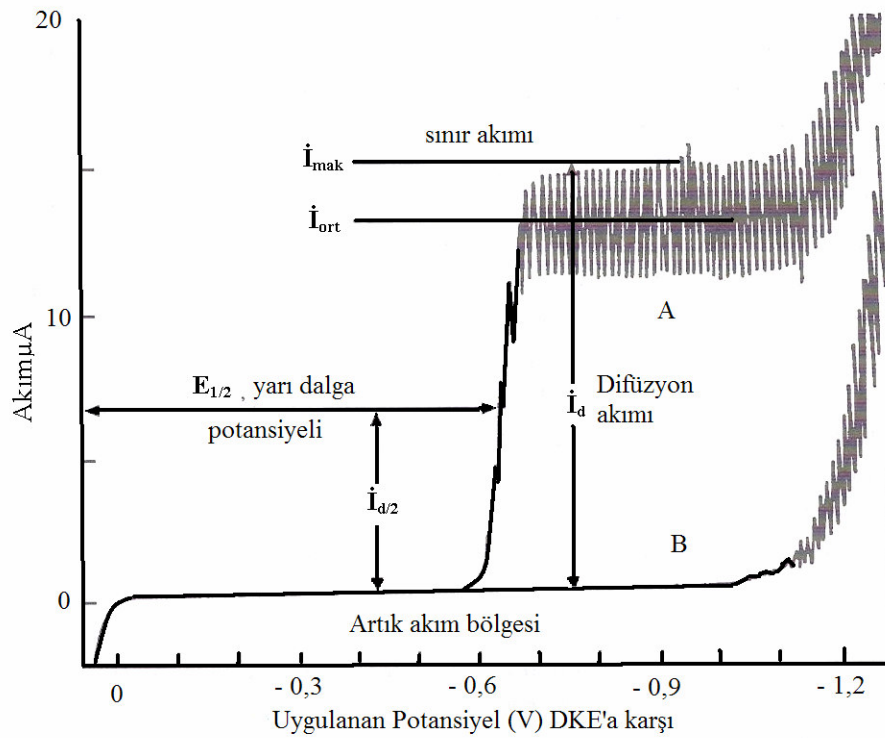


Şekil 2.9. Polarografik akıma damla büyümesinin etkisi. Şekilde a alanı = b alanıdır, $i_{ort} = 6/7 i_{max}$

Elektrot yüzeyi büyüdükçe devreden geçen akım da büyür (AB arası). Çünkü, yüzey büyüyünce indirgenen madde miktarı artar buda akım artışına sebep olur. Damlanın meydana gelmesi ve kopması arasında geçen akımın şekilde görüldüğü gibi

ortalaması alınır. Buradaki ortalama alışık olunan bir ortalama değildir. Damlaların maksimum değerlerinin 6/7'sidir. Bu denel olarak bulunmuştur.

Cihazda elde edilen akım bir yazıcıya aktarıldığında Şekil 2.10.'da verilen polarograma benzer şekiller elde edilir[32].



Şekil 2.10. Doğrusal tarama ile elde edilen bir polarogram A) Sadece 1M HCl asit çözeltisinin polarogramı B) 1×10^{-4} M Cd^{2+} iyonunun 1M HCl asit çözeltisindeki polarogramı.

Sınır akım

Polarografide elektrotlar arasına uygulanan potansiyel sonucu ortamda bulunan elektroaktif maddeler indirgenir veya yükseltgenir. Bu olay sonucunda bir akım oluşur. Uygulanan potansiyel daha çok artırılırsa elektrot yüzeyindeki taneciklerin hepsi indirgenir ve akım şiddeti maksimuma ulaşır. Bundan sonra uygulanan

potansiyel ne kadar artırılırsa artırılсын akım şiddeti değışmez. Böyle bir akıma sınır akımı denir.

Sınır akımını başka akımlarda etkiler. Bunlar;

- 1-Göç akımı
- 2-Artık akım
- 3-Kinetik akım
- 4-Adsorpsiyon akımı

Göç akımı

Çözelti içerisinde bulunan iyonların yüklerinden dolayı bir hareketi vardır. Bu hareketli iyonların elektrot yüzeyine gelmesi ile bir akım oluşur. Göç akımı, polarogramı alınacak elektroaktif madde ortamına destek elektrolitin yeterince konmaması sonucu meydana gelir ve sınır akımını büyük ölçüde etkiler. Destek elektrolitin az veya hiç konmaması durumunda bir maddenin sınır akımı, normalde bulunması gereken sınır akımından birkaç kat büyük olabilir.

Polarografide maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla gelmesi istendiğı için elektroaktif türün taşıma katsayısını düşürmek gerekir. Bunun için çözeltiye yüksek derişimde destek elektroliti ilave edilir. Eğer bir iyonun konsantrasyonu C_j , iyonik iletkenlik λ_j , ise akımın bu iyonlar tarafında taşınma kesri t_j ,

$$t_j = \frac{C_j \lambda_j}{\sum C_j \lambda_j} \text{ dir.} \quad [2.3]$$

Örneğın 10^{-3} M PbCl_2 çözeltisinde Pb^{2+} , nin taşıma katsayısı

$$t_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-}} = 0,48 \quad [2.4]$$

şeklinde yazılabilir.

C = iyon konsantrasyonu

λ = iyonik iletkenlik

t = akımın iyonlar tarafından taşıma kesri

Eğer bu çözeltiye 0,002 M KCl ilave edilirse yukarıdaki eşitliğin paydası değişir ve Pb^{2+} nin taşıma sayısı düşer.

$$t_{Pb^{2+}} = \frac{C_{Pb^{2+}} \lambda_{Pb^{2+}}}{C_{Pb^{2+}} \lambda_{Pb^{2+}} + C_{Cl^{-}} \lambda_{Cl^{-}} + 0,002 \lambda_{K^{+}} + 0,002 \lambda_{Cl^{-}}} = 0,25 \text{ olur.} \quad [2.5]$$

KCl derişimi, Pb^{2+} derişiminden 100 kat fazla tutulursa Pb^{2+} nin taşıma katsayısı sıfıra yaklaşır. bu yüzden polarogramı alınacak elektroaktif madde çözeltisinin bulunduğu ortama yeterince destek elektrolit konur (genellikle çözelti destek maddesi bakımından 0,1 M olmalıdır.). Ancak böyle bir ortamda sınır akımı konsantrasyonla orantılı olur [31, 32].

Artık akım

Ortamda henüz ölçülecek elektroaktif bir tür yokken destek elektrolitin polarogramı alındığında çok küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma artık akım denir. Artık akımın nedeni;

- 1- Destek elektrolitinde bulunan safsızlıklar,
- 2- Yükleme akımıdır.

Destek elektrolitindeki safsızlıklar;

- a-Çözeltide bulunan moleküler oksijen,
- b- Saf suda bulunan ağır metal iyonları,

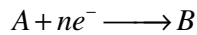
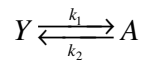
c- Destek elektrolit olarak kullanılan tuzdaki safsızlıklar.

Bu kaynaklardan gelen safsızlıkların konsantrasyonları çok küçük olduğundan belirgin dalga vermezler. Kullanılan su ve destek maddesi ne kadar saf olursa, artık akım o kadar az olur.

Yüklenme akımı (kapasitif akım), cıva damlasının çözeltiye karşı yüklü olmasından ileri gelir. Uygulanan potansiyel D.K.E'ye karşı -0,4 volttan büyükse, damlanın yüzeyi çözeltiye karşı negatif yüklenir. Negatif yüklü damlacıklar bir elektrondan diğerine taşındıklarından ve taşıma ardı ardına olduğundan bunun sonucu olarak devamlı ve küçük bir akım geçer. Uygulanan akım -0,4 volttan daha küçükse, cıva damlasının yüzeyi çözeltiye göre pozitif yüklenir. Yani damlanın kopması anında üzerindeki elektronlar kılcal boruda bulunan cıvanın içerisine itilir. Uygulanan potansiyel D.K.E.'ye karşı -0,4 volt ise cıva damlasının yüzeyi yüksüz hale gelir [31].

Kinetik akım

Polarografinin analitik uygulaması sınır akımın difüzyon kontrollü olmasına dayanır. Ancak bir çok durumda dalga yüksekliği elektro aktif türün çözelti içerisindeki kimyasal bir reaksiyon oluşurmasıyla kontrol edilir. Sınır akımının kinetik kontrollü olması durumunda polarografinin analitik uygulaması güçleşir. Aşağıda CE mekanizmasıyla yürüyen elektrot reaksiyonunu düşünelim;



Yukarıda verilen kinetik kontrollü elektrot reaksiyonunda sınır akımı ana çözeltideki Y ve A'nın derişimi ile k_1 ve k_2 hız sabitlerine bağlıdır. Eğer A'nın derişimi düşük ve k_1 yavaş ise sınır akımı tamamen kinetik kontrollüdür ve $\dot{I}_s = \dot{I}_k$ 'dır ($\dot{I}_s$ = sınır akımı, $\dot{I}_k$ = kinetik akım).Eğer A'nın denge derişimi yüksek ve k_1 hızlı ise sınır akımı

difüzyon kontrollü olur ve $\dot{I}_s = \dot{I}_d$ 'dir ($\dot{I}_d$ = difüzyon akımı). Eğer k_1 orta hızda ise bu durumda sınır akımı difüzyon ve kinetik kontrollü (karışık kontrollü) olacaktır.

Eğer CE mekanizması tamamen kinetik kontrollü ise;

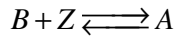
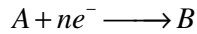
$$\dot{I}_s = \dot{I}_k = 0,493 \text{ n D}^{1/2} [\text{Y}] \text{ m}^{2/3} \text{ t}^{2/3} k_1 / (k_2)^{1/2}$$

şeklinde olur.

Yukarıdaki eşitlikte de görüldüğü gibi kinetik kontrollü sınır akımı civa kolon yüksekliğine bağlı olmadığından elektrot reaksiyonun kinetik veya difüzyon kontrollü olup olmadığı kolaylıkla anlaşılabilir [31, 32].

Katalitik akım

Katalitik akımlar şu mekanizma üzerinden yürürler.



Burada A maddesi elektroaktif bir türdür, Z maddesi tek başına bulunduğu geçerli potansiyelde indirgenmeyen bir maddedir, B maddesi de A maddesinin indirgenmesi sonucu oluşan bir üründür.

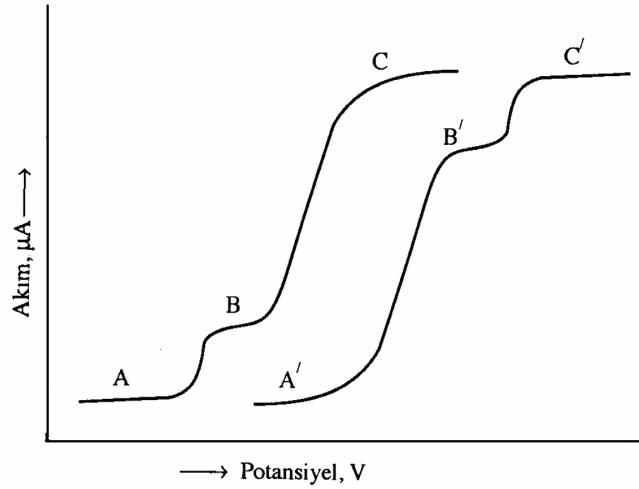
Yukarıda verilen tepkimede $k_1[Z]_{x=0}$ küçükse (B'nin A'ya dönüşüm hızı), çok az miktarda B tekrar A'ya yükseltgenir ve dalga yüksekliği sanki Z yokmuş gibi sadece A'ya bağımlı difüzyon akımı olur. Buna karşılık $k_1[Z]_{x=0}$ büyük ise kimyasal reaksiyon sonucu elektrot yüzeyinde oluşan ve indirgenecek olan A miktarı artar, katalitik akım difüzyon akımından büyük olur ($\dot{I}_{kat} > \dot{I}_d$). Bu durumda katalitik akım;

$$\dot{I}_{kat} = 0,493 \text{ n D}^{1/2} [A] \text{ m}^{2/3} \text{ t}^{2/3} \{ (k_1 + k_2) [Z]_{x=0} \}^{1/2}$$

şeklinde olur. Katalitik akımda, kinetik akım gibi cıva kolon yüksekliği ile değişmez.

Adsorpsiyon akımı

Polarogramı alınmak istenen maddenin yükseltgenmiş veya indirgenmiş halinin elektrot yüzeyinde adsorplanması sonucu elektrodun reaksiyona giren yüzeyi küçülür ve bunun sonucunda beklenenden daha küçük bir dalga meydana gelir. Bu dalgayı meydana getiren akıma Adsorpsiyon akımı denir. Meydana gelen bu yeni akım sınır akımını büyük ölçüde etkiler (küçültür) [31, 32].



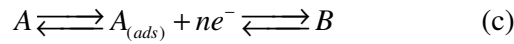
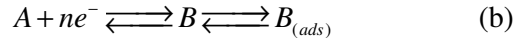
Şekil 2.11. Polarogramı alınacak maddenin adsorpsiyonu ve meydana getirdiği akım

Polarografik akımların Adsorpsiyon tarafından etkilenmesi iki şekilde olur.

1- Elektroaktif türler veya elektrot reaksiyonunun ürünü adsorbe olabilir. Bu durumda ayrı bir dalga olan adsorpsiyon dalgası ($AB, B'C'$) gözlenir.

2- Çözeltinin başka bir bileşeni adsorbe olabilir. Elektrot yüzeyinde böyle bir olay elektroliz işlemini etkiler ve polarografik dalgayı kaydırabilir, bozabilir veya bölebilir.

Adsorpsiyon olayını basit bir şekilde açıklamak için aşağıda verilen elektrot reaksiyonlarını düşünelim;



Yukarıdaki reaksiyon (b)'de gösterildiği gibi elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürünün adsorpsiyonu sistemin serbest enerjisini artırır ve A'nın indirgenmesini kolaylaştırır. (c) ile gösterilen reaksiyonda ise A'nın adsorpsiyonu sistemin enerjisini düşürerek $A_{(ads)}$ 'nin indirgenmesini (adsorbe olmamış haline göre) güçleştirir ve indirgenme negatif potansiyellere kayar. Bu da indirgenmenin polarografik dalganın yarı dalga potansiyelinin ($E_{1/2}$) negatif yönde kayması demektir. (b) denkleminde gösterilen reaksiyonun $E_{1/2}$ 'si ise (a)'da gösterilen normal dalgaya göre daha pozitifdir[31].

Ürünün adsorbe olduğu durumu (b) düşünürsek, çok düşük A derişimde tek dalga gözlenir ve bu dalganın sınır akımı difüzyon kontrollüdür. A'nın derişimi arttıkça belirli bir noktada B damla ömrü boyunca tüm cıva yüzeyini kaplar. Daha fazla A ilavesiyle A'nın çözünmüş B'ye indirgenmesi (a), adsorbe B'ye indirgenmesinden daha zor olacağından fazla ilave edilen A'nın indirgenmesi daha negatif potansiyelde ikinci bir dalga oluşturur. Düşük A derişimde elde edilen orijinal dalga difüzyon kontrolünden ziyade adsorpsiyon kontrollü olduğundan bu dalganın sınır akımı $\dot{I}_d$, ikinci veya normal dalganın elde edildiği A derişimde (aşırı A) bağımsız olur. Bu iki dalganın toplam yüksekliği elektrot yüzeyine difüzyonla gelen toplam A'nın indirgenmesine karşılık gelir ve difüzyon kontrollüdür [31, 32].

Yukarıda ürünün adsorpsiyonu (B_{ads}) için yapılan açıklamalara benzer şekil de reaktantın (A_{ads}) adsorpsiyonunda açıklanabilir. Ancak reaktantın adsorpsiyonunda (c) düşük a derişimde elde edilen adsorpsiyon dalgası yüksek derişimdeki A'nın normal dalgasından daha negatif potansiyeldedir.

Adsorpsiyon dalgasının en karakteristik özelliği dalga yüksekliğinin cıva yüksekliği ile doğrusal değişimi ve akımın belli derişimden sonra değişmeyip sabit kalmasıdır.

Difüzyon akımı

Polarografide dalga yüksekliğinin en önemli bileşeni difüzyon akımıdır. Polarografik şartlar, dalga yüksekliğinin sadece difüzyon akımından olması için ayarlanır. Yani madde aktarımının sadece difüzyonla olması istenir. Plato bölgesinde elektro aktif tür elektrot yüzeyine gelir gelmez indirgenir veya yükseltgenir. Bu sebeple elektrot yüzeyinin hemen yanındaki tabakada elektroaktif türün derişimi sıfır olur. Bu durumda elektrot yüzeyi ile ana çözelti arasında konsantrasyon farkı olacağından difüzyon kuvveti oluşur. Bu şekilde oluşan akıma difüzyon akımı denir [31].

Çözeltiden geçen akım, elektrot yüzeyine difüzlenen ve, burada indirgenen madde miktarı ile doğru orantılıdır. Difüzyon akımı elektrot yüzeyinde konsantrasyon gradyanı ile tayin edilir ve $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ şeklinde gösterilir[31].

Fick'in I. kanununa göre birim yüzeye difüzlenen madde miktarı

$$\dot{I} = nFAD[\partial C/\partial x]_{x=0} \text{ şeklindedir.}$$

Burada n-yük transfer basamağındaki elektron sayısı

F- faraday sabiti

A- elektrot yüzey alanı

D- difüzyon katsayısıdır.

Doğrusal difüzyon için Fick'in II. Kanunu

$[\partial C/\partial t]=D\partial^2 C/\partial x^2$ şeklindedir.

Elektrot yüzeyinde oluşan akım birim yüzeye gelen madde miktarı ile orantılıdır ve şöyle ifade edilir.

$$\dot{I}=nFAq(O-t)$$

Burada , (O-t) elektrotun birim yüzeyine t anında gelen madde miktarıdır.Fick kanunları gösterilen diferansiyel denklemlerin büyüyen küresel elektrot için çözülüp q değerinde (2,4)'de yerine konmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir [31, 32].

$$\dot{I}=0,732 \text{ nF}(C-C_{x=0}) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

Burada,

$\dot{I}$ -damla ömrü sonundaki akım,(A)

n-aktarılan elektron sayısı,(mol,e)

F-faraday sabiti,(C/eq)

C-ana çözeltideki aktif türün derişimi,(mol/cm³)

$C_{x=0}$ -elektrot yüzeyindeki elektroaktif türün derişimi, (mol/cm³)

D-difüzyon katsayısı,(cm²/s)

m-cıvanın akış hızı,(g/s)

t-damlama ömrü,(s)

Eşitlik polarogramın her bölgesinde geçerli olup sınır akımı bölgesinde $C_{x=0}$ sıfır olduğundan aşağıdaki eşitliğe indirgenir.

$$\dot{I}=0,732 \text{ nFCD}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

Bu eşitlik ilkoviç eşitliği olarak bilinir. Buradaki akım damla ömrü sonundaki difüzyon akımıdır. Damla ömrü sabit bir değere sahipken damlanın büyümesi boyunca akım artar. Bu artış $t^{1/6}$ ile orantılıdır. Ortalama akım damla ömrünün

sonundaki maksimum akımın 6/7'si kadardır. İlkoviç eşitliği ortalama akım için yazılırsa katsayı 0,627 olarak değişir.

$$\bar{I}=0,627 \text{ nFCD}^{1/2} \text{ m}^{2/3} \text{ t}^{1/6}$$

Eğer polarografik sistemde kolon yüksekliği sabit tutularak cıva akış hızı (m) ve damla ömrü (t)'de sabit kalırsa, deney sabit sıcaklıkta (Polarografide sıcaklık çok önemli bir faktördür, sıcaklığın 1 derece değişmesi elde edilen sonucun % 2,5 kadar farklı çıkmasına neden olur.) yapıldığında difüzyon katsayısı sabit kalacağından

$$\bar{I}_d=k.C \text{ olur.}$$

C-ana çözeltideki elektroaktif türün derişimi olduğundan ve bu derişimle difüzyon akımı doğru orantılı arttığından polarografi tekniği kantitatif analizlerde kullanılabilmektedir.

Puls polarografisi

Puls polarografisi metotları Barker [Barker,1960] tarafından geliştirilmiştir. DC polarografisinde hücreye sabit bir potansiyel uygulanıp, oluşan akım ölçülürken, puls polarografisinde potansiyel periyodik olarak kısa zaman aralıklarında uygulanmaktadır. İki türlü puls polarografisi vardır,

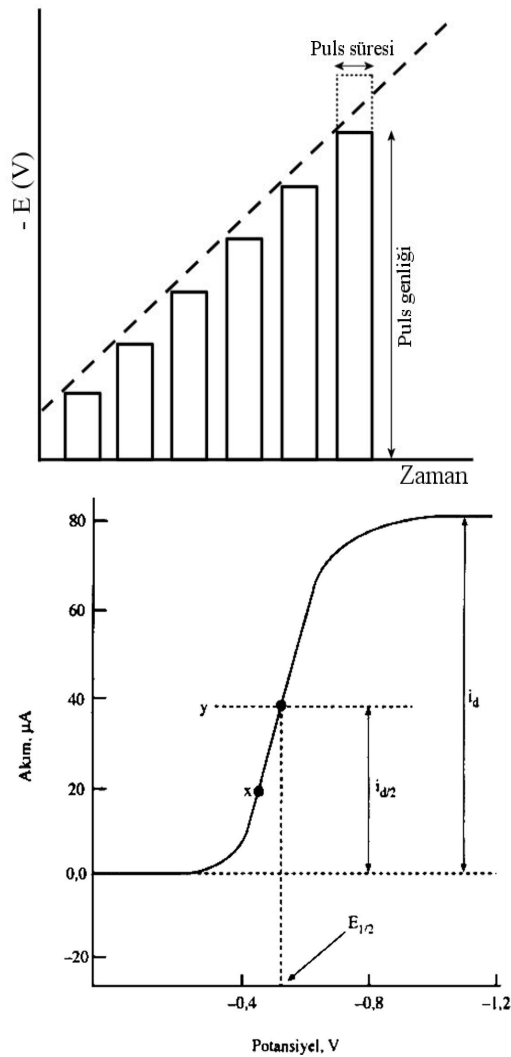
- Normal puls polarografisi
- Diferansiyel puls polarografisi

Normal puls polarografisi

Normal puls polarografisinde zamanla genliği artan pulslar uygulanır. Uygulanan potansiyel pulsları yaklaşık 40-60 s süreyle sınırlıdır ve pulslar arasındaki potansiyel daima başlangıç değerine döner. Damlayan cıva elektrotunda elektrot yüzeyi damla süresi içerisinde değişmesine rağmen, pulslar daima damla sonunda uygulandığından

sabit elektrot yüzeyi korunmuş olur. Akım ölçümü her puls süresinin sonuna doğru yapıldığından kapasitif akımın etkisi minimum olur.

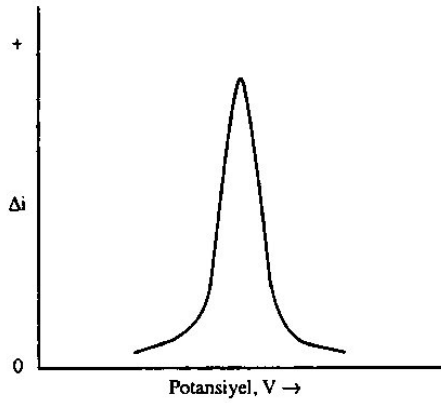
Burada elde edile polarogramlar normal polarografideki gibi S dalgası şeklindedir. Bunu sebebi; plato bölgesindeki akımın $\dot{I}=0$ ve $\dot{I}=\dot{I}_d$ arasında değişmesi yani alternatif akımın sabit değerler almasıdır. (Potansiyel bu bölgede DC potansiyeli ile pulsla verilen potansiyel arasında değiştiğinden ve uygulanan DC potansiyelinde indirgenme olmadığından akım sıfır ile $\dot{I}_d$ değeri arasında değişir [31, 32].



Şekil 2.12 Pulsu uyarma sinyali ve elde edilen polarogram

Ölçümün puls uygulanmadan önce ve puls uygulamasının sonuna doğru yapılmasının nedeni faradayik akımın maksimum, kapasitif akımın minimum olduğu damla ömrü sonunda ara yüzeyi puls ile uyarıp hassasiyeti arttırmaktır. Pulsun sonuna doğru kapasitif akım boşalır.

Diferansiyel puls polarografisinde akı potansiyel uygulanmadan önce ve pulsun sonuna doğru ölçülüp ikisi arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçirildiğinde pik elde edilir. Elde edilen pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir (E_p) ve DC polarografisindeki $E_{1/2}$ civarındadır. Pik yüksekliği maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır. Pik oluşumunun sebebi palto bölgesindeki potansiyelin pulsun alt ve üst sınırında maddeyi indirgeyecek değerde olması bunun sonunda pulstan önce ve sonra $\dot{I}=\dot{I}_d$ bağıntısının bulunmasıdır. Böylece alternatif akım oluşmayacağı için $\dot{I}=0$ olur [31, 32].



Şekil 2.14. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen bir polarogram

Diferansiyel puls polarografisinin önemli avantajlarından birisi, yarı dalga potansiyelleri arasında 0,05 V (50mV) bir fark olan iyonların bile yan yana polarogramlarının alınabilmesidir. Buna karşılık normal polarografide iki iyonun yan yana polarogramlarının alınabilmesi için yarı dalga potansiyelleri arasında 0,1- 0,2 V'luk (100-200mV) bir farkın olması gerekir. Diferansiyel puls polarografisinin diğer önemli bir avantajı ise bu polarografi dalının normal polarografi dalından yüzlerce kat daha hassas olmasıdır. Yani diferansiyel puls polarografisi ile normal

polarografiye göre çok dah düşük konsantrasyonlar (10^{-7} M kadar) tayin etmek mümkündür. Bu metotta ölçülen akım nanoamper (nA) veya 10^{-3} μ A kadardır.

2.2.4. Polarografide nitel analiz

Polarografi çalışmalarında uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde elde edilen S-dalgasından nitel analiz yapılır. Dalga yüksekliğinin yarısına karşılık gelen potansiyele ($I_d/2$ 'de oluşan potansiyel) yarı dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Polarogramlarda ölçülen $E_{1/2}$ değerleri belli bir ortamda her elektroaktif madde için belirgin bir özellik olup, her madde için karakteristiktir. Eğer iki ayrı türün $E_{1/2}$ 'leri belli bir ortamda aynı ise destek elektrolit, pH'nın değiştirilmesiyle veya kompleksleştirici ilavesiyle bu pikler karakterize edilebilir. Akım potansiyel ilişkisi ilk kez Heyrovsky ve Ilkovic tarafından türetilmiştir ve “Heyrovsky-İlkoviç Eşitliği” olarak bilinir. Bu eşitliğe göre;

$$E=E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad [2.6]$$

Burada ;

E: Uygulanan potansiyel (mV)

$E_{1/2}$: Yarı dalga potansiyeli (mV)

i : Akım şiddeti (μ A)

i_d : Difüzyon akımı (μ A)

n: Aktarılan elektron sayısı

F: Faraday sabiti (96500 C/mol)

Ölçülen akım şiddeti i , difüzyon akımının yarısına eşit olduğunda yani $i = i_d / 2$ olduğunda; $\log[(i_d - i) / i] = 0$ olur. Bunun sonucunda da $E = E_{1/2}$ olur. Bu eşitlikten de görüldüğü gibi bir türün yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$; sadece ortamın pH'sına ve destek elektrolitin cinsine bağlıdır. Elektroaktif maddenin derişimine bağlı değildir. İki elektroaktif maddenin birbirinden ayrık polarografik dalga verebilmeleri için bunların $E_{1/2}$ değerleri arasında 100 mV'tan fazla bir farkın olması gerekir. Bu farkın 100 mV'tan daha az olduğu durumlarda iki dalga birbiri ile örtüşür. Örtüşen dalgalar ortamın pH'sını veya destek elektrolit türünü değiştirerek ya da ortama analizi yapılacak maddelerden biri ile kompleks oluşturabilen bir ligand ekleyerek birbirinden ayrılabilir [31, 32].

2.2.5. Polarografide nicel analiz

Polarografik çalışmalarda difüzyon akımı, sınır akımı ile artık akım arasındaki farktır ve elektroaktif türün konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Ayrıca polarografik ve voltametrik analizlerde analitin ihmal edilecek kadar az kısmı indirgendiğinden, madde tüketimi söz konusu değildir. Bu yüzden difüzyon akımı kantitatif analizde kullanılır [31, 32].

İlkovic difüzyon akımının nelere bağlı olduğunu incelemiş ve

$$I_d = 607 n F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

denklemini vermiştir.

Deneyler aynı cihaz ve sabit şartlarda yapılırsa, derişimden başka bütün değişkenler sabit hale gelir ve denklem aşağıdaki şekli alır.

$$I_d = k \cdot C$$

2.2.6. Polarografik tayinler

Polarografide kantitatif tayinler için başlıca dört metot kullanılır. Bu metotlar:

- Direk karşılaştırma yöntemi,
 - Çalışma grafiği çizilmesi yöntemi,
 - Standart ilave yöntemi,
 - İç standart ilave yöntemi,
- dir.

Direk karşılaştırma yöntemi

Tayini yapılmak istenen analitin bilinen derişimde bir çözeltisi hazırlanır (standart çözeltisi) ve polarogramı alınır. Daha sonra içindeki analit konsantrasyonu hesaplanmak istenen çözeltinin polarogramı alınır. Her iki polarogramdan çözeltilerin difüzyon akımları ölçülür ve

$$\frac{(I_d)_s}{C_s} = \frac{(I_d)_x}{C_x}$$

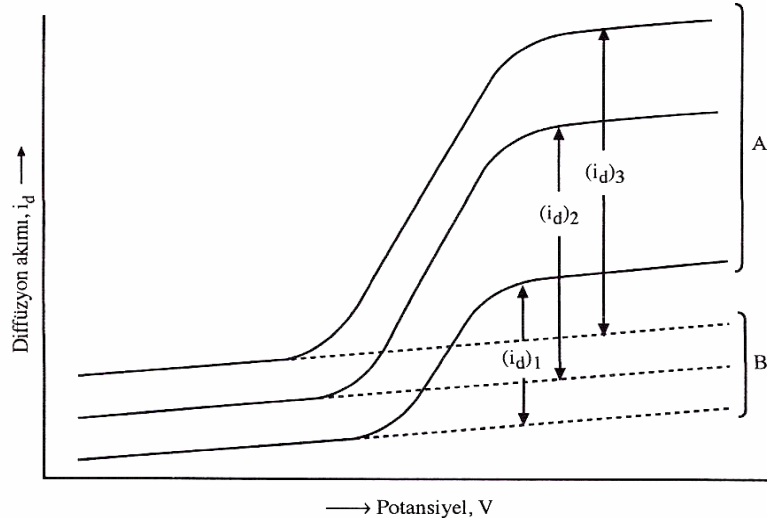
$$C_x = \frac{(I_d)_x}{(I_d)_s} C_s \quad [2.7]$$

elde edilir. Burada C_x ve $(I_d)_x$ bilinmeyen, C_s ve $(I_d)_s$ ise standardın konsantrasyonu ve difüzyon akımlarıdır. Böylece bilinmeyen çözeltinin konsantrasyonu bulunur.

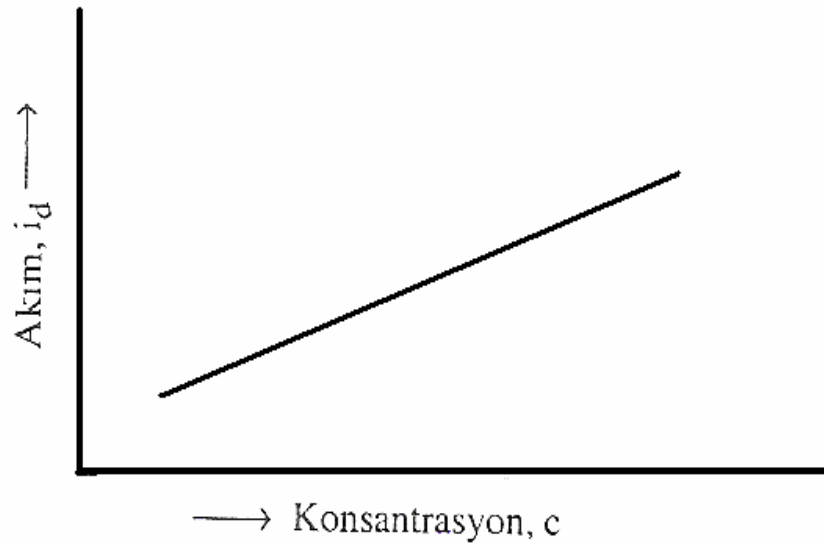
Çalışma grafiği çizilmesi yöntemi

Tayini yapılmak istenen analitin saf hali alınıp bundan bilinen derişimlerde çözeltiler hazırlanır. Daha sonra her birinin polarogramı alınır ve difüzyon akımları ölçülür. Bu derişimlere kaşılık gelen difüzyon akımları grafiğe geçirilerek kalibrasyon doğrusu elde edilir. Bilinmeyen derişimdeki çözeltinin de polarogramı alınarak difüzyon

akımı ölçülür, bu akım değerine karşılık gelen derişim kalibrasyon doğrusundan bulunur [31, 32].



Şekil 2.15. Üç farklı konsantrasyonda difüzyon akımının bulunması.
A) sınır akımları B) artık akımlar



Şekil 2.16. Konsantrasyon- difüzyon akım grafiği

Standart ilave yöntemi

Tayini yapılmak istenen analit çözeltisinin polarogramı alınıp difüzyon akımı ölçülür. Daha sonra bu analit çözeltisine, aynı maddenin bilinen derişimdeki çözeltisinden bilinen hacimlerde ilaveler yapılarak her ilaveden sonra polarogramlar alınarak difüzyon akımı bulunur. Bunlardan yararlanarak bilinmeyen C_x konsantrasyonu hesaplanır. Veriler şöyledir:

C_x , tayini yapılacak maddenin konsantrasyonu,

$\dot{I}_x$, tayini yapılacak maddenin difüzyon akımı,

V , tayini yapılacak madde çözeltisinin hacmi,

C_s , standart çözeltinin konsantrasyonu

v , ilave edilen standart çözeltinin hacmi.

$\dot{I}_t$, standart ilave edilmiş tayini yapılacak madde çözeltisinin toplam difüzyon akımı

Bu veriler arasında şu bağıntılar kurulur.

$$\dot{I}_x = k \cdot C_x$$

$$\dot{I}_t = k C_x \left(\frac{V}{V+v} \right) + k C_s \left(\frac{v}{v+V} \right)$$

$$C_x = \frac{v C_s \dot{I}_x}{\dot{I}_t (V+v) - \dot{I}_x V} \quad [2.8]$$

İç standart ilave yöntemi

İç standart ilavesi en az kullanılan metotlardan biridir. Bu metotta tayini yapılacak maddenin çözeltisine konsantrasyonu ve yarı dalga potansiyeli bilinen bir başka madde ilave edilir. İlave edilen bu maddeye iç standart veya pilot denir. Bu yöntemle hem sistematik hem de rastgele hataların giderilmesi mümkündür. İç standart

maddenin yarı dalga potansiyeli ile tayini yapılacak maddenin yarı dalga potansiyeli arasında en az 0,2 V fark olması gerekir. Maddenin tayini yapılırken iç standart ilave edilmiş maddenin polarogramı alınır. polarogramdan birbirini etkilemeyen iki yarı dalga potansiyeli ve iki difüzyon akımı, bulunur. Difüzyon akımlarından yararlanarak (ilkoviç denklemi) bilinmeyen konsantrasyonu tayin edilir [31, 32].

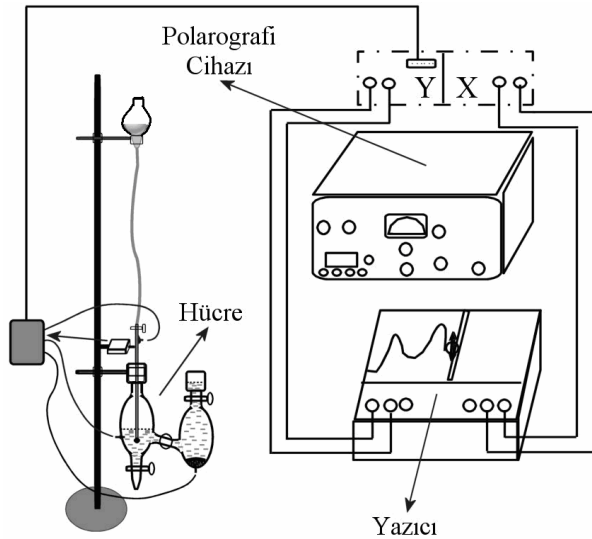
Polarografi sistemi, pek çok organik ve inorganik maddelerin analizinde kullanılmaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada kuşburnu meyvesinde bulunan eser elementler nitel ve nicel olarak diferansiyel puls polarografisi (DPP) ile tayin edilmiştir. Numune olarak Kars Sarıkamış - Yeniköy yöresinde doğal ortamında yetişmiş ve kurutulmuş meyveler kullanılmıştır. Meyveler yaş kimyasal metotla çözülerek analize uygun hale getirilmiştir. Daha sonra elementleri doğru ve duyarlı bir şekilde tayin edebilmek için en uygun elektrolit ortamlar belirlenmiştir. Kullanılan ortamlar pH=2 1M HCl çözeltisi, pH=3 1M BR tamponu, pH=4 1M HAc/Ac⁻ tamponu, pH=8,8 1M NaAc çözeltisi, pH=9,5 1M NH₃/NH₄Cl tamponu, pH=12 1M K₂CO₃ çözeltisidir.

3.1. Kullanılan Cihazlar

Çalışmalarda kullanılan Diferansiyel Puls Polarografi (DPP) cihazı, yazıcı, çalışma hücresi, damlayan cıva elektrotu ve zaman ayarlı damla düşürücüden oluşmaktadır. Kullanılan DPP sistemi; PAR model 174A polarografik analizör şeması esas alınarak ve bazı elektronik devrelerinde değişiklik yapılarak Türkiye’de imal edilmiştir. X-Y yazıcı tipi, Linseis LY 1600’dür.



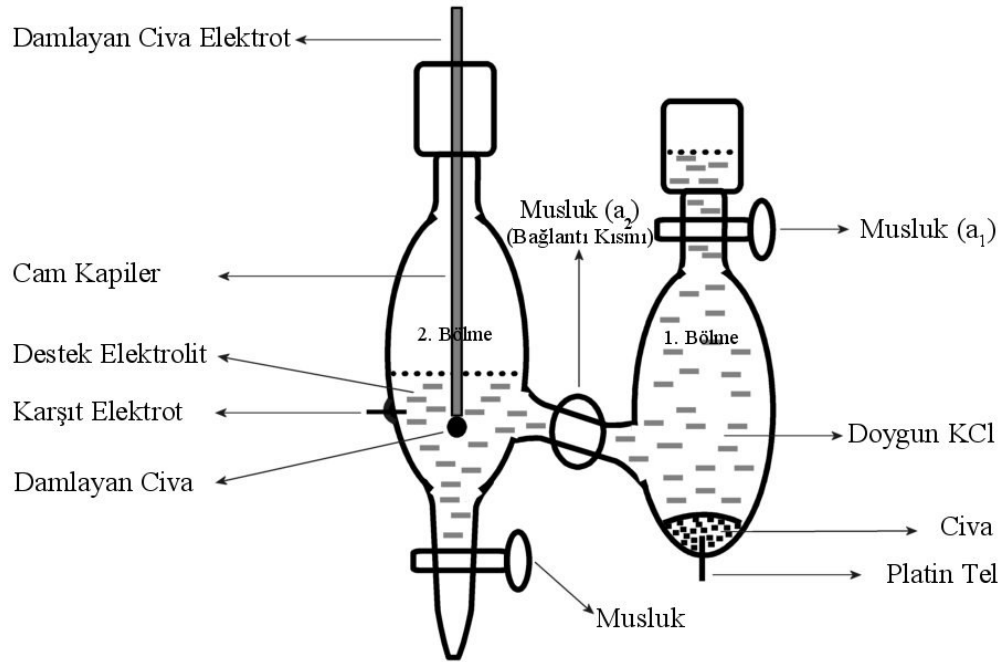
Şekil 3.1. Polarografi sistemi

Cihaz ve yazıcı değerleri karşılaştırılarak, X, Y, CR (akım aralığı) değerlerine karşı elde edilen akım değerleri de Çizelge 3.1.' de verilmiştir.

Çizelge 3.1. $X=0,05 \text{ V/cm}$ 'de çeşitli akım aralığı (CR) ve Y değerlerine karşı gelen akım değerleri

Y (mV)	CR:0,1mA	CR:0,2 mA	CR:0,5 mA	CR:1,0 mA
5	0,05 $\mu\text{A/cm}$	0,1 $\mu\text{A/cm}$	0,25 $\mu\text{A/cm}$	0,5 $\mu\text{A/cm}$
10	0,1 $\mu\text{A/cm}$	0,2 $\mu\text{A/cm}$	0,5 $\mu\text{A/cm}$	1,0 $\mu\text{A/cm}$
20	0,2 $\mu\text{A/cm}$	0,4 $\mu\text{A/cm}$	1,0 $\mu\text{A/cm}$	2,0 $\mu\text{A/cm}$
50	0,5 $\mu\text{A/cm}$	1,0 $\mu\text{A/cm}$		

Diferansiyel puls polarorafisinde kullanılan polarografi hücresinin şeması Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2. Kalusek (Polarografi) Hücresi

3.2. Elektrotlar

Çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bunlar;

- Çalışma elektrotu olarak damlayan cıva elektrotu (DCE)
- Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (DKE)
- Karşıt elektrot olarak platin tel.

3.2.1. Damlayan cıva elektrot

Çalışma elektrotu olarak kullanılan damlayan cıva elektrot (DCE) polarografi hücresinin içine Şekil 3.2’de ki gibi yerleştirilmiştir. Damlayan cıva elektrot da damla büyüklüğü, cıva hazne yüksekliği ve kılcal borunun (kapiler) çapına bağlı olduğundan, damla hızı zaman ayarlı mekanik bir vurucu ile ve 0,5; 1 veya 2 saniyede bir damla oluşturacak biçimde ayarlanarak sabitlenmiştir. Tüm çalışmalarda cıva haznesi belli bir yükseklikte tutulmuştur. Böylece hidrostatik basınç değişikliği nedeniyle cıva damlasının büyüklüğünün değişmesi engellenmiştir.

Cıvanın temizlenmesi

Damlayan cıva elektrotunda kullanılan cıva proanaliz tipi olup Merck’ten sağlanmıştır. Diferansiyel Puls Polarografisi tekniği ile 1×10^{-6} - 1×10^{-7} M madde tayini yapılabildiğinden kullanılan cıvanın oldukça saf olması gerekmektedir. Kirlenen cıva aşağıda açıklandığı gibi temizlenerek tekrar kullanılabilecek saflığa getirilmiştir.

Kirlenen cıva önce bir beherde toplanmış ve bagetle karıştırılarak bir süre çeşme suyu ile yıkanmıştır. Sonra üzerine platin bir tel süzgeç tutturulan 1L’lik bir cam mezüre çeşme suyu doldurulmuş ve cıva bu süzgeçten geçirilmiştir. Bu şekilde ince zerrecikler halinde süzülen cıvanın çeşme suyu ile yıkanması işlemi 4–5 defa tekrarlanmıştır. Daha sonra çeşme suyu yerine derişik HNO_3 çözeltisi kullanılarak 1:5 oranında ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$) hazırlanan seyreltik HNO_3 (3M) çözeltisi mezüre doldurulmuş ve cıvayı yıkamaya devam edilmiştir. Asit ile yıkama işlemi de 4 – 5

kez tekrarlanmıştır. Cıvanın asitden temizlenmesi için de aynı işlemler bir de saf su ile asitlik tamamen gidene kadar tekrarlanmıştır. Asitten temizlenen cıva bir behere alınmış ve kaba süzgeç kâğıdı ile iyice kurutulmuştur. Kurutulan cıva, Polarografi sistemindeki cıva haznesine doldurulduktan sonra sonra herhangi bir safsızlık içerip içermediği alınan polarogramlar incelenerek kontrol edilmiştir.

3.2.2. Doygun kalomel elektrot

Doygun kalomel elektrot polarografi çalışmalarında referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kalomel elektrotu hazırlamak için Polarografi hücresine (Şekil 3.2.) 1 numaralı cam bölmedeki a_1 musluğundan bir miktar temiz cıva konmuş ve üzerine sıcak suda çözülerek hazırlanmış ve soğutulmuş doymuş KCl çözeltisi ilave edilmiştir. Doygun KCl çözeltisi (1) nolu cam bölmenin alt yüzeyini örtecek kadar konulan cıva üzerine cam bölmeyi tamamen dolduracak şekilde ilave edilmiştir. Bu ilave sırasında a_2 bağlantı musluğu açık tutulmuş ve 1 numaralı cam bölme doldurulduktan sonra a_1 ve a_2 muslukları kapatılmıştır. a_2 musluğu sık sık açılıp kapatılarak musluğun çevresinde KCl film tabakasının oluşması sağlanır. DKE'nin hacmi 30 mL, a_1 musluğunun çapı 17 mm'dir, doymuş kalomel elektrotu numuneden ayıran ve tuz köprüsü görevini yapan a_2 bağlantı musluğunun çapı ise 16 mm'dir. DKE'nin elektrik bağlantısı, alt kısmından uzanan ve cıva ile temasta olan platin tel ile sağlanmıştır.. Polarogramı alınacak çözeltinin konulduğu, 10–20 mL arasında çözelti ile çalışılabilen numune kabının (2. bölme) toplam hacmi 50 mL ve a_3 musluğunun çapı ise 14 mm'dir.

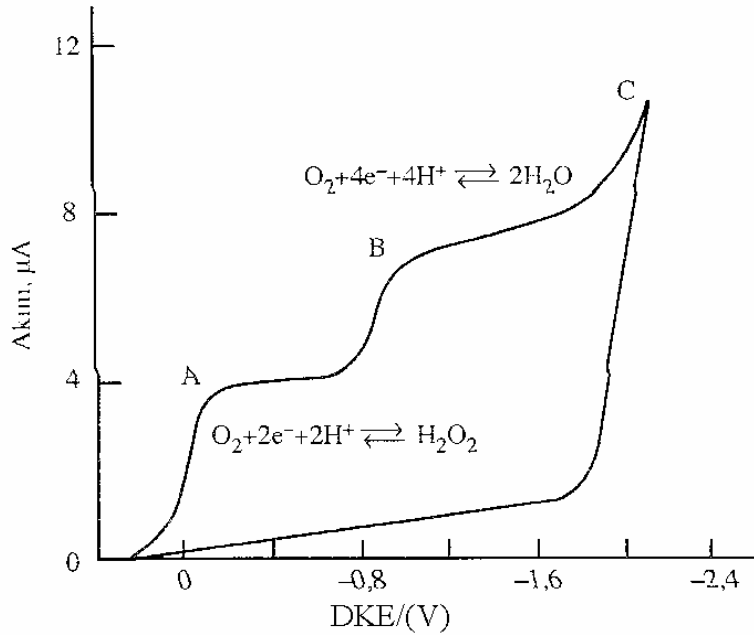
3.2.3. Karşıt elektrot

Karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmış ve polarografi hücresinde bulunan çalışma çözeltisi ile temas edecek şekilde hücreye bağlanmıştır (Şekil 3.2.).

3.3. Azot ve Argon Gazı

Normal şartlarda havayla dengede bulunan bir çözeltideki oksijen konsantrasyonu 2×10^{-4} M'dir. Bu konsantrasyondaki oksijen, DPP sisteminde çalışıldığında oldukça

belirgin bir pik vermektedir. Çözünmüş oksijen cıva üzerinde indirgenir ve oluşan indirgenme dalgaları analiz edilecek olan maddenin dalgalarını örter veya girişim yapar. Bundan dolayı polarogram alınmadan önce, ortamda çözünmüş olan oksijenin uzaklaştırılması gerekir. Çözeltiden oksijen gazı uzaklaştırılmadığında oksijenin indirgenmesine ait iki dalga görülür. Bunlardan birincisi yaklaşık -0,4 V civarında, İkinci dalga ise -1,0 V civarındadır.



Şekil 3.3. Oksijen polarogramı

Çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için çözeltiden azot, argon gibi inert bir gaz geçirilir. İnert gaz numune hücresinden geçirilmeden önce içinde damıtık su bulunan yıkama şişesinden geçirilerek nemlendirilir ve hücreden geçirilir. Hücreden çıkan azot gazı tekrar su tuzağından geçirilir. Böylece oksijenin çözelti ortamına dönmesi engellenir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için azot gazı hücreden belli bir hızla geçirilmelidir. Ancak gaz geçirme işlemi hücreye potansiyel uygulanmadan önce yapılır. Yani çekim alınırken gaz geçirilmez.

3.4. Kullanılan Çözeltiler

0,1 M Zn(II) çözeltisi: 0,48 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 10 -15 mL kadar saf su içerisinde tamamen çözüldü ve çözeltinin hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Cd(II) çözeltisi: 0,78 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ yaklaşık 20 mL saf su çözelti biraz ısıtılarak tamamen çözünmesi sağlandı. Soğuduktan sonra çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Se(IV) çözeltisi: 0,28 g SeO_2 20 mL saf su içerisinde tamamen çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Mo(VI) çözeltisi: 0,44 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 15 -20 mL kadar saf su içerisinde biraz ısıtılarak tamamen çözünmesi sağlandı ve soğuduktan sonra çözeltinin hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Ti(IV) çözeltisi : 1,2 mL derişik TiCl_4 çözeltisi alınıp hacmi saf su ile 10 mL'ye seyreltildi.

0,1 M Cr(III) çözeltisi : 1,0 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, bir miktar saf suda tamamen çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Cu(II) çözeltisi: 0,62 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, yaklaşık 20 mL saf su içerisinde tamamen çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Ni(II) çözeltisi: 0,65 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, yaklaşık 20 mL saf su içerisinde çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M As(III) çözeltisi: 0,32 g NaAsO_2 , yaklaşık 20 mL saf suda tamamen çözüldükten sonra çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Fe(III) çözeltisi: 0,68 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ üzerine 3 M'lık nitrik asit damla damla ilave edilerek çözüldü ve çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamladı.

0,1 M Pb(II) çözeltisi : 0,83 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, yaklaşık 20 mL saf suda tamamen çözüldükten sonra çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

1 M HAc/Ac⁻ tamponu : 57,2 mL 1 M asetik asit üzerine 6,1 g NaOH ilave edilerek çözüldü ve çözelti hacmi saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı. Çözelti pH'sı pH metre ile belirlendi.

pH=6 HAc/Ac⁻ tamponu : pH'sı 4 olan HAc/Ac⁻ tamponu üzerine, derişik NaOH çözeltisinden damla damla ilave edildi ve pH metre ile çözeltinin pH'sı 6'ya ayarlandı.

pH=2 olan HCl çözeltisi : 0,2 mL derişik HCl alınıp hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak pH'sı 2 olan HCl çözeltisi hazırlandı.

0,1 M EDTA çözeltisi : 3,8 g EDTA yaklaşık 90 mL saf su içerisinde çözüldü, çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

1M Britton-Robinson (B-R) tamponu : 2,3 ml saf asetik asit, 2,7 mL %85'lik fosforik asit ve 2,5 g borik asit karıştırılıp damıtık su ile hacim 1 L'ye tamamlandı. Hazırlanan B-R tamponundan 100'mL lik kısımlar alınıp üzerine 2 M NaOH veya 2 M HCl çözeltisinden damla damla ilave edilerek pH :2 ile pH :11 arasında B-R tampon çözeltileri hazırlandı.

1 M K₂CO₃ çözeltisi : 34,5 g K_2CO_3 bir miktar su içerisinde çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlandı.

1M NH₃/NH₄Cl tamponu : 18,7 mL derişik NH₃ çözeltisi ve 13,4 g NH₄Cl bir miktar suda tamamen çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 250 ml'ye tamamlandı ve bir pH metre yardımıyla çözeltinin pH'sı belirlendi.

3.5. Kuşburnu Numunesinin Çözülmesi

Yaprak ve kökleri temizlenen kuşburnu meyvesi içi açılarak tüylü kısımları ve çekirdekleri temizlendi. Ayrılan meyve kısmı etüvde 110°C 'de kurutuldu. Kurutulan meyveden yaklaşık 5 g tartılarak uzun boyunlu balon içerisine konuldu. Balon içerisine 5 mL derişik HNO_3 , 5 mL derişik HClO_4 , 0,5 mL derişik H_2SO_4 ilave edildi, yoğun bir şekilde kahverengi azot oksit dumanlarının çıktığı gözlemlendi. Yoğun gaz çıkışı bittikten sonra balonun ağzı içerisine safsızlık girmemesi için bir huni ile kapatılarak 1 gece bekletildi. Bekletilen numune bek alevinde hareket ettirilerek ısıtmaya başlandı, kuruluğa yakın bir noktada rengi siyahlaştı. Karbonlaşma nedeniyle numune rengi siyahlaştığında ısıtma ile patlama riski çok yüksek olduğundan ısıtma işlemine ara verildi. Soğutulan numune üzerine 2 mL derişik HNO_3 , 2 mL derişik HClO_4 ilave edilerek ısıtma işlemine devam edildi. Numuneden turuncu renkte çıkan dumanlar bitene ve rengi açılancaya kadar 2 mL derişik HNO_3 , 2 mL derişik HClO_4 ilaveleri ile ısıtmaya devam edildi. Numune rengi açılınca çıkan gaz rengi değişti artık beyaz renkte Cl_2 dumanları çıkmaya başladı. Bundan sonra numune hacmi yaklaşık 1 mL kalana kadar ısıtma işlemine devam edildi soğutuldu. Son olarak numunede bulunabilecek selenatın selenite indirgenmesini sağlamak için 1 mL derişik HCl ilave edildi. Hacmi yaklaşık 2 mL olan numune kuruluğa gelmeden 1 mL kalana kadar ısıtmaya devam edildi. Numunenin tam kuruluğa getirilmeme sebebi ise uçucu olan SeCl_4 ve SeO_2 olarak selenyum kaybını önlemektedir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan numune uzun boyunlu balondan az miktarlarda saf su kullanılarak numune kabına alındı ve hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı. Analiz çalışmaları bu çözeltilerden alınan belli hacimlerle yürütüldü.

3.6. Kuşburnu Numunesindeki Elementlerin Analizi

Bunun için genel olarak üç aşama izlendi.

1-Elementlerin kalitatif analizi için farklı pH'larda çeşitli elektrolit ortamlar içeren 10 mL hücre çözeltisine 0,1-05 mL arasında kuşburnu numune çözeltisinden ilave edildi. ve 0,0 mV'dan başlayarak katodik potansiyel taraması yapıldı. Her ortam için

elde edilen polarogramlar üzerindeki pikler incelenerek indirgenme potansiyelleri, literatür bilgileriyle kıyaslandı ve olması ihtimal elementler belirlendi. Hücredeki numune çözelti üzerine ihtimal elementlerin standart çözeltilerinden ilave edilerek tespitler kuvvetlendirildi. Bu arada birbiri ile girişim yapabilecek elementler ve ortamları da belirlenmiştir. Standart çalışmalara bu tespitler tekrar kıyaslanarak kuvvetlendirildi.

2- Elementlerin doğru ve duyarlılığı yüksek analizi için; numunede olduğu tahmin edilen elementlerin standart çözeltileri ile farklı pH ve ortamlarda çalışıldı, en uygun analiz ortamları belirlendi. Bunun için yine 10 mL elektrolit çözeltisi içeren hücreye çalışılan elementin standart çözeltisinden (1×10^{-3} M) 0,1-0,2 mL arasında belli hacimler eklendi ve potansiyel taramaları yapılarak indirgenme potansiyelleri belirlendi. Daha sonra hücre çözeltisine en az 3 kere standart eklemeler yapılarak artan pik yüksekliklerinden kantitatif tayine uygulanabilirlikleri tespit edildi.

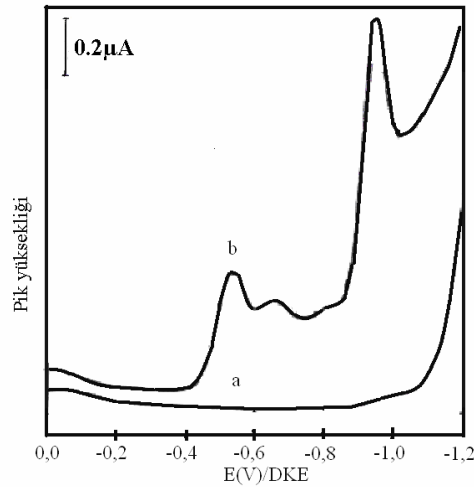
3- Numunede varlığı tespit edilen her elementin kantitatif analizi için belirlenen uygun elektrolit ortam polarografi hücresinde hazırlandı ve çözelti üzerine numune çözeltiden 0,1-0,5 mL arasında belli konsantrasyonlarda ilave edildi. Potansiyel taraması yapıldıktan sonra numune üzerine belli hacimlerde analizi yapılacak elementin standart çözeltisinden ilaveler yapıldı ve her ilaveden sonra potansiyel taraması yapıldı. Standart ve numune çözeltilerin pik yükseklikleri arasındaki farklar ölçüldü, farklar oranlanarak gerekli hesaplamalar yapılmış ve seyrelmeler de dikkate alınarak elementlerin miktar analizleri yapıldı.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kuşburnu Çözeltisinin Farklı Ortamlardaki Polarogramları ve Nitel Element Analizi

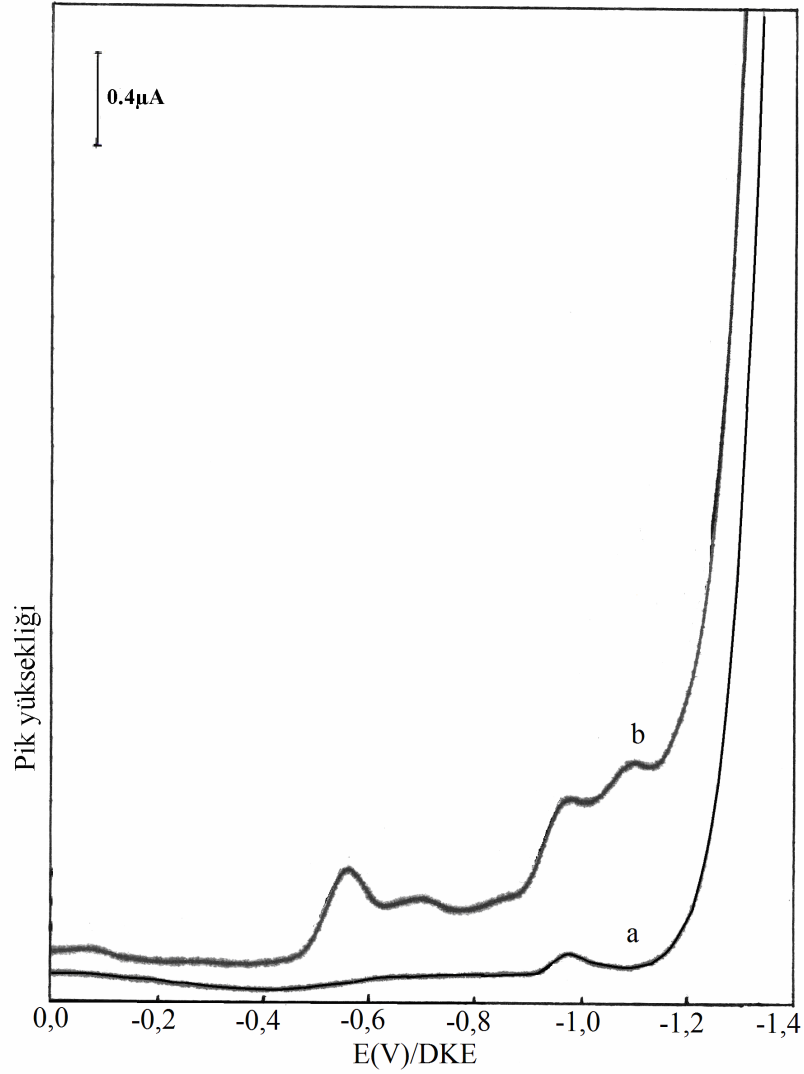
Kuşburnu meyvesinin çözülmesiyle hazırlanan numunelerin analizinde öncelikle hangi elementlerin olabileceği araştırması yapıldı. Bunun için, pH= 2 HCl; HAc/Ac⁻; pH = 2 ve 6 EDTA HAc/Ac⁻; pH = 3 BR; pH = 4 ve 6 HAc/Ac; pH = 9,5 NH₃ /NH₄Cl ; pH = 12 K₂CO₃ ortamlarında numune çözeltilerin 0,0-0,2 mV dan başlayarak potansiyel taramaları yapıldı ve numune polarogramları alındı. Literatür [33, 34, 35] bilgileri kullanılarak numune polarogramları üzerine çeşitli elementlerin standart çözeltilerinden ilavelerle hangi elementlerin var olabileceği belirlendi.

pH = 2 HCl ortamında yapılan çalışmada elde edilen numune polarogramında -0,53, -0,65 ve -0,93 voltta belirgin pikler gözlemlendi (Şekil 4.1). -0,53 voltta gözlenen pikin Se(IV)'e, -0,65 deki pikin Cd(II)'ye, -0,93 deki pikin Zn(II) veya Ni(II)'ye ait olabileceği düşünüldü.



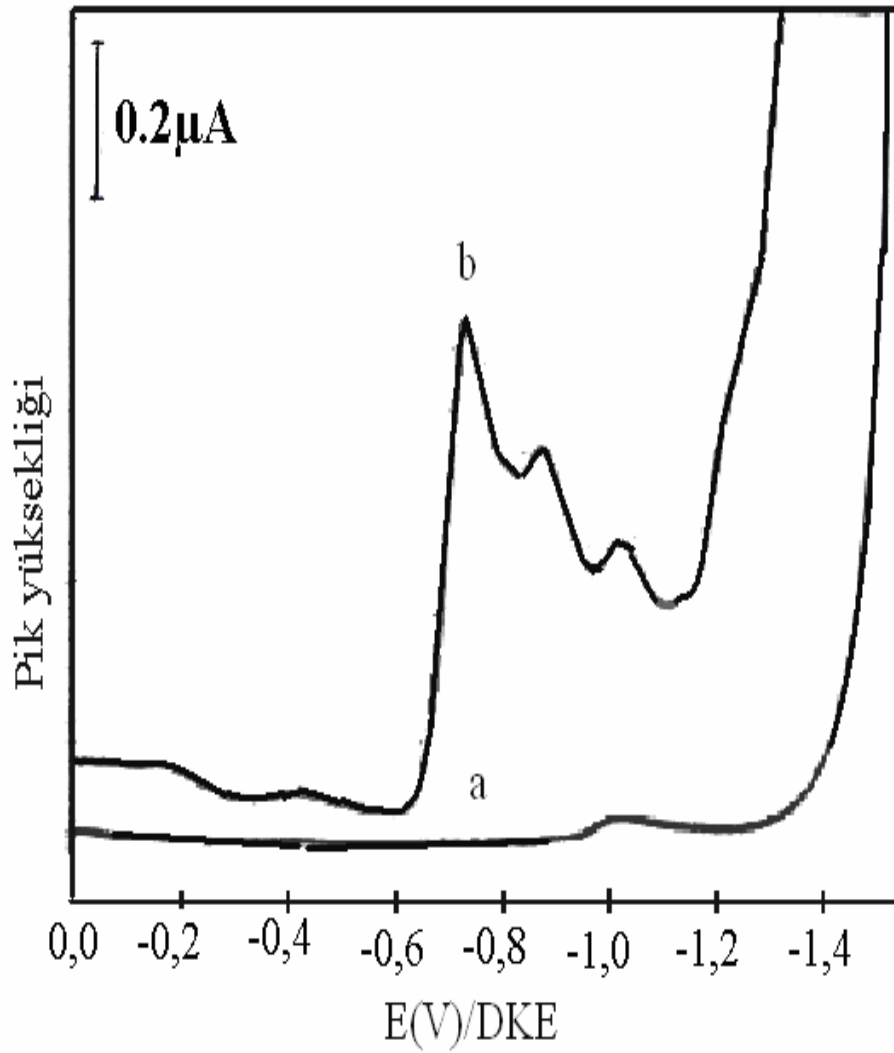
Şekil 4.1. Kuşburnu numunesinin pH=2 HCl ortamındaki polarogramı
(a) 10 mL pH= 2 HCl çözeltisi; (b) a + 0,2 mL numune

Numunenin, pH= 3 BR tamponunda polarogramı alındığında -0,56 , - 0,69 , -0,98 , -1,1 voltta pikler gözlemlendi (Şekil 4.2.). -0,56 voltta gözlenen pikin Se(IV)'e, - 0,69 'daki pikin Cd(II), -0,98'deki pikin Zn(II)'ye, -1,1'deki pikin ise Mo(VI)-Se(IV) katalitik pikine ait olabileceği düşünüldü.



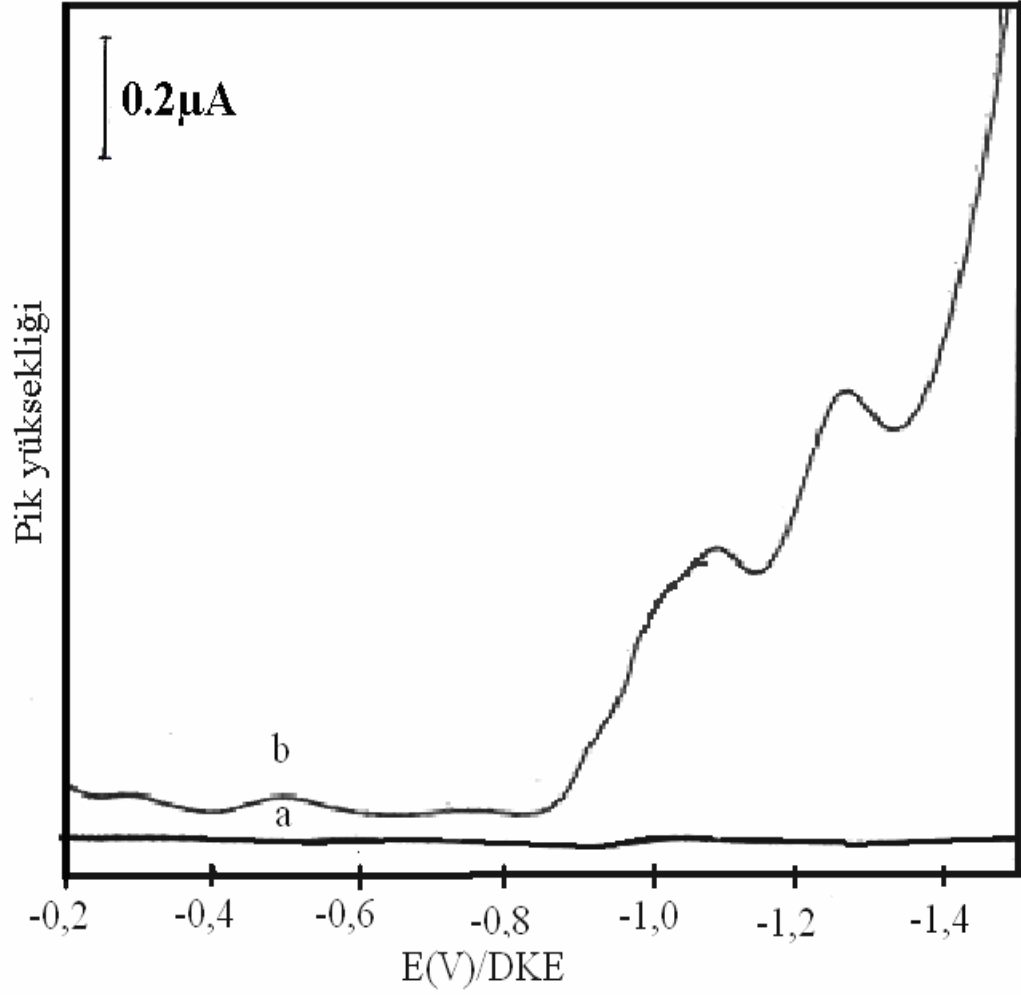
Şekil 4.2. Kuşburnu numunesinin pH=3 B-R tamponundaki polarogramı (a) 10 mL pH=3 BR tamponu (b) a + 0,1 mL numune

Numunenin pH=4 HAc/Ac⁻ tamponunda alınan polarogramında -0,43 , - 0,72 , - 0,88 , - 1,03 voltta pikler tespit edildi (Şekil 4.3.). -0,43 volttaki pikin Pb(II)'ye, - 1,03'deki pikin ise Zn(II) ve Ni(II)'ye ait olabileceği düşünüldü. -0,72'deki pikin ise As(III), Ti(IV) veya Cr(III)'e ait olabileceği düşünülerek yapılan denemeler sonucunda bu pikin, bahsedilen iyonlardan hiçbirine tam olarak uymadığı gözlemlendi.



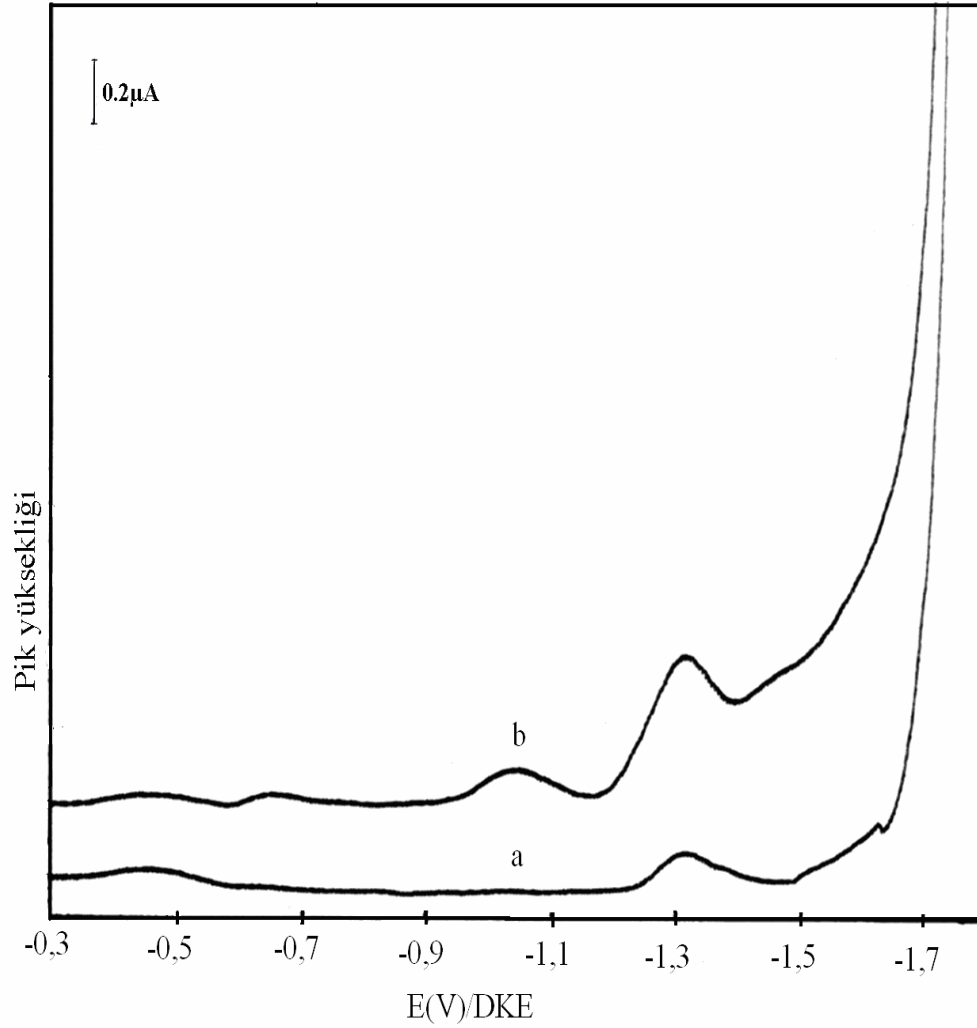
Şekil 4.3. Kuşburnu numunesinin pH=4 HAc/Ac⁻ tamponundaki polarogramı (a) 10 mL pH=4 HAc/Ac⁻ tamponu (b) a + 0,4 mL numune

pH= 6 HAc/Ac⁻ çözeltisinde, numune polarogramında tespit edilen -0,31 -0,51 , -1,0, -1,1 volttaki piklerin sırasıyla Cu(II), Pb(II), Ni(II) ve Zn(II)'ye ait olduğu , - 1,27 deki pikin ise Ni(II)'nin katalitik bir piki olabileceği düşünüldü (Şekil 4.5.).



Şekil 4.5. Kuşburnu numunesinin pH= 6 HAc/Ac⁻ tamponundaki polarogramı (a) 10 mL pH= 6 HAc/Ac⁻ çözeltisi (b) a + 0,4 mL numune

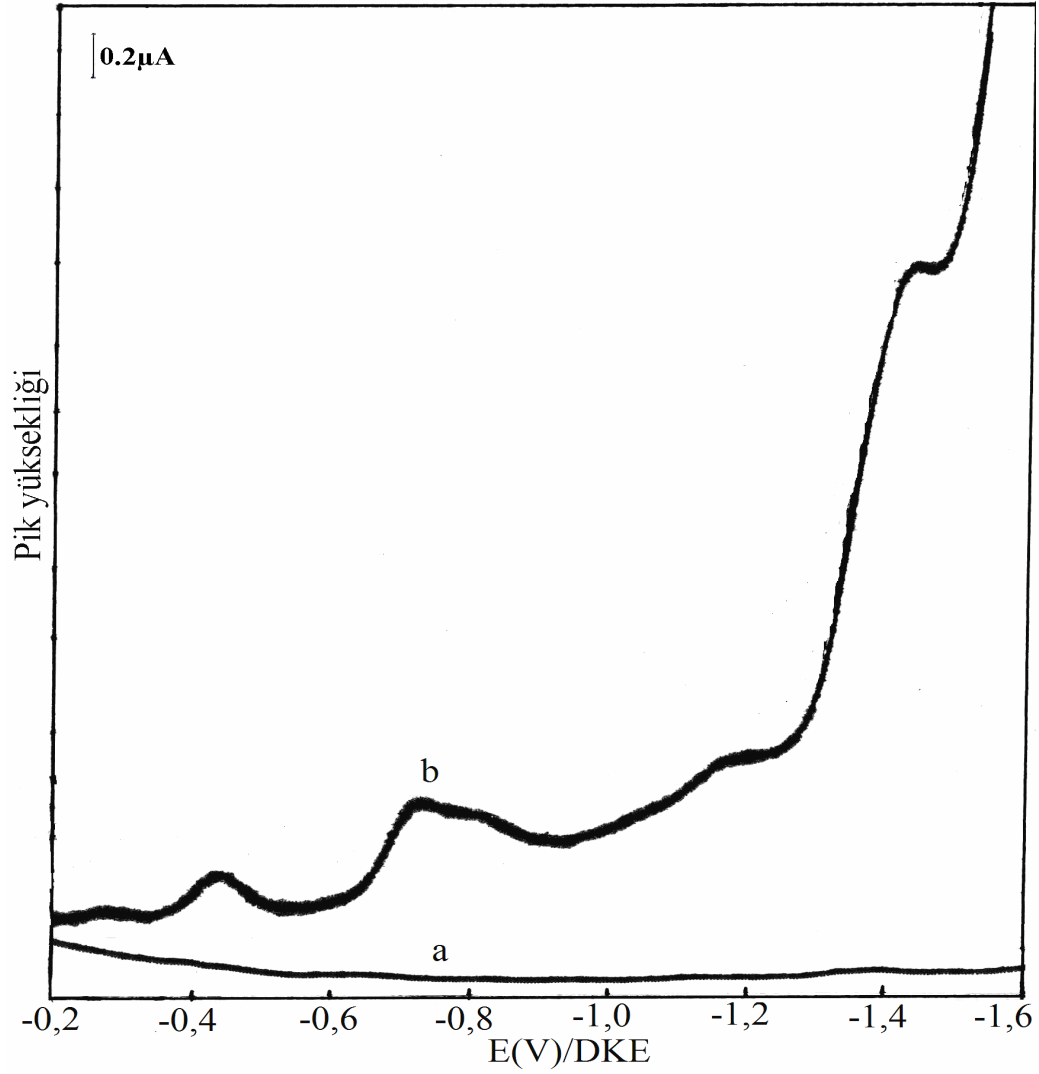
pH= 9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponunda alınan numune polarogramında -1,04, -1,32 voltta gözlenen piklerden -1,04 volttaki pikin Ni(II) 'ye, -1,32'deki pikin Zn(II) 'ye ait olduğu düşünüldü (Şekil 4.6.).



Şekil 4.6. Kuşburnu numunesinin pH= 9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponundaki polarogramı

(a) 10 mL pH= 9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu (b) a + 0,1 mL numune

pH=12 K_2CO_3 çözeltisinde numunenin polarogramı alındı ve -0,44, -0,72, -1,17, -1,42 voltta pikler gözlendi (Şekil 4.7.). -0,72'deki pikin Cd(II)'ye, -1,17'deki pikin Zn(II) ve Ni(II)'ye, ait olabileceği düşünüldü. -1,42'deki pik ise hidrojen indirgenme pikine çok yakın olması nedeniyle çalışılmadı.



Şekil 4.7. Kuşburnu numunesinin pH=12 K_2CO_3 çözeltisindeki polarogramı (a) 10 mL pH=12 K_2CO_3 çözeltisi (b) a + 0,4 mL numune

4.2. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) İyonlarının Farklı Ortamlardaki Polarografik Davranışlarının Standart Çözeltilerle İncelenmesi

Bu bölümde kuşburnu meyvesinde bulunduğu tespit edilen Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının standart çözeltileri kullanılarak farklı tampon ve ortamlarda polarografik davranışları incelendi. pH=2 HCl, pH=4 HAc/Ac⁻ tamponu, pH=9,5 NH₃/NH₄Cl tamponu ve pH=12 K₂CO₃ çözelti ortamlarının bu elementlerin, nitel ve nicel analizinde çalışılacak uygun ortamlar olduğu belirlendi.

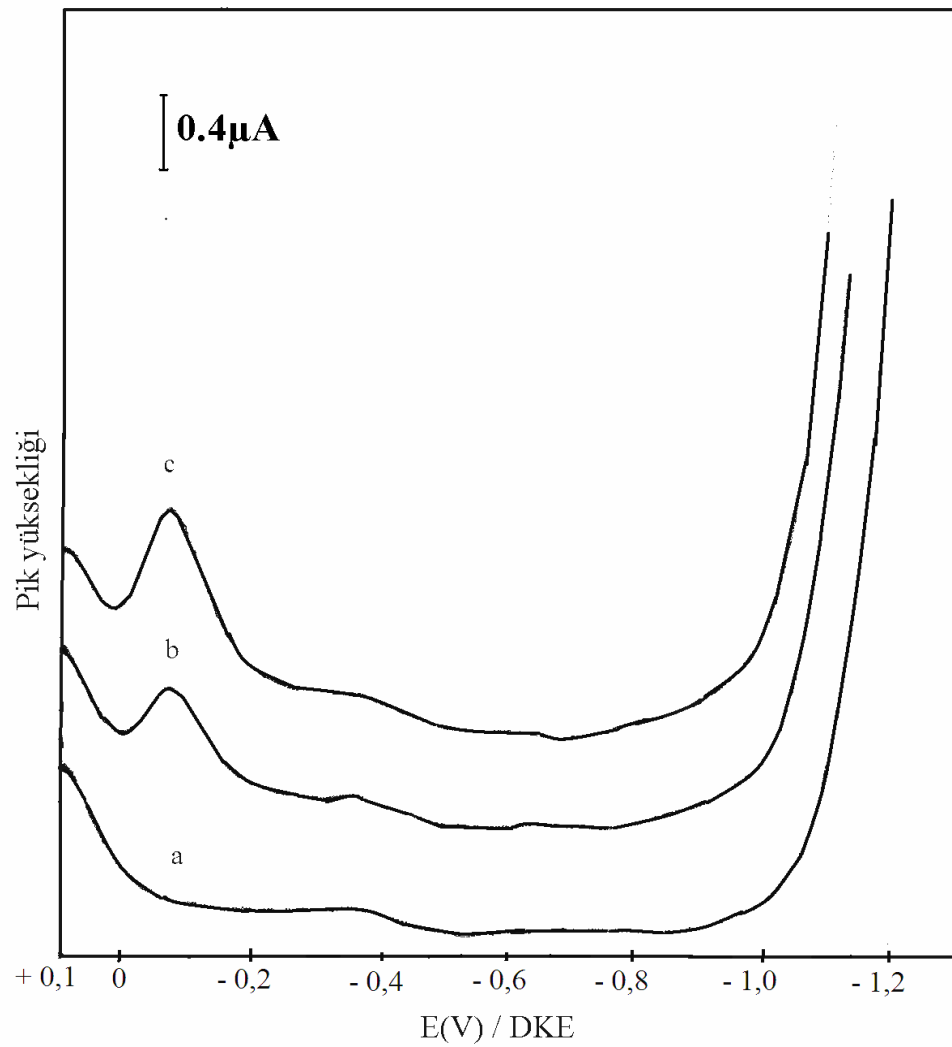
4.2.1. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=2HCl ortamında polarografik davranışlarının incelenmesi.

Polarografi hücresine 15 mL pH=2 HCl çözeltisi (destek elektrolit) kondu. Ortamda bulunan çözünmüş oksijen gazını uzaklaştırmak için çözelti içerisinde yaklaşık 5 dakika boyunca saf azot gazı geçirildi. Destek elektrolitin, kullanılan cıvanın ve kalomel elektrotun temiz olduğundan emin olmak için destek elektrolitin polarogramı alındı ve herhangi bir pik gözlenmedi. Daha sonra tayin edilecek iyonun 1×10^{-3} M standart çözeltisinden hücreye 0,1-0,2 mL arasında ilaveler yapıldı, her standart ilavesinden sonra çözelti içerisinde yaklaşık 2 dakika boyunca azot gazı geçirildi ve polarogramı alındı.

Polarogramlar incelenerek her bir iyon için indirgenme potansiyelleri ($E_{1/2}$), piklerin yüksekliği ve şekli belirlendi (Çizelge 4.1). İyonların standart çözeltilerinden belli hacimlerde yapılan ilavelerle her iyon için elde edilen pik yüksekliklerinde, iyon konsantrasyonuyla orantılı artışlar tespit edildi (Şekil: 4.8-Şekil 4.12). Sonuçta bu iyonların pH = 2 HCl ortamında nitel ve nicel analizlerinin yapılabileceği, Ni ve Zn piklerinin birbirine çok yakın olması nedeniyle (Ni için -0,98 V, Zn için -0,97 V) bir arada tayin edilemeyeceği belirlendi.

pH=2 HCl ortamında Cu (II) tayini

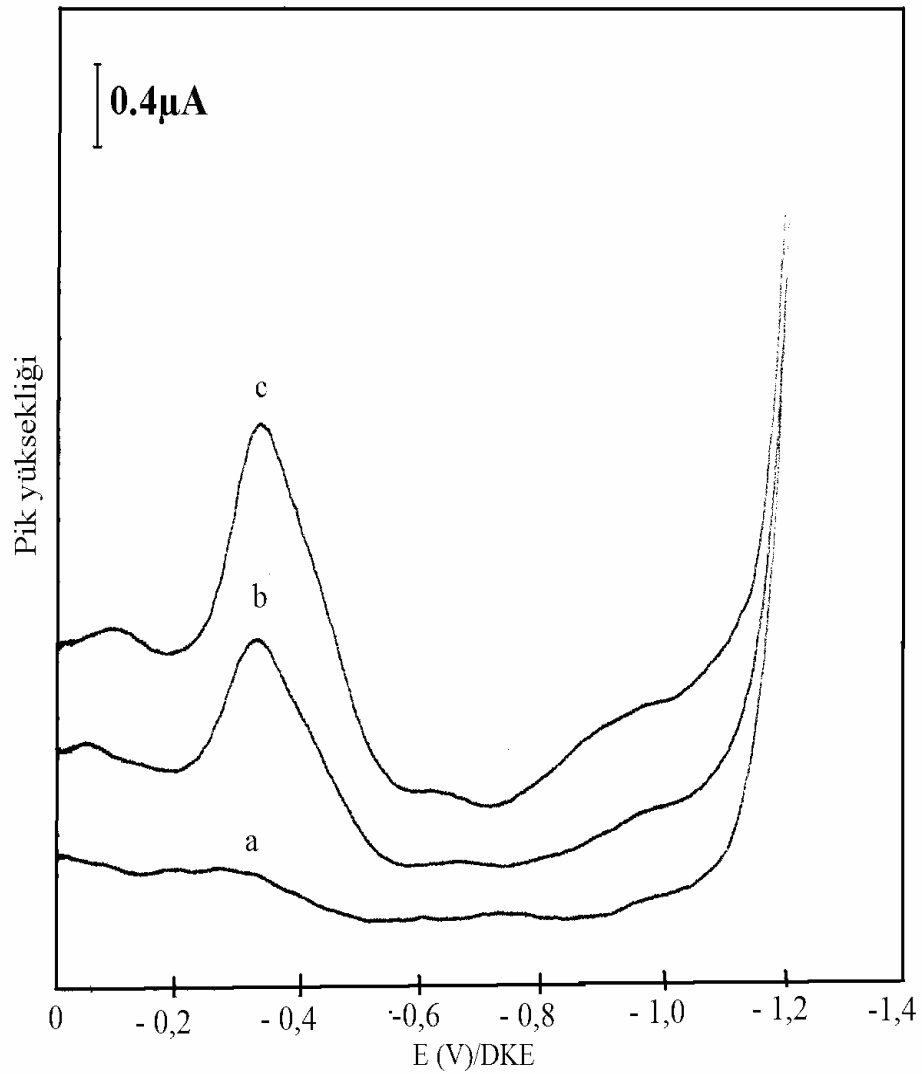
Çizelge 4.1. de verildiği gibi pH = 2 HCl ortamında Cu (II)'nin indirgenmesine ait pikin $-0,07$ voltta yaklaşık 2 cm yüksekliğinde olduğu görüldü. Standart Cu(II) çözeltisinden belli hacimler ilave edildiğinde ise pik yüksekliklerinde orantılı artışlar tespit edildi(Şekil 4.8.) .



Şekil 4.8. pH=2 HCl ortamında Cu(II) tayini (a) 15 mL pH=2 HCl çözeltisi (b) a + 0,1mL 1×10^{-3} M Cu(II) (c) b + 0,1mL 1×10^{-3} M Cu(II)

pH=2 HCl ortamında Mo (VI) tayini

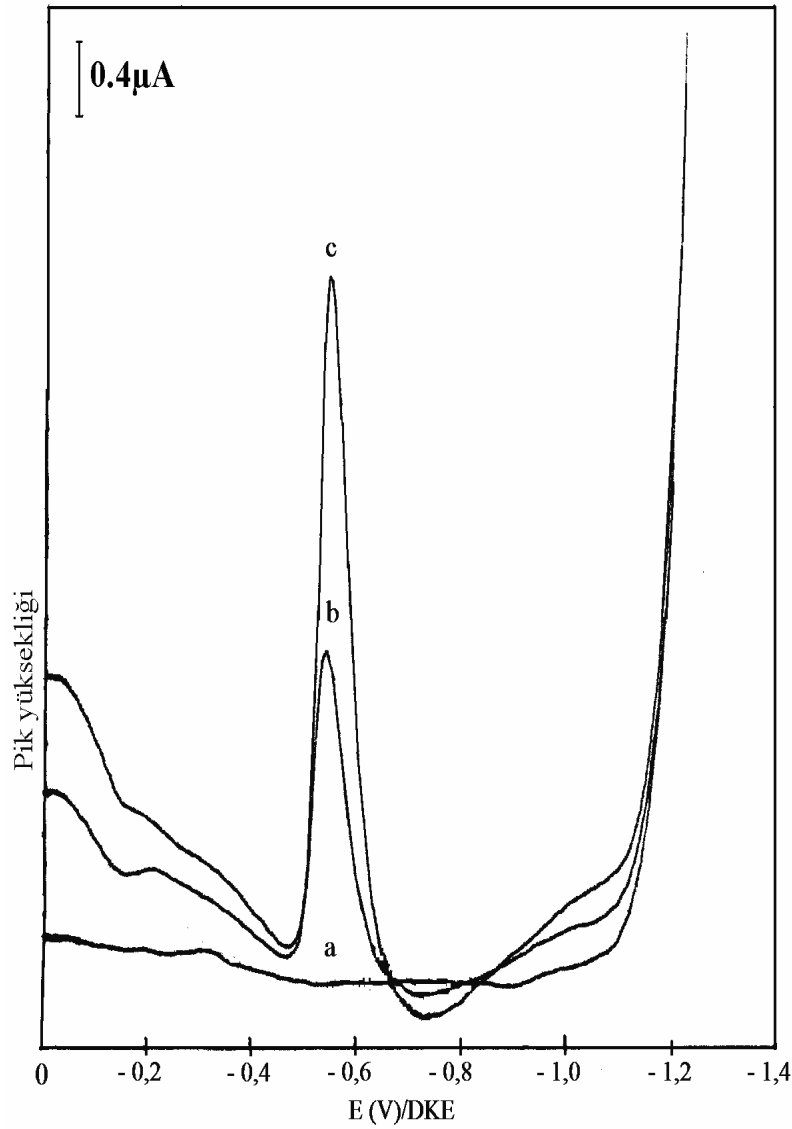
Şekil 4.9. incelendiğinde pH=2 HCl ortamında Mo(VI)'nın indirgenmesine ait pikin $-0,33$ volt ta yaklaşık 4 cm yüksekliğinde olduğu görüldü. Standart Mo(VI) çözeltisinden belli hacimler ilave edildiğinde Mo(VI)'nın indirgenmesine ait pikte Şekil 4.9.'da görüldüğü gibi orantılı artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.9. pH=2 HCl ortamında Mo(VI) tayini a) 15 mL pH=2 HCl çözeltisi (b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Mo(VI) (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Mo(VI)

pH=2 HCl ortamında Se (IV) tayini

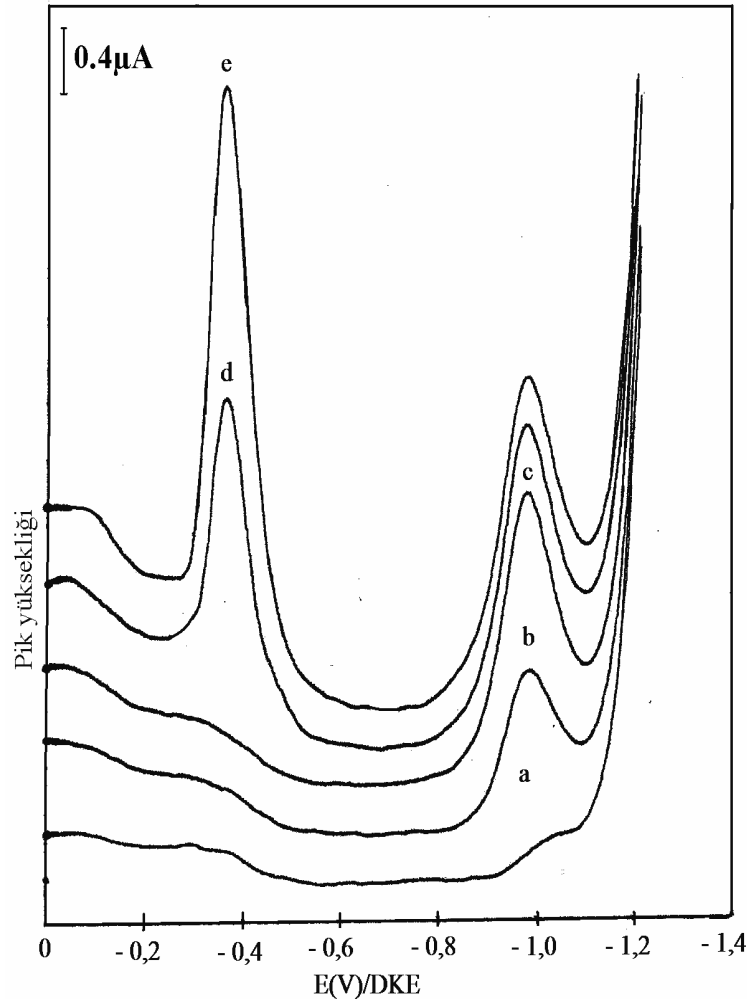
Şekil 4.10. incelendiğinde pH=2 HCl ortamında Se (IV)'ün indirgenmesine ait pikin – 0,54 voltta yaklaşık 11 cm yüksekliğinde olduğu görüldü. Standart Se (IV) çözeltisinden belli hacimlerde ilave edildiğinde Se (IV)'ün indirgenmesine ait pikte Şekil 4.10.'de görüldüğü gibi orantılı artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.10. pH=2 HCl ortamında Se (IV) tayini (a) 15 mL pH=2 HCl çözeltisi (b) a +0,1 mL 1×10^{-3} M Se (IV) (c) b+0,1 mL 1×10^{-3} M Se (IV)

pH=2 HCl ortamında Ni (II) ve Pb (II) tayini

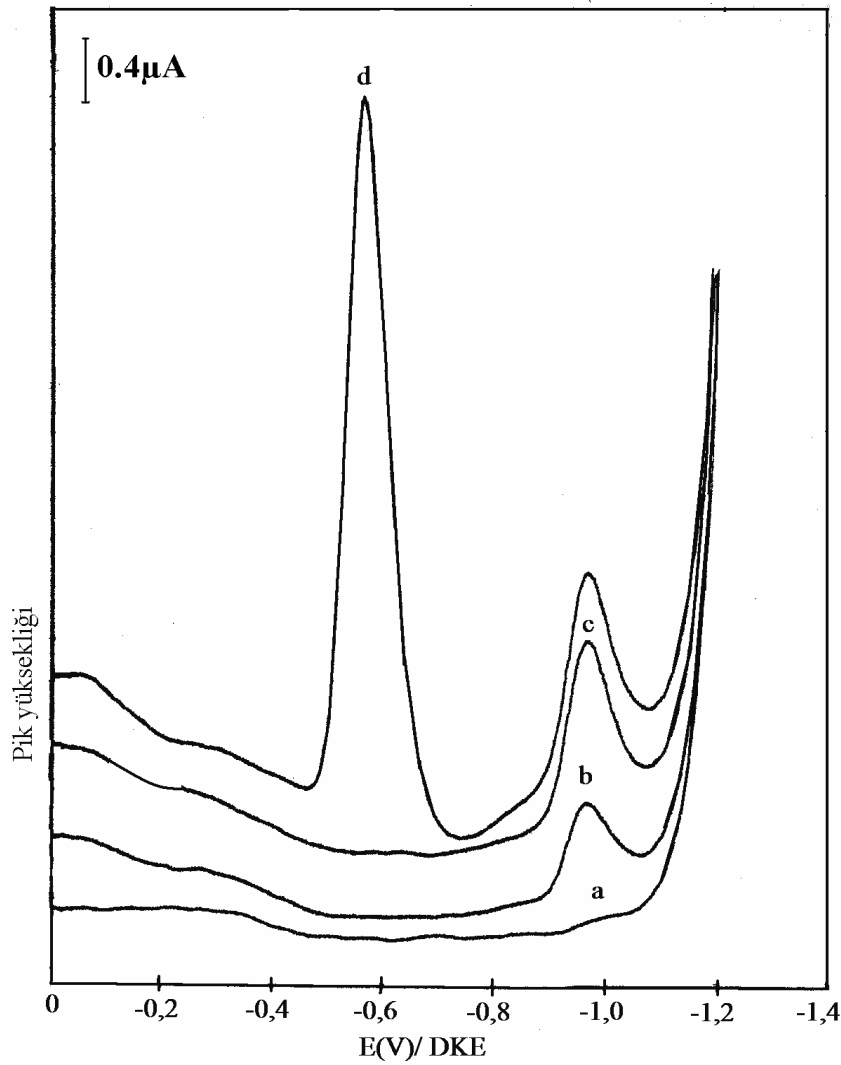
Şekil 4.11.' de verilen polarogram incelendiğinde Ni (II)'nin indirgenmesine ait pikin $-0,98$ voltta yaklaşık 4 cm yüksekliğinde, Pb (II)'nin indirgenmesine ait pikin ise $-0,37$ voltta yaklaşık 10 cm yüksekliğinde olduğu görüldü. pH=2 HCl ortamında standart Ni (II) ve Pb (II) çözeltilerinden belli hacimler ilave edildiğinde Ni (II) ve Pb (II)'nin indirgenmelerine ait piklerde Şekil 4.11.'de görüldüğü gibi uygun artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.11. pH=2 HCl ortamında Ni (II) ve Pb (II) tayini (a) 15 mL pH=2 HCl çözeltisi (b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Ni (II) (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Ni (II) (d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Pb (II) (e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Pb (II)

pH=2 HCl ortamında Zn (II) ve Cd (II) tayini

Şekil 4.12. incelendiğinde Zn (II) indirgenmesine ait pikin $-0,97$ voltta, yaklaşık 3 cm yüksekliğinde, Cd (II)'nin indirgenmesine ait pikin ise $-0,57$ voltta, yaklaşık 14 cm yüksekliğinde olduğu görüldü. pH=2 HCl ortamında standart Zn (II) ve Cd (II) çözeltileri ilave edildiğinde Şekil 4.12.'de görüldüğü gibi uygun artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.12. pH=2 HCl ortamında Cd (II) ve Zn (II) tayini (a) 15 mL pH=2 HCl çözeltisi (b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Zn (II) (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Zn (II) (d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cd (II)

Çizelge 4.1. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=2 HCl ortamındaki polarografik davranışları

İyonlar (mol/L)	$E_{1/2}$ (V)	Pik yüksekliği (cm)	Pik şekli
$1,3 \times 10^{-5}$ M Cu^{2+}	- 0,07	2,2	Keskin
$1,3 \times 10^{-5}$ M Pb^{2+}	- 0,37	9,9	Keskin
$6,6 \times 10^{-6}$ M Cd^{2+}	- 0,57	13,7	Keskin
$1,3 \times 10^{-5}$ M Zn^{2+}	- 0,97	3,2	Keskin
$1,3 \times 10^{-5}$ M Ni^{2+}	- 0,98	4,2	Keskin
$1,3 \times 10^{-5}$ M Se (IV)	- 0,54	11,6	Keskin
$1,3 \times 10^{-5}$ M Mo(VI)	- 0,33	4,2	Keskin

Cihaz değerleri : C.R.:0,2 mA ; X:0,05 V/cm ; Y:10mV/s ; T.H. : 5 mV/s

4.2.2. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında polarografik davranışlarının incelenmesi

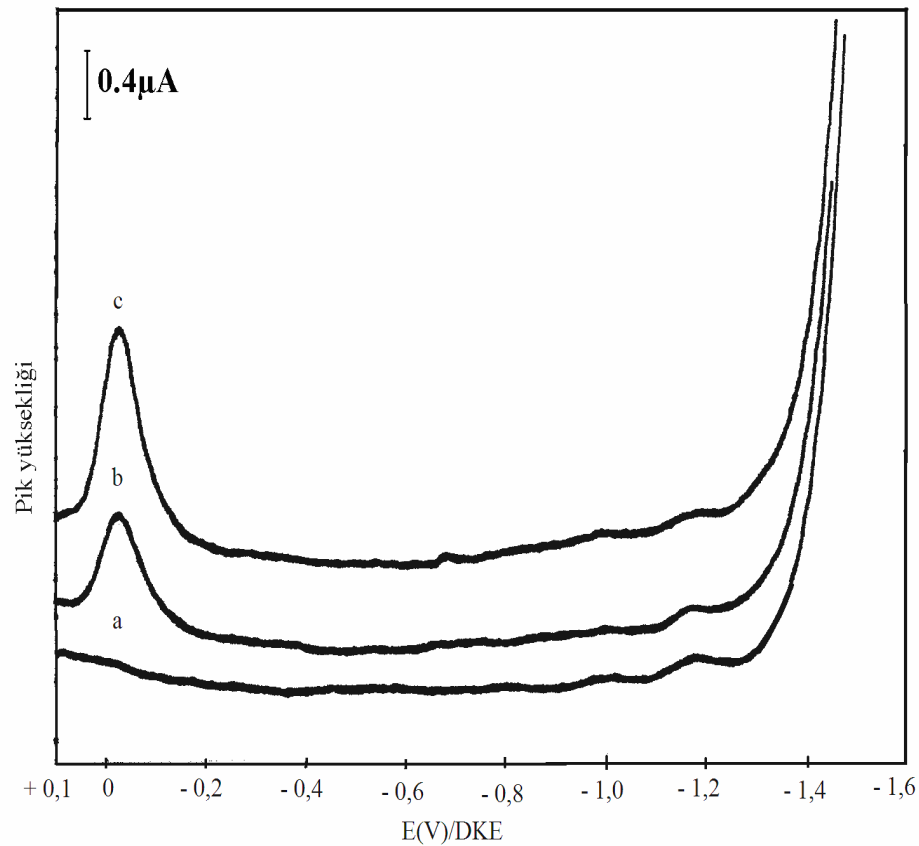
Polarografi hücresine 15 mL 1M pH=4 HAc/Ac⁻ çözeltisi kondu ve destek elektrolit içerisinden yaklaşık 5 dakika boyunca saf azot gazı geçirildi. Azot gazı geçirilme işlemi bittikten sonra destek elektrolitin polarogramı alındı ve destek elektrolite ait herhangi bir pike rastlanmadı. Daha sonra elektrolit çözeltisi üzerine tayin edilecek iyonun standart çözeltisinden 0,1-0,2 mL arasında belli bir hacim ilave edildi, hücre içerisinden 2 dakika boyunca tekrar azot geçirildi ve polarogramı alındı. Her standart çözelti ilavesinden sonra azot gazı geçirme ve polarogram alma işlemleri tekrarlandı.

Her bir iyonla ait çalışmalar incelenerek indirgenme potansiyelleri($E_{1/2}$), pik yükseklikleri ve şekli (Çizelge 4.2) , standart ilavelerle pik yüksekliklerindeki artışlar tespit edildi (Şekil 4.13- Şekil 4.18). Se ve Mo'ne ait iki, Cu, Pb, Cd, Zn 'ya ait analize uygulanabilir birer keskin pik tespit edildi. Ni için gözlenen yayvan ve diğerlerine göre yüksek olmayan -1,05 volttaki pikin Ni analizi için uygulanabilir

olduğu fakat duyarlılığın düşük olacağı sonucuna varıldı. Ayrıca bu ortamda Ni ve Zn'nun birbirine girişim etkilerinin olabileceği ve bir arada iken analiz edilemeyeceği de gözlemlendi.

pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Cu (II) tayini

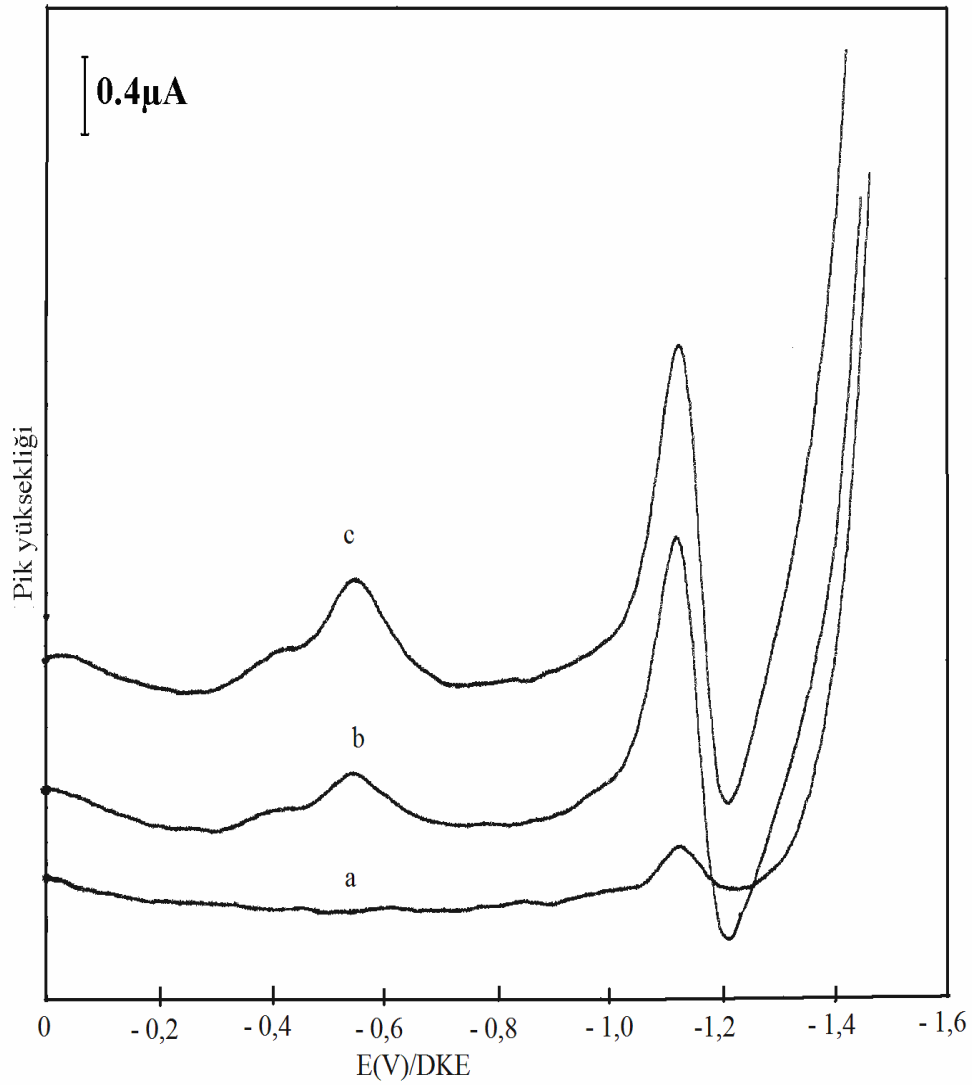
Şekil 4.13. incelendiğinde Cu (II)'nin indirgenmesine ait pikin $-0,03$ voltta yaklaşık $3,5$ cm yüksekliğinde olduğu görüldü. pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında standart Cu(II) çözeltileri ilave edildiğinde Cu(II)'nin indirgenmesine ait pikte Şekil 4.13.'de görüldüğü gibi orantılı artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.13. pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Cu (II) tayini (a) 15 mL 1,0 M HAc/Ac⁻ (b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cu(II) (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cu(II)

pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Mo(VI) tayini

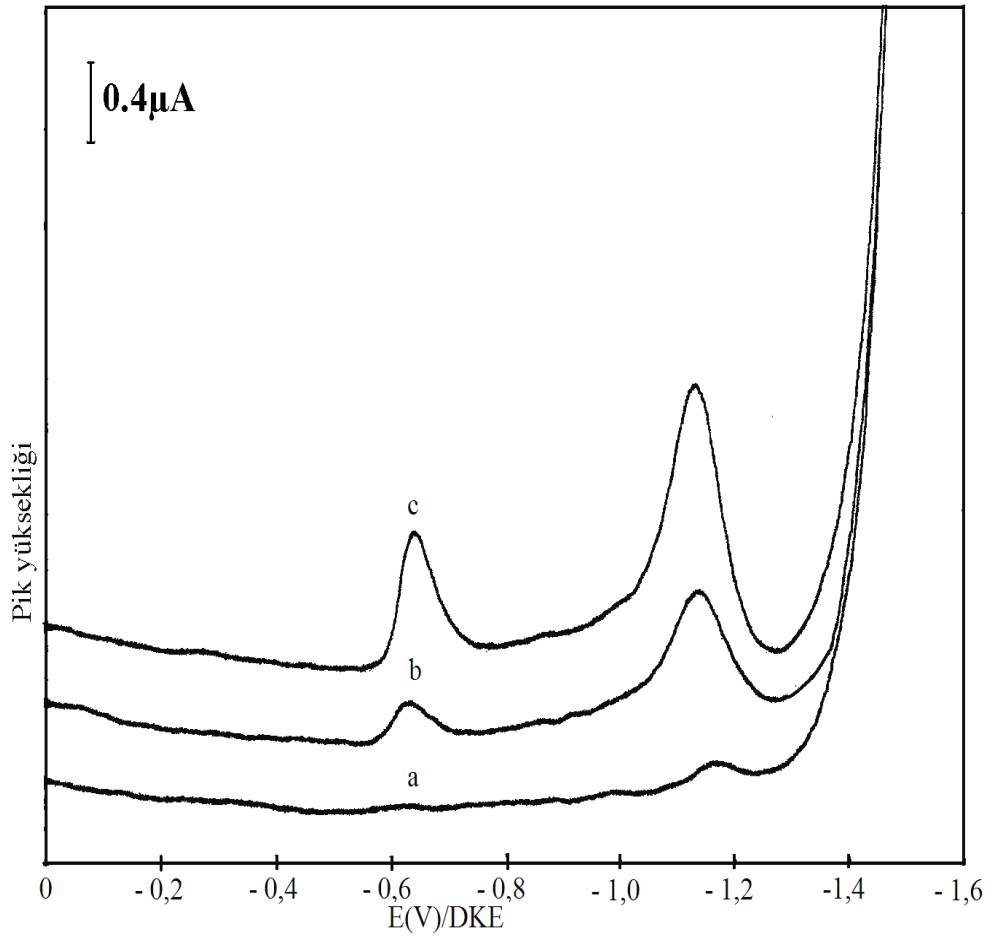
pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Mo(VI)'nın indirgenmesine ait iki pikin olduğu bunlardan birincisinin -0,55 voltta yaklaşık 2 cm yüksekliğinde, ikincisinin ise -1,13 voltta ve yaklaşık 6,5 cm yüksekliğinde olduğu görüldü. Standart Mo(VI) çözeltilerinden belli hacimler ilave edildiğinde Mo(VI)'nın indirgenmesine ait piklerde Şekil 4.14.'de görüldüğü gibi uygun artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.14. pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Mo(VI) tayini (a)15 mL 1,0 M HAc/Ac⁻
(b) a + 0,1 mL 1x10⁻³ M Mo(VI) (c) b + 0,1 mL 1x10⁻³ M Mo(VI)

pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Se (IV) tayini

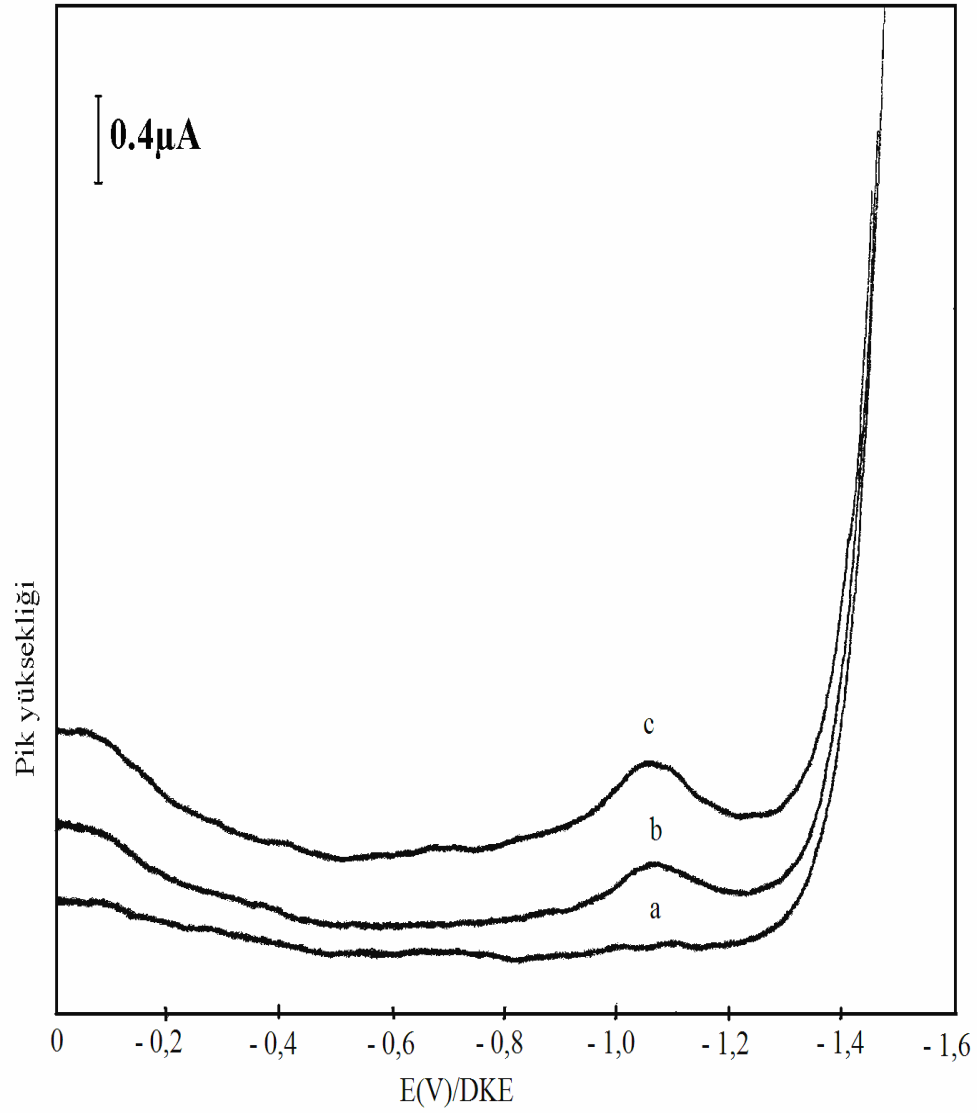
Şekil 4.15. incelendiğinde Se (IV)'ün indirgenmesine ait iki pik olduğu bunlardan birincisinin - 0,64 voltta yaklaşık 2 cm yüksekliğinde ikincisinin ise -1,14 voltta yaklaşık 4 cm yüksekliğinde olduğu görüldü. Bu ortamda standart Se (IV) çözeltileri ilave edildiğinde Se (IV)'ün indirgenmesine ait piklerde Şekil 4.15'de görüldüğü gibi konsantrasyonla orantılı artışlar belirlendi.



Şekil 4.15. pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Se(IV) tayini (a) 15 mL 1,0 M pH=4 HAc/Ac⁻ (b) a + 0,1 mL 1x10⁻³ M Se(IV) (c) b + 0,1 mL 1x10⁻³ M Se(IV)

pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Ni (II) tayini

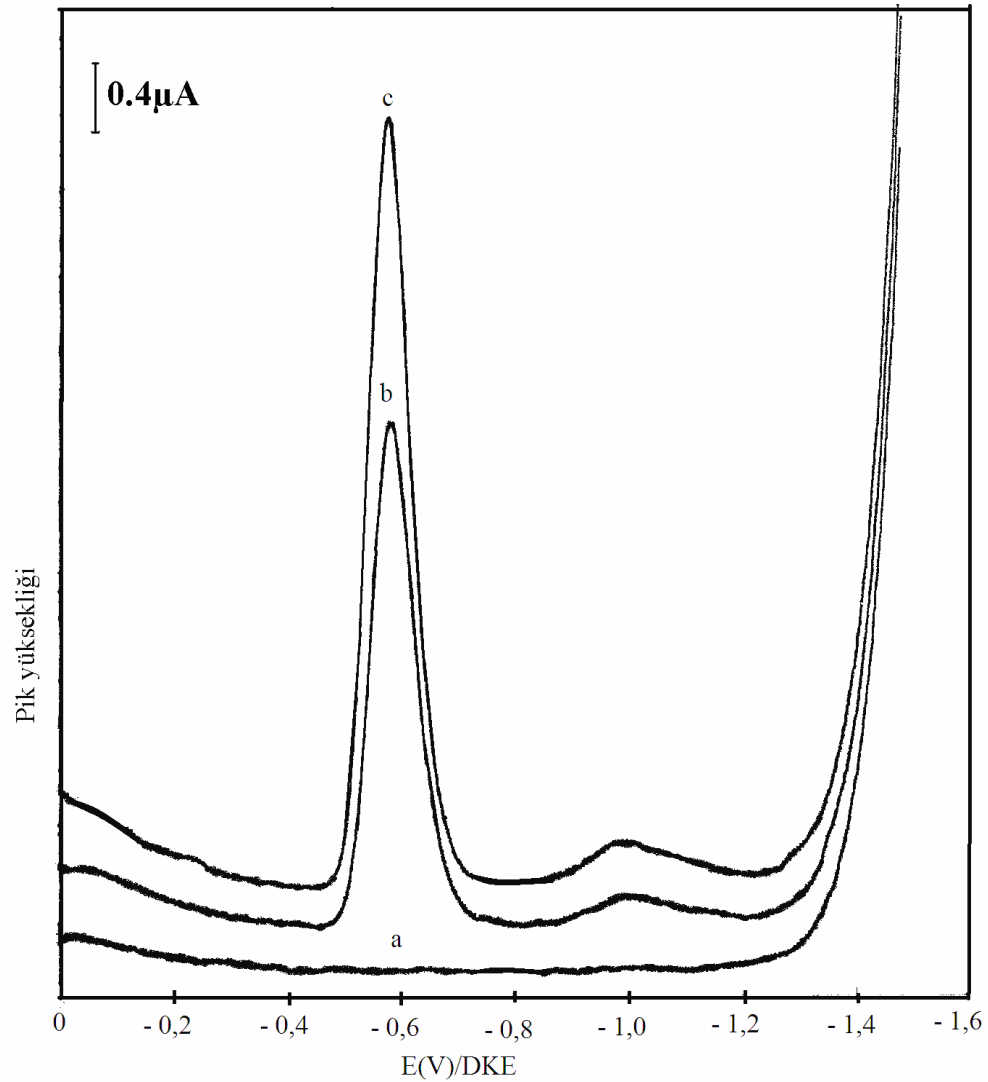
Şekil 4.16. incelendiğinde Ni (II) 'nin indirgenmesine ait pikin - 1,05 voltta yaklaşık 1 cm yüksekliğinde olduğu görüldü ve standart Ni (II) çözeltileri ilavesiyle pik yüksekliklerinde uygun artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.16. pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Ni(II) tayini (a) 15 mL 1,0 M HAc/Ac⁻
(b) a + 0,1 mL 1x10⁻³ M Ni(II) (c) b + 0,1 mL 1x10⁻³ M Ni(II)

pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Cd(II) tayini

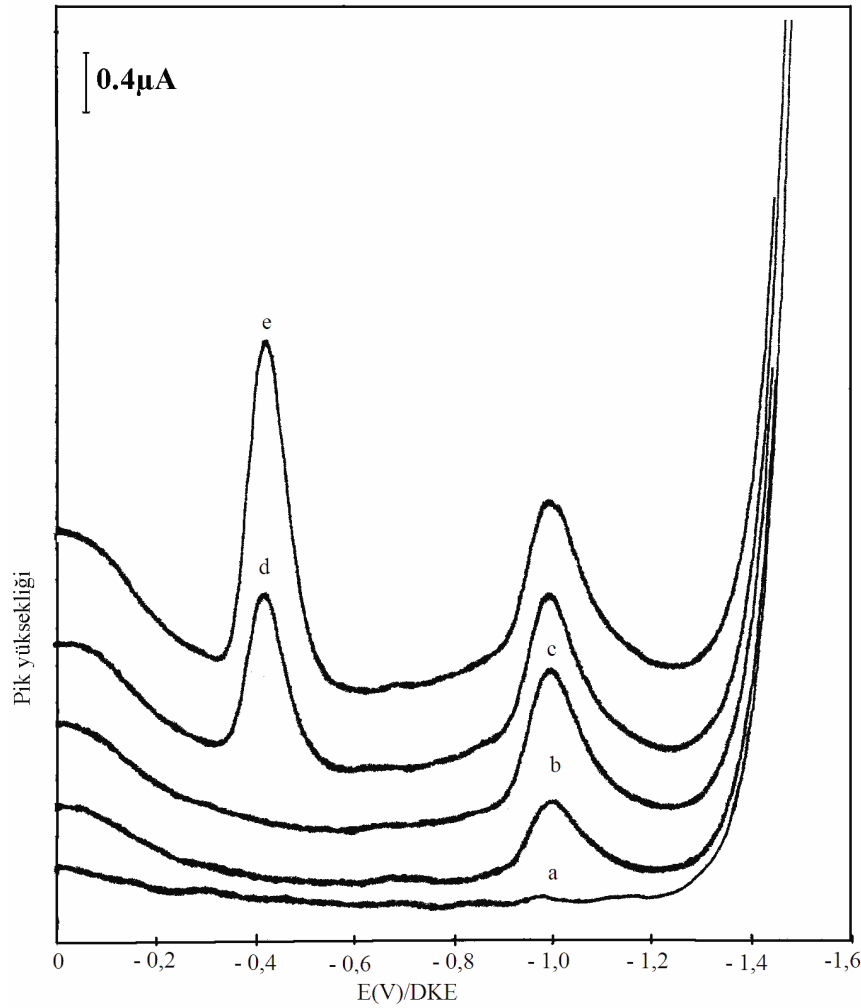
Şekil 4.17. incelendiğinde Cd(II) 'nin indirgenmesine ait pikin $-0,58$ voltta yaklaşık 14 cm yüksekliğinde olduğu görüldü. pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında standart Cd (II) çözeltileri ilave edildiğinde Cd (II)'nin indirgenmesine ait pikte uygun artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.17. pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Cd(II) tayini (a) 15 mL $1,0$ M pH=4 HAc/Ac⁻ (b) a + $0,1$ mL 1×10^{-3} M Cd(II) (c) b + $0,1$ mL 1×10^{-3} M Cd(II)

pH=4 HAc/Ac⁻ ortamında Zn(II) ve Pb(II) tayini

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi Zn(II)’nin indirgenmesine ait pikin $-1,0$ voltta, yaklaşık 3 cm yüksekliğinde, Pb(II)’nin indirgenmesine ait pikin ise $-0,42$ voltta yaklaşık 7 cm yüksekliğinde olduğunda tespit edildi. Bu ortamda standart Zn(II) ve Pb(II) çözeltileri ilave edildiğinde Zn(II) ve Pb(II)’nin indirgenmelerine ait piklerde uygun artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.18. pH= 4 HAc/Ac⁻ ortamında Zn(II) ve Pb(II) tayini (a) 15 mL 1,0 M pH=4 HAc/Ac⁻ (b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Zn(II) (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Zn(II) (d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Pb(II) (e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Pb(II)

Çizelge 4.2. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II),Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH= 4 HAc/Ac⁻ (1M) ortamındaki polarografik davranışları.

İyonlar (mol/L)	E _{1/2} (V)	Pik yüksekliği (cm)	Pik şekli
1,3x10 ⁻⁵ M Cu ²⁺	- 0,03	3,6	Keskin
1,3x10 ⁻⁵ M Pb ²⁺	- 0,42	7	Keskin
1x10 ⁻⁵ M Cd ²⁺	- 0,58	13,6	Keskin
1,3x10 ⁻⁵ M Zn ²⁺	- 1,0	3	Keskin
1,3x10 ⁻⁵ M Ni ²⁺	- 1,05	1	Yayvan
1,3x10 ⁻⁵ M Se (IV)	- 0,64	2	Keskin
	- 1,14	3,8	Keskin
1,3x10 ⁻⁵ M Mo(VI)	- 0,55	2	Keskin
	- 1,13	6,5	Keskin

Cihaz değerleri : C.R.:0,2 mA ; X:0,05 V/cm ; Y:10mV/s ; T.H. : 5 mV/s

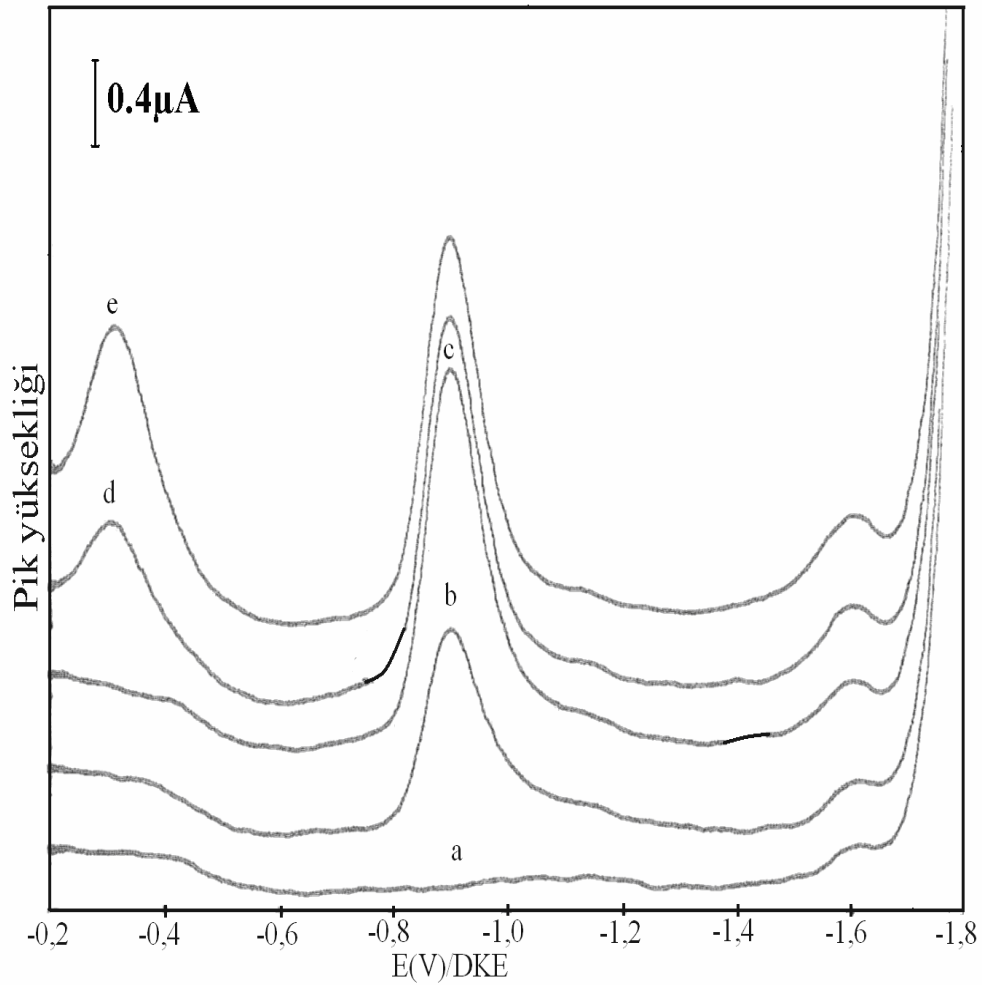
4.2.3. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=9 NH₃/NH₄Cl ortamında polarografik davranışlarının incelenmesi

Polarografi hücresine 1M NH₃/NH₄Cl tamponundan 15 mL kondu. Hücreden yaklaşık 5 dakika boyunca saf azot gazı geçirildi. Azot gazı geçirilme işlemi bittikten sonra destek elektrolitin polarogramı alındı ve herhangi bir pike rastlanmadı. Daha sonra tayin edilecek iyonla ait çözelti, hücre içerisine ilave edildi, hücre içerisinden 2 dakika boyunca azot gazı geçirildi ve polarogramı alındı. Her standart çözelti ilavesinden sonra azot gazı geçirme ve polarogram alma işlemleri tekrarlandı.

Polarogramlar incelendiğinde (Şekil 4.19- Şekil 4.23) Çinko, bakır, kurşun, kadmiyum, nikel ve selenyuma ait keskin, analize uygulanabilir pikler gözlemlendi. Mo için elde edilen -0,82 volttaki indirgenme pikinin oldukça yayvan olması tayin duyarlılığının bu ortamda diğer iyonlara göre daha düşük olduğu sonucuna varıldı. Standart çözeltilerden belli hacimlerde ilavelerle tüm iyonlar için pik yüksekliklerinde konsantrasyonla orantılı artışlar belirlendi.

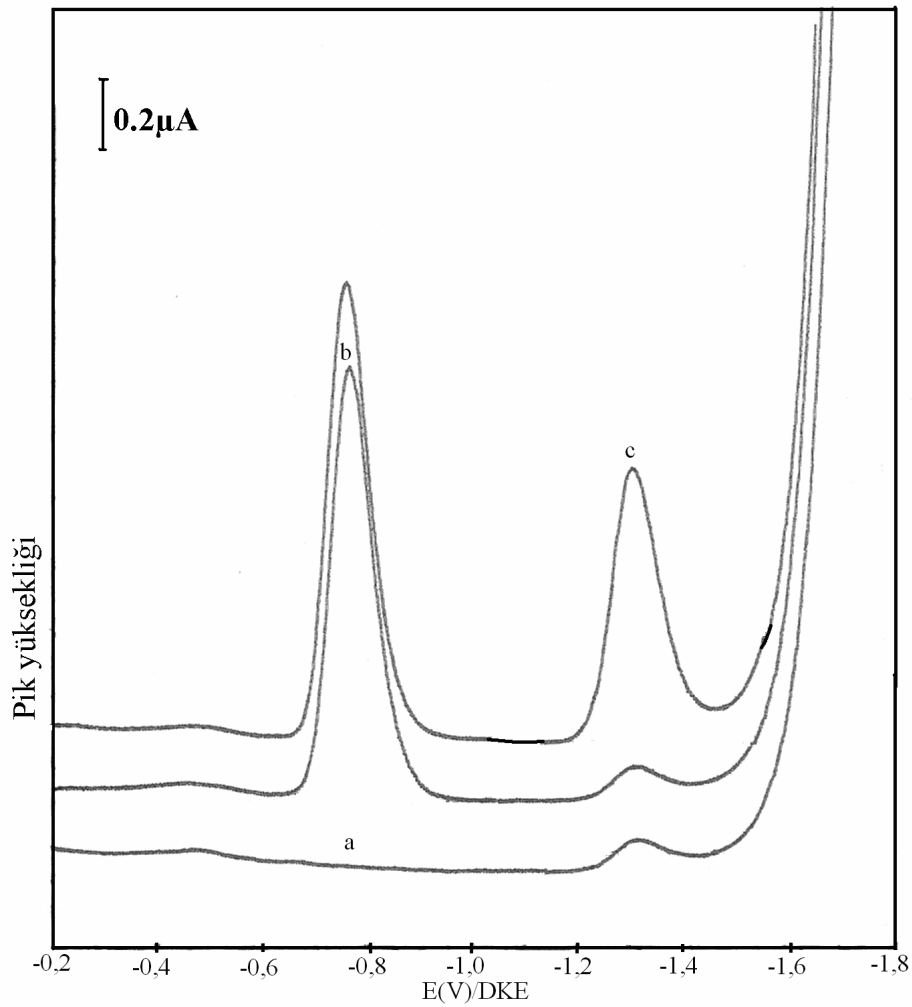
pH=9 NH₃/NH₄Cl ortamında Cu(II) ve Ni(II) tayini

Şekil 4.19. incelendiğinde Cu(II)'nin indirgenmesine ait pikin $-0,36$ voltta yaklaşık 3 cm yüksekliğinde, Ni(II)'nin indirgenmesine ait pikin ise $-0,9$ voltta yaklaşık 5 cm yüksekliğinde olduğunda görüldü. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında standart Cu(II) ve Ni(II) çözeltileri ilave edildiğinde Cu(II) ve Ni(II)'nin indirgenmelerine ait piklerde Şekil 4.19.'da görüldüğü gibi uygun artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.19. pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Cu(II) ve Ni(II) tayini (a) 15 mL $1,0$ M pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu (b) a + $0,1$ M 1×10^{-3} M Ni(II) (c) b + $0,1$ M 1×10^{-3} M Ni(II) (d) c + $0,1$ M 1×10^{-3} M Cu(II) (e) d + $0,1$ M 1×10^{-3} M Cu(II)
pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Cd(II) ve Zn(II) tayini

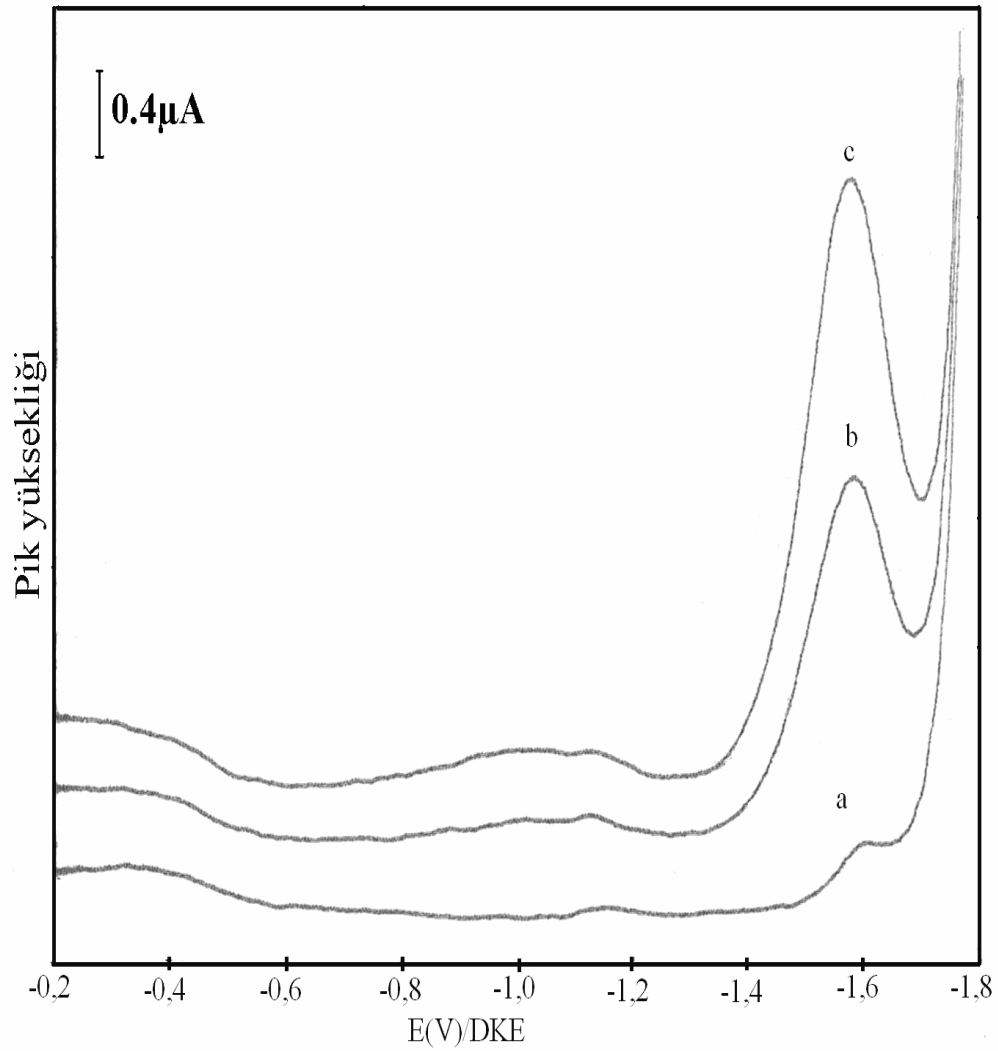
Şekil 4.20. incelendiğinde Cd(II)'nin indirgenmesine ait pikin $-0,76$ voltta, yaklaşık 8 cm yüksekliğinde, Zn(II)'nin indirgenmesine ait pikin ise $-1,3$ voltta yaklaşık 5 cm yüksekliğinde olduğunda görüldü. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında standart Cd(II) ve Zn(II) çözeltileri ilave edildiğinde Cd(II) ve Zn(II)'nin indirgenmelerine ait piklerde Şekil 4.20.'de görüldüğü gibi uygun artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.20. pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Cd(II) ve Zn(II) tayini (a) 15 mL 1,0 M pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (b) a+0,1 mL 1×10^{-3} M Cd(II) (c) b+0,1 mL 1×10^{-3} M Zn(II)

pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Se(IV) tayini

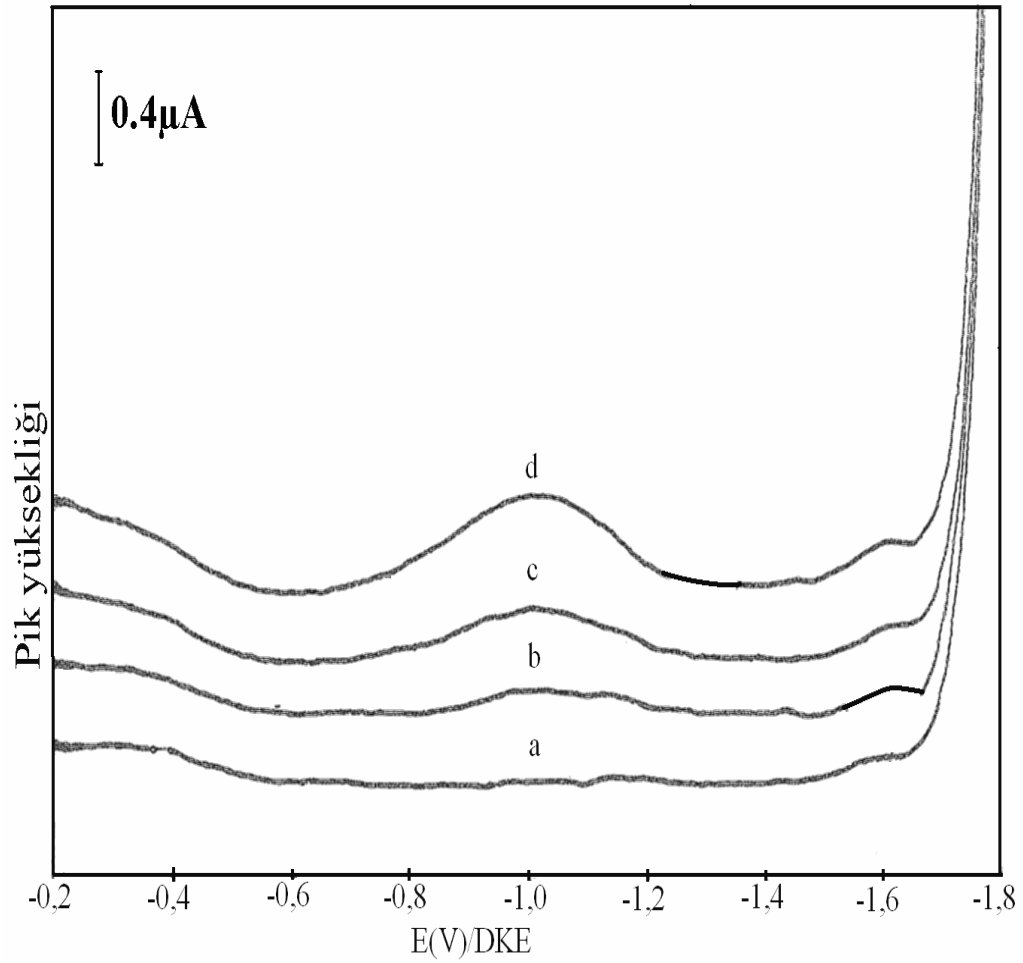
Şekil 4.21. incelendiğinde Se (IV)'ün indirgenmesine ait pikin -1,58 voltta yaklaşık 6,5 cm yüksekliğinde olduğu görüldü. pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında standart Se (IV) çözeltileri ilave edildiğinde Se(IV)'ün indirgenmesine ait piklerde Şekil 4.21.'de görüldüğü gibi uygun artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.21. pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Se(IV) tayini (a) 15 mL 1,0 M pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Se (IV) (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Se (IV)

pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Mo(VI) tayini

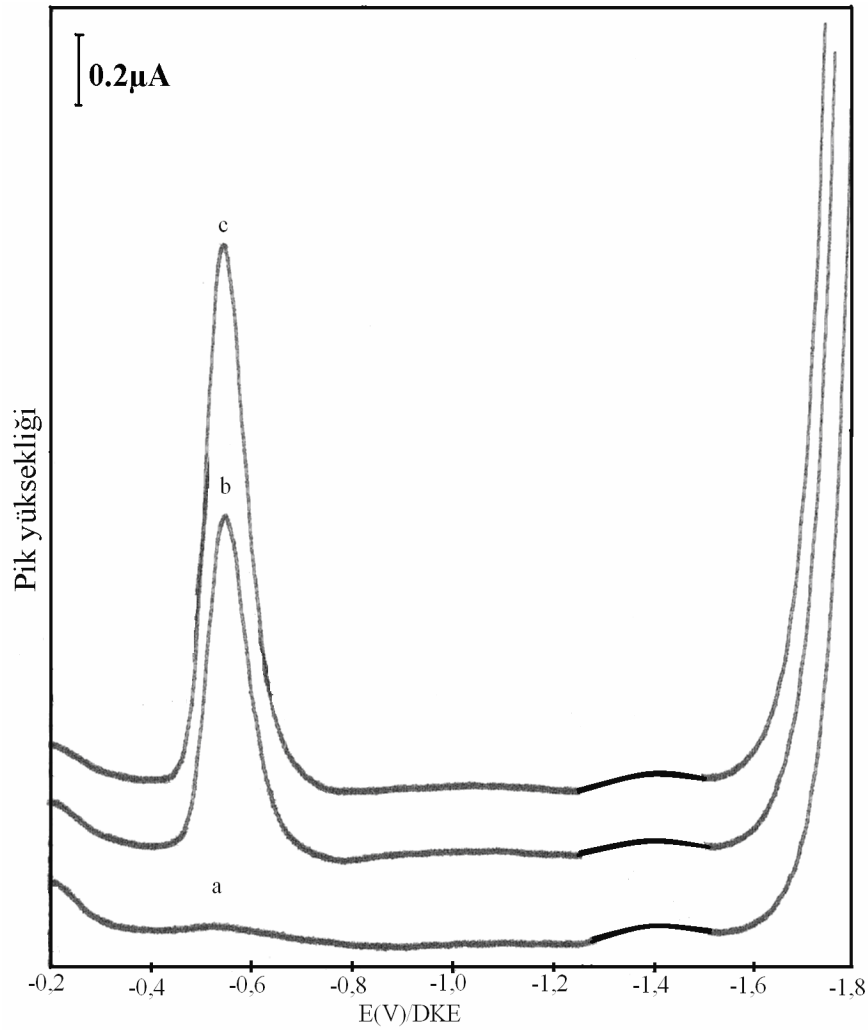
Şekil 4.22. incelendiğinde Mo(VI)'nın indirgenmesine pikin $-0,82$ volt civarında yaklaşık $1,3$ cm yüksekliğinde olduğu görüldü. $\text{pH}=9$ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında standart Mo(VI) çözeltileri ilave edildiğinde Mo(VI)'nın indirgenmesine ait piklerde şekil 4.22.'de görüldüğü gibi artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.22. $\text{pH}=9$ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Mo(VI) tayini (a) 15 mL $1,0$ M $\text{pH}=9$ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (b) a + $0,1$ mL 1×10^{-3} M Mo(VI) (c) b + $0,1$ mL 1×10^{-3} M Mo(VI) (d) c + $0,1$ mL 1×10^{-3} M Mo(VI)

$\text{pH}=9$ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Pb(II) tayini

Şekil 4.23. incelendiğinde Pb(II) 'nin indirgenmesine ait pikin $-0,55$ voltta yaklaşık 10 cm yüksekliğinde olduğu görüldü. $\text{pH}=9$ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında standart Pb (II) çözeltileri ilave edildiğinde Pb (II)'nin indirgenmesine ait pikte Şekil 4.23.'de görüldüğü gibi uygun artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.23. $\text{pH}=9$ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Pb(II) tayini (a) 15 mL $1,0$ M $\text{pH}=9$ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (b) a+ $0,1$ mL 1×10^{-3} M Pb(II) (c) b+ $0,1$ mL 1×10^{-3} M Pb(II)

Çizelge 4.3. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının $\text{pH}=9$ $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (1M) ortamındaki polarografik davranışları.

İyonlar (mol/L)	E _{1/2} (V)	Pik yüksekliği (cm)	Pik şekli
1,3x10 ⁻⁵ M Cu ²⁺	- 0,36	2,8 cm	Keskin
6,6x10 ⁻³ M Pb ²⁺	- 0,55	10,4 cm	Keskin
6,6x10 ⁻⁶ M Cd ²⁺	- 0,76	8,3 cm	Keskin
6,6x10 ⁻⁶ M Zn ²⁺	- 1,3	5,2 cm	Keskin
1,3x10 ⁻⁵ M Ni ²⁺	- 0,9	5 cm	Keskin
1,3x10 ⁻⁵ M Se (IV)	- 1,58	6,6 cm	Keskin
2,6x10 ⁻⁵ M Mo(VI)	- 0,82	1,3 cm	Yayvan

Cihaz değerleri : C.R.:0,2 mA ; X:0,05 V/cm ; Y:10mV/s ; T.H. : 5 mV/s

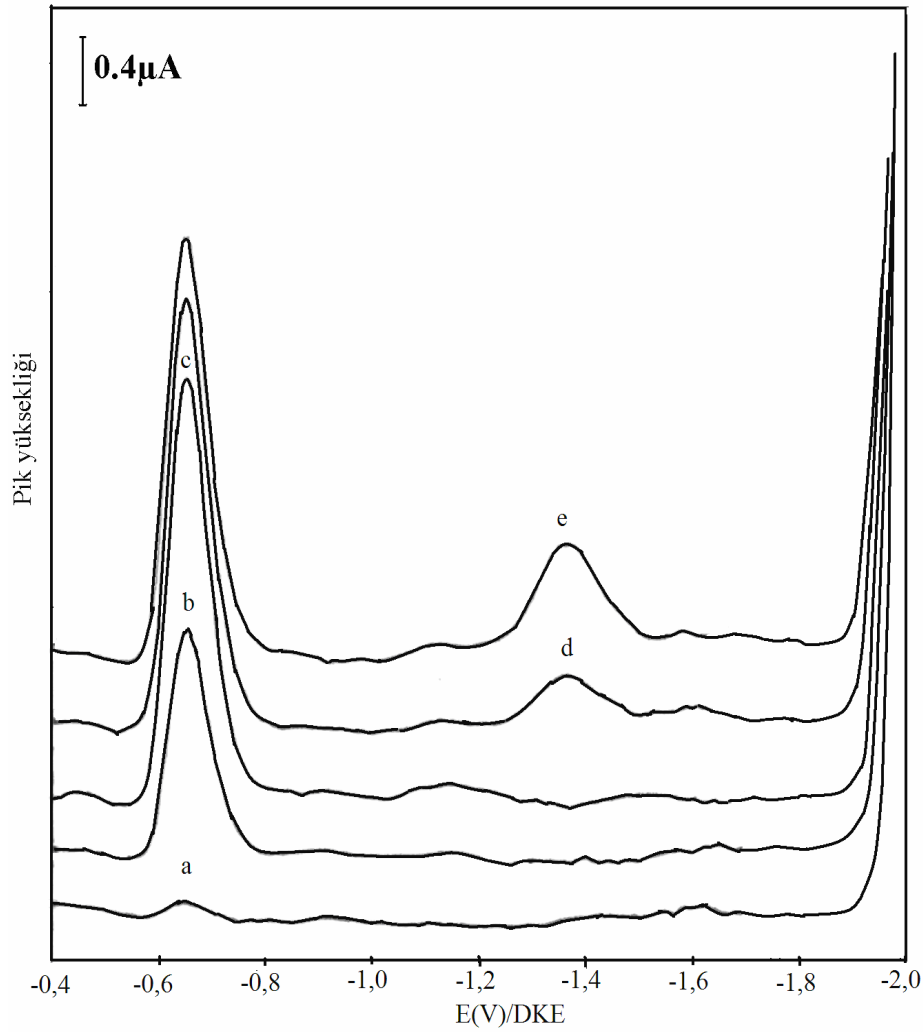
4.2.4. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının pH=12 K₂CO₃ ortamında polarografik davranışlarının incelenmesi

Polarografi hücresine 15 mL 1M K₂CO₃ çözeltisi kondu. Ortamda bulunan çözünmüş oksijen gazını uzaklaştırmak için destek elektrolit içerisinden yaklaşık 5 dakika boyunca saf azot gazı geçirildi. Azot gazı geçirilme işlemi bittikten sonra destek elektrolitin polarogramı alındı. Daha sonra tayin edilecek iyonun ait çözelti hücre içerisine ilave edildi, hücre içerisinden 2 dakika boyunca azot gazı geçirildi ve polarogram alındı. Her standart çözelti ilavesinden sonra azot gazı geçirme ve polarogram alma işlemleri tekrarlandı.

Polarogramlar incelendiğinde (Şekil 4.24- Şekil 4.25) Pb(II) ve Cd(II)'ye ait keskin, analize uygulanabilir pikler tespit edildi. Zn(II)'ye ait pikin ise yayvan olmasına rağmen analiz için kullanılabilir olduğu görüldü. Cu(II), Ni(II), Se(IV) ve Mo(VI) iyonlarının indirgenmelerine ait piklere rastlanmadı.

pH=12 K₂CO₃ ortamında Pb(II) ve Zn(II) tayini

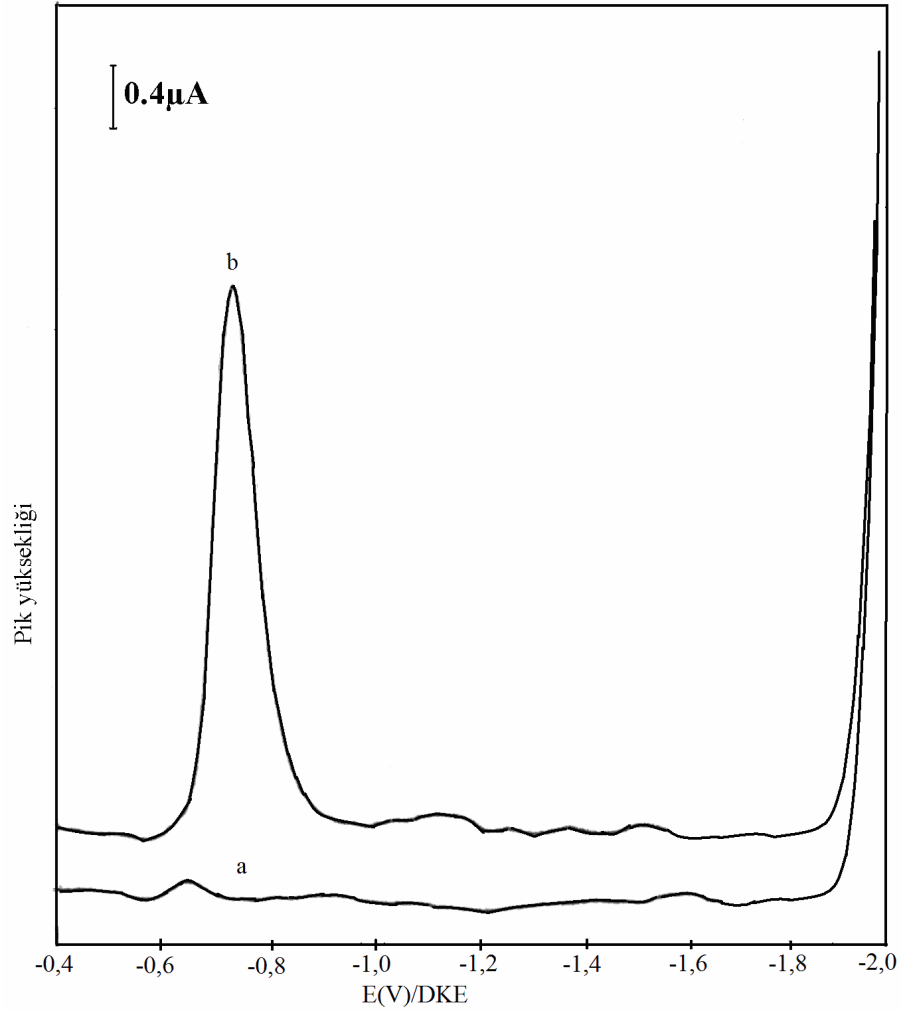
Şekil 4.24. incelendiğinde Pb(II)'nin indirgenmesine ait pikin $-0,65$ voltta, yaklaşık 8 cm yüksekliğinde, Zn(II)'nin indirgenmesine ait pikin ise $-1,35$ voltta yaklaşık 2 cm yüksekliğinde olduğunda görüldü. $\text{pH}=12$ K_2CO_3 ortamında standart Pb(II) ve Zn(II) çözeltileri ilave edildiğinde Pb(II) ve Zn(II)'ye ait indirgenme piklerinde Şekil 4.24.'de görüldüğü gibi uygun artışlar gözlemlendi.



Şekil 4.24. $\text{pH}=12$ K_2CO_3 ortamında Pb(II) ve Zn(II) tayini (a) 15 mL 1M $\text{pH}=12$ K_2CO_3 çözeltisi (b) a + $0,1$ mL 1×10^{-3} M Pb(II) (c) b + $0,1$ mL 1×10^{-3} M Pb(II) (d) c + $0,1$ mL 1×10^{-3} M Zn (e) d + $0,1$ mL 1×10^{-3} M Zn

$\text{pH}=12$ K_2CO_3 ortamında Cd(II) tayini

Şekil 4.25. incelendiğinde Cd(II)'nin indirgenmesine ait pikin $-0,74$ voltta, yaklaşık 11 cm yüksekliğinde, olduğu görüldü, standart 1×10^{-3} M Cd(II) çözeltisinden $0,1$ mL ilave edilerek Cd(II)'nin indirgenmesine ait pikin yeri tespit edildi.



Şekil 4.25. pH=12 K₂CO₃ ortamında Cd(II) tayini (a) 15 mL 1M pH=12 K₂CO₃ çözeltisi (b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cd(II)

pH=12 K₂CO₃ ortamında Cu(II), Se(IV), Ni(II), Mo(VI) tayini

pH=12 K_2CO_3 ortamında Cu(II), Se(IV), Ni(II), Mo(VI) iyonlarının standart çözeltilerinden ilaveler yapıldığında polarogramlarında belirgin pikler tespit edilemedi. Bu ortamda bu iyonların tayin edilemeyeceği sonucuna varıldı.

Çizelge 4.4. Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II),Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının 1M pH=12 K_2CO_3 ortamındaki polarografik davranışları

İyonlar (mol/L)	$E_{1/2}$ (V)	Pik yüksekliği (cm)	Pik şekli
$1,3 \times 10^{-5}$ M Cu^{2+}	Pik yok	Pik yok	Pik yok
$1,3 \times 10^{-5}$ M Pb^{2+}	- 0,65	7,6 cm	Keskin
$6,6 \times 10^{-6}$ Cd^{2+}	- 0,74	10,6 cm	Keskin
$1,3 \times 10^{-5}$ M Zn^{2+}	- 1,35	1,8 cm	Yayvan
$4,6 \times 10^{-5}$ M Ni^{2+}	Pik yok	Pik yok	Pik yok
2×10^{-5} M Se (IV)	Pik yok	Pik yok	Pik yok
$5,3 \times 10^{-5}$ M Mo(VI)	Pik yok	Pik yok	Pik yok

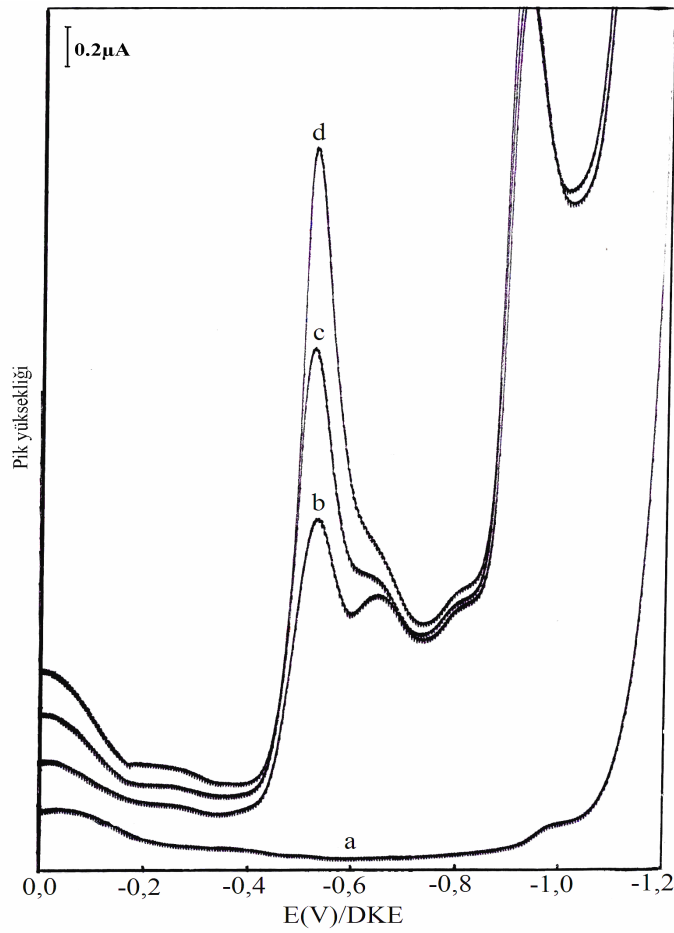
Cihaz değerleri : C.R.:0,2 mA ; X:0,05 V/cm ; Y:10mV/s ; T.H. : 5 mV/s

4.3. Kuşburnu Meyvesinde Bulunan Eser Elementlerin Kantitatif Tayini

Bölüm 4.1.'de, farklı ortamlarda çalışılan kuşburnu numunelerinde Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Mo(VI) ve Se(IV) iyonlarının bulunduğu kalitatif olarak tespit edildi. Bölüm 4.2.'de bu iyonların standart çözeltileriyle çalışılarak en uygun çalışma ortamları ve indirgenme potansiyelleri belirlendi. Bu bölümde ise bahsedilen iyonların kantitatif analizleri yapıldı.

4.3.1.Kuşburnu meyvesinde Se(IV) tayini

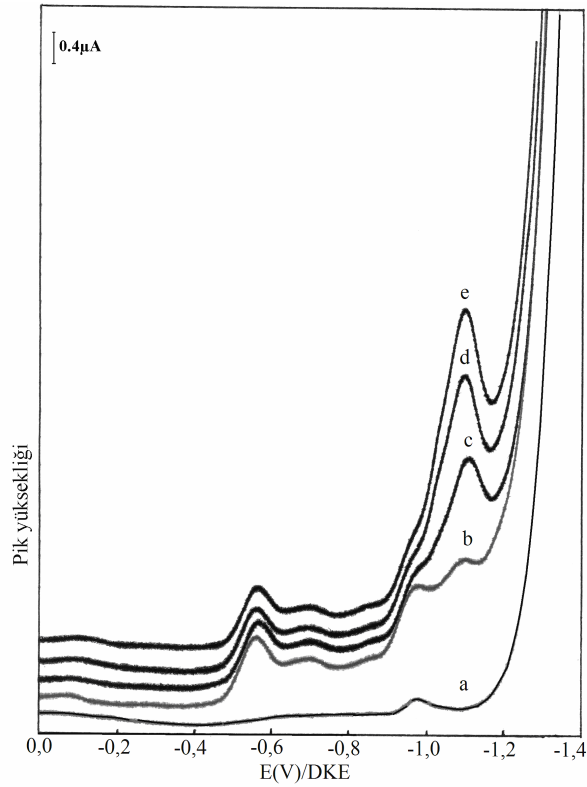
Çizelge (4.1-4.4) incelendiğinde Se(IV)'ün indirgenmesine ait pikin pH=2 HCl ortamında diğer pH'lardakine göre daha keskin ve yüksek olması nedeniyle numunelerdeki Se tayini, duyarlılığın yüksek olduğu bu ortamda çalışıldı. Bunun için pH=2 HCl ortamında polarogramı alınan kuşburnu numune çözeltisi üzerine standart Se çözeltilerinden belli hacimler ilave edildi ve pik yüksekliklerindeki artışlar ölçülüp hesaplamalar yapılarak numunedeki Se miktarı hesaplandı. Çizelge 4.5 de verildiği gibi kuşburnu numunesinde $341 \pm 46 \mu\text{g/g}$ Se tespit edildi.



Şekil 4.26. Kuşburnu numunesinde pH = 2 HCl ortamında Se(IV) tayini (a) 10 mL pH= 2 HCl çözeltisi (b) a + 0,1 mL numune (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Se(IV) (d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Se(IV)

4.3.2. Kuşburnu meyvesinde Mo(VI) tayini

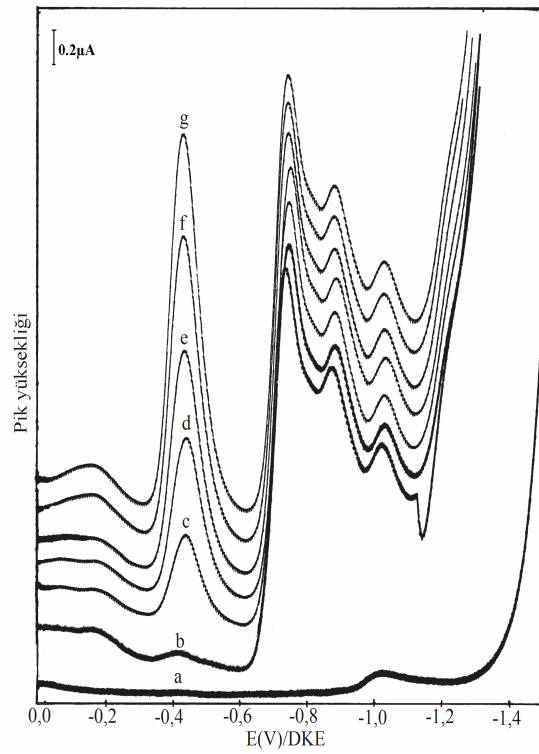
Standart çalışmalar incelendiğinde (Çizelge 4.1-4.4) Mo(VI)'nın indirgenmesine ait piklerin asidik pH'larda bazik pH'lardaki piklerine göre daha keskin ve yüksek olduğu görüldü, ayrıca Mo(VI) iyonu pH=3-4 arasında Se(IV) ile katalitik pik verdiği literatürden bilinmektedir(İnəm ve ark., 2000). Buna göre Mo(VI) nın asidik ortamda ve katalitik piki kullanılarak tayinini yapmak uygun görüldü. Tayin için pH=3 BR tamponunda kuşburnu numunesinin polarogramı alındı ve numune üzerine standart Mo(VI) çözeltilerinden belli hacimlerde ilave edildiğinde -1,1 voltta Mo(VI)'nın Se(IV) ile oluşturduğu katalitik pikinde uygun artışlar görüldü (Şekil 4.24.). Pik yüksekliklerindeki artışlar ölçülerek gerekli hesaplamalar yapıldı ve kuşburnu numunesinde Mo(VI) miktarı $15 \pm 3 \mu\text{g/g}$ olarak hesaplandı (Çizelge 4.5.).



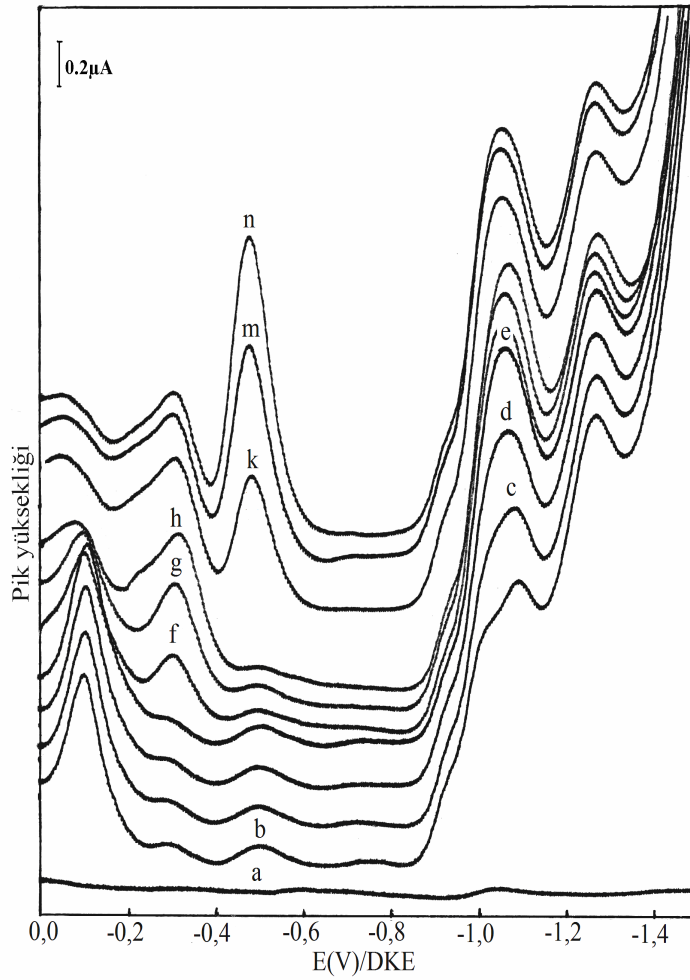
Şekil 4.27. Kuşburnu numunesinde pH=3 BR tamponunda Mo(VI) tayini (a) 10 mL 1M BR tamponu (b) a + 0,1 mL numune (c) b + 0,05 mL 1×10^{-3} M Mo(VI) (d) c + 0,05 mL 1×10^{-3} M Mo(VI) (e) d + 0,05 mL 1×10^{-3} M Mo(VI)

4.3.3. Kuşburnu meyvesinde Pb(II) tayini

Çizelge 4.1.- 4.4. incelendiğinde Pb(II)'nin indirgenmesine ait piklerin keskin ve yüksek olması nedeniyle Pb(II) nin hemen hemen çalışılan bütün pH'larda analiz edilebileceği gözlemlendi. Bu çalışmada Pb(II) tayini için asidik ve bazik iki ortam seçildi. pH=4 HAc/Ac⁻ tamponunda yapılan çalışmada kuşburnu numunesinin alınan polarogramında -0,43 voltta Pb(II) nin indirgenme piki gözlemlendi ve standart ilavelerle pik yüksekliklerindeki artışlar tespit edildi. Hesaplamalar sonucu numunedeki Pb(II) konsantrasyonu $50 \pm 3 \mu\text{g/g}$ olarak bulundu. Yine aynı şekilde, pH=6 HAc/Ac⁻ ortamında -0,51 voltta yapılan çalışma sonucu numunedeki Pb(II) konsantrasyonu $41 \pm 4 \mu\text{g/g}$ olarak tespit edildi. Her iki çalışma sonucunun birbirine yakın olduğu gözlemlendi (Çizelge 4.5.)



Şekil 4.28. Kuşburnu numunesinde pH=4 HAc/Ac⁻ tamponunda Pb(II) tayini
 (a) 10 mL pH=4 HAc/Ac⁻ tamponu (b) a + 0,4 mL numune (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Pb(II) (d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Pb(II) (e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Pb(II) (f) e + 0,1 mL 1×10^{-3} M Pb(II) (g) f + 0,1 mL 1×10^{-3} M Pb(II)



Şekil 4.29. Kuşburnu numunesinde pH= 6 HAc/Ac⁻ tamponunda Pb(II) ve Cu(II) tayini (a) 10 mL pH=6 HAc/Ac⁻ çözeltisi (b) a + 0,4 mL numune (c) b + 0,1 mL 1x10⁻³ M Zn(II) (d) c + 0,1 mL 1x10⁻³ M Zn(II) (e) d + 0,1 mL 1x10⁻³ M Zn(II) (f) e + 0,1 mL 1x10⁻³ M Cu(II) (g) f + 0,1 mL 1x10⁻³ M Cu(II) (h) g + 0,1 mL 1x10⁻³ M Cu(II) (k) h + 0,1 mL 1x10⁻³ M Pb(II) (m) k + 0,1 mL 1x10⁻³ M Pb(II) (n) m + 0,1 mL 1x10⁻³ M Pb(II)

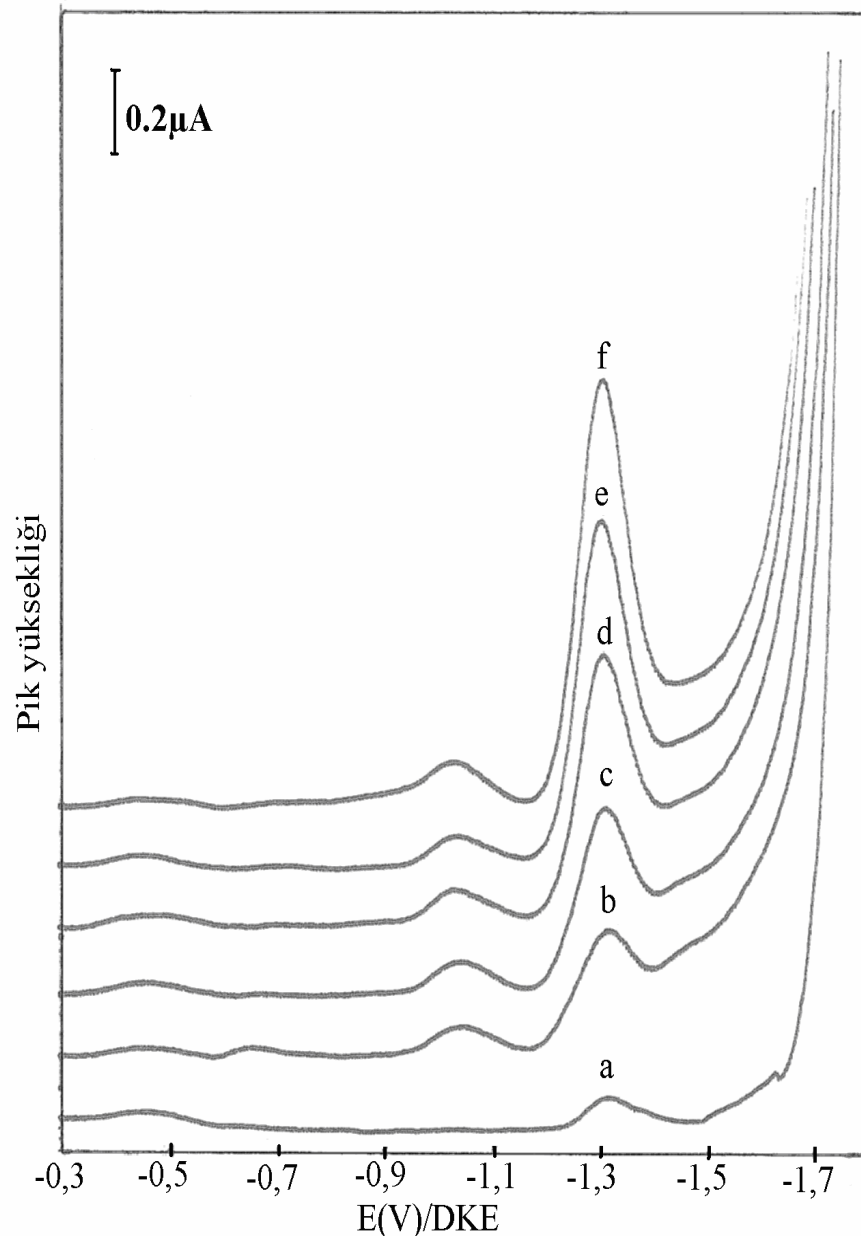
4.3.4. Kuşburnu meyvesinde Cu(II) tayini

Numune çözeltilerde Cu(II) tayini pH= 6 HAc/Ac⁻ ortamında çalışıldı. Bu ortamda polarogramı alınan numune üzerine standart Cu(II) çözeltilerinden belli hacimlerde eklenerek -0,31 de Cu (II) nin indirgenme pikleri elde edildi (Şekil 4.29.) . Pik yüksekliklerindeki artışlardan numunedeki Cu(II), 37± 7 µg/g olarak bulundu.

4.3.5. Kuşburnu meyvesinde Zn(II) tayini

Çizelge 4.1- 4.4. incelendiğinde Zn(II)'nin çalışılan elektrolit ortamlarda belirgin ve yüksek pikler verdiği fakat Zn(II)'nin indirgenme piklerinin Ni(II)'nin indirgenme piklerine çok yakın olduğu görüldü. DPP sisteminde elementlerin tayininin yapılabilmesi için indirgenme potansiyelleri arasında en az 50 mV'luk bir fark olması gerektiğinden Zn(II) ve Ni(II) iyonların indirgenme potansiyelleri arasında farkı meydana getirilebilmek için bu iyonlarının kompleks oluşumlarından yararlanıldı. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında Zn(II) iyonları -1,32 voltta indirgenirken Ni(II) iyonları -0,9 voltta indirgendiği yapılan çalışmalarla tespit edildi (Şekil 4.19.- Şekil 4.20.) Zn(II)'nin NH_3 ile Ni(II)'ye göre daha kuvvetli amin kompleksleri oluşturması nedeniyle Zn'nun Ni'e göre daha yüksek potansiyelde indirgendiği düşünüldü.. Bu yüzden Zn(II) ve Ni(II) iyonlarının tayini için pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamı uygun görüldü.

pH=9 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponunda kuşburnu numunesinin polarogramı alındı ve -1,32 voltta Zn(II)'ye, -1,06 da ise Ni(II)'ye ait indirgenme pikleri gözlemlendi. Numune üzerine standart Zn(II) çözeltisinden yapılan belli hacimlerdeki ilavelerle pik yüksekliklerindeki artışlar ölçüldü. Orantı hesaplamaları sonucu numunelerdeki Zn(II) konsantrasyonu $353 \pm 56 \mu\text{g/g}$ olarak belirlendi

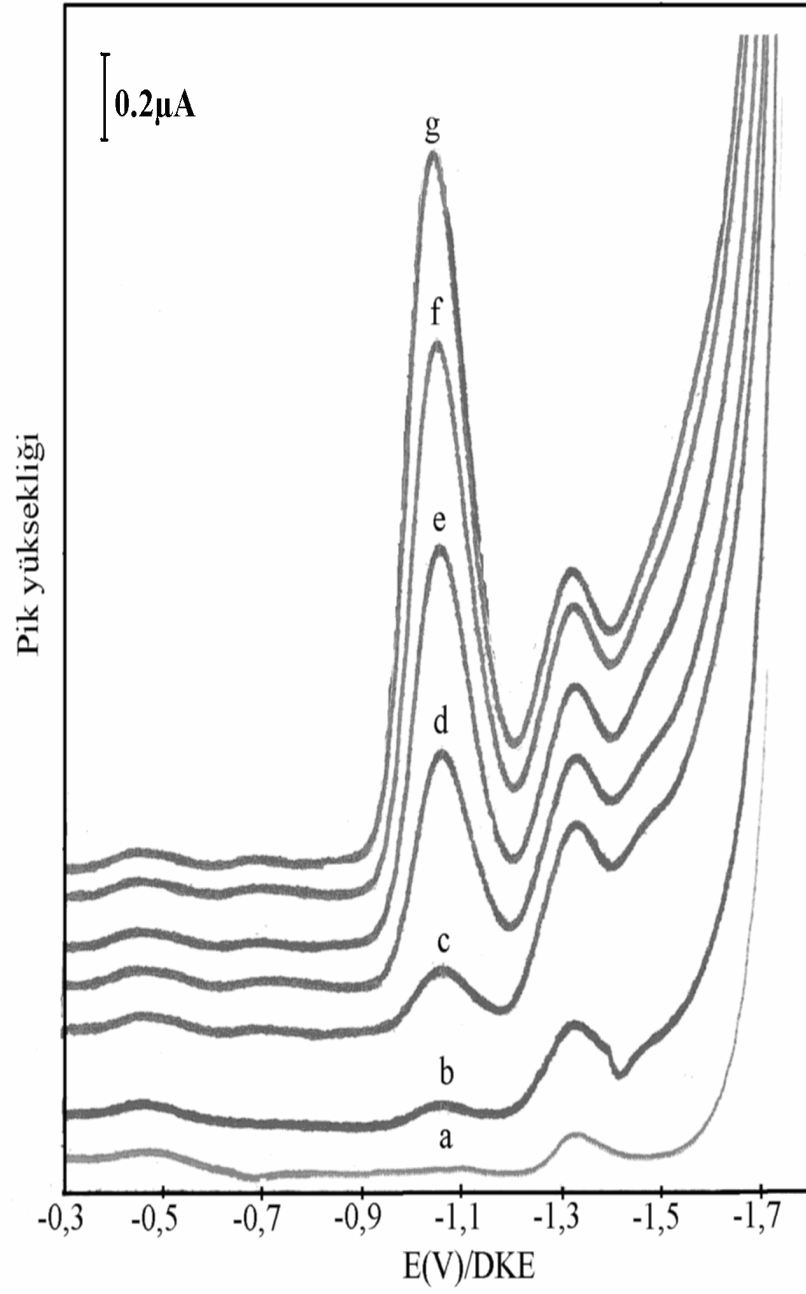


Şekil 4.30. Kuşburnu numunesinde pH=9 NH_3/NH_4Cl tamponunda Zn(II) tayini
 (a) 10 mL pH=9 NH_3/NH_4Cl tamponu (b) a + 0,1 mL numune (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Zn(II) (d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Zn(II) (e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Zn(II) (f) e + 0,1 mL 1×10^{-3} M Zn(II)

4.3.6. Kuşburnu meyvesinde Ni(II) tayini

Çizelge 4.1- Çizelge 4.4 incelendiğinde Ni(II) nin pH=12 K_2CO_3 dışında çalışılan ortamlarda belirgin, çalışılabilir pikler verdiği görülmektedir. pH=2 HCl ve pH = 4 HAc/Ac ortamlarında Ni(II)'in indirgenme pikinin Zn(II)'nin indirgenme pikine çok yakın olması nedeniyle analiz için uygun ortamlar olmadığına, iki iyonun indirgenme pikleri arasında 0,4 V farkın olduğu pH=9 NH_3/NH_4Cl tamponunda Ni(II) analizi yapılabileceğine karar verildi . Şekil 4.30. ve Şekil 4.31'de de görüldüğü gibi pH= 9 NH_3/NH_4Cl ortamında Ni ve Zn'nin pikleri belirgin bir şekilde ayrılmıştır.

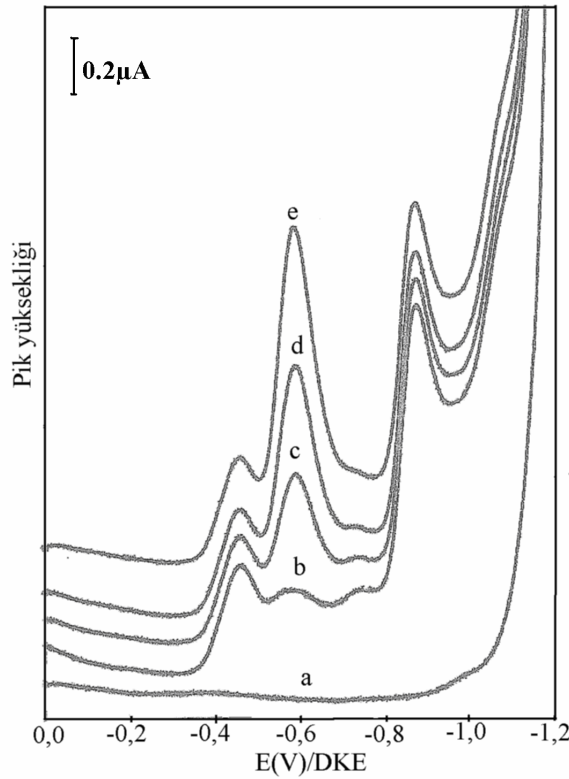
pH=9 NH_3/NH_4Cl ortamında polarogramı alınan kuşburnu numunesinin üzerine belli hacimlerde standart Ni(II) çözeltileri eklenerek tekrar polarogramları alındı. Ni(II)'nin -1,06 V' da gözlenen indirgenme pikleri arasındaki yükseklik farkları ölçüldü, standart ve numune yükseklikleri oranlanarak gerekli hesaplamalar yapıldı ve numunede $60 \pm 5 \mu g/g$ Ni bulundu(Çizelge 4.5.).



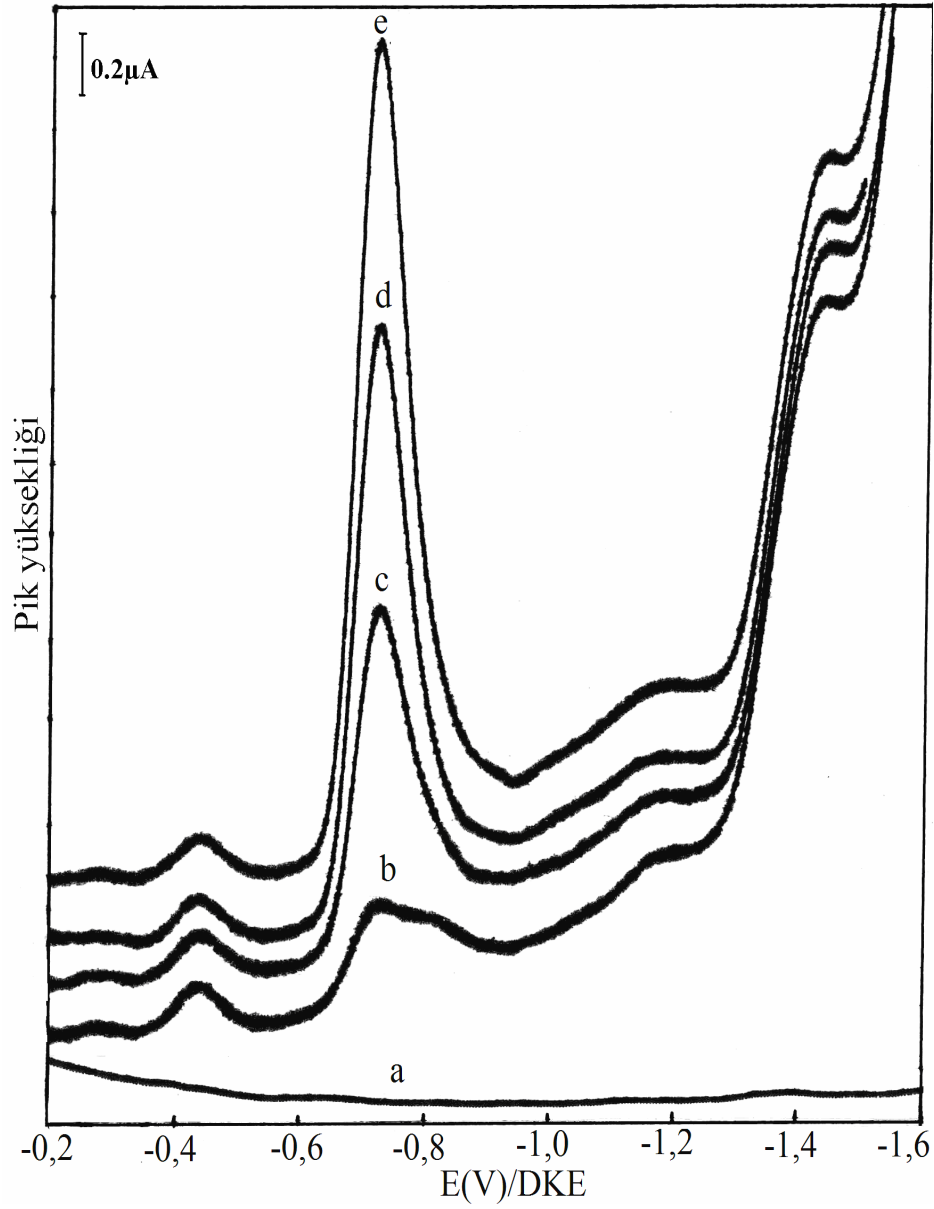
Şekil 4.31. Kuşburnu numunesinde pH=9 NH_3/NH_4Cl tamponunda $Ni(II)$ tayini
 (a) 10 mL pH=9 NH_3/NH_4Cl tamponu (b) a + 0,1 mL numune (c) b + 0,1 mL numune (d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M $Ni(II)$ (e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M $Ni(II)$ (f) e + 0,1 mL 1×10^{-3} M $Ni(II)$ (g) f + 0,1 mL 1×10^{-3} M $Ni(II)$

4.3.7. Kuşburnu meyvesinde Cd(II) tayini

Çizelge 4.1.- 4.4. incelendiğinde Cd(II)'nin indirgenmesine ait piklerin keskin ve yüksek olması nedeniyle Cd(II)'nin hemen hemen çalışılan bütün pH'larda analiz edilebileceği gözlemlendi. Bu çalışmada Cd(II) tayini için asidik ve bazik iki ortam seçildi. pH=2 HCl tamponunda yapılan çalışmada kuşburnu numunesinin alınan polarogramında -0,59 voltta Cd(II)'nin indirgenme piki gözlemlendi ve standart ilavelerle pik yüksekliklerindeki artışlar tespit edildi. Hesaplamalar sonucu numunedeki Cd(II) konsantrasyonu $74 \pm 4 \mu\text{g/g}$ olarak bulundu. Yine aynı şekilde, pH=12 K_2CO_3 ortamında -0,72 voltta yapılan çalışma sonucu numunedeki Cd(II) konsantrasyonu $67 \pm 7 \mu\text{g/g}$ olarak tespit edildi. Her iki çalışma sonucunun birbirine yakın olduğu gözlemlendi (Çizelge 4.5.).



Şekil 4.32. Kuşburnu numunesinde pH=2 HCl çözeltisinde Cd(II) tayini (a) 10 mL pH=2 HCl çözeltisi (b) a + 0,1 ml kuşburnu numunesi (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cd(II) (d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cd(II) (e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cd(II)



Şekil 4.33. Kuşburnu numunesinde pH=12 K_2CO_3 çözeltisinde Cd(II) tayini (a) 10 mL pH=12 K_2CO_3 çözeltisi (b) a + 0,4 ml kuşburnu numunesi (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cd(II) (d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cd(II) (e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cd(II)

4.4. Sonuçların Yorumlanması

Çizelge 4. 5. Kuşburnu meyvesindeki eser element miktarları

Bulunan iyonlar	Bulunan miktar (µg/g numune)	Standart sapma $s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$ (µg/g)	Güven aralığı $G.A. = \bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}$ (µg/g)
Se(IV)	341	37	341±46
Mo(VI)	15	2	15±3
Pb(II)	50 (pH=9) 41 (pH=4)	2 3	50±3 41±4
Cu(II)	37	6	37±7
Zn(II)	353	45	353±56
Ni(II)	60	4	60±5
Cd(II)	74 (pH=2) 67 (pH=12)	3 6	74±4 67±7

Deney sayısı= 5; Güven aralığı %95, t=2.78

Çizelge 4.5. incelendiğinde kuşburnu meyvesinin bilinen zengin vitamin içeriğinin yanı sıra eser elementler yönünde de değerli olduğu görülmektedir. Özellikle biyolojik önemi nedeniyle mutlaka alınması gereken Se Zn elementleri açısından doğal beslenme kaynağı olabileceği görülmektedir. Bunun yanı sıra Pb, Cu ve Ni miktarlarının düşük olmasının avantajlı olduğu Bölüm 2’de eser elementlerin biyolojik öneminde verilen bilgilerden anlaşılmaktadır. Bu miktarların kuşburnu meyvesinin yetiştiği toprağa, bölgeye, iklime vs. göre değişebileceği bilinen bir gerçektir. Bu çalışmanın sonucunda kuşburnu meyvesinin mineral açısında da zengin ve değerli bir besin kaynağı olduğunu söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

1. “*Tarım Orman ve Köy İşleri Dergisi*” Sayı 32, Ekim 1988.
2. User, E.T., “Memleketimizde, Orta ve Kuzey Anadolu’da Yetişen Kuşburnunun C Vitamini Bakımından Durumu, Bununla ilgili Halk Gelenekleri Hakkında Bir Araştırma”, *Türk Hijyen ve Tıbbi Biyoloji Dergisi*, 27 (1): 42-44 (1967).
3. Velioğlu, S., Poyrazoğlu, E.S., “Kuşburnu bitkisinin İnsan Beslenmesi ve Sağlığı Açısından Önemi”, *Ormancılık(Forestry) Dergisi*, volume: 36 -37 (1988).
4. İskenderon, A.T., Ragimow, M.A., “Seed germination in some species of wild rose in Azerbaijan”, *İzvestiya Akademii Nauk Azerbaidzhansk SSR. Biologicheskii Nauk*, 3: 10-13 (1973).
5. Melyantseva, S.G., “Changes in ascorbic acid and polyphenolic substances in *Rosa rugosa* during ripening”, *Konserunayai Ovoschesushinaya Promyshlennosti*, 2:13-14 (1978).
6. Yamankaradeniz, R. Erzurum Yöresinde Doğal Olarak Yetişen Kuşburnunun Bileşimi ve Değerlendirme Olanakları Üzerine Araştırmalar (Doktora tezi), *Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Erzurum*, (1982).
7. Demir F., Özcan M., “ Chemical and technological properties of rose (*Rosa canina* L.) fruits grown wild in Turkey”, *Journal Of Food Engineering*, 47 (4): 333-336 (2001).
8. Ercişli, S., Güleriyuz M., “Fruit properties of promising rose hips (*Rosa* spp.) from the North-eastern Anatolia region of Turkey”, *Asian Journal Of Chemistry* , 18 (1): 239-242 (2006).
9. Geyikoglu F., Turkez H., Keles, S.M., “The role of fruit juices in the prevention of aluminum sulphate toxicity in human blood in vitro”, *Fresenius Environmental Bulletin*, 14 (10): 878-883 (2005).
10. Nowak R., Hawryl M., “ Application of catechin of densitometry to the determination in rose-hip extracts”, *Jpc-Journal Of Planar Chromatography-Modern Tlc*, 18 (103): 217-220 (2005).
11. Hodisan T., Socaciu C., Ropan I., Neamtu G., “Carotenoid composition of *Rosa canina* fruits determined by thin-layer chromatography and high-performance liquid chromatography”, *Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis*, 16 (3): 521-528 (1997).
12. Unsal M., Yanlic K.O., “Fractionation and characterization of tail fats from Morkaraman lambs fed with diets containing *Rosa canina* L. seed at different levels”, *International Journal Of Food Properties*, 8 (2): 301-312 (2005).

13. Başgel S. and Erdemoğlu, S.B., “Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey”, *Science of the Total Environment*, 359 (1-3) : 82-89 (2006).
14. Somer, G., Guliyeva, G., Ekmekci, G., Sendil, O., “Simultaneous determination of copper, lead, cadmium, zinc, and selenium in cow liver by differential pulse polarography” *Canadian Journal of chemistry*, 81(1): 31-36 (2003).
15. Yıldız, D., Sarıkürkcü, C., Çelikkollu, M., Solak, H.M., “Muğla yöresinden toplanan bazı yenilebilir mantarların eser metal miktarlarının belirlenmesi”, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, Kuşadası, 13 (2005).
16. Somer, G., Ünal, Ü., “A new and direct method for the trace element determination in cauliflower by differential pulse polarography”, *Talanta*, 62: 323–328 (2004).
17. Kazak, L., Bubicz, M., Mikos-Bielak, M., Warda, Z., “The occurrence of magnesium and other bioelements in vegetables harvested in Lublin region”, *Magnez Srodowisku Czlowieka, Pr. Nauk, Ogolnopol. Symp. Magnezologicznego*, 63-68 (1996).
18. Pushpanjali, Khokhar, S., “The composition of Indian foods mineral composition and intakes of Indian vegetarian populations”, *J. Sci. Food Agric.*, 67(2): 267-276 (1995).
19. Wiersma, D., Van Goor, B.J., Van der Veen, N.G., “Survey of cadmium, lead, mercury and arsenic in Dutch crops and their corresponding soils”, *Rapp-Inst. Bodemvruchtbaarheid*, volume:(8) 34 (1985).
20. Horler, A.T.B., “Determination of arsenic and selenium in vegetable and herbage samples by x-ray fluorescence spectrometry using coprecipitation”, *Analyst*, 114:919–922 (1989).
21. Tahvonen, R., Kumpulainen, J., “Lead and cadmium in berries and vegetables on the Finnish market”, *Fresenius J. Anal. Chem.* 340 : 242–244 (1991).
22. Kansal, B.D., Singh, J., “Influence of the municipal wasteater and soil properties on the accumulation of heavy metals in plants”, *Heavy et. Environ. Int. Conf.*, 1: 413-416 (1983).
23. Cizkova, H., Kubec, R., Koplik, R., Velisek, J., Davidek, J., “Content of selenium in some vegetables”, *Potravin. Vede*, 15:197–210 (1997).
24. Herrero, C.L., Mejuto, M.M., Rodriguez, B., Martinez, F.B., “Fluorimetric determination of selenium in foods”, *Ann. Bromatol.*, 39 :133–137 (1987).

25. Bulunski, R., Kot, A., Bloniarz, J., Koktycz, N. "Study on some trace elements in home made foods" *Bromatol. Chem. Toksykol.*, 19(1): 21-26 (1986).
26. İnam, R., Somer, G., "Differential pulse polarographic determination of trace selenium(IV) and molybdenum(VI) using the catalytic hydrogen wave", *Talanta*, 50(3): 609-616 (1999).
27. Zurera, G., Estrada, B., Rincon, F., Pozo, R., "Lead and cadmium contamination levels in edible vegetables" *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 38(5): 805-812 (1987).
28. Telefoncu, A., Besin Kimyası, *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, yayınları*, İzmir 148-150, (1993)
29. Merdol, K.T., Başoğlu, S., Örer, N., "Beslenme ve Diyetetik", *Hatiboğlu yayınları*, Ankara, s 48-270 (1997).
30. Cemeroglu, B., Meyve ve Sebze Teknolojisi, Ankara, (2004).
31. Skoog D.A., West D.M., Holler J.F., "Fundamentals Analytical Chemistry, 1", Kılıç E., Köseoğlu F., Bilim yayıncılık, Ankara, 460-494, 2004.
32. Gündüz T. "İnstrümental Analiz", Gazi kitapevi, Ankara, 1033-1113, 2002.
33. Meites, L., "Polarographic Techniques" kitabı, 623 – 711, (1965).
34. Ekmekci G., Somer G., Sendil O., "[Simultaneous determination of copper, zinc and selenium in chicken liver by differential pulse polarography](#)", *Turk J Chem*, 27 (3): 347-355 (2003).
35. İnam, R., Ekmekci, G., Somer, G., "[Differential pulse polarographic determination of selenium\(IV\) in whole blood using the catalytic hydrogen wave](#)" *Talanta*, 51 (4): 825-830 (2000).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÖKÇEK Murat
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 22.03.1977 Gümüşhane
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 340 74 05
 Faks :
 e-mail : mgokcek06@hotmail.com.

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2006
Lisans	Atatürk Üniversitesi/ Kimya Bölümü	1998
Lise	Gümüşhane Lisesi	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2003-2006	İlkiz Dershanesi	Kimya Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Bilgisayar teknolojileri, Futbol, Basketbol, Formula 1