

**BAZI SÜLFONİL HİDRAZONLARIN ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE KARE DALGA ANODİK
SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE KALAYLA KURŞUNUN BİRLİKTE
TAYİNİNDE KULLANILMASI**

Musa GÜNGÖR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2012
ANKARA**

Musa GÜNGÖR tarafından hazırlanan BAZI SÜLFONİL HİDRAZONLARIN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE KAREDALGA ANODİK SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE KALAYLA KURŞUNUN BİRLİKTE TAYİNİNDE KULLANILMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Zehra Yazan DURMUŞ
Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Hüseyin ÇELİKAN
Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

.....

Tarih: 30/05/2012

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Bilal TOKLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

.....

TEZ BİLDİRİMİ

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

Musa Güngör

**BAZI SÜLFONİL HİDRAZONLARIN ELEKTROKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE KARE DALGA ANODİK SIYIRMA
VOLTAMETRİSİ İLE KALAYLA KURŞUNUN BİRLİKTE TAYİNİNDE
KULLANILMASI**

(Yüksek Lisans Tezi)

Musa GÜNGÖR

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Mayıs 2012

ÖZET

Bu çalışmada, Nafmsmh (2-hidroksi-1-naftaldehit-N-etilmetansülfonilhidrazon) ligandı ile Nafmsmh-Cu (2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metilmetansülfonilhidrazon-bakır) ve Nafmsmh-Ni (2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metilmetansülfonilhidrazon-nikel) komplekslerinin sulu ortamda elektro kimyasal davranışları, camı karbon elektrot dönüşümlü voltametri ve asılı civa damlası elektrotta kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile incelendi. Bu bileşikler varlığında kalay ve kurşunun kare dalga anodik sıyırma voltametrisiyle birlikte tayini için yöntem geliştirildi. Yöntemin çalışma şartları optimize edildi. Yöntemin doğruluğu sentetik su numunesine, çeşme suyuna ve Elmadağ Kargalı Çayı suyuna eklenen derişimlerin geri kazanılmasıyla kontrol edildi.

Bilim kodu : 201.01.004

Anahtar Kelimeler : Sülfonil hidrazon, elektrokimyasal özellikler, Sn^{2+} ve Pb^{2+} nın birlikte tayini

Sayfa Adedi : 69

Tez Yöneticisi : Doç.Dr. Mehmet Sayım KARACAN

**INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SOME
SULFONYL HYDRAZONES AND USING AT SIMULTANEOUS
DETERMINATION OF TIN AND LEAD BY SQUAREWAVE ANODIC
STRIPPING VOLTAMETRY**

(M.Sc. Thesis)

Musa GÜNGÖR

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May 2012

ABSTRACT

In this study, electrochemical behavior of Nafmsmh (2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metilmetansülfonilhidrazon) and Nafmsmh-Cu (2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metilmetansülfonilhidrazon-copper) and Nafmsmh-Ni (2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metilmetansülfonilhidrazon-nickel) were investigated by cyclic voltammetry on glassy carbon electrode and square wave anodic stripping voltammetry on hanging mercury drop electrode. A novel method was developed for simultaneous determination of tin (II) and lead (II) presence of Nafmsmh-Cu by square wave anodic stripping voltammetry. Working conditions of method were optimized. Determination method was checked by synthetic water sample and spiked tap water and Elmadağ Kargalı Stream water samples.

Science Code	: 201.01.004
Key Words	: sulphonyl hyrazon, electrocehemical properties simultaneous determination of Pb²⁺ and Sn²⁺
Page Number	: 69
Adviser	: Assoc. Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren ve üstün sabır gösteren hocam Doç. Dr. Mehmet Sayım KARACAN'a ve laboratuvarında malzeme temininde ve deneylerin yapımında yardımlarını esirgemeyen Serhat Mamaş'a, manevi desteklerinden dolayı değerli laboratuvar arkadaşlarıma ve her zaman destekleriyle benim ayakta durmamı sağlayan aileme teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Pb^{2+} ve Sn^{2+} nin Birlikte Voltametrik Tayini	2
2.2. Elektrokimyasal Yöntemler	2
2.2.1. Voltametri	3
2.3. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi	25
2.3.1. Maddenin elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının tayini.....	25
2.3.2. Adsorbsiyon kontrollü bir reaksiyonun belirlenmesi	25
2.3.3. Maddenin yükseltgenme veya indirgenmesi esnasında transfer edilen elektron sayıları ve difüzyon katsayılarının tayini	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	27
3.1.1. Potansiyostat cihazı	27
3.1.2. Kullanılan elektrotlar.....	27

Sayfa

3.1.3. pH metre	30
3.1.4. Ultra Saf Su	30
3.1.5. Analitik terazi	30
3.2. Potansiyostat Cihazının Kare Dalga Anodik Sıyırma ve Dönüşümlü Voltametri İçin Çalışma Şartları	31
3.3. Reaktifler, Çözeltiler ve Hazırlanmaları	32
3.4. Metal Tuzlarının Stok Çözeltisinin Hazırlanması	34
3.5. Kullanılan Numunelerin Hazırlanması	36
3.5.1. Sentetik numunenin hazırlanması	35
3.5.2. Çeşme suyuna ve Elmadağ Kargalı Dere suyuna eklenmiş Pb^{2+} ve Sn^{2+} çözeltilerinin hazırlanması.	35
3.6. Analizde Kullanılan Ligandlar	36
4.DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMALAR	37
4.1. Bileşiklerin DMSO'lu Ortamdaki Bazı Elektrokimyasal Özellikleri	37
4.1.1. Bileşiklerin DMSO'lu ortamdakiki yükseltgenme indirgenme potansiyellerinin tayini	37
4.1.2. Bileşiklerin DMSO'lu ortamda transfer edilen elektron ve difüzyon katsayılarının tayini	41
4.1.3. Bileşiklerin DMSO'lu ortamdaki elektrokimyasal davranışının tayini	42
4.1.4. Bileşiklerin DMSO'lu ortamdaki elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının tayini	44
4.2. Bileşiklerin Sulu Ortamdaki Bazı Elektrokimyasal Özellikleri	45
4.2.1. Bileşiklerin sulu ortamda yükseltgenme indirgenme potansiyellerinin tayini	45
4.2.2. Bileşiklerin sulu ortamda transfer edilen elektron sayıları ve difüzyon katsayılarının tayini	48

Sayfa

4.2.3. Bileşiklerin sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışının tayini	49
4.2.4. Bileşiklerin sulu ortamda elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının tayini	51
4.2.5. Sulu ortamda Sn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının birlikte tayinine NAFMSMH, NAFMSMH-Cu ve NAFMSMH-Ni bileşiklerinin etkisi	52
4.3. Biriktirme Potansiyelinin Sn^{2+} ve Pb^{2+} Akımlarına Etkisi	56
4.4. Biriktirme Süresinin Sn^{2+} ve Pb^{2+} Akımlarına Etkisi	57
4.5. pH nin NAFMSMH-Cu Varlığında Sn^{2+} ve Pb^{2+} Akımlarına Etkisi	58
4.6. Kompleks Derişiminin Pb^{2+} ve Sn^{2+} Akımlarına Etkisi	59
4.7. Yöntemin Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırının Belirlenmesi	59
4.8. Sentetik Numunede Sn^{2+} ve Pb^{2+} Tayini	62
4.9. Gerçek Numunelerde Sn^{2+} ve Pb^{2+} Tayini	63
4.9.1. Elmadağ Kargalı Çayı suyunda Sn^{2+} ve Pb^{2+} tayini	63
4.9.2. Elmadağ çeşme suyunda Sn^{2+} ve Pb^{2+} tayini	64
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	65
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	69

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Kalibrasyon grafiği yöntemi için verilen değerler	23
Çizelge 3.1. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi için potansiyostatın çalışma şartları	31
Çizelge 3.2. Dönüşümlü voltametri için çalışma şartları	32
Çizelge 4.1. Bileşiklerin DMSO'lu ortamda indirgenme potansiyelleri	37
Çizelge 4.2. Bileşiklerin DMSO'lu ortamda geridönüş potansiyelleri	38
Çizelge 4.3. Bileşiklerin DMSO'lu ortamda aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayıları ve Cotrell eğimleri	42
Çizelge 4.4. Bileşiklerin sulu ortamda indirgenme potansiyelleri	46
Çizelge 4.5. Bileşiklerin sulu ortamda geridönüş potansiyelleri	46
Çizelge 4.6. Bileşiklerin sulu ortamda aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayıları ve Cotrell eğimleri	48
Çizelge 4.7. Pb^{+2} ve Sn^{+2} difüzyon akımların artan derişimlerdeki eğim değerleri	60
Çizelge 4.8. $5 \times 10^{-8} M Sn^{+2}$ ile $5 \times 10^{-8} M Pb^{+2}$ nin difüzyon akımı değerleri	61
Çizelge 4.9. Sn^{2+} ve Pb^{2+} nin difüzyon akımı değerlerinin ortalaması ve standart sapması	61
Çizelge 4.10. Sentetik numunedeki Sn^{2+} ve Pb^{2+} tayin sonuçları	63
Çizelge 4.11. Elmadağ Kargalı Çayında ve çeşme suyunda Sn^{2+} ve Pb^{2+} tayin sonuçları	64

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Kare dalga voltametrisinde potansiyelin uygulanması	6
Şekil 2.2. Dönüşümlü voltametride potansiyelin uygulanması	8
Şekil 2.3. CV ile elde edilen akım potansiyel eğrisi	9
Şekil 2.4. İki basamakta indirgenebilen bir maddenin CV' si	10
Şekil 2.5. Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemler için voltamogramlar	11
Şekil 2.6. (a) Elektrot tepkimesinde ürünün adsorpsiyonu (b) Elektrot tepkimesinde tepkenin adsorpsiyonu	12
Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametride akım potansiyel eğrisi	14
Şekil 2.8. "EC" mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v = 1, 2, 4, 6, 8, 10$ V/s)	17
Şekil 2.9. "ECE" mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v = 0,1, 0,5, 1,0, 2,0$ V/s)	19
Şekil 2.10. Kronoamperometride çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin zamanla değişimi	20
Şekil 2.11. Verilen değerlerin kalibrasyon grafiği yöntemi ile bulunması	24
Şekil 2.12. Standart ekleme yöntemi ile madde tayini	24
Şekil 4.1. NAFMSMH ligandının 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren DMSO ortamında, pH:5'te camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, (Tarama hızı 0,01 V/s, Ag/AgCl'e karşı)	39
Şekil 4.2. NAFMSMH-Cu kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren DMSO ortamında, pH:5'te camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, Tarama hızı 0,01 V/s, Ag/AgCl'e karşı)	40
Şekil 4.3. NAFMSMH-Ni kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren DMSO ortamında, pH:5'te camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, (Tarama hızı 0,1 V/s, Ag/AgCl'e karşı).....	41
Şekil 4.4. DMSO'lu ortamda 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH bileşiğinin $\log I_p$ - $\log v$ grafiği	43

Şekil	Sayfa
Şekil 4.5. DMSO’lu ortamda 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH-Cu bileşiğinin $\log I_p$ - $\log v$ grafiği	43
Şekil 4.6. DMSO’lu ortamda 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH-Ni bileşiğinin $\log I_p$ - $\log v$ grafiği	44
Şekil 4.7. DMSO’lu ortamda 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH, NAFMSMH-Cu, NAFMSMH-Ni bileşiklerinin $I_p/\sqrt{v}$ - v grafiği ...	45
Şekil 4.8. NAFMSMH ligandının 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren sulu ortamda pH:5’te camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, (Tarama hızı 0,01 V/s, Ag/AgCl’e karşı)	46
Şekil 4.9. NAFMSMH-Ni kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren sulu ortamda pH:5’te camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, (Tarama hızı 0,01 V/s, Ag/AgCl’e karşı)	47
Şekil 4.10. NAFMSMH-Cu kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren sulu ortamda Ph:5’te camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, (Tarama hızı 0,01 V/s, Ag/AgCl’e karşı).....	47
Şekil 4.11. Sulu ortamda, 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH bileşiğinin $\log I_p$ - $\log v$ grafiği	49
Şekil 4.12. Sulu ortamda, 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH-Cu bileşiğinin $\log I_p$ - $\log v$ grafiği.....	50
Şekil 4.13. Sulu ortamda, 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH-Ni bileşiğinin $\log I_p$ - $\log v$ grafiği	50
Şekil 4.14. Sulu ortamda, 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH, NAFMSMH-Cu, NAFMSMH-Ni bileşiklerinin $I_p/\sqrt{v}$ - v grafiği	51
Şekil 4.15. Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit varlığında, asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, pH: 5’ te Pb^{2+} ve Sn^{2+} akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl’e karşı)	53
Şekil 4.16. Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5} M$ NAFMSMH varlığında, asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, pH: 5’te Pb^{2+} ve Sn^{2+} in derişim miktarlarındaki değişime göre akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl’e karşı)	53

- Şekil 4.17. Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Ni varlığında, asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, pH:5'te Pb^{2+} ve Sn^{2+} ın derişim miktarlarındaki değışime göre akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl'e karşı)54
- Şekil 4.18. Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Cu varlığında, asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, pH:5'te, Pb^{2+} ve Sn^{2+} ın derişim miktarlarındaki değışime göre akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl'e karşı).....54
- Şekil 4.19. Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Cu varlığında, asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, pH:5'te, Pb^{2+} ve Sn^{2+} ın derişim miktarlarındaki değışime göre akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl'e karşı)55
- Şekil 4.20. Sulu ortamda, 0,1 M KCl destek elektrolitinde NAFMSMH -Cu kompleksi varlığında Sn^{2+} ve Pb^{2+} akımlarına biriktirme potansiyelinin etkisi56
- Şekil 4.21. Sulu ortamda, 0,1 M KCl destek elektrolitinde NAFMSMH -Cu kompleksi varlığında Sn^{2+} ve Pb^{2+} akımlarına biriktirme süresinin etkisi 57
- Şekil 4.22. Sulu ortamda, 0,1 M KCl destek elektrolitinde NAFMSMH-Cu kompleksi varlığında, Sn^{2+} ve Pb^{2+} akımlarına pH'nın etkisi58
- Şekil 4.23. Sulu ortamda, 0,1 M KCl destek elektrolitinde NAFMSMH-Cu kompleksi varlığında, NAFMSMH-Cu derişiminin pH:5 te Sn^{2+} ve Pb^{2+} akımlarına etkisi59
- Şekil 4.24. Sulu ortamda, 0,1 M KCl destek elektrolit varlığındaki, NAFMSMH-Cu li ortamda pH:5 te Pb^{2+} ve Sn^{2+} nin birlikte tayini için doğrusal çalışma aralığının incelenmesi60
- Şekil 4.25. . Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit, sentetik numune ve $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Cu varlığında, pH:5 te asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, Pb^{2+} ve Sn^{2+} ın derişim miktarlarındaki değışime göre akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl'e karşı)62
- Şekil 4.26. Elmadağ Kargalı Çayı suyunun, 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Cu varlığında, pH:5 te asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, Pb^{2+} ve Sn^{2+} ın derişim miktarlarındaki değışime göre akımlarının kare dalga voltamogramı (Ag/AgCl'e karşı)63
- Şekil 4.27. Elmadağ çeşme suyunun, 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Cu varlığında, pH:5 te asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, Pb^{2+} ve Sn^{2+} ın derişim miktarlarındaki değışime göre akımlarının kare dalga voltamogramı (Ag/AgCl'e karşı)64

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Potansiyostat ve hücre sisteminin gösterimi	27
Resim 3.2. Resim 3.2. CGME civa elektrot.....	28
Resim 3.3. Kullanılan glassy (camsı) karbon elektrot	28
Resim 3.4. Standart gümüş/gümüş klorür elektrotunun görünümü	29
Resim 3.5. Platin tel	29
Resim 3.6. Ultra mikro elektrot	30

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılan simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda verilmiştir.

Simgeler	Açıklama
D	Difüzyon katsayısı (cm^2/s)
m	Cıva akış hızı (mg/s)
t	Cıva damlasının kopma süresi
E	Uygulanan potansiyel (V)
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli (V)
E_{pa}	Anodik pil potansiyeli (V)
E_{1/2}	Yarı dalga potansiyeli (V)
i_{pk}	Katodik pik akımı (μA)
i_{pa}	Anodik pik akımı (μA)
i_d	Difüzyon akımı (μA)
h	Cıva kolon yüksekliği (cm)
w	Dalga yükekliği (cm)
n	Aktarılan elektron sayısı
v	Tarama hızı (mV/s)

Kısaltmalar	Açıklama
BH	Bağıl hata
BSS	Bağıl standart sapma
CV	Dönüşümlü voltametri
DC	Doğru akım
DKE	Doygun kalomel elektrot
Nafmsmh	(2-hidroksi-1-naftaldehit-n-metilmetsülfonilhidrazon)
Nafmsmh-Cu	(2-hidroksi-1-naftaldehit-n-metilmetsülfonilhidrazon-bakır)
Nafmsmh-Ni	(2-hidroksi-1-naftaldehit-n-metilmetsülfonilhidrazon-nikel)

1. GİRİŞ

Nicel analizlerde eser miktardaki bileşenlerin tayini çok önemlidir. Eser element analizi terimi, büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktarlardaki elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Yaygın olarak kütlece 10^{-2} - 10^{-6} derişim aralığı eser, 10^{-6} 'nın altındaki derişimler ise ultra eser olarak bilinmektedir [1].

Eser element analizi, hassas ve doğru ölçümler yapabilmek için önemli bir işlemdir. Bazı analiz yöntemlerinde analiz edilecek tür ortamdan ayrılırken bazen diğer türler de ortamdan uzaklaştırılırlar. Eser elementlerin numuneden ayrılması ve zenginleştirilmesi için, çöktürme, özütleme, kromatografi, kompleksleştirme, elektroliz gibi yöntemler veya birkaçı bir arada kullanılırlar. Eser element tayininde kullanılan bazı metotlar sadece bazı grup eser elementlerin analizine imkân verir. Mevcut metotlarla doğrudan analiz edilemeyen eser elementlerin tayininin dolaylı olarak yapılması önem kazanmaktadır. Genelde doğrudan tayin edilemeyen eser element başka bir bileşiğe dönüştürülmek suretiyle dönüşümde kullanılan türün analizi yoluna gidilmektedir.

Bu çalışmada, Nafmsmh (2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metilmetansülfonilhidrazon), ve Nafmsmh-Cu(2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metilmetansülfonilhidrazon-bakır), Nafmsmh-Ni(2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metilmetansülfonilhidrazon-nikel), bileşiklerinin sulu ve susuz ortamdaki, elektrokimyasal davranışları, dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi ile incelendi. Bu bileşiklerin, kurşun, kalay elementleri ile birlikte gösterdiği elektrokimyasal davranışlar ise, kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile incelendi. Ayrıca bileşiklerin, bu metallerin dolaylı tayininde kullanılması için yöntem geliştirildi.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Pb^{2+} ve Sn^{2+} nin Birlikte Voltametrik Tayini

Kalayın, kurşun varlığında voltametrik tayini piklerin üst üste çakışması nedeniyle mümkün olmamaktadır [2,3]. Bu konuda yapılan çalışmalarda ortama eklenen EDTA/ NaAc nin pH: 3,5 te, sitrat tampon çözeltisinin pH: 5,8 de ve pH: 3,9 da bu pikleri birbirinden ayırdığı gözlenmiştir [2–5]. 1M HCl içeren metanol–izopropanol (50:50) çözeltisinde Pb ve Sn nin birlikte tayini mümkün olmaktadır [6]. 0,1M sodyum tartarat çözeltisinde de piklerin ayrıldığı belirtilmiştir [7]. Hyamine–2389 yüzey aktif maddesi de bu amaçla kullanılmıştır [8]. Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) de piklerin ayrılması amacıyla kullanılabilmektedir [9]. pH: 1,6 da oksalat tamponunda metilen mavisi vasıtasıyla ortamda oluşan kompleksin pikinin farklı potansiyelde oluşmasından yararlanarak birlikte tayin mümkün olabilmektedir [10]. Son yıllarda H noktası standart ekleme metoduyla Pb ve Sn nin birlikte voltametrik tayini yapılabilmektedir [11]. Ayrıca Metansülfonilhidrazin ligandı da Pb ve Sn'nin kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile birlikte tayini için kullanılmıştır [12].

2.2 Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, maddenin analizini, indirgenme veya yükseltgenme özelliklerine göre temellendiren yöntemlerdir. Diğer analitik yöntemlere göre bazı üstünlüklere sahiptir. Birincisi, elektrokimyasal ölçümler elektro aktif bir türün, yükseltgenme veya indirgenme basamağına özgüdür. Örneğin; elektrokimyasal yöntemler bir seryum (III) ve seryum (IV) karışımında her bir türün değişiminin tayinini mümkün kılar. Bu durum türleme olarak da adlandırılır. Buna karşılık spektrokimyasal analiz yöntemlerinin çoğu, ayırma yapılmadığı sürece toplam seryum derişimini tayin etmektedir. Yani, elektroanalitik yöntemler ile türlendirme çalışmaları çok kolay bir şekilde yapılabilir. Elektrokimyasal yöntemlerin ikinci bir üstünlüğü ise kullanılan cihazların nispeten ucuz olmasıdır. Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve ara yüzeylerdeki yük aktarımın

stokiyometrisi, elektrot tepkime hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon, kemisorpsiyon ve denge sabitleri gibi çok sayıda bilgi verirler.

2.2.1. Voltametri

Voltametri, bir indikatör elektrot ya da çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektro analitik yöntemlere verilen isimdir. Genellikle polarizasyonu sağlamak için voltametrizde kullanılan çalışma elektrotlarının yüzey alanı birkaç milimetrekare ile birkaç mikrometrekare arasında değişir.

Uygulanan potansiyele karşı ölçülen akımın grafiğe geçirilmesi ile elde edilen akım-potansiyel eğrisine voltamogram denir.

Voltametri ile diğer elektrokimyasal metotlar arasındaki temel farkları belirtmek gerekirse voltametri, tam derişim polarizasyonu şartlarında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanır. Bunun aksine potansiyometrik ölçümler, akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır. Voltametri, derişim polarizasyonunun etkilerini en aza indirmek ya da gidermek için gerekli tedbirlerin alınması yönünden elektrogravimetri ve kulometriden farklılıklar göstermektedir. Ayrıca voltametrizde analit minimum miktarda harcanırken, elektrogravimetri ve kulometride hemen hemen tüm madde bir reaksiyon ürününe dönüştürülür.

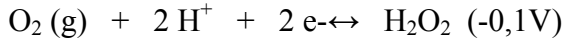
Voltametrik metotlarda üçlü elektrot sistemi kullanılır. Bunlar:

- I. Çalışma elektrodu olarak; camısı karbon elektrot, damlayan civa elektrot, altın elektrot, platin elektrot gibi kolay polarize olan elektrotlar kullanılır.
- II. Referans elektrot olarak; Ag/AgCl elektrot, standart hidrojen elektrot ve doymuş kalomel elektrot gibi belirli bir yarı hücre potansiyeline sahip olan elektrotlar kullanılır.

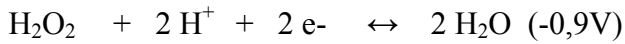
III. Karşıt elektrot olarak; platin elektrot ve altın elektrot gibi kolay polarize olan ve geniş yüzey alanına sahip elektrotlar kullanılır.

Üçlü elektrot sisteminde; potansiyel çalışma elektrotu ile referans elektrot arasına uygulanır, akım ise çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında ölçülür. Böylece çalışma ile referans elektrot arasından hemen hemen hiç akım geçmez. Çünkü, referans elektrotun potansiyeli çok küçük akımlarda sabit olup akım arttığında potansiyeli sabit kalmaz. Başka bir ifadeyle referans elektrot polarize olmaz. Üçlü elektrot sisteminin kullanılması ile aynı sistemde hem gerilim uygulanabilir hem de oluşan akım ölçülebilir. Bu sayede akım geçişi esnasında ikili elektrot sisteminde karşılaştırılması muhtemel potansiyel kaymasının önüne geçilmiş olur.

Voltametrik çalışmalarda çözünmüş oksijen molekülünün ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Bunun için hücreden inert bir gaz olarak azot veya argon gazı geçirilir. Çünkü, çözünmüş oksijen molekülü elektro aktiftir ve elektrotta kolaylıkla indirgenerek girişime sebep olur. Bu olay iki adımlı bir indirgenmedir. Bunlardan birincisi oksijenin hidrojen peroksit indirgenmesiyle gerçekleşir:



İkinci indirgenme ise hidrojen peroksitin suya indirgenmesidir:



Oksijenin hidrojen peroksit indirgenmesi – 0,1 V` ta ve peroksitin suya indirgenmesi – 0,9 V` ta (DKE` ye karşı) gerçekleşir. Eğer çözünmüş oksijen sulu çözeltiden uzaklaştırılmaz ise oluşan indirgenme dalgaları analiz edilecek olan maddenin vereceği pikleri örter. Ayrıca hem O₂ hem de bunun birinci indirgenme ürünü olan H₂O₂ incelenen madde veya bunun elektroliz ürünü ile tepkimeye girebilir.

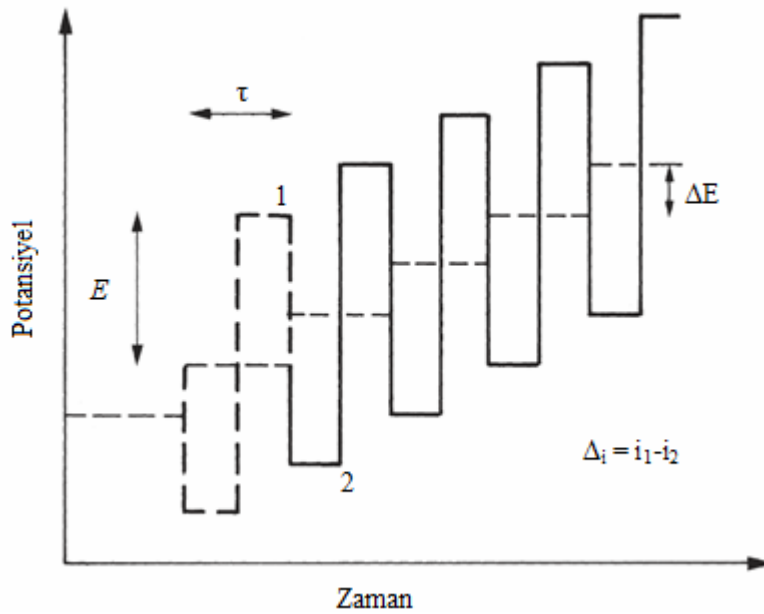
Voltametrizde çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel negatif yönde arttırılırsa elektrottaki indirgenme tepkimesi hızlanır. Genelde çalışma elektrodu katot olarak kullanılır ve indirgenme ile katodik akım (i_k) oluşur. Eğer çalışma elektrotunun potansiyeli, pozitif yönde arttırılırsa, bu kez elektrot anot olarak davranır ve anodik akım (i_a) oluşur. Çalışma elektrotunun hangi potansiyel değerlerinde katot, hangi potansiyel değerlerinde anot olarak davranacağını, elektroaktif maddenin, ortamın ve elektrotun türüne göre belirginlik kazanır.

Voltametri çalışmalarında ortamın iletkenliği ve elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için destek elektrolit kullanılır. Destek elektrolit bu göreve ek olarak bazı uygulamalarda ortamın pH'sını ayarlayan bir tampon ya da ortamda bazı iyonları kompleksleştiren bir ligand görevi de görebilir. Voltametrizde destek elektrolit, analit çözeltisine fazla miktarda ilave edilen bir tuzdur. En yaygın tuzlar, analit tayininde kullanılan potansiyelde elektrotla reaksiyona girmeyen alkali metal tuzlarıdır.

Kare dalga voltametrisi

Kare dalga voltametrisi son derece hızlı ve duyarlı olması nedeniyle üstünlüğü olan bir voltametri tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha az bir sürede elde edilir. Kare dalga voltametrisi asılı civa damlası elektrodu gibi bir polarize elektrot ile veya kromatografik detektörler ile birlikte kullanılabilir. Tekniğe adını veren kare dalgası şeklindeki basamaklı sinyalde her basamağın boyu ve puls periyodu (τ) eşittir ve bu değer yaklaşık olarak 5 ms civarındadır. Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı (ΔE) genellikle 10 mV kadardır. Pulsun büyüklüğü $2E$ ise, genelde 50 mV'dur. Sistemin bu şartlar altında çalıştırılması 200 Hz'lik puls frekansına karşılık gelir ve bu durumda 1 V'luk bir tarama 0,5 s'de gerçekleştirilir. Tersinir bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun boyutu, ileri tarama sırasında oluşan ürünün, geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlamaya yetecek kadar büyüktür. Şekil 2.1. de gösterildiği gibi ileri puls bir katodik akımını (i_1) geri puls da bir anodik akımını (i_2) oluşturur. Genellikle voltamogramları elde etmek için bu akımların farkı (Δi), grafiğe geçirilir. Bu fark derişimle orantılıdır; pik potansiyeli de

Voltametik yarı-dalga potansiyeline karşılık gelir. Ölçüm son derece hızlı yapıldığından, birkaç voltametik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin keskinliğini artırmak mümkündür. Kare dalga voltametrisinin tayin sınırları 10^{-7} ile 10^{-8} M arasındadır. Günümüzde birkaç firma kare dalga voltametri cihazlarını ticari olarak piyasaya sunmuştur. Bu tekniğin ilerde organik ve inorganik analizde büyük önem kazanacağı kesin gibidir. Ayrıca, kare dalga voltametrisinin yüksek performans sıvı kromatografisi dedektörü olarak kullanılabileceği düşünülmektedir [13].



Şekil 2.1. Kare dalga voltametrisinde potansiyelin uygulanması

Sıyırma yöntemleri

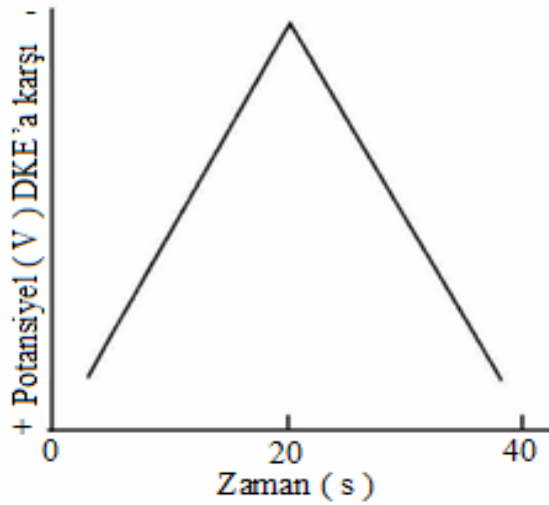
Sıyırma yöntemleri, başlangıç basamağı ortak ve karakteristik olan çok sayıdaki elektrokimyasal yöntemi kapsar. Bütün işlemlerde analit genellikle karıştırılan bir çözeltide önce bir mikroelettrot üzerine biriktirilir. Hassas bir şekilde ölçülen bir süre sonunda, elektroliz ve karıştırma durdurulur ve birikmiş analit, daha önceden anlatılan voltametik yöntemlerden biri ile sıyırılarak tayin edilir. Bu yüzden bunlara sıyırma yöntemleri adı verilir. Anodik sıyırma yöntemlerinde, mikroelettrot biriktirme basamağı sırasında bir katot olarak; analitin ilk haline tekrar yükseltgendiği sıyırma basamağında ise, anot olarak davranır. Katodik sıyırma

yönteminde, mikroelettrot biriktirme sırasında bir anot, sıyırma sırasında da bir katot gibi davranır. Biriktirme basamağında, analit elektrokimyasal olarak bir önderiştirme işlemine uğrar; yani mikroelettrot yüzeyindeki analit derişimi, yığın çözeltildeki derişiminden çok daha büyüktür. Zenginleştirme basamağının bir sonucu olarak, sıyırma yöntemleri bütün voltametrik işlemlerin arasında en düşük gözlenebilme sınırına sahip yöntemlerdir. Örneğin pulsvoltametrisi ile anodik sıyırma, çevre için önemli olan Cu^{2+} ve Cd^{2+} gibi türler için nanomolar mertebesinde gözlenebilme sınırlarına ulaşabilir.

Başlangıçta, mikro elektroda -1V civarında sabit bir katodik potansiyel uygulanarak her iki iyonun da elettrot üzerine metal olarak birikmesi sağlanır. Elektrotta iki metalin de yeterince toplanmasını sağlamak amacıyla, elettrot bir kaç dakika bu potansiyelde tutulur. Biriktirme adı verilen bu basamakta çözelti karıştırılır sonrasında karıştırma durdurulur ve bir süre beklenir. Daha sonra hücredeki akım zamanın veya potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilirken, elettrot potansiyeli daha az negatif değerlere doğrusal veya puls eşliğinde düşürülür. $-0,6\text{V}$ 'dan biraz daha negatif bir potansiyelde, kadmiyum yükseltgenmeye başlar ve akımda keskin bir artış gözlenir. Birikmiş tüm kadmiyum tükenince, akım yine başlangıç değerine düşer. Sonra potansiyel yaklaşık $-0,1\text{V}$ a düşünce, bakırın yükseltgenmesi ile ilgili ikinci bir pik gözlenir. Bu piklerin yükseklikleri birikmiş metallerin kütleleri ile orantılıdır. Sıyırma yöntemleri, eser element tayininde önemli yer tutar. Çünkü elektrolizdeki önderiştirme basamağı sayesinde eser miktardaki bir analit, makul bir doğrulukla tayin edilebilir. Böylece bu basit ve hızlı yöntemle 10^{-6} – 10^{-9} M aralığında çözeltilerin tayini basit bir enstrümantasyonla yapılabilir [14].

Dönüşümlü voltametri

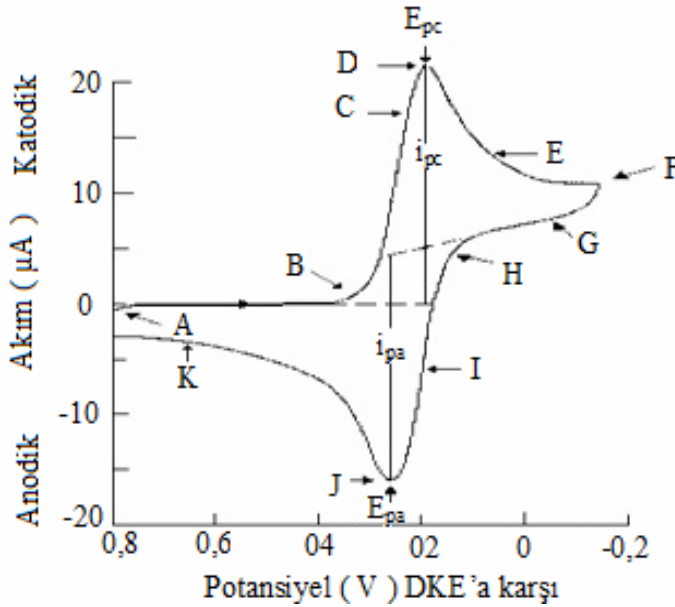
Dönüşümlü voltametri çoğunlukla CV şeklinde kısaltılır. Bu yöntemde, potansiyel üçgensel potansiyel döngüsü Şekil 2.2' ü verecek şekilde ileri ve geri tarama yapılırken akım ölçülür.



Şekil 2.2. Dönüşümlü voltametrinde potansiyelin uygulanması

Dönüşümlü voltametrinde belirli bir potansiyel aralığında doğrusal olarak tarama yapılır. Sonra tarama yönü ters çevrilir ve potansiyel orijinal değerine getirilir. Her iki yöndeki tarama hızı aynıdır. Bu çevrim birkaç kez tekrarlanarak çoklu taramalarda yapılabilir. Geri yöndeki potansiyellere dönüş potansiyelleride denir. Dönüş potansiyellerinin aralığı, bir veya daha fazla analitin difüzyon kontrollü bir yükseltgenme veya indirgenmenin meydana geldiği potansiyeldir. Başlangıç taramasının yönü negatif veya pozitif olabilir. Buda numunenin bileşimine bağlıdır. Daha negatif potansiyeller yönündeki bir tarama ileri tarama, zıt yöndeki tarama da geri tarama olarak adlandırılır.

Üçgen dalga uygulandığında şekildeki gibi bir voltamogram elde edilir.

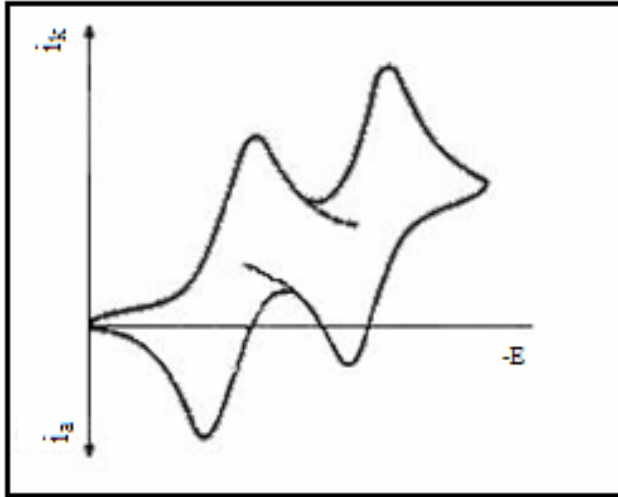


Şekil 2.3.CV ile elde edilen akım potansiyel eğrisi

Bu eğri izah edilmek istenirse, gittikçe artan bir katodik potansiyel uyguladığında eğrinin ABDF dalı elde edilir. İndirgenme sebebiyle bir katodik akım gözlenir (B noktası). B' den D'ye kadarki bölgede indirgenebilen maddenin yüzey derişimi gittikçe küçülürken, akımda hızlı bir artış olur. Pik akımı iki bileşenden meydana gelir. Biri, analitin yüzey derişimini Nernst eşitliği ile verilen denge derişimine eşitlemek için gerekli kapasitif akım artışıdır. İkincisi ise normal difüzyon kontrollü akımdır. Pikin tepe noktasından sonra difüzyon tabakası, elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça hızla küçülür (D noktasından F noktasına). F' de uygulanan katodik potansiyel azalmaya başlar. FH bölgesinde indirgenebilen maddenin indirgenmesi devam eder. Ancak indirgenmiş madde derişimi azalmış olduğundan akım da azalır. Potansiyel yeteri kadar pozitif olduğundan akım da azalır. Potansiyel değeri daha pozitif olduğunda indirgenme daha fazla devam etmez, akım sıfıra gider ve sonra da anodik olur. Anodik akım, ileri yöndeki tarama sırasında yüzey yakınlarında biriken indirgenmiş maddenin yeniden yükseltgenmesi sonucu oluşur. Bu anodik akım pik şeklinde görülür sonra biriken indirgenmiş maddenin anodik reaksiyonu yoluyla harcanması nedeniyle azalır.

Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri, katodik pik potansiyeli E_{pk} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı i_{pk} ve anodik pik akımı i_{pa} 'dır. Tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli E_{pa} , ile katodik pik potansiyeli E_{pk} arasında $0,058/n$ V'luk bir potansiyel farkı olmalıdır. Buradaki n , aktarılan elektron sayısıdır.

Ortamda iki aşamada indirgenebilen bir elektro aktif madde ya da iki ayrı potansiyelde indirgenen iki farklı elektro aktif madde bulunuyorsa elde edilecek dönüşümlü voltamogram Şekil 2.4'da görüldüğü gibidir.

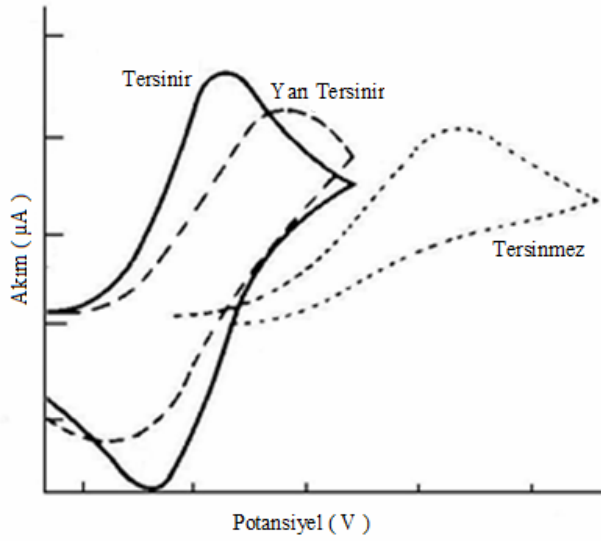


Şekil 2.4. İki basamakta indirgenebilen bir maddenin CV' si

Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi potansiyellerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

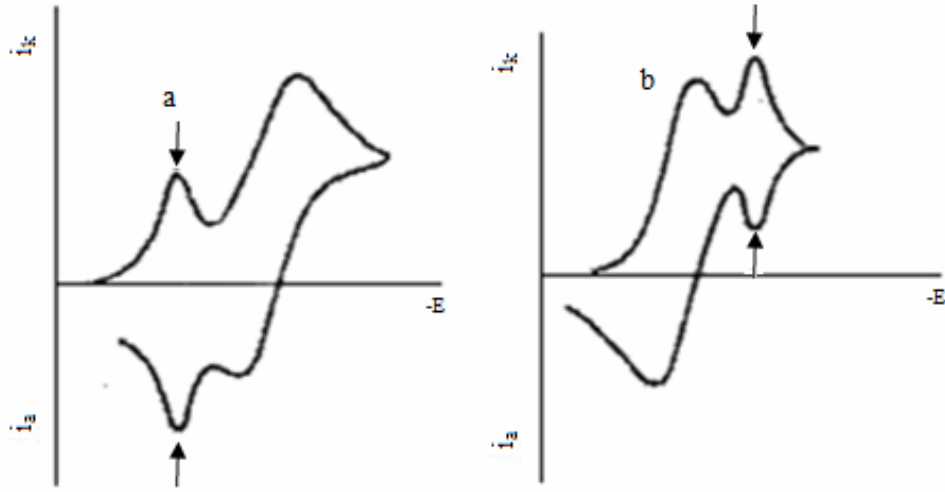
Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça katodik ve anodik pikler birbirinden daha ayrı potansiyellerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Bir başka deyişle ΔE_p değerleri elektrot tepkimesinin hız sabitinin bir ölçüsüdür. Tam tersinmez bir elektrot

tepkimesinde ise geri taramada bir pik gözlenmez. Tam tersinmez elektrot tepkimelerinde ileri yöndeki pik akımı potansiyel tarama hızının karekökü ile orantılıdır ve pik potansiyeli potansiyel tarama hızı artınca negatif gerilimlere kayar. Yarı tersinir elektrot tepkimelerinde ise pik akımı belli bir tarama hızına kadar tersinir sistemlerdeki gibi tarama hızının kareköküyle doğru orantılı biçimde artar. Şekil 2.5'te tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemler için geri dönüşümlü voltamogramlar görülmektedir.



Şekil 2.5. Tersinir, tersinmez ve yarı tersinir sistemler için voltamogramlar

Bazı durumlarda bir elektrot tepkimesini izleyen çözelti tepkimesinin ürünleri elektro aktif ise dönüşümlü voltamogramlarda bunlara ait pikler de gözlenir ve böylece elektron aktarımı olayının mekanizması aydınlatılır. Yüzeye tutunmuş bir maddenin elektrot tepkimesinde, ölçülen pik akımının değeri uygulanan gerilimin tarama hızının karekökü ile değil, tarama hızı ile doğru orantılıdır. Elektrot tepkimesine giren maddenin ve ürünün kuvvetli bir biçimde elektrot yüzeyine tutunduğu durumlarda elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 2.6'de görülmektedir.



Şekil 2.6. (a) Elektrot tepkimesinde ürünün adsorpsiyonu
(b) Elektrot tepkimesinde tepkenin adsorpsiyonu

Dönüşümlü voltametri, rutin nicel analizlerde kullanılmazken organik ve inorganik yapıdaki elektroaktif türlerin yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizma ve kinetik çalışmaları için önemli bir araçtır.

Tersinir reaksiyonlar

Elektrot – çözelti ara yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonu,



Şeklinde gerçekleşen tersinir indirgenme reaksiyonu olduğu ve elektrot reaksiyonu başlamadan önce, çözelti ortamında sadece indirgenebilir “O” türünün bulunduğu kabul edilsin. Bu durumda, elektrokimyasal olayın öncesinde ve sonrasında, bu olaya eşlik eden herhangi bir kimyasal reaksiyonun da oluşmadığı düşünüldüğünde ve tarama hızının çok yavaş olması durumunda, akım – potansiyel grafiği belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız bir hal alır. Tarama hızı arttıkça, akım – potansiyel grafiği bir pik haline gelir ve bu pik yüksekliği tarama hızı ile doğrusal olarak artar. Elektrokimyasal sistemde, sabit

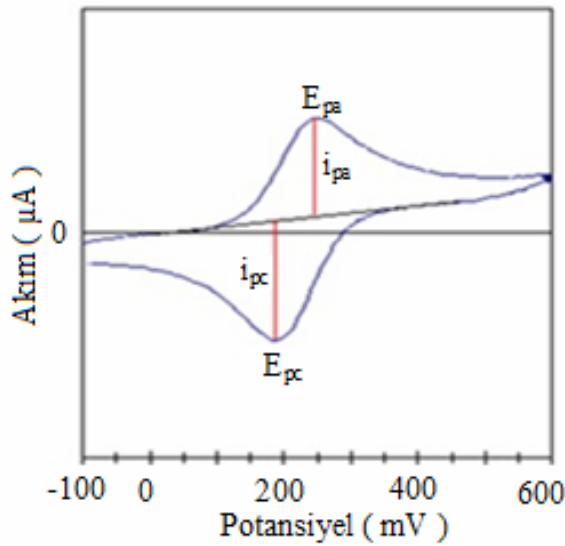
şartlar altında ve tarama hızının yavaş olması durumunda, elektrot yüzeyinden belli uzaklıkta çözeltideki analit derişimi sabittir. Ayrıca Nernst difüzyon tabakasındaki analit derişiminde meydana gelen değişmede doğrusaldır. Difüzyon tabakasında meydana gelen tersinir bir reaksiyon için, $[O]/[R]$ oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Sisteme, negatif yönde potansiyel uygulandıkça, analitin elektrot yüzeyindeki derişimi ($[O]$) azalır ve buna bağlı olarak derişimdeki fark yani akım artar. Bu durum aşağıdaki eşitlikten (Nernst eşitliği) kolayca görülebilir.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R]}{[O]} \quad (2.2)$$

Uygulanan potansiyelin bir sonucu olarak, analitin elektrot yüzeyindeki derişimi belli bir süre sonra sıfır olur. Analit derişiminin sıfıra düştüğü bu potansiyelden sonra “O” ve “R” türleri için derişim farklılaşması ortadan kalkar ve bu durumun sonucu olarak akım sabit hale gelir.

Uygulanan potansiyelin zamanla değişme hızının yüksek olması durumunda, çözeltiden elektrot yüzeyine kütle aktarım hızı, denge koşullarının sağlanmasına yetecek kadar yüksek olmaz. Böyle bir durumda, difüzyon tabakasındaki derişim farklılaşması doğrusallıktan sapma gösterir ve uygulanan potansiyel ile $[O]/[R]$ ilişkisi Nernst eşitliğine göre ifade edilemez. Uygulanan potansiyel, çözeltideki “O” türünü indirgemeye yetecek büyüklüğe eriştiğinde, henüz, elektrot yüzeyindeki analit derişimi ile çözeltideki analit derişimi birbirine eşittir. Elektrot yüzeyinde “O” türü indirgenmeye başladığı andan itibaren, elektrot yüzeyi ile çözeltideki “O” derişimi arasında bir fark oluşacaktır. Bu derişim farklılığına bağlı olarak, elektrot yüzeyi ile bulk çözelti arasında meydana gelen derişim farklılaşmasının bir sonucu olarak, elektroaktif tür elektrot yüzeyine doğru difüzlenecek ve elektron bir akım oluşacaktır. Potansiyel negatife doğru kaydıkça, elektrot yüzeyindeki “O” türünün derişimi, çözeltideki “O” türü derişimine göre daha az olacaktır. Uygulanan negatif potansiyelin bir sonucu olarak, belli bir süre sonunda, “O” türünün elektrot yüzeyindeki derişimi sıfır olacaktır. Hızlı taramada, herhangi bir potansiyelde,

elektrot yüzeyindeki derişim farkı, kararlı haldeki derişim farkına göre daha büyük ve bunun sonucu olarak da, akım daha fazla olacaktır. Elektrot yüzeyindeki “O”türü derişimi sıfır olduğunda, derişim farkının azalmasıyla birlikte akım da azalacaktır. Bu etkilerin bir sonucu olarak, akım – potansiyel grafiğı pik haline dönüşecek ve pik yüksekliğı (pik akımı) de tarama hızındaki artmaya bağılı olarak artacaktır. Potansiyel tarama yönü ters çevrildiğinde ve hızlı bir tarama yapıldığında, elektrot yüzeyinde yeteri kadar indirgenmiş “R” türü bulunacağından, daha pozitif potansiyellerde R yükseltgenmeye başlayacaktır. Bu yükseltgenmeye bağılı olarak, ters taramada da akım oluşacaktır. İndirgenme mekanizmasında gerçekleşen olaylar, yükseltgenme meydana gelirken de aynı şekilde tekrarlanacaktır. Ancak indirgenme sırasında elektrot yüzeyinde oluşan “R” türü, çözeltiye doğru difüzleneceğinden zıt yöndeki pik akımı (anodik akım) katodik akımdan biraz daha düşük olacaktır. Tersinir bir $O + ne^- \leftrightarrow R$ reaksiyonunun voltamogramı Şekil 2.7’deki gibidir.



Şekil 2.7. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi

Elektrokimyasal sistemde, kütle aktarımının yalnızca difüzyonla gerçekleştiğı düşünülürse (olayın difüzyon kontrollü olması, CV tekniğinde en çok tercih edilen durumdur), “O” ve “R” türleri için, Fick yasaları geçerlidir. Böyle koşullarda, pik akımı (i_p), Randles-Sevcik eşitliğı ile verilir (Eşitlik 2.3):

$$I_p = 0,4463 n F \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.3)$$

Bu eşitlik 25 °C için eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte “A” elektrotun yüzey alanı (cm²), “n” aktarılan elektron sayısı, C₀ elektro aktif türün başlangıçtaki derişimi (mol/cm³) ve, v tarama hızıdır (V/s).

Fick yasalarından türetilen Randles-Sevcik eşitliğinin en önemli göstergelerinden biri, pik akımının, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmesidir. Potansiyel taraması boyunca, bir redoks sistemi dengede kalıyorsa, böyle redoks prosesleri “tersinir” olarak adlandırılır. Söz konusu denge, “O” ve “R” türlerinin yüzey derişimlerinin Nernst bağıntısına uyan değerlerde, sabit tutulmasını gerektirir. Bir dönüşümlü voltamogram, aşağıdaki parametre değerlerini sağlıyorsa, tersinirdir.

- Bütün tarama hızlarında ve 25 °C’de, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark $\Delta E_p = (E_{pk} - E_{pa}) = (58 / n) \text{ mV}$.
- Bütün tarama hızlarında pik akımları oranı $i_{pa} / i_{pk} = 1$

Tersinmez reaksiyonlar

Tersinir sistemleri karakterize eden en önemli özellik, bütün potansiyel değerlerinde, elektron aktarım hızının, kütle aktarım hızından büyük ve Nernst eşitliğinin elektrot yüzeyi için geçerli olmasıdır. Tersinirlik, Nernst eşitliğine uyan değerlerde, “O” ve “R” türü derişimlerini sabit tutmaya yetecek hızda elektron transfer kinetiğini gerektirir. Bu sebeple tersinirlik, standart heterojen elektron transfer hız sabiti (k_s) ve potansiyel değişme hızına (tarama hızı) bağlıdır. k_s/v oranı, Nernst derişimlerini sabit tutamayacak kadar küçükse, böyle elektrot prosesleri “yarı-tersinir” olarak adlandırılır. Yarı-tersinir prosesleri karakterize eden parametre, tarama hızı arttıkça, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki farkın 58/n mV’den büyük olmasıdır. Sistemin tamamen tersinmez olduğunu gösteren parametre ise, katodik pik akımının

karşılığı olan bir anodik pikin bulunmamasıdır. Tersinmez sistemler için, 25 °C’de, Fick yasalarından türetilen pik akımı eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$I_p = (2,99 \times 10^5) \alpha^{\frac{1}{2}} A C_0 D_0^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

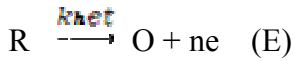
Tersinmez proseslerde de pik akımı, elektro aktif türün derişimi ve potansiyel değıştirme hızının kare kökü ile doğru orantılıdır.

Dönüşümlü voltametri deneyinden elde edilen voltamogramların, tarama hızı ile değışimi, elektrot – çözelti ara yüzeyinde meydana gelen olayın tabiatı hakkında önemli bilgiler verir. Örnek olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden bir kimyasal olayın varlığı, kimyasal olayın elektrokimyasal olaydan önce veya sonra olduğu veya elektrokimyasal olayı takip eden kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın gerçekleşip gerçekleşmediğı, farklı tarama hızlarında alınan voltamogramlardan kolayca anlaşılabilir.

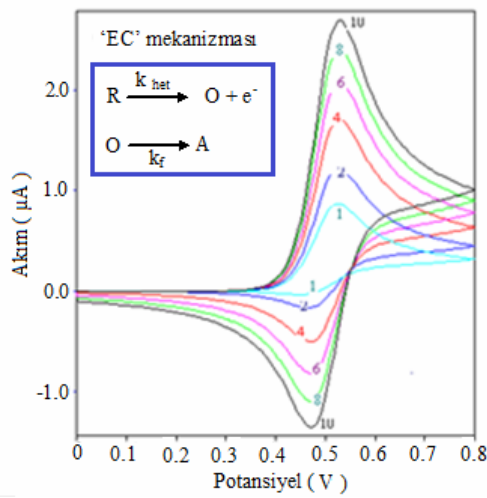
Bir voltamogramın şekli, elektron aktarım basamağına (önce veya sonra) eşlik eden bir kimyasal olayın varlığından önemli ölçüde etkilenir. Reaksiyonun kimyasal yapısından kaynaklanan komplikasyonlar, tersinirliğin derecesi, elektrokimyasal prosesin hız ve denge sabitleri, voltamogramın son şeklinde önemli rol oynarlar ve bütün bunlar, yapılacak bir seri deney ile tespit edilebilir. Genel olarak, elektrokimyasal olaya eşlik eden kimyasal olay “C” harfi ile, elektrokimyasal olayın kendisi ise “E” harfi ile belirtilir. Mekanizmada bu harflerin yazılış sırası önemlidir. Meselâ, “ECE” mekanizması ile işaretlenen bir proseste, önce elektron aktarım basamağının gerçekleştiğı, bunu bir kimyasal olayın takip ettiğı ve kimyasal olaydan sonra tekrar bir elektrokimyasal olayın oluştuğı anlaşılır. Kimyasal basamak, sistemde bulunan çalışma elektrotuna veya çalışma elektrotundan sisteme, elektron transferinin olmadığı basamaktır. Böyle bir basamakta çözeltiden elektroda veya elektrottan çözeltiye herhangi bir yük akışı meydana gelmez.

EC mekanizması

“EC” mekanizması, adından da anlaşıldığı gibi, bir heterojen reaksiyon hız sabitiyle kontrol edilen elektron aktarım basamağından sonra, homojen birinci mertebeden bir kimyasal olayın gerçekleştiği proseslerdir. Olayın aşağıdaki şekilde genelleştirildiği düşünülürse;



İlk basamakta (E), indirgenmiş tür (R), elektrot yüzeyinde “O” türüne yükseltgenir. Elektrokimyasal basamağın ürünü olan “O” türü ve elektrokimyasal basamağı takiben başka bir “O” türüyle, komşu moleküllerle veya çözücü ile kimyasal reaksiyona girerek (C), “A” türünü oluşturur. “A” türü, elektroaktif olmadığı gibi, sadece çalışılan potansiyel aralığında elektroaktif olmayabilir. Şekil 2.8, “EC” mekanizmasının bulunduğu bir proseste, pik akımlarının, tarama hızı ile nasıl değiştiğini göstermektedir.



Şekil 2.8. “EC” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği
($v = 1, 2, 4, 6, 8, 10$ V/s)

Çok hızlı gerçekleştiği kabul edilen elektrokimyasal reaksiyon için heterojen hız sabiti “ k_{het} ” kimyasal reaksiyon içinse, homojen birinci mertebeden hız sabiti “ k_f ” kullanılır.

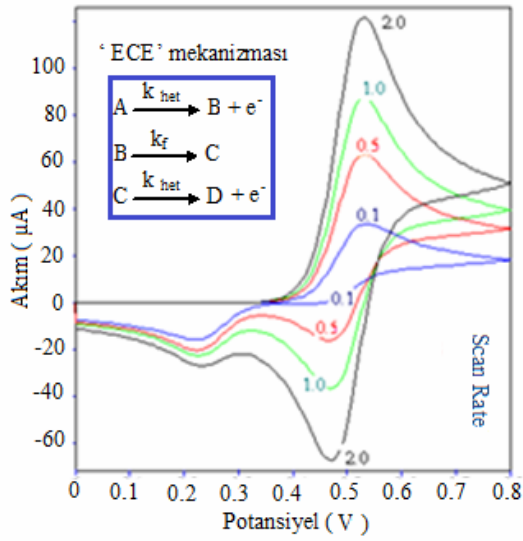
Elektrokimyasal indirgenme mekanizması, CV de tarama hızına karşı, $(i_{pk}/v^{1/2})$ grafiğinden elde edilmektedir. Tarama hızındaki artışa karşı $(i_{pk}/v^{1/2})$ grafiğinin eğiminde azalma EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğu anlamına gelmektedir.

Elektrokimyasal sistemde “EC” mekanizmasının varlığı, aşağıdaki parametrelerle de desteklenmelidir.

- a) $I_{pa}/I_{pk} < 1$ dir. Ancak v arttıkça 1’e yaklaşır.
- b) $I_{pk}/v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa azalır.
- c) E_{pk} , tersinir durumdakinden daha pozitifdir.

ECE mekanizması

Dönüşümlü voltametri tekniğinde yaygın olarak karşılaşılan başka bir mekanizma şekli de “ECE” mekanizmasıdır. “ECE” harfleri, mekanizmanın üç basamakta gerçekleştiğini gösterir. İlk basamak, elektrot yüzeyinde elektron aktarımını içeren elektrokimyasal prostesten oluşur. Bu basamakta oluşan ürün kararsız olup, kimyasal reaksiyon ile ikinci bir türe dönüşür ve oluşan bu yeni tür, çalışılan potansiyel aralığında elektro aktiftir. Potansiyel tarama yönü, başlangıç değerine doğru ters çevrildiğinde, oluşan bu yeni türe ait yeni bir pik tespit edilir



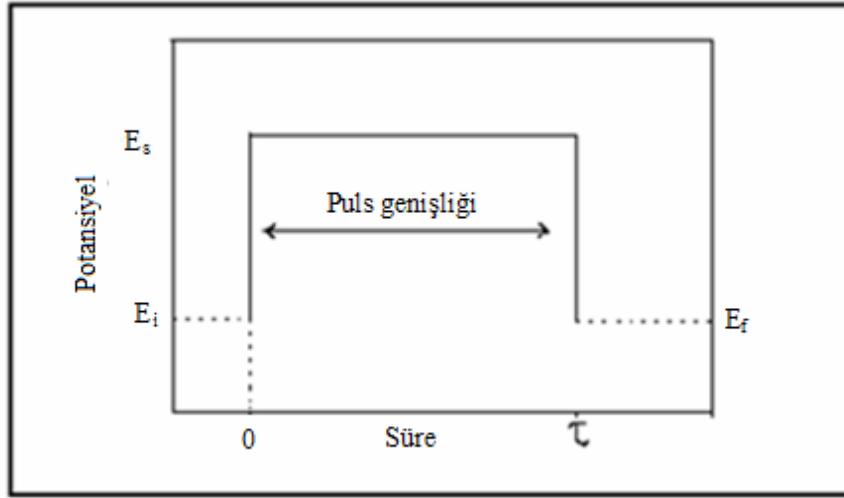
Şekil 2.9. “ECE” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v = 0,1, 0,5, 1,0, 2,0$ V/s)

Kimyasal basamakta oluşan tür, başlangıçta çözeltide bulunan türden daha zor yükseltgeniyorsa, ikinci elektrokimyasal reaksiyon ileri taramada da gözlenebilir. Şekil 2.9’da “ECE” mekanizmasının bulunduğu bir elektrokimyasal olayda, pik akımlarının, tarama hızı ile değişimi görülmektedir. Ayrıca “ECE” mekanizmasının varlığını kanıtlayan ilâve parametreler aşağıda verilmiştir.

- $[I_{pk}/v^{1/2}]$ değeri, tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve $[I_{pk}/v^{1/2}]$ (düşük v) $>$ $[I_{pk}/v^{1/2}]$ (yüksek v) dir.
- I_{pa}/I_{pk} oranı, artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1’e yaklaşır.

Kronoamperometri (CA)

Elektrokimyada en basit dalga formu, potansiyel basamak tekniğidir. Bu tekniğe göre, çalışma elektrotunun potansiyeli, faradayik akımın henüz meydana gelmediği bir değerden, elektrokimyasal olayın tamamlandığı bir potansiyel değerine ani olarak değiştirilir ve sistem, bu potansiyelde belirli bir süre (τ) bekletilir.



Şekil 2.10. Krontamperometride çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelin zamanla değışimi

Grafikte E_i başlangıç uygulama potansiyeli E_s basamak potansiyeli ve E_f bitiş potansiyelidir. Elektrot yüzeyinde; $O + e^- \longrightarrow R$ şeklinde bir elektrokimyasal olay gerçekleştiği düşünülürse, elektroda uygulanan potansiyel, bu olayın toplam hızını etkiler. Redoks potansiyelinden (E_0) daha pozitif potansiyellerde, “O” türünün “R” türüne dönüşmesi söz konusu değilken, bu potansiyelden daha negatif potansiyellerde elektrokimyasal olay, difüzyon kontrollüdür (yani, “O” molekülleri, elektrot yüzeyine ulaşır ulaşmaz elektroliz olur).

Başlangıçta çözeltide sadece “O” türü bulunmaktadır. Potansiyel basamağı uygulandıktan sonra, elektrot yüzeyindeki “O” türü derişimi sifra kadar azalır ve bu esnada elektrot ile çözelti ara yüzeyinde bir derişim farklılaşması meydana gelir. Çözeltideki “O” türleri elektrot yüzeyine difüze olup, “R” türüne dönüşürken, difüzyon tabakası çözelti tarafına doğru genişler. Bu esnada oluşan akımın, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmesi tekniği “krontamperometri” olarak adlandırılır. Oluşan akımın zamanla değışimi Cottrell eşitliği ile verilmiştir.

$$I = \frac{n F A D^{\frac{1}{2}} C_0}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} \quad (2.6)$$

Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım, geçen sürenin karekökü ile ters orantılıdır.

Voltametrinde nitel analiz

Voltametri çalışmalarında uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım grafiğe geçirilerek nitel analiz yapılmaktadır. Pik yüksekliğinin yarısına karşılık gelen potansiyele ($I_{d/2}$ ' ye karşılık gelen potansiyel) yarı pik potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Ölçülen $E_{1/2}$ değerleri, belirli bir ortamda her elektroaktif madde için karakteristiktir. Eğer iki ayrı türün $E_{1/2}$ ' leri aynı ortamda aynı ise, yani pikleri çakışıyorsa, destek elektrolit ya da pH' nın değiştirilmesiyle veya kompleksleştirici ilavesiyle bu pikler birbirinden ayrılabilir [15].

Voltametrinde akım potansiyel ilişkisi Eş. 2.1' de gösterildiği gibi ilk kez Heyrovsky ve İlkoviç tarafından türetilmiştir ve bu eşitlik "Heyrovsky-İlkoviç Eşitliği" olarak da bilinir:

$$E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (2.7)$$

Burada;

E: Uygulanan potansiyel (mV)

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

i: Akım şiddeti (μA)

i_d : Difüzyon akımı (μA)

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. Yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$ belirli bir tür için sadece ortamın pH'sına ve destek elektrolitin cinsine bağlıdır. Elektroaktif maddenin derişimine bağlı değildir. İki elektroaktif

maddenin birbirinden ayrı voltametrik 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.

Voltametrde nicel analiz

Voltametrde difüzyon akımı, sınır akımı ile artık akım arasındaki farktır ve büyüklüğü elektro aktif türün derişimi ile doğru orantılıdır. Ayrıca voltametrik analizlerde analitin ihmal edilecek kadar az kısmı elektrolizlendiğinden, madde tüketimi söz konusu değildir. Bu yüzden nicel analizde difüzyon akımı kullanılır. İlkoviç, difüzyon akımının polarografi için bağılı olduğu değişkenleri incelemiş ve

$$I_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (2.8)$$

denklemini türetmiştir. Burada;

I_d : Difüzyon akımı (μA)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2 / s)

m : Cıva akış hızı (g/s)

t : Bir damlanın kopma süresi (s)

C : İndirgenen maddenin derişimi (mmol/L)

n : Aktarılan elektron sayısı

Belirli bir analit için sabit şartlarda $k = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$ olup akım sadece derişime bağılı olur ve derişimle akım arasındaki ilişki aşağıdaki formülde verildiği gibi basitleştirilebilir.

$$I_d = k \cdot C \quad (2.9)$$

Gravimetri ve kulometri hariç bütün analitik yöntemler için kalibrasyon gerekir. Yöntemin kalibrasyonu ölçülen analitik sinyal ile analit derişimi arasındaki ilişkinin belirlenmesidir.

En çok kullanılan iki yöntem;

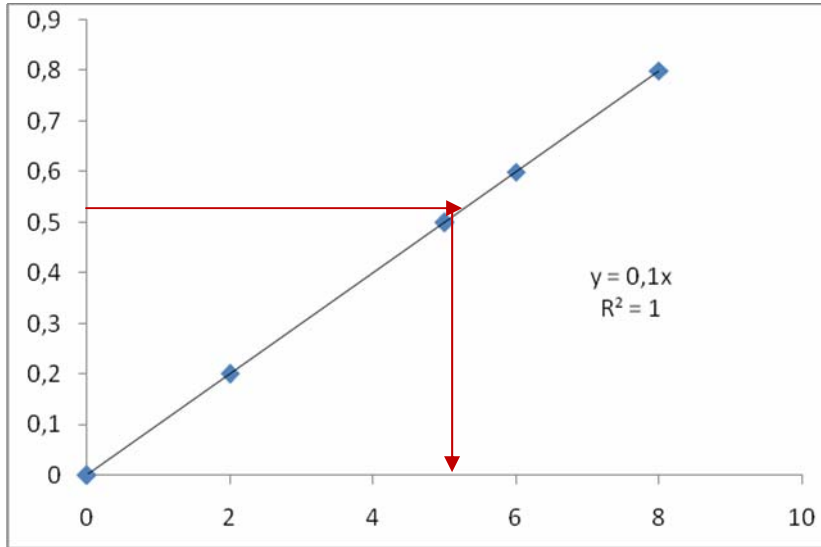
1. Kalibrasyon grafiğı yöntemi
2. Standart ekleme yöntemi

Kalibrasyon grafiğı yönteminde analit derişimi kesin olarak bilinen birkaç standart çözelti cihaza verilerek sinyal ölçülür. Analit derişimine karşı sinyal grafiğı geçirilir. Kalibrasyon grafiğinin başarısı standart çözeltilerin ortamının analit çözeltisinin ortamına benzemesine bağlıdır. Ortam hatasını gidermek için ya da azaltmak için girişim yapan maddenin veya analitin ortamdan ayrılması gerekir.

Bir çözeltide K tayini için aşağıdaki veriler elde edilmiştir. Buna göre çözeltideki K derişimi kalibrasyon grafiğı yöntemi kullanılarak şöyle hesaplanır;

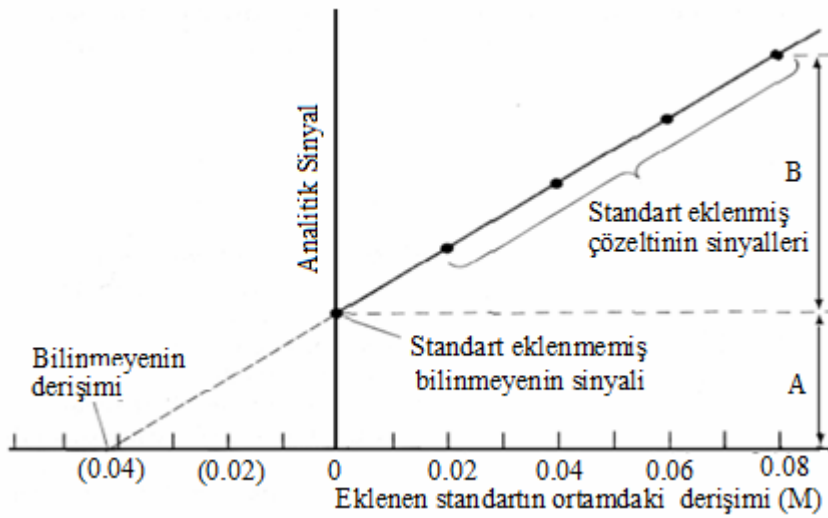
Çizelge 2.1. Kalibrasyon grafiğı yöntemi için verilen değerler

Derişim (mol/L)	2	4	6	8
Akım değeri, Ma	0,2	0,4	0,6	0,8
Bilinmeyen	0,5			



Şekil 2.11. Verilen değerlerin kalibrasyon grafiği yöntemi ile bulunması

Standart ekleme yönteminde ise aynı miktarda alınan numunelere, artan derişimlerde standart çözelti ilave edilir. İlk numune çözeltisine ilave yapılmaz. Bu çözeltilerin cihazla sinyalleri ölçülür. Numune çözeltisi hepsinde bulunduğu için ortam yaklaşık olarak aynıdır. Doğrunun X eksenini kesim noktasından numunedeki analit derişimi bulunur veya hesaplanır. Ortam etkisinin olduğu karmaşık numunelerin analizinde Standart ekleme yöntemi kullanılır.



Şekil 2.12. Standart ekleme yöntemi ile madde tayini

$$(V_s)_o \times C_s = V_x \times C_x \quad (2.10)$$

Eklenen standart çözeltinin derişimi hesaplanarak sinyale karşı grafiğe geçirilerek de bilinmeyen grafikten bulunabilir.

2.3. Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

2.3.1. Maddenin elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının tayini

Elektrokimyasal indirgenme mekanizması, CV de tarama hızına karşı, $(i_{pk}/v^{1/2})$ grafiğinden elde edilmektedir. Tarama hızındaki artışa karşılık grafiğindeki eğimin azalması EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğunu gösterir.

2.3.2. Adsorbsiyon kontrollü bir reaksiyonun belirlenmesi

Elektrokimyasal çalışmalarda, sonuçların değerlendirilmesi adına Fick yasalarından türetilen eşitlikler, olayın difüzyon kontrollü olduğu durum dikkate alınarak düzenlenmiştir. Bir elektrokimyasal çalışmada, analit veya ürün, elektrot yüzeyine adsorbe oluyorsa, elektrot reaksiyonunun kontrolü difüzyondan çıkar. Elektrokimyasal davranışları incelenen maddelerin, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak alınan voltamogramlarından, reaksiyona adsorpsiyon etkisinin olup olmadığı anlaşılabilir. Difüzyon pikinden önce veya sonra, ilâve olarak gözlenen bir pik, olayda kuvvetli bir adsorpsiyonun varlığına işaretler. Adsorpsiyonun şiddetli olmaması halinde ise, adsorpsiyon piki, difüzyon piki ile çakışacağından, adsorpsiyon olup olmadığını anlamak için başka bir yöntemle başvurulur. Buna göre, log i_p değerleri, log v 'ye karşı grafiğe geçirilir. Ürün veya analit, elektrot yüzeyine adsorbe oluyorsa, voltamogramdaki ileri yönlü pikin akımı, tarama hızının karekökü ile orantılı olarak değişmez ve log i_p 'nin log v ile değişiminin eğimi 0,5' den büyük olur [16].

2.3.3. Maddenin yükseltgenme veya indirgenmesi esnasında transfer edilen elektron sayıları ve difüzyon katsayılarının tayini

Elektrot yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonlarda aktarılan elektron sayısı, Baranski ve arkadaşlarının kullandığı tekniğe göre hesaplanabilir [17]. Bu teknikte aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı, bir mikro elektrot ve bir ultramikro elektrot (UME) kullanımı gerektirir. Baranski ve arkadaşları, Cottrell eşitliği ile ultramikro elektrotlar için sınır akımını veren eşitliği, analit ve aktarılan elektron sayısı bilinen bir madde için yeniden düzenleyerek aşağıdaki eşitlikleri (Eşitlik 2.10 ve Eşitlik 2.11) türetmişlerdir. Bu tekniğin, kullanılan mikro elektrotun aktif yüzey alanının ayrıca hesaplanmasına ihtiyaç olmaması ve hassas sonuçlar elde edilmesi gibi üstünlükleri vardır.

$$n = \frac{n_s S^2 i_s C_s}{S_s^2 i C} \quad (2.10)$$

$$D = \frac{D_s S^2 t^2}{S_s^2 t_s^2} \quad (2.11)$$

Bu eşitliklerde n, S, C, i ve D sırası ile elektro aktif bileşiğin aktarılan elektron sayısı, Cottrel eğimi, derişimi (mol/cm³), UME'deki sınır akımı ve difüzyon katsayısıdır. n_s, S_s, C_s, i_s ve D_s ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğinin sırasıyla aktarılan elektron sayısı, Cottrel eğimi, derişimi (mol/cm³), UME'deki sınır akımı ve difüzyon katsayısıdır. Standart madde olarak ferrosen kullanılmasının nedeni, bu bileşiğin çok net ve 1 elektronluk indirgenme vermesi ve çözünürlüğünün çok olmasıdır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

3.1.1. Potansiyostat cihazı

Deneyleerde kullanılan potansiyometri sistemi bilgisayar kontrollü, Ivium stat model potansiyometri cihazı, BAS marka karbon elektrot, Ag/AgCl (3M NaCl) referans elektrodu ve Pt karşıt elektrottan oluşan hücre sistemiyle donatılmıştır.



Resim 3.1. Potansiyostat ve hücre sisteminin gösterimi

3.1.2. Kullanılan elektrotlar

Asılı cıva elektrot

Kare dalga sıyırma ve dönüşümlü voltametre çalışmalarında, çalışma elektrodu olarak kullanılan asılı cıva elektrot Merck'ten sağlanmıştır.



Resim 3.2. CGME civa elektrot

Camsı karbon elektrot (Glassy karbon elektrot)

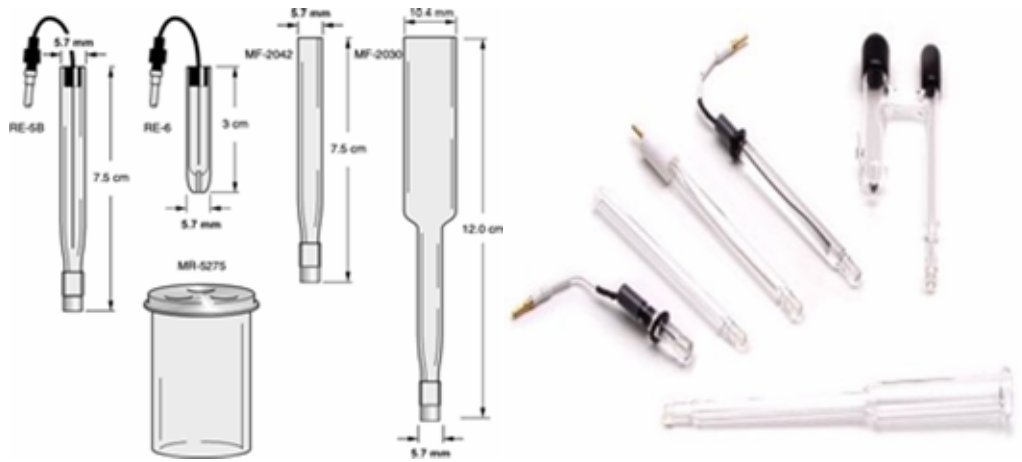
Camsı karbon, yapısında farklı fiziksel özellikleri bulunduran ve homojen olmayan bir yapıdadır. Yüzeyinde mikro gözenekler bulunur ve bu özelliğinden kaynaklanan yüksek yüzey alanı nedeniyle diğer karbon türlerine göre daha çok tercih edilerek kullanılır. Yapılan pek çok çalışmada camsı karbon elektrottaki heterojen elektron transferinin, metal elektrottan daha yavaş olduğu bulunmuştur.



Resim 3.3. Kullanılan camsı (glassy) karbon elektrot

Standart gümüş/gümüş klorür elektrot

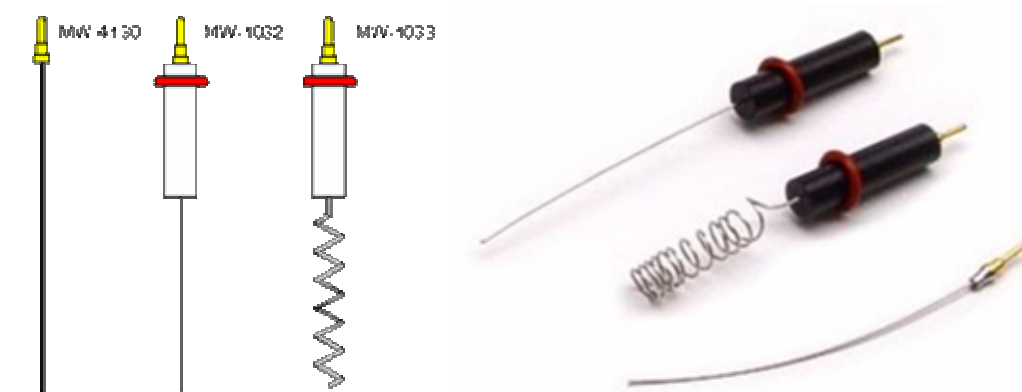
Hem gümüş klorür hemde potasyum klorür yönünden doymun bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş elektrottan ibarettir. Bu elektrotun potansiyeli 25°C’da 0,199 V’dur.



Resim 3.4. Standart gümüş/gümüş klorür elektrotunun görünümü

Karşıt elektrot

Karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.



Resim 3.5. Platin tel

Ultramikro elektrot

Ultramikro elektrot kronoamperometrik çalışmalarda Cottrell eğimlerini hesaplamada kullanılmıştır.



Resim 3.6. Ultramikro elektrot

3.1.3. pH metre

pH ölçümleri ORION marka 5 star model dijital pH metre cihazı ile yapılmıştır.

3.1.4. Ultra saf su cihazı

Innovation marka cihazla, iletkenliği $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$ ultra saf su üretilmiştir.

3.1.5. Analitik terazi

Deneyde kullanılan kimyasal maddelerin tartımları 0,1 miligrama duyarlı OHAUS marka EP214C model analitik terazi ile yapılmıştır.

3.2. Potansiyostat Cihazının Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltametrisi ve Dönüşümlü Voltametri İçin Çalışma Şartları

Potansiyostat cihazının kare dalga anodik sıyırma voltametrisinde ve dönüşümlü voltametri çalışmalarında kullanılan çalışma şartları Çizelge 3.1 ve 3.2 de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi için potansiyostatın çalışma şartları

Parametreler	Değerler	Birim
Başlangıç potansiyeli	-1,600	V
Bitiş potansiyeli	-0,200	V
Akım aralığı	1	mA
Filtre	10	Hz
Durulma süresi	15	S
Damla büyüklüğü	10	-
Biriktirme potansiyeli	-1,500	V
Biriktirme süresi	120	S
Maksimum akım	1	mA
Minimum akım	10	nA
Potansiyel artış aralığı	4	mV
Puls genişliği	50	mV
Frekans	25	Hz
Ara eklemelerde gaz geçirme süresi	30	S

Çizelge 3.2. Dönüşümlü voltametri için çalışma şartları

Parametreler	Değerler	Birim
Başlangıç potansiyeli	0,160	V
Dönüm noktası 1	-0,200	V
Dönüm noktası 2	-1,80	V
Filtre	10	Hz
Durulma süresi	15	S
Damla büyüklüğü	10	-
Potansiyel tarama hızı	50	mV/s
Tarama sayısı	3	-
Maksimum akım	1	mA
Minimum akım	10	nA
Potansiyel artış aralığı	2	mV
Ara eklemelerde gaz geçirme süresi	30	S

3.3. Reaktifler, Çözeltiler ve Hazırlanmaları

10⁻¹ M Tetrabütilamonyumtetrafloroborat (TBATFB) stok çözeltisinin hazırlanması

Mol kütlesi 329,3 g/mol olan TBATFB'den 3,293 gr alındı ve DMSO içerisinde çözüldü ve 100 mL'e DMSO ile tamamlandı.

KCl destek elektrolit çözeltisi: 0,1 M

Mol kütlesi 74,5 gr/mol olan KCl (Merck)'dan 0,745 gram alındı ve ultra saf su ile çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

10⁻² M Nafmsmh (2-hidroksi-1-naftaldehit-n-metilmetansülfonilhidrazon) stok çözeltisi

Mol kütlesi 232,26 g/mol olan Nafmsmh katısından 0,0232 gram alındı ve 10 ml TBATFB içerisinde çözüldü.

10^{-3} M Nafmsmh çözeltisi

10^{-2} M Nafmsmh stok çözeltisinden 1mL alındı ve 10 mL'ye TBATFB ile tamamlandı.

10^{-4} M Nafmsmh çözeltisi

10^{-3} M Nafmsmh stok çözeltisinden 1mL alındı ve 10 mL'ye TBATFB ile tamamlandı.

10^{-2} M Nafmsmh-Ni(2-hidroksi-1-naftaldehit-n-metilmetsülfonilhidrazon-nikel),
stok çözeltisi

Mol kütlesi 613,33 gr/mol olan Nafmsmh-Ni katısından 0,06133 gr alındı ve 10 mL TBATFB içerisinde çözöldü.

10^{-3} M Nafmsmh-Ni çözeltisi

10^{-2} M Nafmsmh-Ni stok çözeltisinden 1 mL alındı ve 10 mL'ye TBATFB ile tamamlandı.

10^{-4} M Nafmsmh-Ni çözeltisi

10^{-3} M Nafmsmh-Ni stok çözeltisinden 1 mL alındı 10 mL'ye TBATFB ile tamamlandı.

10^{-2} M Nafmsmh-Cu(2-hidroksi-1-naftaldehit-N-metilmetsülfonilhidrazon-bakır)
stok çözeltisi

Mol kütlesi 618,19 g/mol Nafmsmh-Cu katısından 0,06182 gr alındı ve 10 mL TBATFB çözeltisi içerisinde çözöldü.

10^{-3} M Nafmsmh-Cu çözeltisi

10^{-2} M Nafmsmh-Cu çözeltisinden 1 mL alındı ve 10 mL'ye TBATFB ile tamamlandı.

10^{-4} M Nafmsmh-Cu çözeltisi

10^{-3} M Nafmsmh-Cu çözeltisinden 1 mL alındı ve 10 mL'ye TBATFB ile tamamlandı.

3.4. Metal Tuzlarının Stok Çözeltisinin Hazırlanması

Kurşun stok çözeltisi; 1000 mg/L

Mol kütlesi 331,23 gr/mol olan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ katısından 0,1598 gram alındı ve ultra saf suda çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

Kurşun stok çözeltisi; 10^{-4} M

1000 mg/L kurşun çözeltisinden 0,12 mL alındı ve hacmi 10 mL ye tamamlandı.

Kurşun stok çözeltisi; 10^{-5} M

1000 mg/L kurşun çözeltisinden 1 mL alındı ve hacmi 100 mL ye tamamlandı.

Kurşun stok çözeltisi; 10^{-6} M

$1 \cdot 10^{-5}$ M kurşun çözeltisinden 1 mL alındı ve hacmi 10 mL ye tamamlandı.

Kalay stok çözeltisi; 1000 mg/L

Mol kütlesi 225,63 gr/mol olan $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katısından 0,1598 gram alındı ve ultra saf suda çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlandı.

Kalay stok çözeltisi; 10^{-4} M

1000 mg/L kalay çözeltisinden 0,12 mL alınarak hacmi 10 mL ye tamamlandı.

Kalay stok çözeltisi; 10^{-5} M

1000 mg/L kalay çözeltisinden 1 mL alınarak hacmi 100 mL ye tamamlandı.

Kalay stok çözeltisi; 10^{-6} M

10^{-5} M kalay çözeltisinden 1 mL alınarak hacmi 10 mL ye tamamlandı.

Bakır stok çözeltisi; 10^{-1} M

Mol kütlesi 241,60 gr/mol olan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ katısından 0,2416 gr alınırdı ve 10 mL TBATFB çözeltisi içerisinde çözüldü.

Bakır stok çözeltisi; 10^{-3} M

10^{-1} M bakır çözeltisinden 0,1 mL alındı ve 10 mL'ye TBATFB ile tamamlandı.

Bakır stok çözeltisi; 10^{-4} M

10^{-3} M bakır çözeltisinden 1 mL alındı ve 10 mL'ye TBATFB ile tamamlandı

3.5. Kullanılan Numunelerin Hazırlanması

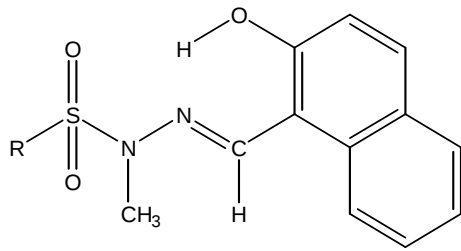
3.5.1. Sentetik numunenin hazırlanması

1000 mg/L lık Sn^{2+} stok çözeltisinden mikro pipetle 118 μL ve 1000 mg/L lık Pb^{2+} stok çözeltisinden 207 μL alınıp 100 mL lik balon joje içine konuldu. Üzerine ultra saf su eklenerek hacmi 100 mL ye tamamlandı.

3.5.2. Çeşme suyuna ve Elmadağ Kargalı Dere suyuna eklenmiş Pb^{2+} ve Sn^{2+} çözeltilerinin hazırlanması

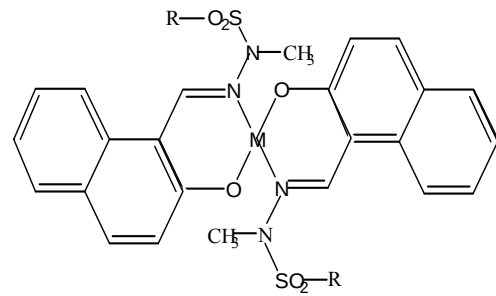
8,5 mL su örneği alınarak üzerine 1,5 mL, 10^{-4} M Nafmsmh-Cu kompleksinden eklendi. Daha sonra bu örneğe Sn^{2+} ve Pb^{2+} eklenerek tayini yapıldı.

3.6. Analizde Kullanılan Bileşikler



R: $-\text{CH}_3$ (5)
 $-\text{C}_2\text{H}_5$ (6)

Nafmsmh[18]. (278 g/mol)



M: Cu(II), Ni(II)

Ni-(Nafmsmh)₂ (613,33 g/mol)

Cu-(Nafmsmh)₂ (618,19 gr/mol)

4. DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin DMSO'lu Ortamdaki Bazı Elektrokimyasal Özellikleri

4.1.1. Bileşiklerin DMSO'lu ortamda yükseltgenme indirgenme potansiyellerinin tayini

Bileşiklerin DMSO'lu ortamda yükseltgenme/indirgenme potansiyelleri dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametri tekniği ile tayin edilmiştir. Bileşiklerin indirgenme potansiyelleri farklı hızlarda belirlenmiş, sonra log ip değerleri, log v 'ye karşı grafiğe geçirilerek bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarının difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olduğuna karar verilmiştir. Bileşiklerin indirgenme potansiyelleri Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Bileşiklerin DMSO'lu ortamda indirgenme potansiyelleri

Bileşikler	0,01 V/s	0,05 V/s	0,1 V/s	0,5 V/s	1 V/s	5 V/s
	E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V
NAFMSMH	-0,76 -1,72 -2,40	-0,77 -1,72 -2,38	-0,78 -1,73 -2,40	-1,80 -1,75 -2,37	-0,81 -1,76 -2,46	-0,87 -1,80 -2,57
NAFMSMH-Ni	-0,71 -1,60 -1,88 -2,20	-0,72 -1,61 -1,88 -2,21	-0,74 -1,62 -1,91 -2,22	-0,76 -1,64 -1,92 g	-0,79 -1,67 -1,94 G	-0,84 -1,73 g g
NAFMSMH-Cu	-0,71 -1,82 -2,16 -2,31	-0,74 -1,91 g -2,34	-0,75 -1,92 g -2,35	-0,81 -1,93 g -2,37	-0,82 -1,94 g -2,39	-0,84 -1,95 g -2,40

g: gözlenmedi

Bileşiklerde tarama hızı arttıkça bazı pikler gözlenmemektedir. Bu da elektron transfer hızının tarama hızından daha yavaş olması nedeniyle bu hızlarda indirgenmenin gerçekleşmediği anlamına gelir. Bazı bileşiklerde ise hem düşük hem de yüksek tarama hızlarında bazı piklerin gözlenmemesinin, elektron transfer hızının büyüklüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Birkaç voltamogramda ise bazı pikler en düşük ve en yüksek tarama hızlarda gözlenmemiştir. Burada tarama

hızı ile elektron transfer hızının düşük ve yüksek hızlarda örtüşmediği düşünülmektedir (Çizelge 4.1). *Epk*'lerin yüksek tarama hızlarında negatife kayması (Çizelge 4.1) sistemin tersinmezliğinin bir göstergesidir [19-21].

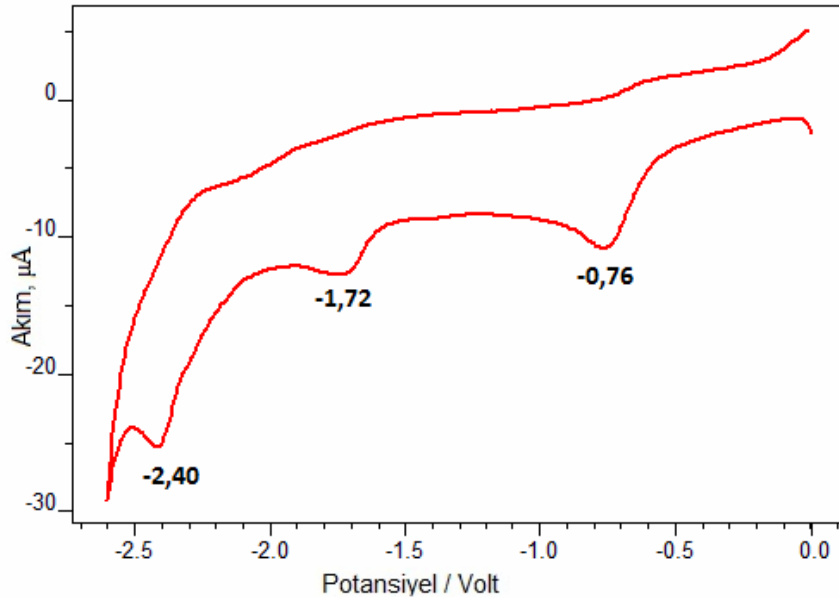
Sülfonilhidrazon grubuna giren bileşiklerin yapısında indirgenebilecek hem SO₂ hem de imin grubu (C=N) bulunmaktadır. Literatür taramasında her iki grubun varlığında önce CN gruplarının indirgendiği rapor edilmektedir [21]. Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2 de görüleceği gibi, bileşiklerin pik potansiyelleri tarama hızıyla artmaktadır. Bu da elektrokimyasal tepkimenin tersinir olmadığı anlamına gelir. Ligandın indirgenme potansiyellerinin kompleks oluşumu ile biraz kaydığı Çizelge 4.1 de görülmektedir. Bazı tarama hızlarında, beklenen piklerin görülmemesi yine elektron transfer hızının tarama hızından daha yavaş olduğu şeklinde yorumlanabilir. Bu bileşiklerde CN grubunun 2 elektron alarak indirgendiğini gözlenmiştir (Çizelge 4.3).

Şekil 4.5-4.6'de görüldüğü gibi, bileşiklerin elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışının difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır. Bu verilere dayanarak, işlemlerde difüzyona dayalı olarak çıkartılmış eşitlikler kullanılmıştır. Ayrıca Şekil 4.7'den görüleceği gibi, bileşikler EC (Elektrokimyasal; Kimyasal) indirgenme mekanizması sergilemektedir.

Çizelge 4.2. Bileşiklerin DMSO'lu ortamda geri dönüş potansiyelleri

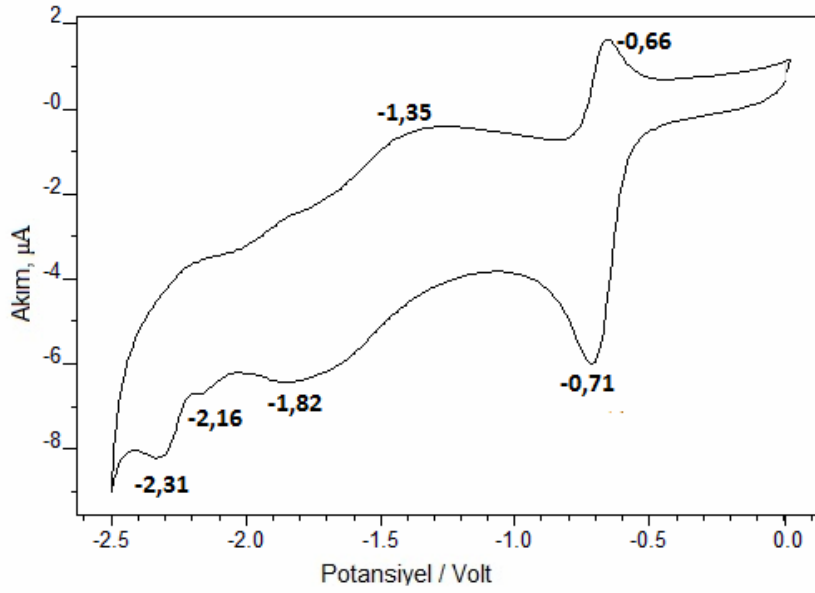
Bileşikler	0,01 V/s	0,05 V/s	0,1 V/s	0,5 V/s	1 V/s	5 V/s
	<i>E_{pa}</i> , V	<i>E_{pa}</i> , V	<i>E_{pa}</i> , V	<i>E_{pa}</i> , V	<i>E_{pa}</i> , V	<i>E_{pa}</i> , V
NAFMSMH	-2,32	-2,27	-2,25	-2,20	-2,21	g
	-1,86	g	-1,94	g	-1,88	g
	g	-0,60	-0,61	g	-0,64	g
NAFMSMH-Ni	-1,89	-1,85	-1,84	-1,79	-1,78	g
	-1,51	-1,47	-1,47	-1,36	-1,30	-1,13
NAFMSMH-Cu	-1,35	-1,34	-1,32	-1,26	-1,23	-1,21
	-0,66	-0,65	-0,64	-0,62	-0,60	-0,59

g: gözlenmedi



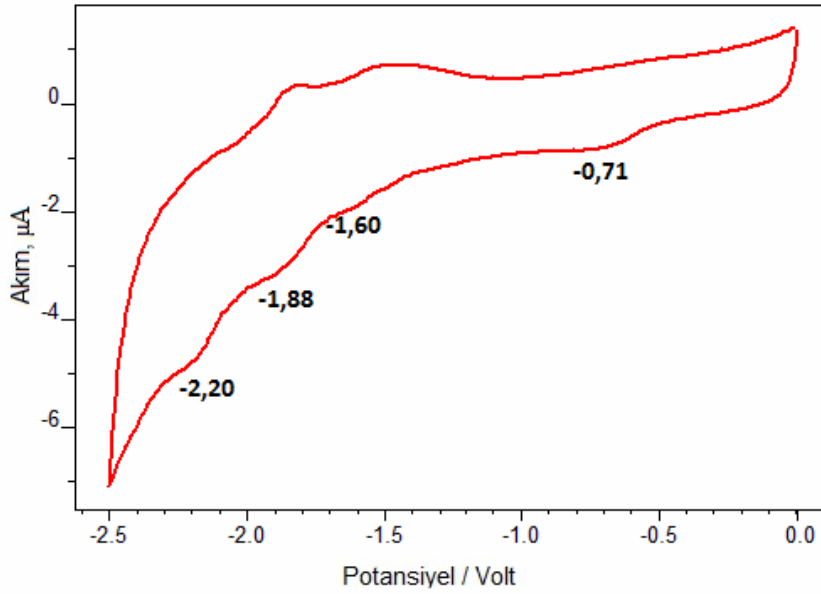
Şekil 4.1. NAFMSMH ligandının 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren DMSO ortamında pH:5'te camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, (Tarama hızı 0,01 V/s, Ag/AgCl'e karşı)

Şekil 4.1'de NAFMSMH bileşiğinin CV voltamogramı verilmiştir. Voltamogramda katodik yönde yapılan taramada üç adet indirgenme piki gözlenmektedir. NAFMSMH yapısındaki SO₂ grubunun negatif potansiyellerde indirgendiği bilinmektedir [22]. Voltamogramdan görüleceği gibi, NAFMSMH'nın -0,76 V da gözlenen tek indirgenme piki NAFMSMH daki SO₂ grubunun iki elektronlu indirgenmesine ait oluşu düşünülmektedir. -1,72 ve -2,40 V'daki tersinmez katodik piklerin ligandın yapısındaki -C=N- bağlarının indirgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıdaki -C=N- bağlarının indirgenme potansiyelinin bu kadar negatif bölgede olması literatürlerde çözücü etkisi ve elektron verici grupların polarizasyon etkisi ile açıklanmaktadır. DMSO, DMF gibi polaritesi yüksek olan çözücüler yapıdaki hidroksil grubunun polarizasyonuna neden olarak, liganddaki negatif yük yoğunluğunu artırırlar, bu durumda -C=N- bağının daha negatif bölgede indirgenmesine neden olur [23].



Şekil 4.2. NAFMSMH-Cu kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren DMSO ortamında pH:5'te camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, (Tarama hızı 0,01 V/s, Ag/AgCl'e karşı)

Şekil 4.2'de NAFMSMH-Cu bileşiğinin CV voltamogramı verilmiştir. -0.71 V'da gözlenen pikin Cu(I)/Cu, [24-25] ve NAFMSMH'nin -0,71 V da gözlenen tek indirgenme piki NAFMSMH daki SO₂ grubunun iki elektronlu indirgenmesine ait oluşu düşünülmektedir. Her iki grubun da aynı yerde pik vermesiyle metale ait indirgenme pikinin belirlenmesinin güçleştiği görülmektedir. -1, 82 V, -2,16 V ile -2,31 V'da gözlenen tersinmez piklerin -C=N- grubunun indirgenmesine ait olduğu belirlenmiştir [26-27].



Şekil 4.3. NAFMSMH-Ni kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren DMSO ortamında pH=5'te camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, (Tarama hızı 0,01 V/s, Ag/AgCl'e karşı)

Şekil 4.3'de NAFMSMH-Ni bileşiğinin CV voltamogramı verilmiştir. NAFMSMH-Ni'nin -0,71 V da gözlenen tek indirgenme piki NAFMSMH daki SO₂ grubunun iki elektronlu indirgenmesine ait olduğu düşünülmektedir.. -1,6 V'daki tersinmez katodik pikin Ni(II)/Ni(I) indirgenmesine ait olduğu [28-29], -1,6 V, -1,88 V ve -2,2 V'daki pikin ise yapısındaki -C=N- bağının indirgenmesine ait olduğu belirlenmiştir. -C=N- bağının tek basamakta da indirgenebileceği ile ilgili literatürler mevcuttur [30-31].

4.1.2. Bileşiklerin DMSO'lu ortamda transfer edilen elektron sayıları ve difüzyon katsayılarının tayini

Bileşiklerin DMSO'lu yükseltgenme veya indirgenmeleri esnasında transfer edilen elektron sayıları ve difüzyon katsayıları kronoamperometrik Cottrell eğimi ve Pt ultra-mikro elektrot yardımıyla belirlenmiştir. Kompleksler için, elektrot yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonlarda aktarılan elektron sayısı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3'de verilmektedir.

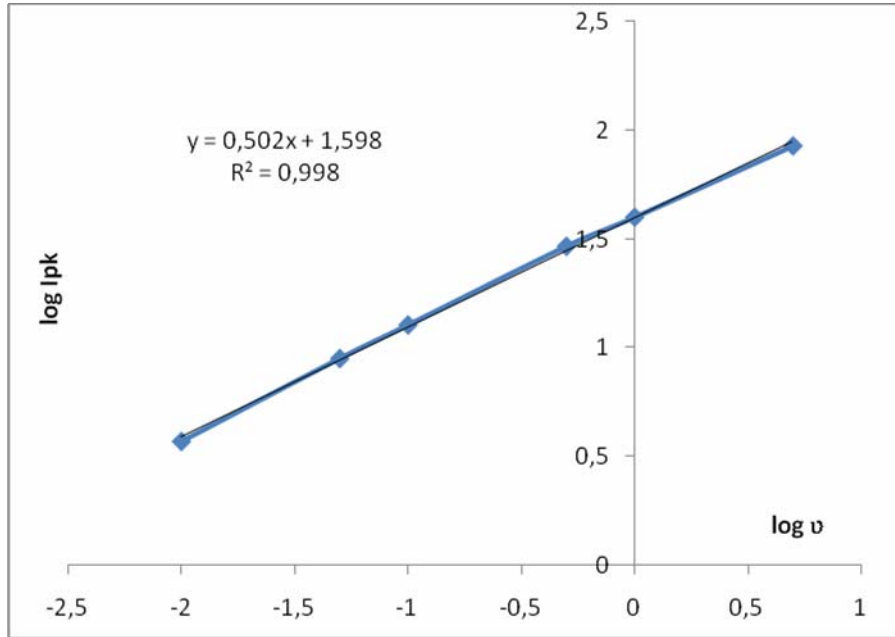
Transfer edilen elektron sayılarını başka bir yoldan hesaplamak amacıyla bileşikler “Bulk Elektroliz” yöntemiyle elektroliz edilmiş ve işlem sırasında geçen yük miktarları belirlenmiştir. Bu verilerden yararlanarak yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçların, yukarıda bahsedilen yöntem yardımıyla elde edilen sonuçlarla aynı olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.3. Bileşiklerin DMSO’lu ortamda aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayıları ve Cotrell eğimleri

Bileşik	E_{pk} , V (0,01 V/s)	Cotrell Eğimi (S)	Difüzyon Katsayısı (D, cm ² /s)	UME Sınır Akımı, (i, A)	Aktarılan Elektron Sayısı (n)
NAFMSMH	-0,76	$9,95 \times 10^{-5}$	$3,47 \times 10^{-6}$	$5,47 \times 10^{-9}$	1,56
NAFMSMH-Ni	-0,71	$8,12 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-6}$	$3,22 \times 10^{-9}$	1,77
NAFMSMH-Cu	-0,71	$9,94 \times 10^{-5}$	$2,92 \times 10^{-6}$	$5,01 \times 10^{-9}$	1,70

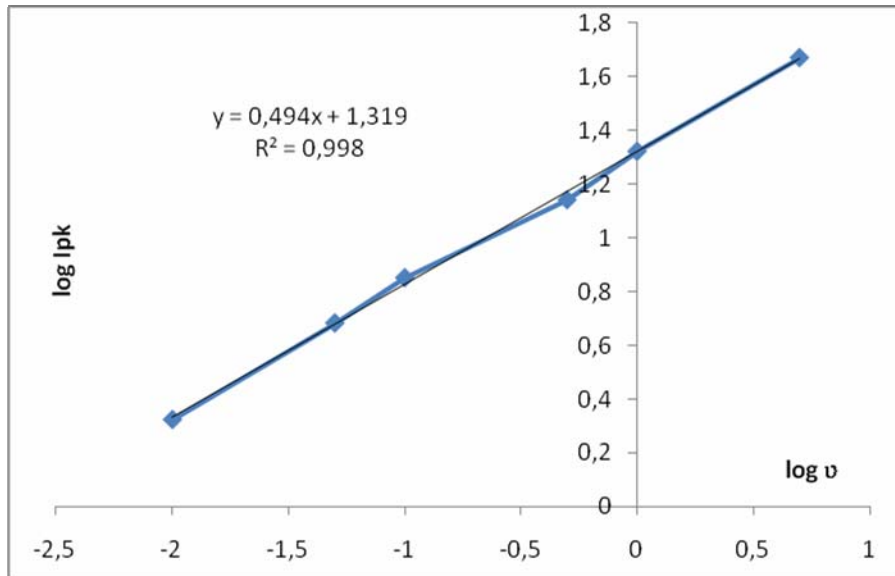
4.1.3 Bileşiklerin DMSO’lu ortamdaki elektrokimyasal davranışının tayini

Bileşiklerin DMSO’lu ortamda camısı karbon elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışlarının difüzyon kontrollü veya adsorpsiyon kontrolü olduğunu belirlemek için $\log i_p$ değerleri, $\log v$ ’ye karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen grafikte, ürün veya analit, elektrot yüzeyine adsorbe oluyorsa, CV’de pik akımı tarama hızının karekökü ile $\log v$ değeri orantılı olarak değişmez ve $\log i_p$ ’nin $\log v$ ile değişiminin eğimi 0,5’den farklı olur. Ayrıca katodik pik akımının, tarama hızının karekökü ile değişiminin lineer olmaması da ürün veya analitin elektrot yüzeyine adsorbe olduğunun bir kanıtıdır. Aşağıda bileşiklerin $\log v$ ’ye karşı çizilen $\log i_p$ grafikleri verilmektedir.



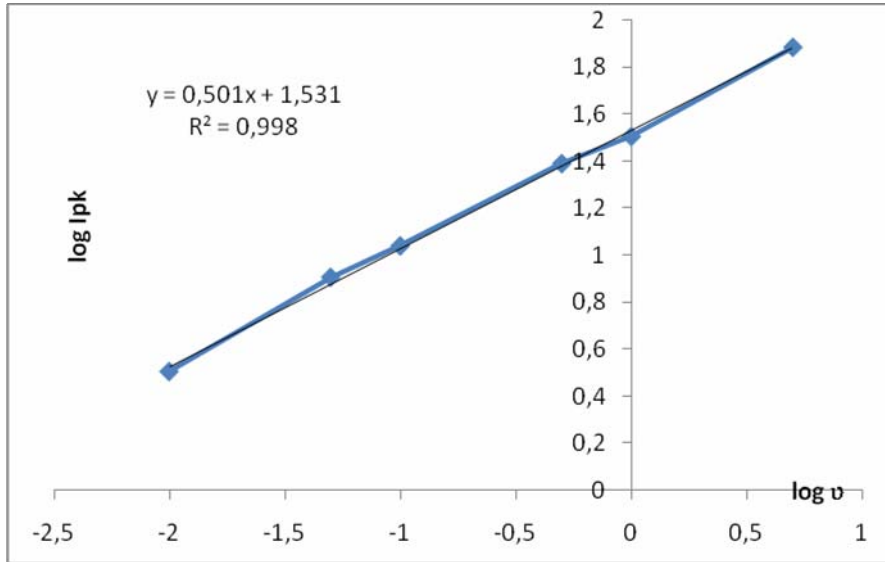
Şekil 4.4. DMSO’lu ortamda 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH bileşiğinin $\log I_{p_k}$ - $\log v$ grafiği

Grafiğe ait eğim değerinin 0,5 değerine yakın olması, NAFMSMH’in camısı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.5. DMSO’lu ortamda 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH-Cu bileşiğinin $\log I_{p_k}$ - $\log v$ grafiği

Grafiğe ait eğim değerinin 0,5 değerine yakın olması, NAFMSMH Cu'ın camısı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

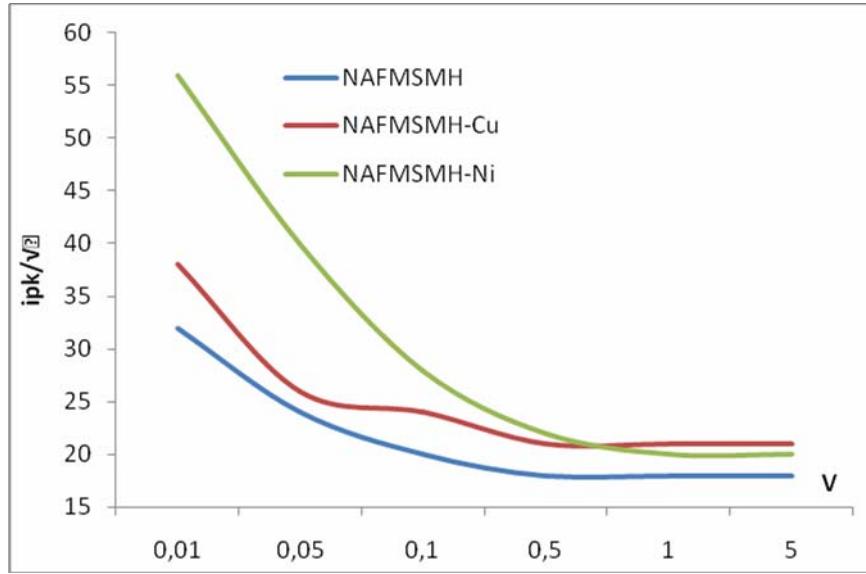


Şekil 4.6. DMSO'lu ortamda 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH-Ni bileşiğinin logIp_k-logv grafiği

Grafiğe ait eğim değerinin 0,5 değerine yakın olması, NAFMSMH Ni'in camısı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

4.1.4. Bileşiklerin DMSO'lu ortamda elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının tayini

Bileşiklerin DMSO'lu ortamda elektrokimyasal indirgenme mekanizması, CV de, ($i_{pk}/v^{1/2}$) tarama hızına(v) karşı çizilen grafiğinden tayin edilmektedir. Tarama hızındaki artışa karşı ($i_{pk}/v^{1/2}$) grafiğinin eğimindeki azalma EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğu anlamına gelir. Bileşikler için, ($i_{pk}/v^{1/2}$) 'ın tarama hızı ile değişim grafiği Şekil 4.7' de verilmektedir.



Şekil 4.7. DMSO’lu ortamda 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH, NAFMSMH-Cu, NAFMSMH-Ni bileşiklerinin $I_{pk}/\sqrt{v}$ -v grafiği

Bileşiklerin CV de tarama hızına karşı çizilen ($i_{pk}/v^{1/2}$) grafiklerine bakıldığında eğimdeki azalma, EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla bileşiklerin indirgenmesinde önce elektrokimyasal sonra kimyasal tepkime oluşmaktadır.

4.2. Bileşiklerin Sulu Ortamdaki Bazı Elektrokimyasal Özellikleri

4.2.1. Bileşiklerin sulu ortamda yükseltgenme indirgenme potansiyellerinin tayini

Bileşiklerin sulu ortamda yükseltgenme/indirgenme potansiyelleri camcı karbon elektrota dönüşümlü voltametri ve asılı civa damlası elektrotta kare dalga voltametri tekniği ile tayin edilmiştir. Bileşiklerin indirgenme potansiyelleri farklı hızlarda belirlenmiş, sonra log ip değerleri, logv’ye karşı grafiğe geçirilerek bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarının difüzyon veya adsorpsiyon kontrollü olduğuna karar verilmiştir. Bileşiklerin indirgenme potansiyelleri Çizelge 4.4 de, yükseltgenme potansiyelleri de Çizelge 4.5 de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Bileşiklerin sulu ortamda indirgenme potansiyelleri

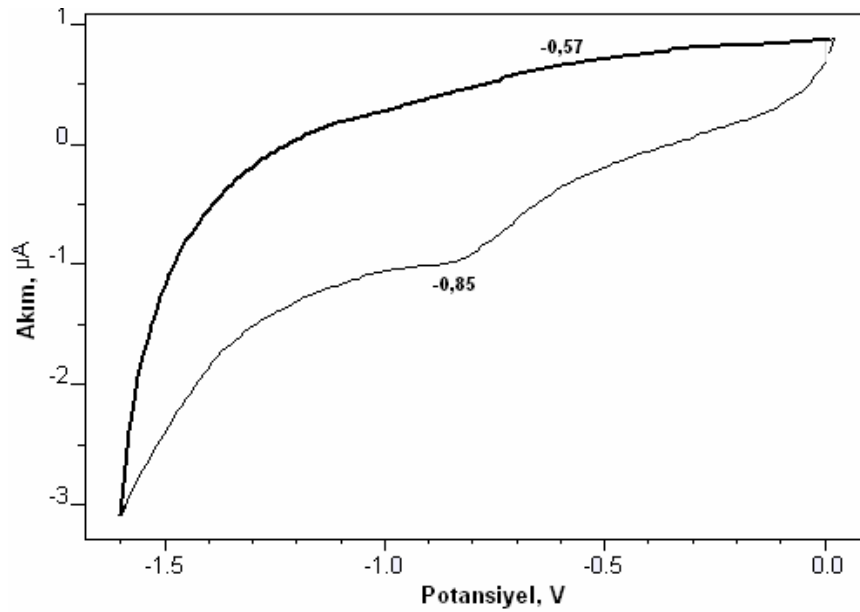
Bileşikler		0,01 V/s	0,05 V/s	0,1 V/s	0,5 V/s	1 V/s	5 V/s
		E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V	E_{pk} , V
1	NAFMSMH	-0,85	-0,90	-0,92	-0,95	G	G
2	NAFMSMH-Cu	-0,29 -0,48	-0,32 -0,51	-0,35 -0,53	-0,37 -0,55	-0,39 G	-0,41 G
3	NAFMSMH-Ni	-0,80 -1,30	-0,86 g	-0,92 g	-0,98 g	-1,03 G	1,10 G

g: gözlenmedi

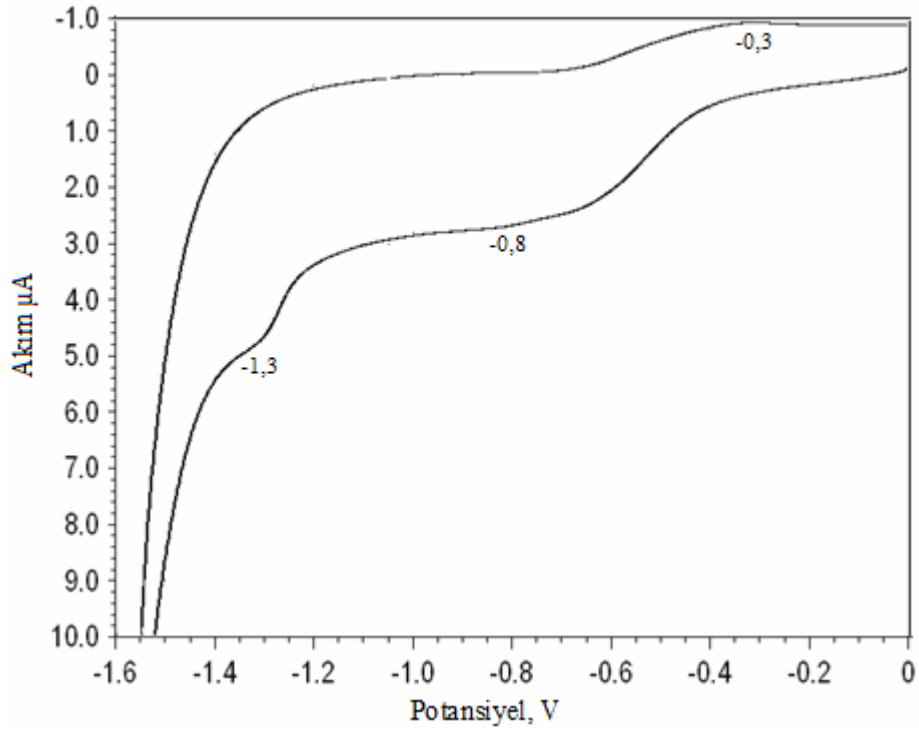
Çizelge 4.5. Bileşiklerin sulu ortamda geridönüş potansiyelleri

Bileşikler		0,01 V/s	0,05 V/s	0,1 V/s	0,5 V/s	1 V/s	5 V/s
		E_{pa} , V	E_{pa} , V	E_{pa} , V	E_{pa} , V	E_{pa} , V	E_{pa} , V
1	NAFMSMH	-0,57	g	G	g	G	G
2	NAFMSMH-Cu	-0,20	-0,23	-0,24	-0,24	-0,22	-0,23
3	NAFMSMH-Ni	-0,30	-0,48	G	g	G	G

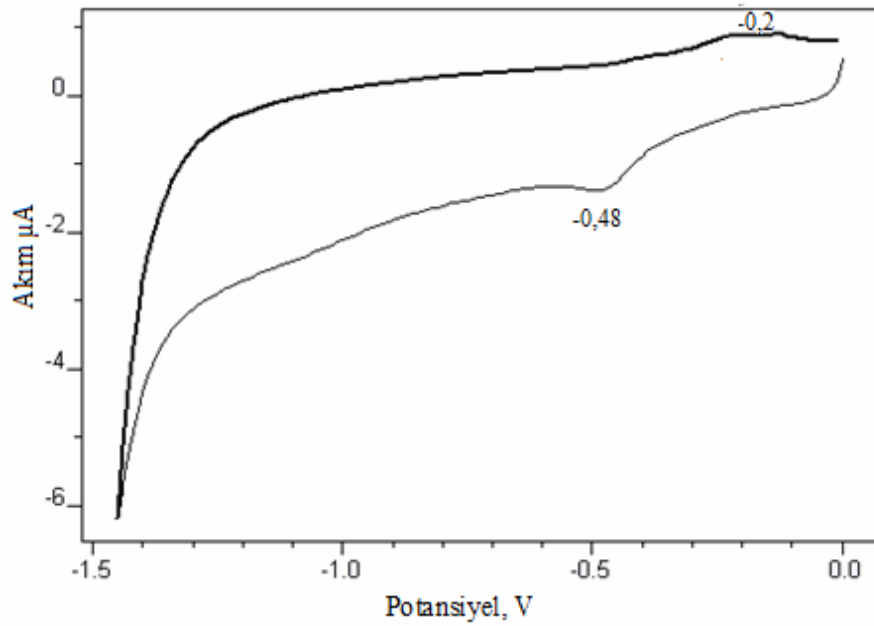
g: gözlenmedi



Şekil 4.8. NAFMSMH ligandının 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren sulu ortamda pH:5'te camı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, (Tarama hızı 0,01 V/s, Ag/AgCl'e karşı)



Şekil 4.9. NAFMSMH-Ni kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren sulu ortamda pH:5'te camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, (Tarama hızı 0,01 V/s, Ag/AgCl'e karşı)



Şekil 4.10. NAFMSMH-Cu kompleksinin 0,1 M TBATFB destek elektrolit içeren sulu ortamda Ph:5'te camısı karbon yüzeyindeki CV voltamogramı, (Tarama hızı 0,01 V/s, Ag/AgCl'e karşı)

4.2.2. Bileşiklerin sulu ortamda transfer edilen elektron sayıları ve difüzyon katsayılarının tayini

Bileşiklerin sulu ortamda yükseltgenme veya indirgenmeleri esnasında transfer edilen elektron sayıları ve difüzyon katsayıları kronoamperometrik Cottrell eğimi ve karbon ultra-mikro elektrot yardımıyla belirlenmiştir. Kompleksler için, elektrot yüzeyinde meydana gelen heterojen reaksiyonlarda aktarılan elektron sayısı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6'de verilmektedir.

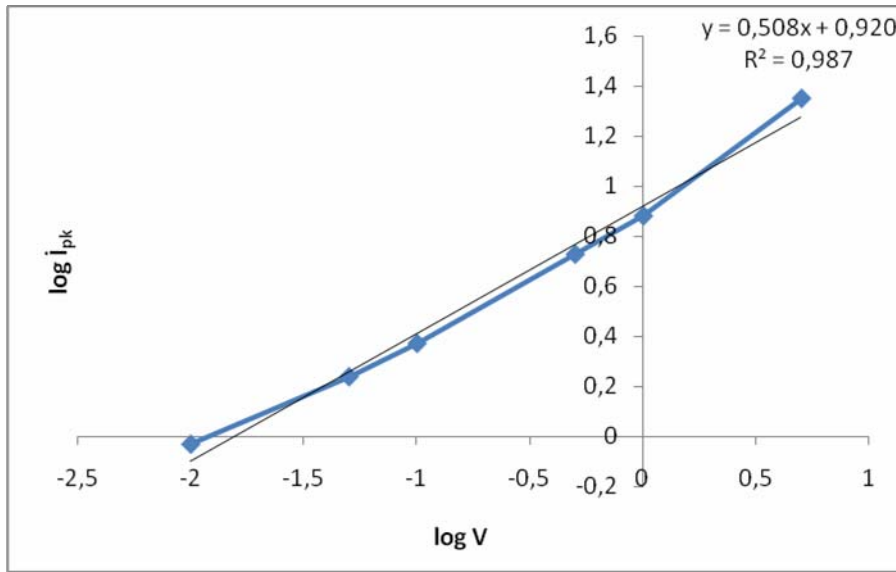
Transfer edilen elektron sayılarını başka bir yoldan hesaplamak amacıyla bileşikler “Bulk Elektroliz” yöntemiyle elektroliz edilmiş ve işlem sırasında geçen yük miktarları belirlenmiştir. Bu verilerden yararlanarak yapılan hesaplamalardan elde edilen sonuçların, yukarıda bahsedilen yöntem yardımıyla elde edilen sonuçlarla aynı olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.6. Bileşiklerin sulu ortamda aktarılan elektron sayıları, difüzyon katsayıları ve Cotrell eğimleri

Bileşik		E_{pk} , V (0,01 V/s)	Cotrell Eğimi (S)	Difüzyon Katsayısı (D, cm ² /s)	UME Sınır Akımı, (i, A)	Aktarılan Elektron Sayısı (n)
1	NAFMSMH	-0,85	$2,36 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$3,73 \times 10^{-10}$	1,75
2	NAFMSMH-Cu	-0,48	$1,91 \times 10^{-6}$	$5,68 \times 10^{-7}$	$2,27 \times 10^{-10}$	1,88
3	NAFMSMH-Ni	-0,67	$1,41 \times 10^{-6}$	$3,01 \times 10^{-7}$	$1,22 \times 10^{-10}$	1,90

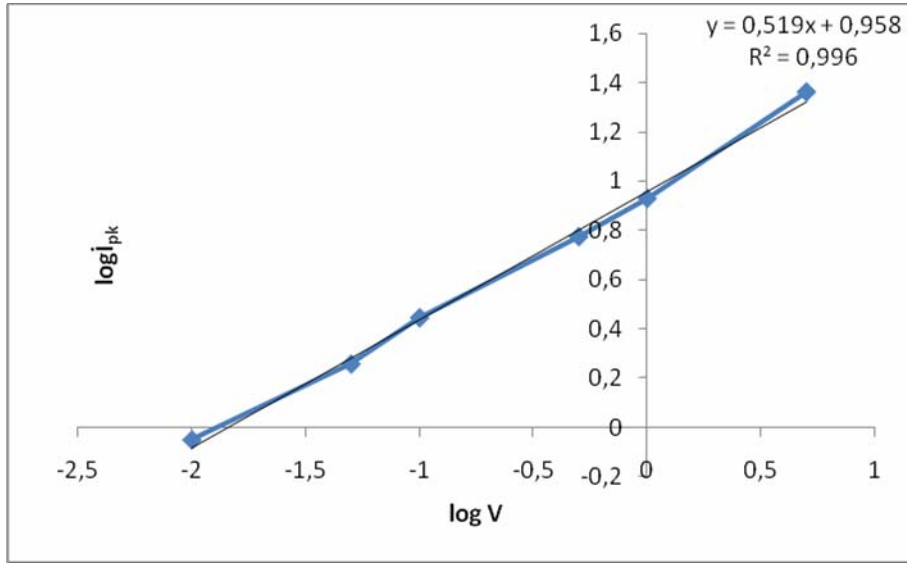
4.2.3 Bileşiklerin sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışının tayini

Bileşiklerin sulu ortamda camısı karbon elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışlarının difüzyon kontrollü veya adsorpsiyon kontrolü olduğunu belirlemek için $\log i_p$ değerleri, $\log v$ 'ye karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen grafikte, ürün veya analit, elektrot yüzeyine adsorbe oluyorsa, CV'de pik akımı tarama hızının karekökü ile $\log v$ değeri orantılı olarak değişmez ve $\log i_p$ 'nin $\log v$ ile değişiminin eğimi 0,5'den farklı olur. Ayrıca katodik pik akımının, tarama hızının karekökü ile değişiminin lineer olmaması da ürün veya analitin elektrot yüzeyine adsorbe olduğunun bir kanıtıdır. Aşağıda bileşiklerin $\log v$ 'ye karşı çizilen $\log i_p$ grafikleri verilmektedir.



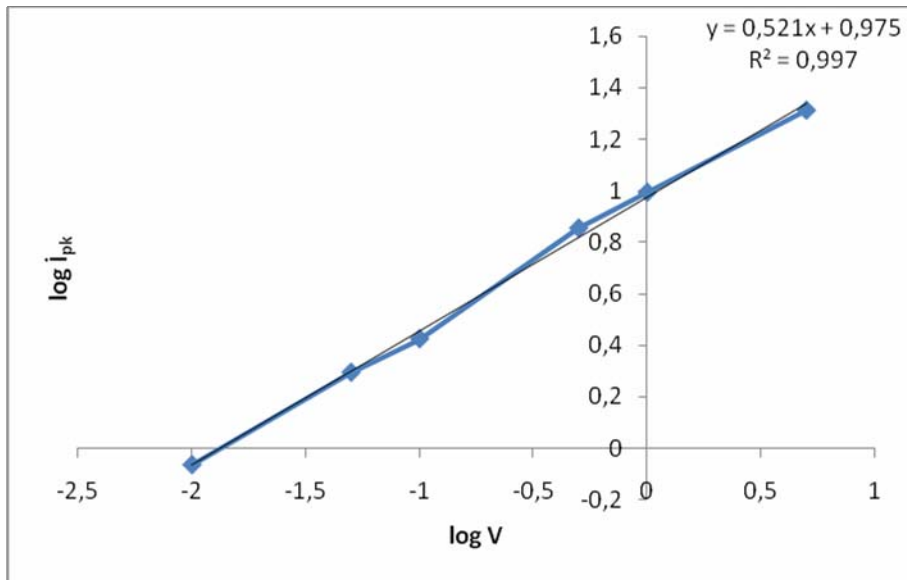
Şekil 4.11. Sulu ortamda, 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH bileşiğinin $\log i_p$ - $\log v$ grafiği

Grafiğe ait eğim değerinin 0,5 değerine yakın olması, NAFMSMH'in camısı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.12. Sulu ortamda, 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH-Cu bileşiğinin log i_{pk} -log v grafiği

Grafiğe ait eğim değerinin 0,5'e yakın olması, NAFMSMH-Cu'ın camısı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

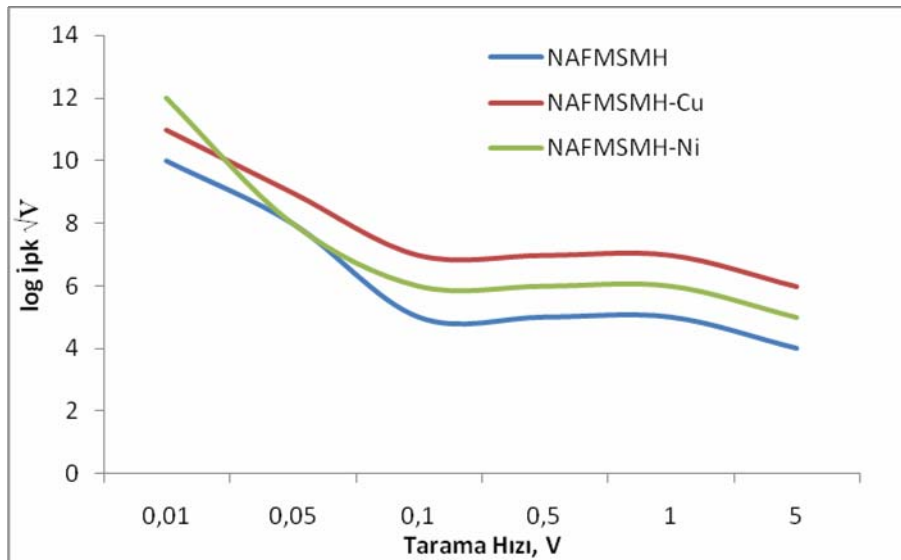


Şekil 4.13. Sulu ortamda, 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH-Ni bileşiğinin log i_{pk} -log v grafiği

Grafiğe ait eğim değerinin 0,5 değerine yakın olması, NAFMSMH-Ni'in camısı karbon elektrot yüzeyinde indirgenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

4.2.4. Bileşiklerin sulu ortamda elektrokimyasal indirgenme mekanizmasının tayini

Bileşiklerin sulu ortamda elektrokimyasal indirgenme mekanizması, CV de, ($i_{pk}/v^{1/2}$) tarama hızına(v) karşı çizilen grafiğinden tayin edilmektedir. Tarama hızındaki artışa karşı ($i_{pk}/v^{1/2}$) grafiğinin eğimindeki azalma EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğu anlamına gelir. Bileşikler için, ($i_{pk}/v^{1/2}$) 'ın tarama hızı ile değişim grafiği Şekil 4.14'de verilmektedir.

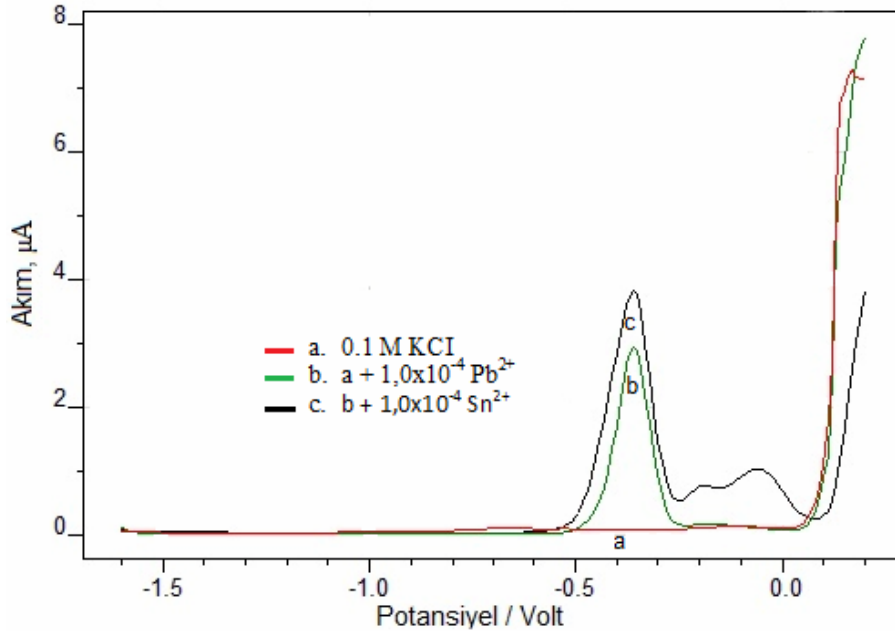


Şekil 4.14. Sulu ortamda, 0,1 M TBATFB destek elektrolit varlığındaki NAFMSMH, NAFMSMH-Cu, NAFMSMH-Ni bileşiklerinin $I_{pk}/v^{1/2}$ -v grafiği

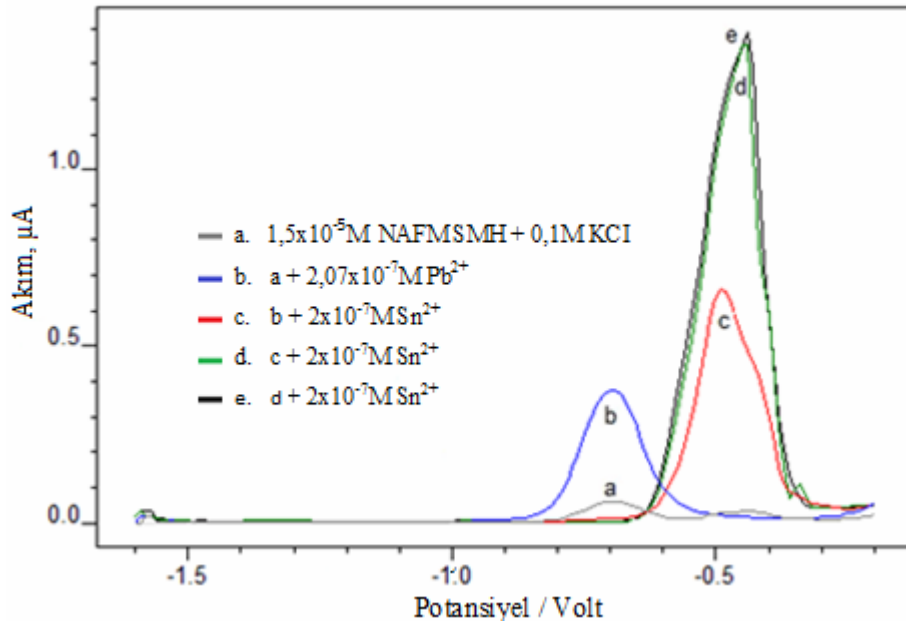
Bileşiklerin CV de tarama hızına karşı çizilen ($i_{pk}/v^{1/2}$) grafiklerine bakıldığında eğimdeki azalma, EC indirgenme (elektrokimyasal-kimyasal) mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla bileşiklerin indirgenmesinde önce elektrokimyasal sonra kimyasal tepkime oluşmaktadır.

4.2.5. Sulu ortamda Sn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının birlikte tayinine NAFMSMH, NAFMSMH-Cu ve NAFMSMH-Ni bileşiklerinin etkisi

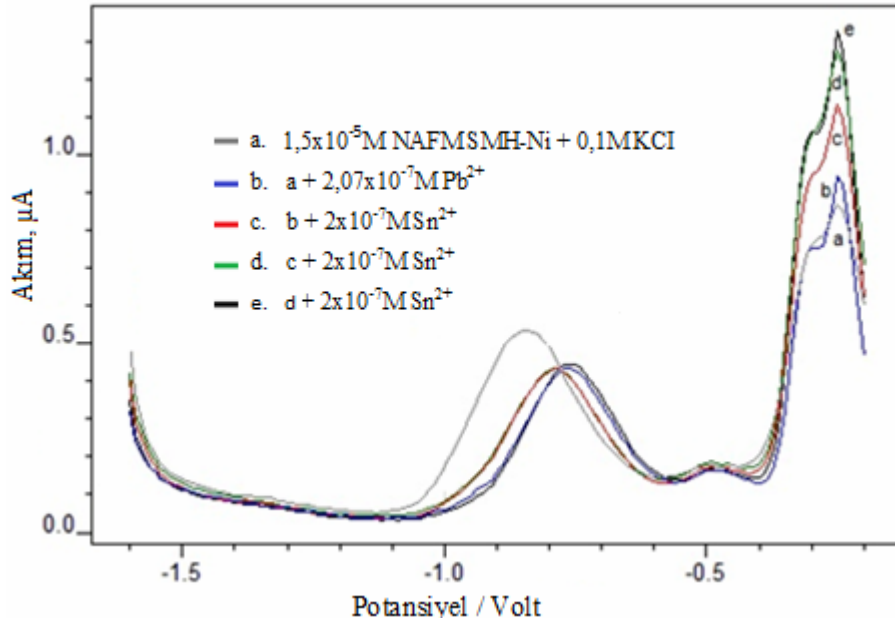
Sulu ortamda Sn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları ile NAFMSMH, NAFMSMH-Cu ve NAFMSMH-Ni bileşiklerinin arasındaki etkileşimi incelemek amacıyla hücreden 10 dakika süreyle azot geçirildikten sonra destek elektrolitin voltamogramı alındı. Destek elektrolit üzerine ortamda $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ olacak şekilde Pb^{2+} çözeltisi eklendikten sonra ölçüm alındı ve üzerine ortamda $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ olacak şekilde Sn^{2+} çözeltisi eklenerek tekrar ölçüm yapıldı. Elde edilen grafik aşağıda belirtilmiştir (Şekil 4.15). Destek elektrolit üzerine ortamda $1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ olacak şekilde Nafmsmh eklendi ölçüm alındı, bunun üzerine ortamda $2,07 \times 10^{-7} \text{ M}$ Pb^{2+} olacak şekilde kurşun çözeltisi eklenip ölçüm alındı yine bu çözelti içerisinde $2 \times 10^{-7} \text{ M}$ Sn^{2+} olacak şekilde eklemeler yapılarak ölçümler yapıldı (Şekil 4.16). Aynı işlem Nafmamh-Ni kompleksi içinde uygulanarak ölçümler alındı (Şekil 4.17). Destek elektrolitli Nafmsmh-Cu çözeltisi içinde ölçüm alınarak üzerine $2,07 \times 10^{-7} \text{ M}$ Pb^{2+} olacak şekilde ekleme yapıldı ve ölçüm alındı. Daha sonra bu çözelti üzerine ortamda $2 \times 10^{-7} \text{ M}$ Sn^{2+} olacak şekilde eklemeler yapılarak her ekleme sonunda ölçümler alındı. Bu ölçümler sonucunda elde edilen grafik Şekil 4.18’ de görülmektedir. Bu grafikten de görüldüğü üzere kurşun ve kalay piklerinin ayrıldığı belirlenmiş bunun üzerine aynı işlem, kalay derişimi sabit tutularak kurşun derişimi artırılmış ve ölçümler tekrarlanmıştır. Bu ölçümler sonunda Şekil 4.19’de gösterilen grafik elde edilmiştir. Bu ölçümlerde kullanılan cihaz parametreleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.



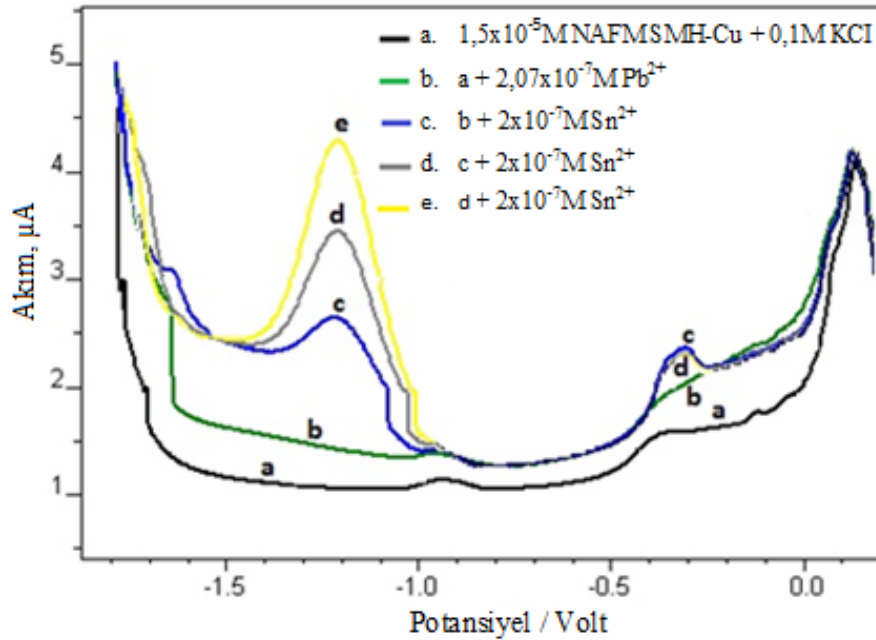
Şekil 4.15. Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit varlığında, asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, pH: 5' te Pb^{2+} ve Sn^{2+} akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl'e karşı)



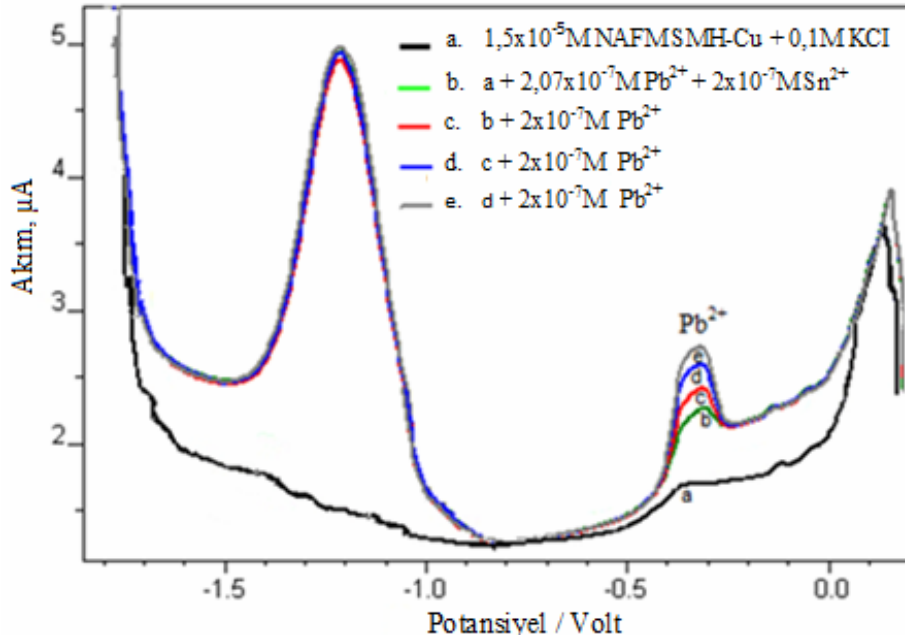
Şekil 4.16. Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH varlığında, asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, pH: 5'te Pb^{2+} ve Sn^{2+} 'in derişim miktarlarındaki değişime göre akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl'e karşı)



Şekil 4.17. Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Ni varlığında, asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, pH:5'te Pb^{2+} ve Sn^{2+} ın derişim miktarlarındaki değışime göre akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl'e karşı)



Şekil 4.18. Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Cu varlığında, asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, pH:5'te, Pb^{2+} ve Sn^{2+} ın derişim miktarlarındaki değışime göre akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl'e karşı)

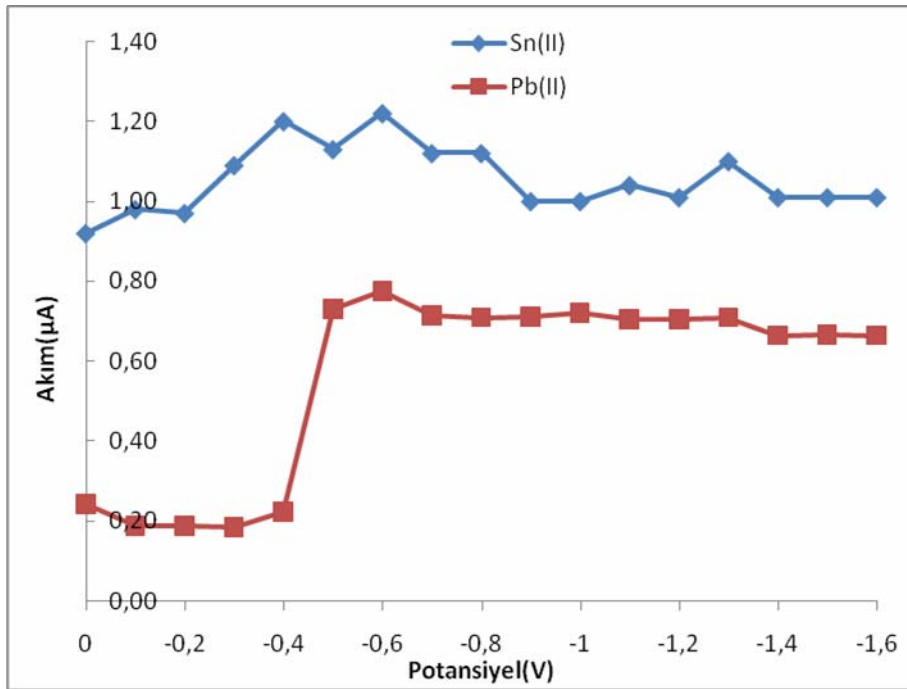


Şekil 4.19. Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5} \text{M}$ NAFMSMH-Cu varlığında, asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, pH:5'te, Pb^{2+} ve Sn^{2+} ın derişim miktarlarındaki değışime göre akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl'e karşı)

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Sn^{2+} ve Pb^{2+} iyonları NAFMSMH-Cu kompleksi varlığında ortamda kolaylıkla tayin edilebildiği ancak NAFMSMH ligandı ve NAFMSMH-Ni kompleksi varlığında ise Sn^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının birlikte tayin edilemediği görülmüştür.

4.3. Biriktirme Potansiyelinin Sn^{2+} ve Pb^{2+} Akımlarına Etkisi

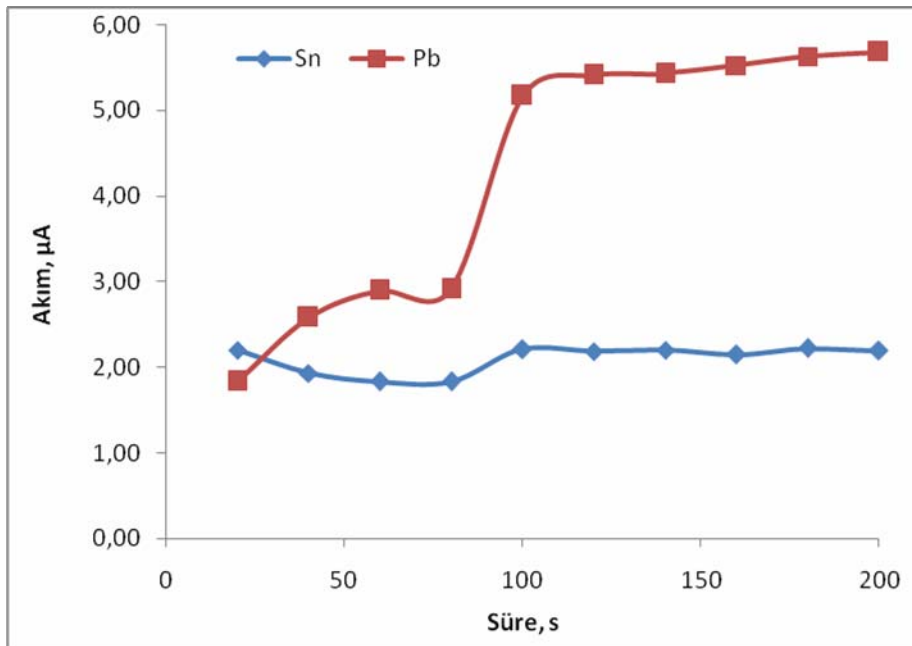
Hücreye 50 μL 1×10^{-5} M Sn^{2+} ve 50 μL 1×10^{-5} M Pb^{2+} stok çözeltilerinden eklendi. Çözeltinin üzerine ortamda $1,5 \times 10^{-5}$ M kompleks bulunacak şekilde NAFMSMH-Cu kompleksi eklendi. Karışım 10 mL ye tamamlandı. Çözeltiden 10 dakika süreyle azot gazı geçirildikten sonra potansiyel değerlerinden sadece biriktirme potansiyeli değiştirilerek ölçümler alındı. Biriktirme süresi olarak, 0,0 V'tan başlayarak -1,6 V'ta kadar biriktirme potansiyelleri 0,1V'luk aralıklarla artırılmış ve 120 saniye süreyle biriktirmeler yapılarak deney tamamlandı. Yapılan deneyler sonucunda Sn^{2+} ve Pb^{2+} tayini için en iyi biriktirme potansiyeli -1,5 V olarak tespit edildi. Akımın biriktirme potansiyeli karşı grafiği Şekil 4.20 de verilmiştir.



Şekil 4.20. Sulu ortamda, 0,1 M KCl destek elektrolitinde NAFMSMH -Cu kompleksi varlığında Sn^{2+} ve Pb^{2+} akımlarına biriktirme potansiyelinin etkisi

4.4. Biriktirme Süresinin Sn^{2+} ve Pb^{2+} Akımlarına Etkisi

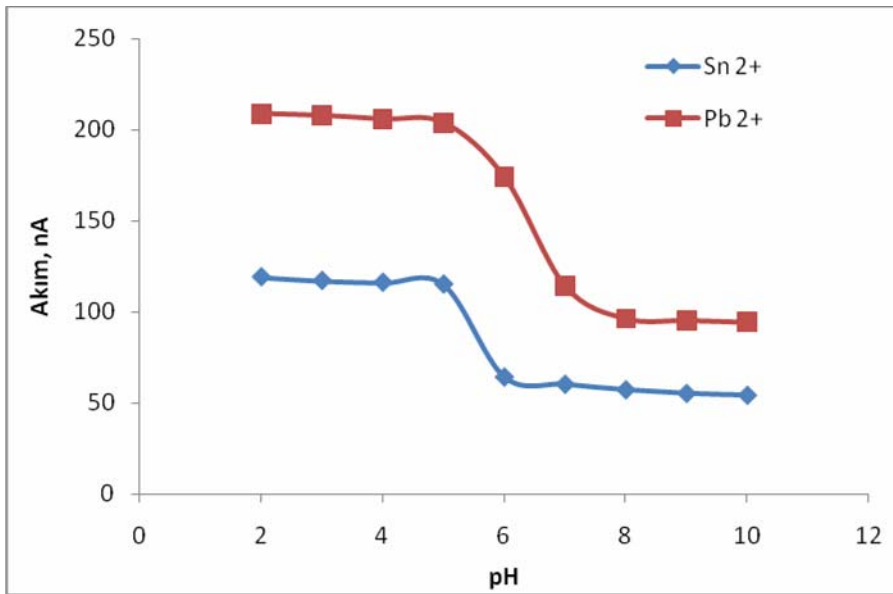
Hücreye 50 μL 1×10^{-5} M Sn^{2+} ve 1×10^{-5} M Pb^{2+} stok çözeltilerinden eklendi. Çözeltinin üzerine ortamda $1,5 \times 10^{-5}$ M kompleks bulunacak şekilde NAFMSMH-Cu çözeltisi eklendi. Hacim 10 mL tamamlandı. Deneylerde yukarıda verilen cihaz parametrelerinden (Çizelge 3.1) sadece biriktirme süresi değiştirilerek ölçümler alındı. $-1,5$ V'ta NAFMSMH-Cu, Sn^{2+} kompleksi ve Pb^{2+} birlikte indirgenmesi için biriktirme süresinin etkisi incelendi. Denenen biriktirme süreleri sırasıyla; 0, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 saniyedir. 120 saniyelik biriktirme süresinden sonra akımlarda değişiklik olmadığı tespit edildi. Bunun sonucunda NAFMSMH-Cu kompleksi ile, Sn^{2+} ve Pb^{2+} nin birlikte tayini için en iyi biriktirme süresi 120 saniye olarak belirlendi. Yapılan deney sonunda elde edilen grafik Şekil 4.21 verilmiştir.



Şekil 4.21. Sulu ortamda, 0,1 M KCl destek elektrolitinde NAFMSMH-Cu kompleksi varlığında Sn^{2+} ve Pb^{2+} akımlarına biriktirme süresinin etkisi

4.5. pH'nın NAFMSMH-Cu Varlığında Sn^{2+} ve Pb^{2+} Akımlarına Etkisi

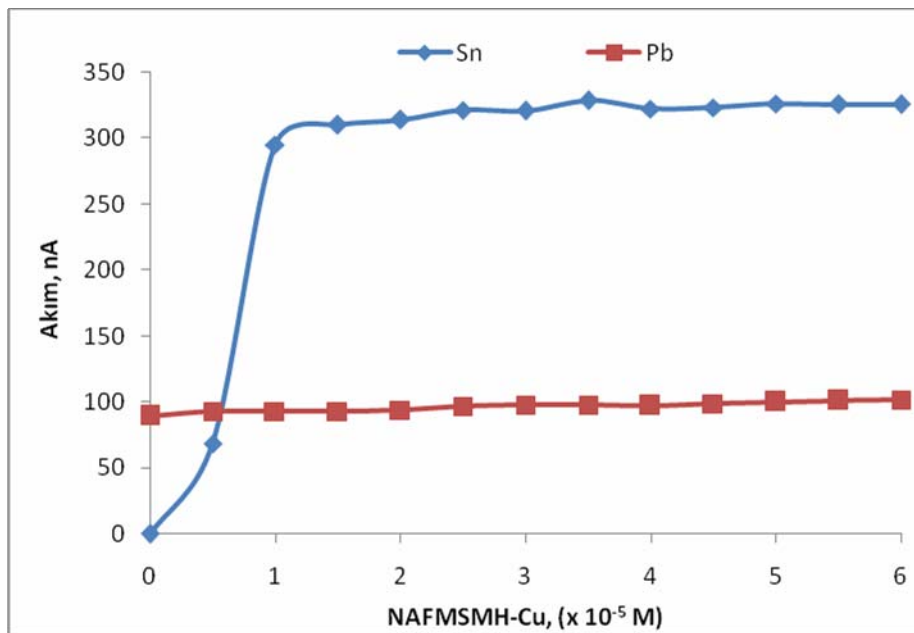
Hücreye 50 μL 1×10^{-5} M Sn^{2+} ve 1×10^{-5} M Pb^{2+} stok çözeltilerinden eklendi. Çözeltinin üzerine ortamda $1,5 \times 10^{-5}$ M kompleks bulunacak şekilde NAFMSMH-Cu çözeltisi eklendi, hacim 10 mL'ye tamamlandı. Çözeltiden 10 dakika azot gazı geçirildikten sonra Pb^{2+} ve Sn^{2+} akımları NaOH ve HCl çözeltisi ilaveleriyle pH: 2–10 aralığında incelendi. Ölçümlerin sonuçları Şekil 4.22'de verilmiştir. Akımın en iyi gözlemlenebildiği pH değeri 5 olarak tespit edildi.



Şekil 4.22. Sulu ortamda, 0,1 M KCl destek elektrolitinde NAFMSMH-Cu kompleksi varlığında, Sn^{2+} ve Pb^{2+} akımlarına pH'nın etkisi

4.6. Kompleks Derişiminin Pb^{2+} ve Sn^{2+} Akımlarına Etkisi

Hücreye 50 μ L lik 1×10^{-5} M Sn^{2+} ve 50 μ L lik 1×10^{-5} M Pb^{2+} çözeltilerinden eklendi. Çözeltinin hacmi 10 mL ye tamamlandı. Ardından 5×10^{-6} M şeklinde artan NAFMSMH-Cu derişimleri 6×10^{-5} M'a kadar olan derişimler denendi. Deney sonucunda $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Cu'nun Sn^{2+} tayini için yeterli olduğu tespit edildi. Yapılan deney sonunda elde edilen grafik Şekil 4.23'te verilmiştir.

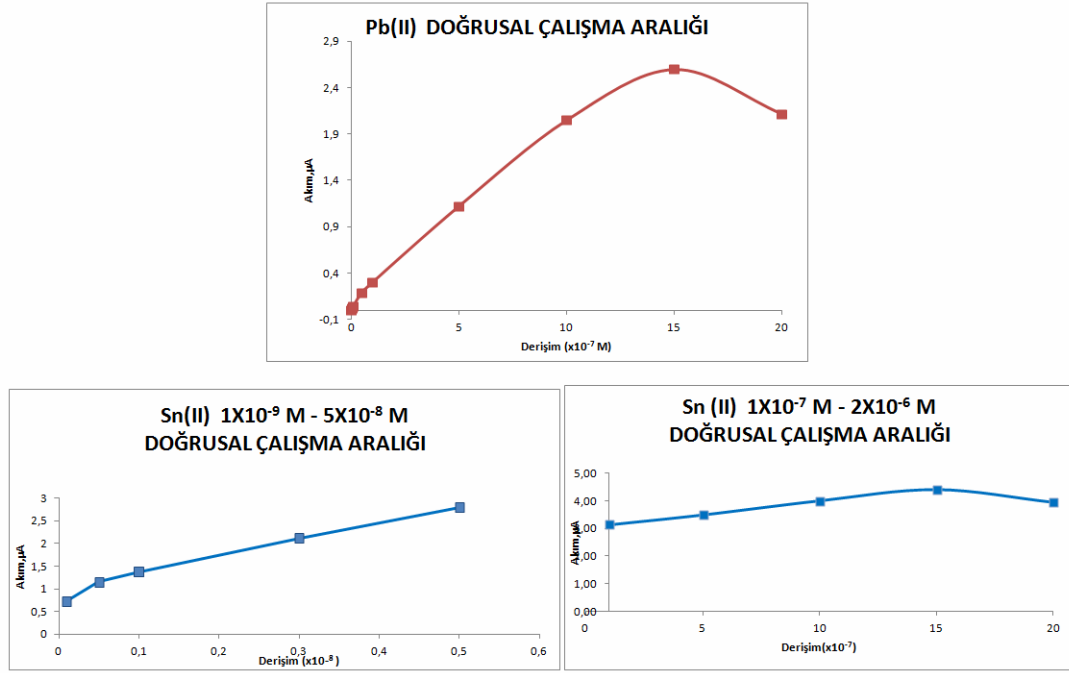


Şekil 4.23. Sulu ortamda, 0,1 M KCl destek elektrolitinde NAFMSMH-Cu kompleksi varlığında, NAFMSMH-Cu derişiminin pH:5 te Sn^{2+} ve Pb^{2+} akımlarına etkisi

4.7. Yöntemin Gözlenebilme Sınırı ve Tayin Sınırının Belirlenmesi

10 mL ölçülü balon içerisine ortamda $1,5 \times 10^{-5}$ M Nafmsmh-Cu olacak şekilde kompleks eklendi ve Hacim 10 mL ye tamamlandı. Çözeltinin üzerine ortamda 1×10^{-9} M olacak şekilde Sn^{2+} ve Pb^{2+} stok çözeltilerinden eklendi. Çözelti hücreye alınarak 10 dakika azot gazı geçirildi, ölçüm yapıldı. Aynı çözeltiye Sn^{2+} ve Pb^{2+} stok çözeltilerinden eklemeler yapılarak sırasıyla 5×10^{-9} M, 1×10^{-8} M, 5×10^{-8} M, 1×10^{-7} M, 5×10^{-7} M, 1×10^{-6} M, $1,5 \times 10^{-6}$ M, 2×10^{-6} M, şeklinde artan derişimlerde, aynı

deney şartlarında ölçümler alındı. Deney sonunda ölçülen akımlara karşı derişim grafiğı oluşturuldu. (Şekil 4.24). Elde edilen grafikte akımın derişimle doğrusal olarak arttığı noktalar belirlendi ve bu doğrusallığın olduğu yerlerin eğim değeri hesaplanmıştır (Çizelge 4.7).



Şekil 4.24. Sulu ortamda, 0,1 M KCl destek elektrolit varlığındaki, NAFMSMH-Cu li ortamda pH:5 te Pb^{2+} ve Sn^{2+} nin birlikte tayini için doğrusal çalışma aralığı

Çizelge 4.7. Pb^{2+} ve Sn^{2+} difüzyon akımların artan derişimlerdeki eğim değeri

Metal İyonları	Eğim ($nA/mol L^{-1}$)
Sn^{2+}	$3,65 \times 10^8$
Pb^{2+}	$2,65 \times 10^9$

5×10^{-8} M Pb^{2+} ve Sn^{2+} derişiminde ölçümlerin standart sapmasını hesaplamak için; 10 mL lik balon joje içerisine ortamda $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Cu olacak şekilde kompleks eklendi. 50 μ L 1×10^{-5} M Pb^{2+} ve Sn^{2+} çözeltilerinden eklendi. 0,1 M KCl çözeltisi ile 10 mL ye tamamlandı ve hücreye alındı, çözeltiliden 10 dakika azot gazı

geçirildikten sonra Çizelge 3.1'deki ölçüm değerlerinde 10 kez ölçüm alındı. Ölçümler sonunda elde edilen difüzyon akımı değerleri Çizelge 4.8 de verilmiştir.

Çizelge 4.8. 5×10^{-8} M Sn^{2+} ile 5×10^{-8} M Pb^{2+} nin difüzyon akımı değerleri

Ölçümler	Sn^{2+} Akım (nA)	Pb^{2+} Akım (nA)
1	96,8	232,1
2	96,9	234,8
3	96,7	236,9
4	94,9	237,7
5	96,9	243,2
6	96,8	239,6
7	95,9	244,1
8	96,8	245,8
9	95,9	243,1
10	96,8	246,1

Çizelge 4.8. deki değerler kullanılarak ölçümlerin ortalaması ve standart sapmalar hesaplandı (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9. Sn^{2+} ile Pb^{2+} nin difüzyon akımı değerlerin ortalaması ve standart sapması

Metal İyonları	Ortalama Akım (nA)	Standart sapma Akım (nA)
Sn^{2+}	96,44	0,66
Pb^{2+}	240,31	4,79

Çizelge 4.7'deki eğim değerleri ve Çizelge 4.9'teki standart sapma değerleri kullanılarak Sn^{2+} ile Pb^{2+} nin tayini geliştirilen yöntemde Sn^{2+} ile Pb^{2+} nin gözlenebilme sınırı ve tayin sınırını aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Sn}^{2+} \text{ için gözlenebilme sınırı } (3\sigma/m) = (3 \times 0,66) / 3,65 \times 10^8 = 5,42 \times 10^{-9} \text{ M}$$

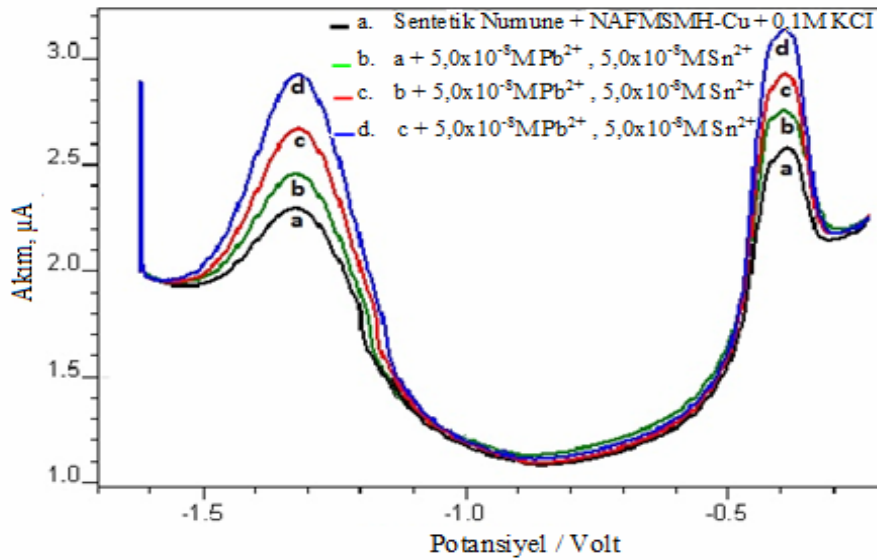
$$\text{Pb}^{2+} \text{ için gözlenebilme sınırı } (3\sigma/m) = (3 \times 4,79) / 2,65 \times 10^9 = 5,42 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{Sn}^{2+} \text{ için tayin sınırı } (10\sigma/m) = (10 \times 0,66) / 3,65 \times 10^8 = 1,81 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{Pb}^{2+} \text{ için tayin sınırı } (10\sigma/m) = (10 \times 4,79) / 2,65 \times 10^9 = 1,81 \times 10^{-8} \text{ M}$$

4.8. Sentetik Numunede Sn^{2+} ve Pb^{2+} Tayini

Önceden hazırlanan sentetik numuneden 10 mL lik balon joje içerisine 200 μL eklendi. Üzerine ortamda $1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ NAFMSMH-Cu olacak şekilde kompleks eklendi. Hacim 10 mL ye tamamlandı ve hücreye alındı. Çözeltilen 10 dakika azot gazı geçirildikten sonra önceden belirlenen en iyi deney şartlarında çözeltinin voltamogramı alındı. Çözeltinin üzerine sulu ortamda $5 \times 10^{-8} \text{ M}$ derişimde artış olacak şekilde 3 defa Sn^{2+} ve Pb^{2+} standart çözeltilerinden eklemeler yapılarak her eklemenden sonra ölçüm alındı. Yapılan deney sonunda elde edilen voltamogram Şekil 4.25’da verilmiştir.



Şekil 4.25. Sulu ortamda 0,1 M KCl destek elektrolit, sentetik numune ve $1,5 \times 10^{-5} \text{ M}$ NAFMSMH-Cu varlığında, pH:5 te asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, Pb^{2+} ve Sn^{2+} ın derişim miktarlarındaki değışime göre akımlarının incelenmesi (Ag/AgCl’e karşı)

Çizelge 4.10. Sentetik numunedeki Sn^{2+} ve Pb^{2+} tayin sonuçları

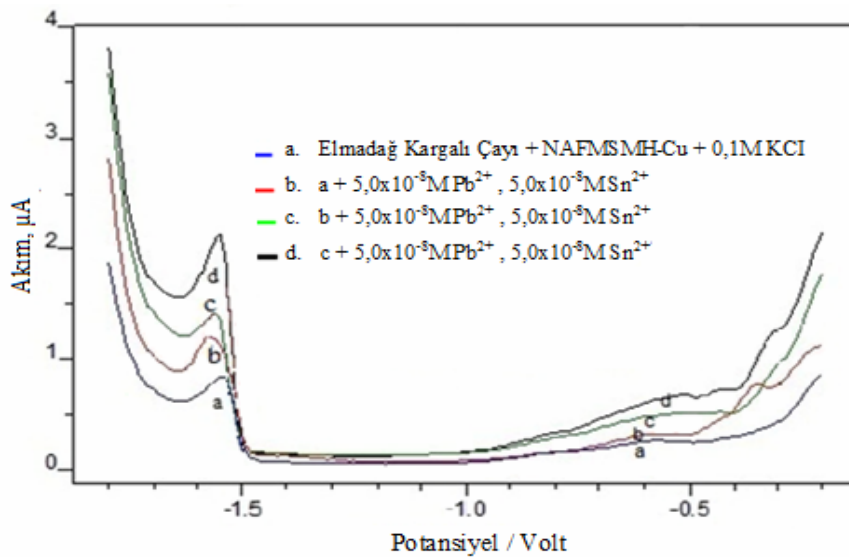
İyonlar	Sentetik numunedeki M	Standart Sapma	Karedalga Anodik Sıyırma Voltametrisi ile M	Standart Sapma	% HATA	% BSS	% Geri Kazanım
Pb^{2+}	$2,0 \times 10^{-7}$	$\pm 2,0 \times 10^{-8}$	$1,92 \times 10^{-7}$	$\pm 4,0 \times 10^{-9}$	4,00	6,23	96,00
Sn^{2+}	$2,0 \times 10^{-7}$	$\pm 5,0 \times 10^{-9}$	$1,92 \times 10^{-7}$	$\pm 6,0 \times 10^{-9}$	4,00	6,26	96,00

Sonuçlar 3 deneyin ortalamasıdır

4.9. Gerçek Numunelerde Sn^{2+} ve Pb^{2+} Tayini

4.9.1 Elmadağ Kargalı Çayı suyunda Sn^{2+} ve Pb^{2+} tayini

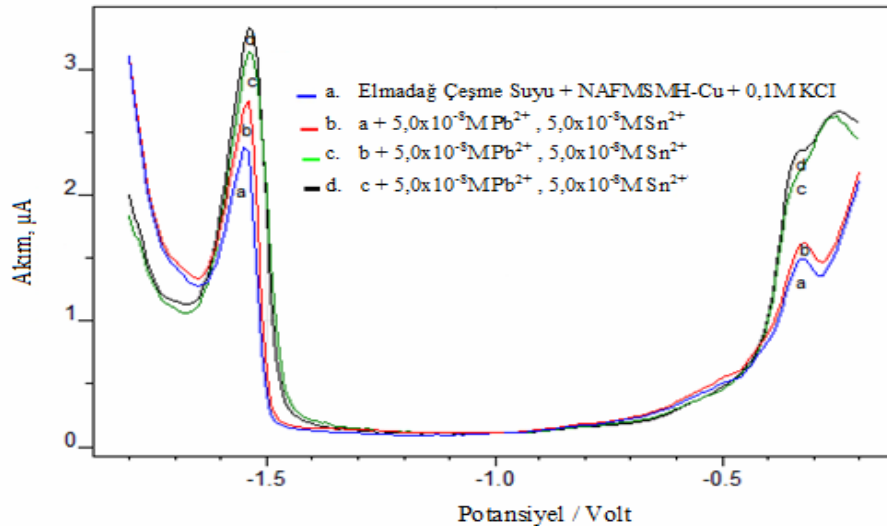
8 mL Elmadağ Kargalı Çayı su örneği alındı. $1,5 \times 10^{-5}$ M olacak şekilde NAFMSMH-Cu eklendi. Örnekten 10 dakika azot gazı geçirildikten sonra voltamogramı alındı. Örnek üzerine ortamda 5×10^{-8} M olacak şekilde Pb^{2+} ve Sn^{2+} standart çözeltilerinden eklenerek olarak pH=5 te Sn^{2+} tayini yapıldı. Deneyde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.26. Elmadağ Kargalı Çayı suyunun, 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Cu varlığında, pH:5 te asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, Pb^{2+} ve Sn^{2+} in derişim miktarlarındaki değişime göre akımlarının kare dalga voltamogramı (Ag/AgCl’e karşı)

4.9.2. Elmadağ çeşme suyunda Sn^{2+} ve Pb^{2+} tayini

8 mL Elmadağ Çeşme su örneği alındı. $1,5 \times 10^{-5}$ M olacak şekilde NAFMSMH-Cu eklendi. Örnekten 10 dakika azot gazı geçirildikten sonra voltamogramı alındı. Örnek üzerine ortamda 5×10^{-8} M olacak şekilde Pb^{2+} ve Sn^{2+} standart çözeltilerinden eklenerek, Pb^{2+} ve Sn^{2+} tayini yapıldı. Deneyde bulunan sonuçlar Çizelge 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.27. Elmadağ çeşme suyunun, 0,1 M KCl destek elektrolit ve $1,5 \times 10^{-5}$ M NAFMSMH-Cu varlığında, pH:5 te asılı civa damlası elektrodu üzerindeki, Pb^{2+} ve Sn^{2+} ' ın derişim miktarlarındaki değışime göre akımlarının kare dalga voltamogramı (Ag/AgCl'e karşı)

Çizelge 4.11. Elmadağ Kargalı Çayında ve çeşme suyunda Sn^{2+} ve Pb^{2+} tayin sonuçları

Numune	İyonlar	Karedalga anodik sıyırma voltametrisi ile M	Standart Sapma
Elmadağ Kargalı Çayı	Pb^{2+}	$4,80 \times 10^{-7}$	$\pm 8,16 \times 10^{-10}$
	Sn^{2+}	$1,10 \times 10^{-8}$	$\pm 1,25 \times 10^{-10}$
Çeşme suyu	Pb^{2+}	$3,52 \times 10^{-8}$	$\pm 1,63 \times 10^{-10}$
	Sn^{2+}	$7,80 \times 10^{-8}$	$\pm 2,49 \times 10^{-10}$

Sonuçlar 3 deneyin ortalamasıdır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Nafmsmh ligandı ile Nafmsmh-Ni kompleksinin Sn^{2+} ve Pb^{2+} 'nın birlikte tayini için uygun olmadığı gözlenmiştir.
- Önerilen yöntemde NAFMSMH-Cu kompleksi ilk olarak Pb^{2+} ve Sn^{2+} 'nin birlikte tayini için kullanılmıştır.
- Bu yöntem için biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli, pH, kompleks derişimi, optimize edilmiştir. Sırasıyla en uygun biriktirme süresi: 120 s, biriktirme potansiyeli: -1,5 V, pH:5 ve kompleks derişimi: $1,5 \times 10^{-5}$ M olarak belirlenmiştir.
- Bu yöntemle Sn^{2+} tayini için hesaplanan gözlenebilme sınırı: ; $5,42 \times 10^{-9}$ M, Pb^{2+} için ise: $5,42 \times 10^{-9}$ M dır.
- Bu yöntemle Sn^{2+} tayini için hesaplanan tayin sınırı: ; $1,81 \times 10^{-8}$ M, Pb^{2+} için ise $1,81 \times 10^{-8}$ M

Önerilen yöntem Pb(II) ve Sn(II) y1 sulu çözeltilerde voltametrik olarak birlikte tayin için uygun olarak kullanılabilir. Çalışmada kullanılan kompleksin başka tür metallerin voltametrik pik ayırımında da kullanılıp kullanılmayacağı denenebilir.

KAYNAKLAR

1. Minczewski, J., Chwatowska, J., and Dybezynski, R., "Seperation and preconcentration methods in inorganic trace analysis", **Ellis Horwood**, New York, 12:453-455(1982).
2. Somer, G., and Arslantas, A., "Simultaneous determination of tin, lead and molybdenum by differential-pulse polarography" **Analyst**, 119: 1257–1259 (1994).
3. Garai, T., Hovarth, G., Bartalis, L., Locatelli, C., and Facioli, F., **Annal. Chim**, 84: 55–70 (1994).
4. Locatelli, C., Torsi, G. "Simultaneous square wave anodic stripping voltammetric determination of Cr, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn in presence of reciprocal interference:application to meal matrices" **Microchemical Journal**, 78: 175– 180 (2004).
5. Desimoni, E., Palmisano, F., and Sabbatini, L., **Anal. Chem.**, 52:1889–1895 (1980).
6. Debacker, P., Vandenbalck, J.L., Partriarche, G.J. , and Christian, G.D., **Microchem. J.**, 26: 192–196 (1981).
7. Application Note L-1, Princeton Applied Research Corp., **Princeton**, NJ, 08540.
8. Guinon, J.L., and Anton, J.G., **Anal. Chim. Acta**, 177: 222–229 (1985).
9. Mendez, J.H., Martinez, R.C., and Lopez, M.E.G., **Anal. Chim. Acta**, 138: 47–54 (1982).
10. Dirilgen, N., Dogan, F., "Anodic stripping voltammetry: Sn and Pb analysis in archaeometallurgical samples", **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 84:11, 855–864 (2004).
11. Doménech-Carbó A., Doménech-Carbó M.T., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Reig, F., "H-point standard addition method applied to solid-state stripping voltammetry: quantitation of lead and tin in archaeological glazes", **Anal Bioanal Chem.**, 385(8):1552-61(2006).
12. Ceylan M., Kurşun (II) ve Kalay (II)'nin birlikte kare dalga sıyırma voltametrisiyle tayini için yöntem geliştirilmesi Yüksek Lisans Tezi, **Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, (2008).
13. Osteryoung J., O' Dea J.J., Bard A.J., "Electroanalytical Chemistry", **Marcel Dekker**, New York, 209 – 308, (1986).

14. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., “Enstrümental Analiz İlkeleri”, Çeviri Editörleri, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., **Bilim Yayıncılık**, Ankara, 663–666 (1998).
15. Fernando, A.R., “Trace Heavy Metal Determination In Soil Samples Using Differential Pulse Anodic Stripping” **The University Of Alberto**, (1988). Gökçe, G., “ Trifeenilformazan ve Bazı Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarına Kompleks Oluşumunun Etkisinin İncelenmesi ”, Doktora Tezi, **Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Ankara, (2004).
16. Bard, A. J., Faulkner, L. R., “Electrochemical Methods”, **John Wiley and Sens. Inc**, (2001).
17. Baranski, A. S., Fawcett, W. R., Gilbert, C. M., “ Use of Microelectrodes For The Rapid Determination of The Number of Electrons Involved in an Electrode Reaction, “**American Chemical Society**” 57, 1, 166. (1985).
18. OZBEK N., Alyar S., Karacan N., Experimental and theoretical studies on methanesulfonic acid 1- methylhydrazide: Antimicrobial activities of its sulfonyl hydrazone derivatives, *Journal of Molecular Structure*, 938, 48–53, (2009).
19. Sabry S. M., 'Polarographic and Voltammetric Assays of Sulfonamides as α -Oxo- γ -Butyrolactone Arylhydrazones', *Analytical Letters*, 40:2, 233 – 256, (2007).
20. Nicholson, R.S., Shain, I., Theory of stationary electrode polarography, Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems, **Anal. Chem.**, 36(4), 706-724, (1964).
21. Greef R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D., Robinson, J., Instrumental methods in electrochemistry, **Ellis, Horwood Ltd.**, New York (1990).
22. Erk B., Dilmaç A., Baran Y., Balaban A., “Preparation, Characterization and Kinetics of Formation of Some Schiff Base Chelates of Sn(II) and UO₂ (VI)”, **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, 30(10), 1929-1938, (2000).
23. Bakır, M., “Electrochemical properties of the first Re(I)–carbonyl compound of di-2-pyridyl ketone.oxime (dpk.oxime), fac-Re(CO)₃(dpk.oxime)Cl, in non-aqueous media”, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 466, 60-66. (1999).
24. Chandra, S., Gupta, L.K., Sangeetika, “Spectroscopic, cyclic voltammetric and biological studies of transition metal complexes with mixed nitrogen–sulphur (NS) donor macrocyclic ligand derived from thiosemicarbazide”, **Spectrochimica Acta Part A**, 62, 453–460. (2005)
25. Kasumov, V.T., Fevzi Köksal, F., Sezer, A., “Synthesis, spectroscopic and redox properties of a novel series of copper(II) complexes of N-alkyl-3,5-But 2 salicylaldimines” **Generation of the directly coordinated Cu(II)-phenoxyl radical complexes**, *Polyhedron*, 24, 1203-1211. (2005).

26. Lund, H., "Electroorganic preparations XV reduction of some oximes to ketimines", *Acta chemica Scandinavica*, 18, 563-565. (1964)
27. Chattopadhyay, S.K., Chattopadhyay, D., Banerjee, T., Reiko Kuroda, R., Ghosh, S., "Studies of nickel(II) complexes of 3-hydroxyiminobutanone thiosemicarbazone and 3-hydroxyiminobutanone (4-phenylthiosemicarbazone) crystal structure of bis(3-hydroxyiminobutanone (4-phenyl thiosemicarbazone)nickel(II) nitrate, monohydrate, $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_{14}\text{N}_4\text{OS})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Polyhedron*", 16, 1925-1930. (1997).
28. Kılıç, A., Taş, E., Yılmaz, İ., "Synthesis, spectroscopic and redox properties of the mononuclear NiII, NiII(BPh₂)₂ containing (B–C) bond and trinuclear CuII–NiII–CuII type-metal complexes of N,N'-(4-amino-1-benzyl piperidine)-glyoxime", *Journal of Chemical Sciences*, 121(1), 43-56. (2009)
29. Yari, A., Bagheri, H., "Voltammetric study of the complexation of (2E,3E)-2H-1,4-benzothiazine-2,3 (4H)-dione dioxime, a newly synthesized oxime derivative, with nickel(II) ", *Journal of Coordination Chemistry*, 62(8), 3012-3019. (2009).
30. Kılıç, A., Durgun M., Taş, E., Yılmaz, İ., " Novel vic-dioxime ligands and their poly-metal complexes bearing 1,8-diamino-3,6-dioxaoctane: synthesis, characterization, spectroscopy and electrochemistry", *Transition Metal Chemistry*, 33, 29-37. (2009).
31. Özer, M., Kandaz, M., Özkaya, A.R., Bulut, M., Güney, O., "Fluorescent vicdioxime- type ligand and its mono- and dinuclear complexes: The preparation, spectroscopy, and electrochemistry of its various complexes", *Dyes and Pigments*, 76, 125-132. (2008).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : GÜNGÖR, Musa
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 29.01.1979 Elmadağ
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : -----
 Cep telefonu : 0 555 301 13 24
 e-mail : gungormu@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	İstanbul Teknik Üniversitesi / Kimyager	2003
Lise	Elmadağ Lisesi	1996

İş Deneyimi

Tarih	Yer	Görev
Haziran 2011	Yakut Patlayıcı Mad. Ltd. Şti.	Yönetici
Aralık 2009	Nitrotürk Patlayıcı Mad. A.Ş.	Yönetici

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Yamaç paraşütü, fotoğrafçılık.