

**BAZI İYONLARIN ÇEŞİTLİ ORTAMLARDA DİFERANSİYEL PULS
POLAROGRAFİSİ İLE TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ
VE GERÇEK NUMUNELERE UYGULANMASI**

Ümmihan TAŞKOPARAN YILMAZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2008
ANKARA**

Ümmihan TAŞKOPARAN YILMAZ tarafından hazırlanan “BAZI İYONLARIN ÇEŞİTLİ ORTAMLARDA DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ VE GERÇEK NUMUNELERE UYGULANMASI” adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Güler SOMER

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER.....
(Kimya, Gazi Üniversitesi)
Üye : Prof. Dr. Güler SOMER.....
(Kimya, Gazi Üniversitesi)
Üye : Prof. Dr. Nuran ÖZALTIN.....
(Eczacılık, Hacettepe Üniversitesi)
Üye : Prof. Dr. Nuran Ö. PEKMEZ.....
(Kimya, Hacettepe Üniversitesi)
Üye : Prof. Dr. Recai İNAM.....
(Kimya, Gazi Üniversitesi)

Tarih:15/02/2008

Bu tez ile Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ümmihan TAŞKOPARAN YILMAZ

**BAZI İYONLARIN ÇEŞİTLİ ORTAMLARDA DİFERANSİYEL PULS
POLAROGRAFİSİ İLE TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ VE
GERÇEK NUMUNELERE UYGULANMASI
(Doktora Tezi)**

Ümmihan TAŞKOPARAN YILMAZ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2008**

ÖZET

Sığır karaciğerinde bulunan Cu, Cd, Pb, Zn ve Se gibi eser elementlerin DPP ile tayininde selenitle girişimlerinin olduğu ve bu girişimin pH=8,5 ortamında giderildiği bilinmektedir. Bu çalışmada girişimin olduğu ve önlendiği ortamlarda tayinleri diferansiyel puls polarografisi (DPP) yöntemi kullanılarak yapıldı. Cu, Cd, Pb ve Zn iyonlarının girişiminin önlendiği ortamdaki miktarlarının, girişimin olduğu ortamdakinden daha büyük olduğu tespit edildi. Ayrıca karaciğerde selenitle girişimleri olmayan, Cr(III), Fe(III), Mo(VI) ve Ti(IV) iyonlarının tayinleri uygun elektrolitlerde yapıldı.

Sülfid iyonlarının DPP ile doğrudan ve dolaylı tayininin, en duyarlı şekilde pH = 4 HAc-NaAc elektroliti ortamında -0,6 V'daki pikinden yararlanarak yapılabileceği belirlendi ve bu ortamda tayin sınırı doğrudan tayinde 2×10^{-6} M, yükseltgeyici madde olarak selenitin kullanıldığı dolaylı tayinde ise 7×10^{-7} M olarak tespit edildi.

Nirit iyonlarının DPP ile doğrudan ve dolaylı yolla tayini için yöntem geliştirildi. En uygun ortamın pH=5 HAc-NaAc tamponu olduğu bulundu. Doğrudan tayinde nitritin -1,43 V'daki pikinden yararlanılarak yapılan tayinde,

tayin sınırı 6×10^{-6} M, indirgeyici madde olan sülfitin kullanılmasıyla yapılan dolaylı tayinde ise nitritin tayin sınırı 2×10^{-6} M olarak belirlendi.

Nitrit tayini için geliştirilen yöntemler sosise, sülfite için geliştirilen yöntemler de kayısı ve şaraba ise başarıyla uygulandı.

Cr (VI) ve Se(IV) iyonları arasında pH=8,5 NaAc ortamında gözlenen girişim etkisi, pH=8,5 fosfat ve borat iyonları ile giderildi. Girişimin önlendiği bu şartlarda -0,4 V'daki Cr(VI) pikinden 9×10^{-8} M Cr(VI) tayin edilebildi. Geliştirilen yöntem Gereke çayı numunesine uygulandı.

Bilim Kodu : 201.1.004
Anahtar Kelimeler : Girişim, sülfite, nitrit, tayin, DPP, kayısı, şarap, sosise.
Sayfa Adedi : 181
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Güler SOMER

**A NEW DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHIC METHOD FOR THE
DETERMINATION OF SOME IONS IN DIFFERENT MEDIA,
APPLICATION TO REAL SAMPLES
(Ph.D. Thesis)**

Ümmihan TAŞKOPARAN YILMAZ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
February 2008**

ABSTRACT

It is known that trace elements found in cow liver such as Cu, Cd, Pb , Zn and Se exhibited interference with selenite during their DPP determination. This interference could be eliminated by working at pH=8.5 medium. These trace elements found in cow liver were determined using DPP in two media where interference with Se will occur and will not occur. It was found that the quantities for Cu, Cd, Pb and Zn were larger in medium where interference does not take place. The quantities of trace elements found in cow liver which have no interference with Se, such as Cr, Fe, Se, Mo and Ti were also determined at appropriate electrolyte conditions.

It was found that the best medium for the direct and indirect determination of sulfite using DPP was pH 4 HAc/ NaAc buffer. With the sulfite peak at about – 0.6 V in this medium it was possible to determine 2×10^{-6} M of sulfite by direct method. However, with indirect method using selenite as oxidizing agent, 7×10^{-7} M of sulfite could be determined.

Nitrite ion could be determined both by direct and indirect methods. The best medium was found to be as pH 5 HAc/ NaAc buffer. In direct method the peak at about –1.4 V was used and it was possible to determine 6×10^{-6} M nitrite.

Sulfite ion was used as reducing agent for the indirect method and 2×10^{-6} M nitrite could be determined.

The method for nitrite determination was successfully applied for sausage and the new method for sulfite determination was applied for apricot and wine.

The interference between Cr(VI) and Se(IV) in pH 8.5 acetate electrolyte, could be eliminated by phosphate and borate. In the presence of either phosphate or borate, it was possible to determine 9×10^{-8} M Cr (VI) by using its peak at -0.4 V. The developed method was applied to Gerede river and chromium content of it was determined.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Interference, sulfite, nitrite, determination, DPP, apricot, wine, sausage,

Page Number : 181

Adviser : Prof. Dr. Güler SOMER

TEŞEKKÜR

Çalışmam süresince değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Güler SOMER'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ayrıca bu çalışmada manevi yardımlarını esirgemeyen eşim Haşim YILMAZ'a, tez çalışmalarına katkılarından dolayı kimya bölümü öğretim elemanları ve uzmanlara teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca her türlü fedakarlığı gösteren çok kıymetli aileme özellikle minnet duygularımı sunarım.

Tez çalışmam süresince kendisine yeterince zaman ayıramadığım sevgili oğluma teşekkür ediyorum. İyi ki varsın...

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xx
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERİN TEORİSİ	4
2.1. Voltametri	5
2.1.1. Polarografi.....	6
2.1.2. Puls polarografi yöntemleri.....	19
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	35
3.1. Sığır Karaciğerinde Bulunan İyonların Girişimlerin Gerçekleştiği ve Giderildiği Ortamlardaki Miktarlarının Tespiti ve Karşılaştırılması	35
3.2. Sülfat İyonunun Doğrudan ve Dolaylı Tayini	38
3.3. Nitrit İyonunun Doğrudan ve Dolaylı Tayini	45
3.4. Polarografik Çalışmalarda Selen(IV) ve Krom(VI) İyonları Arasında Görülen Girişim Etkilerinin İncelenmesi ve Giderilmesi	49
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	52
4.1. Diferansiyel Puls Polarografi Cihazı.....	52
4.2. Hücre ve Elektrotlar	54
4.2.1. Damlayan cıva elektrodu	54

Sayfa

4.2.2. Doymuş kalomel elektrot.....	55
4.2.3. Platin tel	56
4.2.4. Azot ve Argon gazı	57
4.3. Cıvanın Temizlenmesi	57
4.4. Reaktifler ve Özellikleri	58
4.4.1. Çözeltilerin hazırlanması	59
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	63
5.1. Sığır Karaciğerinde Bulunan İyonların Tespiti ve Miktar Tayinleri.....	63
5.1.1. Numunenin çözülmesi.....	64
5.1.2. Sığır karaciğerinde bulunan Cd, Pb, Zn ve Cu iyonlarının, selenitle etkileştiği ortam koşullarında miktar tayinleri.....	64
5.1.3. Sığır karaciğerinde bulunan iyonların selenitle etkileşimin olmadığı ortam koşullarındaki miktar tayinleri.....	77
5.2. Diferansiyel Puls Polarografisi Yöntemiyle Sülfid İyonlarının Doğrudan Tayini	82
5.2.1. Sülfid iyonunun doğru akım polarografi yöntemi ile incelenmesi ..	83
5.2.2. Sülfid tayini.....	85
5.2.3. Girişimler ve giderilmesi	93
5.3. Diferansiyel Puls Polarografisi Yöntemiyle Sülfid İyonlarının Dolaylı Tayini	96
5.3.1. Derişik çözeltide sülfid iyonlarının, selenit yardımıyla dolaylı tayini.....	96
5.3.2. Seyreltik çözeltide sülfid iyonlarının, selenit yardımıyla dolaylı tayini.....	98
5.4. Geliştirilen Sülfid Tayin Yöntemlerinin Gıdalara Uygulanması	100
5.4.1. Kayısıda bulunan sülfidin tayini	100

Sayfa

5.4.2. Çeşitli marka şaraplardaki sülfitin polarografik ve iyodometrik yöntemlerle tayinlerinin karşılaştırılması.....	109
5.5. Diferansiyel Puls Polarografisi Yöntemi İle Nitrit İyonlarının Doğrudan ve Dolaylı Tayinlerinin Gerçekleştirilmesi.....	125
5.5.1. Nitrit İyonlarının Polarografik Davranışları.....	125
5.5.2. Diferansiyel Puls Polarografisi Yöntemi İle Nitrit İyonlarının Doğrudan Tayinleri	126
5.5.3. Girişimler ve giderilmesi	131
5.5.4. Diferansiyel Puls Polarografisi yöntemi ile nitrit iyonlarının dolaylı tayinleri	134
5.5.5. Nitrit tayini için geliştirilen yöntemlerin sosis numunesine uygulanması	139
5.5.6. Polarografik çalışmalarda Selen(IV) ve Krom(VI) iyonları arasında görülen girişim etkilerinin incelenmesi	144
5.5.7. Krom(VI) tayini için geliştirilen yöntemin Gerede çayındaki kromun tayininde uygulanması	158
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	164
KAYNAKLAR	169
ÖZGEÇMİŞ.....	181

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Bazı X, Y ve akım aralığı (CR) değerlerine gelen akım değerleri (x:0,05 V/cm)	52
Çizelge 5.1.a. Sığır karaciğerinde bulunan Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının selenit ile girişimin olduğu ortamda miktar tayinleri ...	77
Çizelge 5.1.b. Sığır karaciğerinde bulunan Cr(III), Fe(III), Se(IV), Mo(VI) ve Ti(IV) iyonlarının miktar tayinleri.....	77
Çizelge 5.2. İyonların girişimlerinin önlendiği pH=8,5 ve girişim yaptıkları pH'lardaki miktarlarının karşılaştırılması	82
Çizelge 5.3. 4 M HCl elektroliti ortamında 1×10^{-5} M sülfidin miktar tayini	89
Çizelge 5.4. pH=4 HAc- NaAc (0,1M) elektrolitinde sülfid miktar tayini	93
Çizelge 5.5. 2×10^{-5} M SO_3^{2-} iyonunun, Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Fe(III) iyonlarının bulunduğu ortamda tayini.....	95
Çizelge 5.6. 4 M HCl elektroliti ortamında selenitten yararlanarak sülfid tayini	98
Çizelge 5.7. HCl (3,5 M) elektroliti ortamında selenitten yararlanarak sülfid tayini.....	100
Çizelge 5.8. Kayısıda bulunan sülfid tayini	104
Çizelge 5.9. Kayısıda bulunan sülfidin selenit yardımıyla tayini	106
Çizelge 5.10. Kayısıda bulunan sülfidin doğrudan ve dolaylı (Selenitten yararlanarak) tayini	109
Çizelge 5.11. Şarapta A(ucuz) bulunan SO_3^{2-} miktarlarının(açılır açılmaz) polarografik tayini.....	111
Çizelge 5.12. Şarapta A (ucuz) bulunan bağlı olmayan serbest haldeki SO_3^{2-} in polarografik tayini	112
Çizelge 5.13. A marka (ucuz) şarapta bulunan sülfidin polarografi ve iyodometrik yöntemle bulunan sonuçlarının karşılaştırılması	114
Çizelge 5.14. B marka (ucuz) şarapta bulunan toplam sülfidin polarografik ve iyodometrik yöntemle bulunan sonuçlarının karşılaştırılması	115

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.15.	C marka (pahalı) şarapta bulunan serbest haldeki SO_3^{2-} 'in polarografik tayini..... 116
Çizelge 5.16.	Polarografik ve iyodometrik yöntemle C marka(pahalı) şarapta bulunan toplam SO_3^{2-} miktarı tayini..... 117
Çizelge 5.17.	A(ucuz), B(ucuz) ve C(pahalı) marka şarapların serbest ve toplam sülfite miktarları..... 118
Çizelge 5.18.	İyodometrik yöntemle sülfite tayini..... 119
Çizelge 5.19.	D marka(pahalı) şarapta bulunan serbest haldeki SO_3^{2-} 'in polarografik tayini..... 120
Çizelge 5.20.	D marka(pahalı) şarapta bulunan toplam SO_3^{2-} 'in polarografik ve iyodometrik tayini 123
Çizelge 5.21.	A, B, C, D marka şaraptaki sülfite DPP ve titrasyon yöntemiyle tayinlerinin karşılaştırılması..... 124
Çizelge 5.22.	NO_2^- iyonların çeşitli ortamlardaki davranışları..... 129
Çizelge 5.23.	pH=5 HAc-NaAc elektrolitinde nitrit iyonlarının tayini..... 130
Çizelge 5.24.	3×10^{-5} M nitrit iyonları ile girişim yapabilecek iyonların bulunduğu ortamda nitritin tayini 134
Çizelge 5.25.	Nitritin DPP ile dolaylı tayini 139
Çizelge 5.26.	Sosis numunesinde nitritin doğrudan tayini..... 141
Çizelge 5.27.	Nitrit ve sülfite arasındaki reaksiyondan yararlanarak sosisteki nitritin tayini..... 142
Çizelge 5.28.	Sülfite üzerine nitrit ilavesi ile sosisteki nitritin tayini 144
Çizelge 5.29	Cr(VI) ve Se(IV) iyonları arasındaki etkileşimin önleniği, pH=8,5 B-R elektrolitinde 1×10^{-5} M Cr(VI) tayini 151
Çizelge 5.30.	Cr-Se etkileşiminin önleniği borat elektroliti ortamında, 1×10^{-5} M Cr(VI) tayini 154
Çizelge 5.31.	Cr-Se intermetalik oluşumunun engelleniği ortam şartlarında Cr(VI) miktar tayini 157

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.32. Cr(VI), Cr-Se ve Cr(VI)PO_4^{-3} in pik potansiyellerinin karşılaştırılması	158
Çizelge 5.33. Gerede çayında bulunan krom miktarının tayini.....	162

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1 Üç tip elektrot için çeşitli destek elektrolitlerin sulu ortamda potansiyel aralıkları.....	6
Şekil 2.2 A) 1,0M HCl asit çözeltisinin Polarogramı.....	8
Şekil 2.3. Damlayan cıva elektrodu.....	10
Şekil 2.4. İyonların elektroda kütle transferi.....	11
Şekil 2.5. Polarografik akıma damla büyümesinin etkisi. Şekilde a alanı = b alanıdır	12
Şekil 2.6. 0,1 M HCl artık akım eğrisi	19
Şekil 2.7. 0,01MHCl ortamında 1×10^{-5} M Cd(II) iyonlarının polarogramları	21
Şekil 2.8. 0,01M HCl ortamında 1×10^{-5} M Cd(II)'nin polarogramları a) Normal puls potansiyel - akım b) potansiyel-zaman	23
Şekil 2.9. Diferansiyel puls polarografisinde her damla için potansiyel programı	24
Şekil 2.10. Diferansiyel puls polarografisinde tek bir damlanın gelişimi	24
Şekil 2.11. 0,01M HCl'de 1×10^{-6} M Cd ²⁺ 'nin polarogramı a) DPP, $\Delta E=50$ mV, b)Normal puls polarografisi	25
Şekil 2.12. Damlayan cıva elektrodunda damla ömrüne göre faradayik ve kapasitif akımın kıyaslaması	27
Şekil 2.13. Kare dalga voltametrisinde [a] potansiyel-zaman, [b] potansiyel-akım grafiği.....	28
Şekil 2.14 Dönüşümlü voltametrizde a) Potansiyel-zaman; b) Potansiyel-akım eğrileri.	29
Şekil 2.15 Alternatif akım polarografisi a) potansiyel-zaman grafiği; b) Akım-potansiyel grafiği.....	31
Şekil 2.16 Anodik sıyırma voltametrisi (a)potansiyel-zaman eğrisi, (b) potansiyel-akım eğrisi	33
Şekil 2.17 Metal iyonunun (M ⁿ⁺) uygun bir ligand (L) varlığında Adsorptif sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma basamakları.....	34

Şekil	Sayfa
Şekil 4.1. PAR 174 A Polarografi cihazı.....	53
Şekil 4.2 Polarografi hücresi	54
Şekil 4.3. Doymuş kalomel elektrot ve deney düzeneği	56
Şekil 4.4. Oksijence doymuş 0,1 M KCl çözeltisinin Polarogramı. A) oksijenin peroksit basamağına, B) oksit basamağına indirgenmesini gösterir.	57
Şekil 5.1. Sığır karaciğerinin pH=2-EDTA ortamındaki polarogramı.....	67
Şekil 5.2. Sığır karaciğerinde Cu(II) iyonları tayini.....	69
Şekil 5.3. Sığır karaciğerinde Cr(III) iyonları tayini	70
Şekil 5.4. Cd(II) ve Ti(IV)'in tayini	71
Şekil 5.5. Zn iyonlarının tayini.....	72
Şekil 5.6. Sığır karaciğerinde pH=5 0,1 M HAc-NaAc tamponu ortamında Fe(III) iyonları tayini.....	73
Şekil 5.7. Sığır karaciğerinde pH=3,3 HAc-NaAc (0,1 M) tamponu ortamında Se(IV) iyonlarının katalitik tayini	75
Şekil 5.8. pH=2,0 EDTA da Pb(II) Tayini	76
Şekil 5.9. Sığır karaciğerinde 0,1 M NaAc elektroliti (pH=8,5) ortamında Cd(II) iyonları miktar tayini.....	78
Şekil 5.10. Sığır karaciğerinde 0,1 M NaAc elektroliti (pH=8,5) ortamında Pb(II) iyonları miktar tayini	79
Şekil 5.11. Sığır karaciğerinde 0,1 M NaAc elektroliti (pH=8,5) ortamında Zn(II) iyonları miktar tayini	80
Şekil 5.12. Sığır karaciğerinde 0,1 M NaAc elektroliti (pH=8,5) ortamında Cu(II) iyonları miktar tayini.....	81
Şekil 5.13. Sülfid iyonlarının DC polarografik taraması (negatif potansiyelden negatif potansiyele)	84
Şekil 5.14. Sülfid iyonlarının DC polarografik taraması (pozitiften negatif potansiyele)	85

Şekil	Sayfa
Şekil 5.15. HCl ortamında sülfid iyonlarının DPP polarogramı	86
Şekil 5.16. HClO ₄ ortamında sülfid iyonlarının DPP polarogramı	87
Şekil 5.17. Sülfid iyonlarının hava ile teması durumunda pik yüksekliğinin azalması.....	88
Şekil 5.18. pH=4 HAc-NaAc (0,1 M) ortamında sülfidin kararlılığı	92
Şekil 5.19. Sülfid iyonlarının zamanla ve gaz geçirildikçe azalmadığı ortam şartlarında miktar tayini	92
Şekil 5.20. Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Fe(III) katyonlarının sülfid anyonuna girişim etkisinin incelenmesi	95
Şekil 5.21. Selenit ile sülfidin reaksiyonundan faydalanarak sülfid tayini	97
Şekil 5.22. Seyreltik sülfid ve selenit reaksiyonundan yararlanarak sülfid tayini	99
Şekil 5.23. Kayısıda bulunan mineraller	101
Şekil 5.24. pH=4 HAc-NaAc (0,1M) ortamında kayısı numunesinden zamanla sülfid özütlenmesi.....	103
Şekil 5.25. pH=4 HAc-NaAc ortamında kayısıdaki sülfid tayini.....	104
Şekil 5.26. Selenitten yararlanarak kaysıdaki sülfidin miktar tayini.....	106
Şekil 5.27. Kayısıdaki sülfidin doğrudan tayini.....	107
Şekil 5.28. Selenitten faydalanarak kayısıdaki sülfidin dolaylı tayini	108
Şekil 5.29. A(ucuz) Şarapta serbest sülfid tayini (doğrudan)	111
Şekil 5.30. A marka(ucuz) şarapta bağlı olmayan (serbest) sülfid tayini	112
Şekil 5.31. A(ucuz) şarapta toplam sülfid tayini.....	113
Şekil 5.32. C marka(pahalı) şarapta serbest haldeki sülfid tayini	116
Şekil 5.33. C marka(pahalı) şarapta toplam sülfid tayini.....	117
Şekil 5.34. D marka şarapta bulunan sülfidin doğrudan tayini	119
Şekil 5.35. D marka şarapta toplam sülfid tayini	120

Şekil	Sayfa
Şekil 5.36. Asidik ortamda D marka şaraptaki sülfitin zamanla azalması	121
Şekil 5.37. D marka şarapta toplam sülfid tayini	122
Şekil 5.38. Şaraptaki sülfid iydometrik metoddla tayinindeki aksaklık.....	124
Şekil 5.39. Nitrit iyonlarının DC polarogramı	126
Şekil 5.40. 0,1 M HClO ₄ ortamında nitrit tayini	127
Şekil 5.41. 4M HCl ortamında nitrit tayini.....	128
Şekil 5.42. 4M HClO ₄ ortamında nitrit tayini	128
Şekil 5.43. pH=5 Hac-NaAc ortamında nitrit tayini.....	130
Şekil 5.44. Cd, Pb, Zn ve Cu iyonlarının bulunduğu ortamda nitrit tayini	131
Şekil 5.45. Zn ve Fe(III) iyonları varlığında nitrit tayini	133
Şekil 5.46. Nitrit ve sülfid arasındaki reaksiyon	136
Şekil 5.47. Numunedeki nitrite eşit miktardaki nitritin polarogramı	137
Şekil 5.48. pH=5,0 HAC-NaAc 10 mL ortamında numune içindeki nitritin sülfid ilavesiyle dolaylı tayini	138
Şekil 5.49. pH=5,0 HAC-NaAc ortamında sosis numunesi içindeki nitritin doğrudan tayini	140
Şekil 5.50. pH=5,0 HAC-NaAc ortamında sosis numunesi içindeki nitritin dolaylı tayini	142
Şekil 5.51. pH=5,0 HAC-NaAc ortamında sülfid üzerine sosis numunesi ilavesiyle (sülfid pikinin küçülmesi ile) dolaylı tayini.....	143
Şekil 5.52. Krom(VI) iyonlarının NaAc elektroliti ortamındaki davranışı	145
Şekil 5.53. Kromun adsorpsiyon piklerinin incelenmesi	147
Şekil 5.54. pH=8,5 0,1M NaAc elektrolitinde Cr(VI) iyonlarının, 100 kat Se(IV) iyonları varlığındaki etkileşimi	148
Şekil 5.55. pH=8,5 0.1M NaAc elektrolitinde Cr(VI) iyonlarının, eşit miktardaki Se(IV) iyonları varlığında etkileşimi	149

Şekil	Sayfa
Şekil 5.56. pH=8,5 B-R tamponu ortamında Cr(VI) iyonları üzerine Se(IV) iyonlarının etkisinin incelenmesi	151
Şekil 5.57. Cr(VI) iyonlarının tayininde borat iyonlarının etkisi	152
Şekil 5.58. Boratın Cr-Se intermetalik bileşiğin oluşumuna etkisi	153
Şekil 5.59. Krom iyonları üzerine fosfat iyonlarının etkisi	155
Şekil 5.60. Fosfat iyonları üzerine krom eklemelerinin etkisi	156
Şekil 5.61. Fosfat anyonlarının Cr(VI)ve selenit iyonları bir arada bulunduğu etkisi	157
Şekil 5.62. Sodyum peroksidin etkisi	160
Şekil 5.63. 0,5 g Na ₂ O ₂ ile muamele edilen Gerede çayındaki Cr(VI) miktar tayini	161
Şekil 5.64. 0,1 g Na ₂ O ₂ ile muamele edilen Gerede çayındaki Cr(VI) miktar tayini	162

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

E	Potansiyel
E°	Standart indirgenme potansiyeli
D	Difüzyon katsayısı
i_d	Difüzyon akımı
m	Damla akış hızı
t	Kopma zamanı
Ag /AgCl	Gümüş / Gümüş Klörür

Kısaltmalar

Açıklama

DPP	Diferansiyel puls polarografisi
B-R	Britton Robinson tamponu
KDV	Kare Dalga voltametrisi
DV	Dönüşümlü voltametri
ASV	Anodik sıyırma voltametrisi
KSV	Katodik sıyırma voltametrisi
CAdSV	Katalitik adsorptif sıyırma voltametrisi
DC	Doğru akım polarografisi
DCE	Damlayan cıva elektrot
DKE	Doymuş kalomel elektrot
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
HAc-NaAc	Asetik asit- Sodyum asetat
CL	Kemilüminisans
AC	Alternatif akım polarografisi

1. GİRİŞ

Eser elementlerin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Son otuz yıl içerisinde yeni buluşlar, canlıların yapısında ve çevrede eser miktarda rastlanan elementlerin önemli rol oynadıklarını ortaya çıkarmaktadır [1 - 6]. Bunun sonucunda eser elementlerin tayini için yeni yöntemlerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Derişimi 1 ppm'den az olan elementler canlılarda eser element olarak kabul edilmektedir.

Eser element analizi için uygulanan yöntemlerin bazı özelliklere sahip olmaları gerekmektedir. Bu özellikler duyarlılık, doğruluk, kesinlik ve seçicilik yönlerinden değerlendirilir. Ayrıca numune alma ve hazırlama yöntemleri, numune miktarı, derişim, gerekli cihazların maliyeti ve analiz süreleri önem taşıyan faktörler arasındadır.

Eser element tayinlerinde kullanılan yöntemlerden bazıları

- Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi [7 - 9]
- ICP-MS [10 - 12]
- Atomik Emisyon Spektroskopisi [13]
- X-ışını Floresans spektroskopisi [14]
- Nötron aktivasyon analizi [15]
- Voltametri ve Polarografi [16 - 18]
- İyon seçici elektrot tekniği [19 - 22]

Eser element analizinde kullanılan bu yöntemlerin ve bu amaçla kullanılan aletlerin avantajları yanında, bazı mahsurları da görülmektedir. Emisyon spektroskopisi kullanımı en yaygın yöntemlerdendir. Aletlerin pahalı oluşu yanında teknik personelin bu analiz için özel yetiştirilme zorunluluğu yöntemin uygulama hacmini kısıtlamaktadır. Elde edilen sonuçların doğruluk ve duyarlılığı da çok düşük olmaktadır. Doğruluk ve duyarlılığı yükseltmek için iç standard tekniği kullanılabilir.

X-ışını Floresans spektroskopisinin sakıncası, elementler arası etkilerin önemli oluşu ve kolayca giderilemeyeşidir. Numune miktarlarının fazla olması durumunda bu sakınca daha belirgin hale gelmektedir.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, gıdalardaki eser elementlerin analizinde son yıllarda yaygın şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bunun sebebi numune hazırlanmasının kolay, seçicilik ve duyarlığın yüksek, analiz tekniğinin basit oluşudur.

Elektroanalitik yöntemlerle elektroaktif maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılabildiği gibi elektroaktif olmayan maddelerin dolaylı yolla tayinleri yapılabilir. Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabildiği sistemler hakkında, ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyonun derecesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verirler. Elektroanalitik yöntemlerle yapılan çalışmaları yorumlayabilmek için iyi bir elektrokimya bilgisine sahip olmak gerekir.

Elektroanalitik yöntemlerden en çok kullanılanlar arasında potansiyometri, voltametri, polarografi, elektrogravimetri ve kulometri sayılabilir.

Elektroanalitik yöntemlerin diğer yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır.

- Elektrokimyasal ölçümler çoğu kez bir elementin özel bir yükseltgenme basamağına özgüdür. Bir krom (III) ve krom(VI) karışımında her bir türün derişiminin tayinini mümkün kılar, buna karşılık diğer analitik yöntemlerin çoğu sadece toplam krom derişimini, saptayabilir.
- Elektrokimyasal yöntemlerin diğer bir üstünlüğü de, kullanılan cihazların nisbeten ucuz olmasıdır.

İnsanın sağlıklı yaşam sürdürebilmesi için vücudunun sağlıklı olmasında etkin rol alan Fe, Co, Se, Cr, Zn, Cs, Sr, K ve Th gibi eser elementlerin vücuda alınması gerekirken, sağlığa zararlı olacak As, Cd, Pb, Hg gibi elementlerin de alınmaması

gerekir. Dang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Fe, Co, Se, Cr ve Zn elementlerinin vücuda eser miktarda alınmasının, radyasyonun bireylerin organlarına vereceği zararı azalttığı gösterilmiştir [23]. Selenyumun küçük miktarı hayvan ve insanların yaşam fonksiyonlarını sürdürmesi için gereklidir. Aktif tiroid hormonunun üretilmesinde katalizör rol oynamaktadır [24]. İnsan sağlığına pek çok fayda ve zararları bulunan eser elementlerin vücuda alınma yolları olan, gıdalardaki miktarlarının tayini de önemlidir.

Bu çalışmamızda iyonlar arasındaki girişim etkilerinin giderilerek karaciğerdeki eser element miktar tayinlerinin girişimin olduğu ortamda ve giderildiği ortamda tayinleri yapılmış ve karşılaştırılmıştır.

Yiyecek maddelerinin raf ömrünü uzatmak için kullanılan sülfıt, nitrit tuzları mikroorganizmaları öldürmez ancak onların büyüyüp çoğalmasına engel olmaktadırlar. 1670’de John Evelyn elma şırasının korunması için kükürdün yakılmasıyla elde ettiği SO₂’yi kullanmıştır [25]. SO₂ ve sülfıt şarabın korunması için seçilen yöntem olmaya devam etmektedir.

Diğer zayıf asidik koruyuculardan asetik asit turşuda, propiyonik asit ekmekte, son zamanlarda yumuşak içeceklerde benzoik asit ve kürlenmiş et ürünlerinde (sucuk, salam sosis) ise sodyum nitrit kullanılmaktadır [26]. Buradaki bütün hedef maya ve küfe karşı pH’yı düşük tutmaktır. pH=4-5 ve daha düşük olduğunda bakterilerin büyük çoğunluğunun ve sporun üremesi önlenir [27]. Son yıllarda doğal yiyeceklere talep artmıştır. Yiyeceklere katılan kimyasal maddelere yasal sınırlamalar getirilmiştir.

Bu nedenle gıdalarda koruyucu olarak kullanılan sülfıt ve nitrit gibi iyonların gıdalarda bulunan katyonların doğru ve duyarlı tayinleri önem kazanmıştır. Bu çalışmada gıdalarda kullanılan bu koruyucuların ve katyonların girişim olmaksızın doğru ve duyarlılığı yüksek yöntemlerle (doğrudan ve dolaylı) tayinleri amaçlanmıştır.

2. ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLERİN TEORİSİ

Elektroanalitik teknikler elektrik ve kimya arasındaki karşılıklı etkileşimle ilgilidir. Yani akım potansiyel veya yük gibi elektriksel niceliklerin ölçümleri kimyasal parametrelerle yakından ilişkilidir. Çevresel denetim, endüstriyel kalite kontrol, biyomedikal analizlerinde elektriksel ölçümlerin kullanılması Analitik kimyanın kullanım alanını genişletmiştir. Elektroanalitik teknikler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve elektrokimyasal yöntemlerin uygulanabildiği sistemler hakkında, ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyon derecesi, kimyasal reaksiyonların hız ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren çok fazla sayıda sistemi karakterize eden bilgiler verirler.

Homojen bulk çözelti içeren birçok kimyasal ölçümlerin aksine elektrokimyasal işlem, elektrot ve çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir. Birçok elektroanalitik teknik arasındaki fark tayin için kullandıkları elektriksel sinyalin tipini yansıtır. Potansiyometri ve potansiyostatik elektroanalitik ölçümlerin temel iki tipidir. Her iki tipte elektrokimyasal hücre oluşturmak için en az iki elektrot ve elektrolit çözeltisi gerektirir. Elektrot yüzeyi iyonik kondüktörün ve elektronik kondüktörün birleştiği yerdir. Hedef analite cevap veren elektrot, çalışma elektrodu dur. Referans elektrot olarak adlandırılan ikinci elektrot ise sabit potansiyele sahiptir (çözeltinin özelliklerinden bağımsızdır).

Büyük pratik öneme sahip olan potansiyometri statik (0 akım) bir tekniktir. Örneğin yapısı hakkındaki bilgi, bir membrana karşı kurulan potansiyelin ölçülmesinden elde edilir. Potansiyelin kontrol edildiği (potansiyostatik) teknikler elektrot ve çözelti yüzeyi arasındaki yük transfer işlemlerinin çalışması ile ilgilidir. Potansiyostatik teknikler hareketli (akımın sıfırdan farklı olduğu) durumlara dayanır. Burada elektrot potansiyeli bir elektron transfer reaksiyonu tarafından türetilir ve oluşan akım ölçülür.

Bu bölümde elektrokimyasal analiz yöntemlerinden voltametri, çeşitli polarografi yöntemleri, ve sıyırma voltametrisinin teorik açıklamaları ve çalışma prensipleri yer almaktadır.

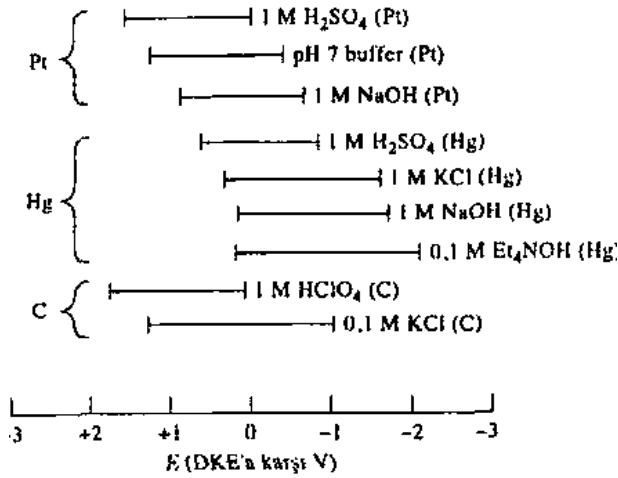
2.1. Voltametri

Voltametri, çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesine dayanan elektroanalitik yöntemlere verilen isimdir. Genellikle polarizasyonu sağlamak için voltametride kullanılan çalışma elektrotları yüzey alanı birkaç milimetrekare ve bazılarında ise birkaç mikrometre olan mikroelektrotlardır.

Voltametride mikro elektrot olarak cıva elektrotları çok kullanılır. Bu elektrotlara örnek olarak asılı cıva elektrodu, damlayan cıva elektrodu, cıva filmi elektrodu verilebilir. Bu elektrotlarda cıvanın kullanılma nedenleri aşağıda verilmiştir.

- 1) Daha negatif potansiyellerde çalışma imkanı sağlar.
- 2) Her zaman, metalik temiz bir yüzeyle çalışılır.
- 3) Bir çok metalle kolaylıkla amalgam verir.
- 4) Her şekilde cıva elektrot imal edilebilir.
- 5) Cıvanın temizlenmesi kolaydır.
- 6) Cıvanın hidrojen iyonunun indirgenmesine gösterdiği olağanüstü yüksek aşırı gerilim sonucunda, termodinamik potansiyeller hidrojen gazı oluşmadan kurşun ve bakır gibi metallerin elektrot üzerinde birikmesinin mümkün olmadığını göstermesine rağmen, bu metal iyonlarının asidik çözeltiden kolaylıkla cıvanın üzerinde birikir.

Mikro elektrotların kullanılabilceği potansiyel aralığı sadece elektrot malzemesine değil aynı zamanda bu elektrodun daldırıldığı çözeltinin bileşimine (pH'sına) da bağlıdır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Üç tip elektrot için çeşitli destek elektrolitlerin sulu ortamda potansiyel aralıkları

2.1.1. Polarografi

Polarografi, çalışma elektrodu damlayan cıva elektrodu (DCE) olan voltametrinin bir alt dalıdır. DCE'nin yenilenebilir yüzeyi ve geniş katodik potansiyel aralığından dolayı polarografide bir çok indirgenebilir yada yükseltgenebilir türün tayini yapılabilir. Polarografi tekniği ile kalitatif, kantitatif analizler ve kinetik çalışmalar yapılabilir. Bu teknikle bir çok elementin yanı sıra yükseltgenebilir veya indirgenebilir fonksiyonel grubu bulunan organik bileşiklerin analizi de yapılabilir. Bu klasik teknik 1922'de Çekoslovak Jaroslav Heyrovsky tarafından keşfedildi. Bu buluş Heyrovsky'e 1959 yılında kimya dalında Nobel ödülü kazandırmıştır.

Polarografide kullanılan damlayan cıva elektrodunda herhangi bir potansiyelde, bu potansiyele ister yüksek, isterse düşük potansiyellerden gelmiş olsun, anında tekrarlanabilir ortalama akımlar oluşturulabilir. DCE'de her damla ile yeni bir elektrot yüzeyi oluşturduğundan elektrodun davranışı daha önceki durumdan bağımsız olur. DCE'nin aksine diğer katı metal elektrotları, adsorplanmış veya birikmiş safsızlıklardan dolayı son derece düzensiz davranış gösterirler.

Doğru akım polarografisi

Geçmişte normal polarografi; çok sayıda inorganik ve organik türün kantitatif tayininde kullanılıyordu. Ancak 1960'larda spektroskopik yöntemlerin ortaya çıkması bu tekniğin geliştirilmesi zorunluluğunu getirmiştir. Yapılan birkaç temel gelişme sayesinde bu metodun duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda arttırılmıştır.

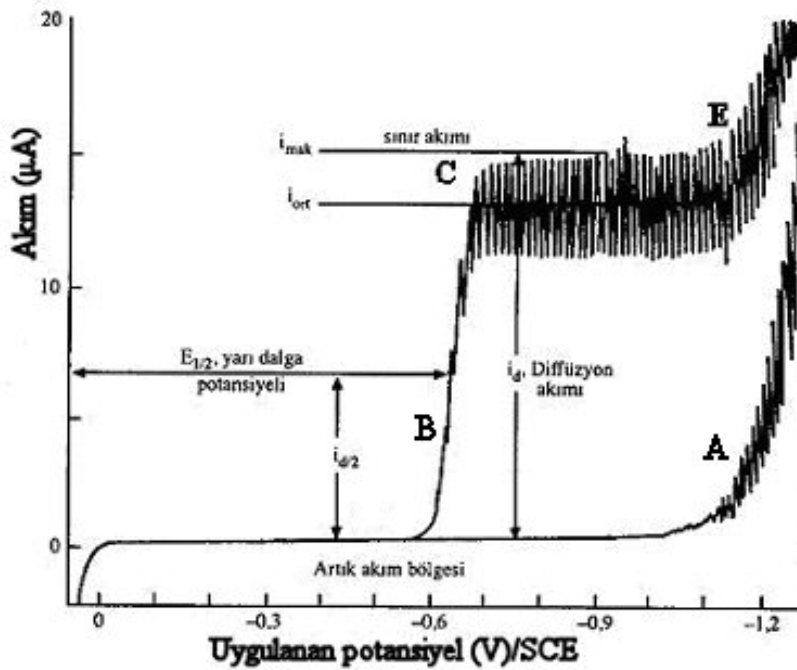
Polarografide üçlü elektrot sistemi kullanılır:

- Çalışma elektrodu olarak; damlayan cıva elektrot (DCE)
- Referans elektrot olarak; doymuş kalomel elektrot (DKE) veya Ag /AgCl elektrot
- Karşıt elektrot olarak; platin elektrot (Pt)

Polarografik analizin temelinde analiz edilecek olan çözeltideki indirgen ve yükseltgen maddelerin uygulanan gerilim taraması karşısında akım değerindeki değişim vardır. Aynı sisteme hem gerilim uygulamak ve aynı zamanda oluşan akımı ölçmek için ikili (DCE - DKE) veya üçlü elektrot sistemi kullanılabilir. Çalışma elektrodu damlayan cıva elektrodu (DCE) polarize ve üzerindeki hidrojen aşırı gerilimi oldukça yüksek olan bir elektrottur. Bu elektrodun potansiyeli zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Referans elektrot olarak çok defa doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılır. Potansiyeli deney süresince sabit kalır. Bu elektrodun direnci yüksektir ve üzerinden akım geçmez. Bütün akım karşıt elektrot üzerinden çalışma elektroda (DCE) taşınır. Karşıt elektrot olarak ise platin elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot kaynaktan gelen akımı çözelti üzerinden çalışma elektroduna aktarır.

Üçlü elektrot sisteminde; potansiyel çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına uygulanır, akım ise çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında ölçülür. Böylece çalışma ile referans elektrot arasında akım ölçülmez. Çünkü referans elektrodun potansiyeli küçük akımlarda sabittir ancak akım arttığında potansiyel sabit kalmaz. Üçlü elektrot sisteminin kullanılması ile aynı sistemde hem gerilim uygulanabilir hem de oluşan akım ölçülebilir.

Polarize elektrot (DCE) uygulanan potansiyeli elektrot reaksiyonu hızında bir değişiklik olmadan takip eder. Polarize olmayan elektrotun (DKE) potansiyeli sabittir, akımdan ve uygulanan potansiyelden etkilenmez. Eğer polarografi hücresinde bulunan elektrotlardan biri polarize olabilen, diğeri polarize olmayan elektrot ise hücre potansiyeli uygulanan potansiyel kadar değişir. Polarografide bu iki elektrot arasına sabit bir hızla artan potansiyel uygulanırken, elektroaktif türün indirgenme potansiyelinde (veya yükseltgenme) oluşan akım ölçülür. Ölçülen bu akım elektroaktif türün değişimiyle orantılı olduğundan kantitatif tayine imkan verir. Bu akım-potansiyel ilişkisi Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Bu eğriye polarogram adı verilir.



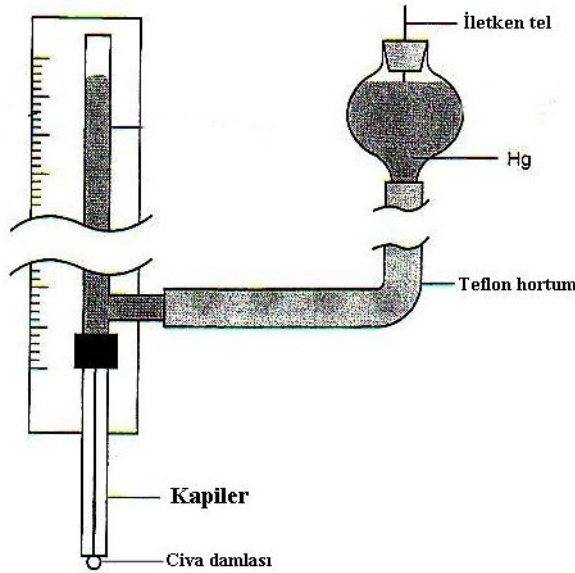
Şekil 2.2. A) 1,0M HCl asit çözeltisinin Polarogramı
B) 1×10^{-4} M Cd(II) iyonunun 1,0M HCl asit çözeltisindeki polarogramı

Elektroaktif bir madde içermeyen ve sadece çözücü ile iletkenliği sağlamak üzere eklenmiş bir elektrolit içeren çözeltiye potansiyel uygulandığında çok az da olsa bir akım gözlenir ve bu akım artık akım adını alır (Şekil 2.2). Artık akım; elektriksel çift tabakanın yükleme akımı (faradayik olmayan akım) ile çözeltideki bazı elektroaktif safsızlıkların indirgenmesi ya da yükseltgenmesi sonucu (faradayik akımdan) oluşur. Polarografide akımın büyüklüğü, analitin elektrot yüzeyine taşınma hızı ile sınırlıdır

ve buna sınır akımı denir. Sınır akımı, artık akım ile elektroaktif türün akımının toplamıdır (Şekil 2.2). Polarografide kütle aktarımı difüzyon ile olduğu için polarografik sınır akımlarına genellikle difüzyon akımları da denir.

Polarografide, polarogramı alınan madde indirgenir ya da yükseltgenir. Bu olay bir elektroliz olayıdır ve elektroliz öteki yöntemlerde olduğu gibi ortamdaki maddeyi tüketmez. Bu yöntemde elektroliz olayı ile söz konusu maddenin derişiminde değişme olmaz. Çünkü elektroliz mikro bir elektrot olan DCE (katot) üzerinde gerçekleşmektedir. Mikroamper büyüklüğünde akım oluşur. Elektroliz başladığında, potansiyel değeri küçük olduğu için mikroelettrodun etrafındaki mikrohacimde bulunan elektroaktif taneciklerden bir kısmı indirgenir. Bunun sonucu indirgenen maddenin bu mikro hacimdeki derişimi düşer. Ana çözeltiden elektrot yüzeyine doğru tanecikler daha çok difüzlenir. Uygulanan potansiyel doğrusal olarak arttığından, mikro elektrot çevresindeki taneciklerin daha büyük bir kısmı indirgenir ve dolayısıyla çözeltinin diğer kısımlarından daha çok tanecik difüzlenir (Şekil 2.2 i_{ort}). Potansiyel daha da arttırılınca, mikro elektrot bölgesinde mikro hacimdeki taneciklerin pratikçe hepsi elektrolizlenir ve geçen akım şiddeti maksimum olur (Şekil 2.2 C). Bundan sonra potansiyel ne kadar arttırılırsa arttırılsın, akım şiddeti değişmez (Şekil 2.2. CE kısmı). Böyle bir akıma sınır akımı, sınır akımıyla artık akım (Şekil 2.2 AB) arasında, i_d ile gösterilen farka ise difüzyon akımı denir. Difüzyon akımı, İlkoviç denkleminde derişim hariç tüm değişkenler sabit kalmak üzere, kütle aktarım hızıyla orantılıdır. Artık akım ve sınır akımları arasındaki farka difüzyon akımı, normal polarografideki S şeklindeki eğriye de polarografik dalga, polarogram denir . Eğer ortamda birden çok elektroaktif tür varsa genelde bunların sayısı kadar S-dalgası elde edilir. Dalga yüksekliğinin yarısına karşılık gelen potansiyele ($i_{d/2}$ 'den okunan potansiyel) yarıdalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Yarıdalga potansiyeli elektroaktif tür için karakteristik bir değerdir. Yarıdalga potansiyellerinden yararlanarak kalitatif analiz, dalga yüksekliklerinden (difüzyon akımdan) faydalanarak da kantitatif analiz yapılır.

Çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrodu (Şekil 2.3) yaklaşık 10 cm boyunda, iç çapı ~0,05 mm olan ince bir kapiler borudan ibarettir ve kapiler boruya cıva 50 cm yüksekliğindeki cıva haznesinden gelir. Damla büyüklüğü kılcal borunun iç yarıçapına ve hidrostatik basınca (cıva kolon yüksekliğine) bağlı olarak değişir. Oluşan damlanın çapı 0,5-1 mm arasındadır ve oldukça tekrarlanabilir. Bazı uygulamalarda damla ömrü mekanik bir çekiç sistemi ile kontrol edilir. Bu sistem, damla oluşuktan belli bir süre sonra damlayı düşürür. Damlayan cıva uygulanan potansiyel bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot olarak genelde Ag /AgCl veya doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılır.



Şekil 2.3. Damlayan cıva elektrodu

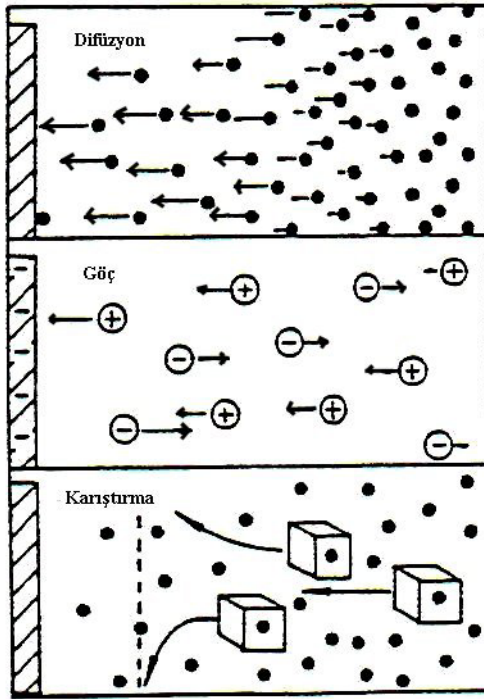
D.C. (Normal) polarografi, voltametriden iki bakımdan farklıdır. Bunlar,

- 1) Konveksiyonun (karıştırmanın) olmaması,
- 2) Damlayan cıva elektrot kullanılmasıdır.

Damlayan mikro cıva elektroda, çalışma elektrodu da denir (Şekil 2.3). Polarografide konveksiyonun olmaması nedeniyle, sınır akımı, sadece difüzyon kontrollü hale gelir (difüzyondan ileri gelir).

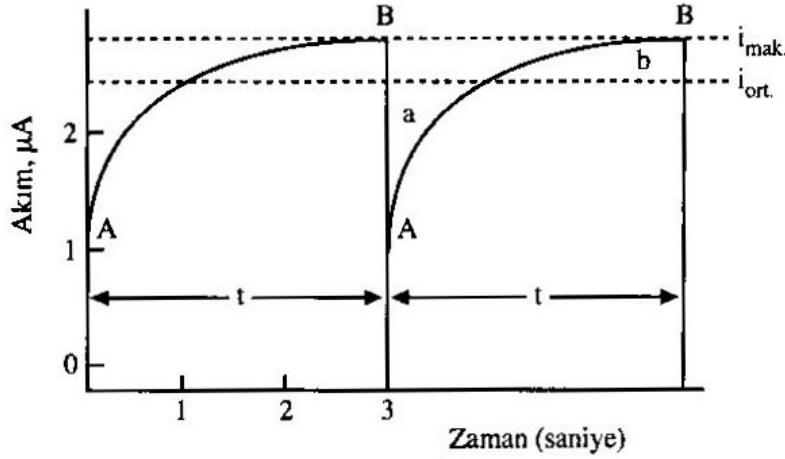
Analit çözeltisindeki iyonlar DCE'a göç, karıştırma ya da difüzyonla taşınabilir (Şekil 2.4). Polarografik çalışmalarda elektroda iyonların difüzyonla gitmesi istenir.

Destek elektrolit hem ortamın iletkenliği hem de elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla aktarımını sağlamak için 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. Polarografide destek elektrolit, analite fazla miktarda ilave edilir ve analit tayininde kullanılan potansiyelde mikroelektrotla reaksiyona girmemelidir.



Şekil 2.4. İyonların elektroda kütle transferi

Polarografik akım damlayan cıva elektrotta (indikator elektrot), damlanın meydana gelme ve çözelti içine düşme hızına bağlı olarak yükselir ve alçalır. Yükselip alçalma şöyle açıklanabilir. Damlayan elektrodun ucundan cıva damlasının meydana gelmeye başlamasıyla, hücreden geçen akım artmaya başlar ve damla kapilerin ucundan koptuğu anda sıfır olur. Damlanın tekrar büyümeye başlamasıyla bir önceki hareket tekrarlanır ve böyle devam eder gider (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Polarografik akıma damla büyümesinin etkisi. Şekilde a alanı = b alanıdır

Elektrot yüzeyi büyüdükçe devreden geçen akım da büyür. Damlanın meydana gelmesi ve kopması arasında geçen akımın Şekil 2.5'te görüldüğü gibi ortalaması alınır.

Voltametrde çeşitli mekanizmalarla elektrot yüzeyine taşınan taneciklerin, indirgenmesi sonucu meydana gelen akıma sınır akımı denir. Polarografide ise tanecikler elektrot yüzeyine sadece difüzyonla gelirler. Bu nedenle de bunların meydana getirdiği sınır akımına genellikle difüzyon akımı adı verilir. Difüzyon akımı, ortalama sınır akımıyla artık akım arasındaki farka eşittir. Bu akım analizi yapılanın derişimiyle doğrudan orantılıdır.

Difüzyon akımı

Polarografide dalga yüksekliğinin en önemli bileşeni difüzyon akımıdır. Polarografik şartlar dalga yüksekliğinin sadece difüzyon akımından dolayı olması için ayarlanır. Yani madde aktarımının sadece difüzyonla olması istenirken, göç ve konveksiyonla olması istenmez (Şekil 2.4). Plato bölgesinde elektroaktif tür elektrot yüzeyine gelir gelmez indirgenir veya yükseltgenir. Bu durumda elektrot yüzeyinin hemen yanındaki tabakada derişimi sıfır olur. Elektrot

yüzeyi ile ana çözelti arasında derişim farkı olacağından difüzyon kuvveti oluşur. Polarografide elektroaktif türün sadece bu derişim farkından dolayı elektrot yüzeyine gelmesi istenir. Bu şekilde oluşan akıma difüzyon akımı denir.

Genellikle sınır akımının şu akımlardan oluştuğı söylenebilir: i_d -difüzyon akımı, i_k -cıva damlası etrafındaki çift tabakanın yükleme veya boşalmasından oluşan kapasitif akımı, i_f -destek elektrolitteki safsızlıklardan kaynaklanan faradayik akım, i_m -çözeltide oluşan elektriksel alanda, iyonların göç akımı, i_a - çözelti elektrot ara yüzeyinde çözeltinin karıştırılmasında indirgenebilir maddelerin adsorpsiyonundan ve diğer olaylardan meydana gelen akımdır. Böylece şu eşitlik yazılabilir.

$$\dot{I}_i = i_d - i_k + i_f + i_a + i_m \quad (2.1)$$

Difüzyon kontrollü sınır akımı

Eğer damlayan cıva elektroduna uygulanan potansiyel durgun çözeltide destek elektrolitli ortamda ve sınır akımı bölgesinde ise, elektrot yüzeyine ulaşan elektroaktif tür hemen indirgeniyorsa, sınır akımının difüzyon akımı tarafından kontrol edildiğı söylenebilir. Sınır akımı bölgesinde uygulanan potansiyelde elektroaktif tür elektrot yüzeyine gelir gelmez indirgeneceğinden, elektroaktif türün hemen elektrot yanındaki derişimi ile ana çözeltideki derişimi arasındaki fark çok büyük olacağından elektrot yüzeyine doğru diffüzlenme olacaktır. Çözeltiden geçen akım elektrot yüzeyine diffüzlenip, burada indirgenen madde miktarı ile orantılıdır. Bu koşullarda sınır akımı difüzyon kontrollü sınır akımı olarak adlandırılır (i_d).

Diffüzyon akımı elektrot yüzeyinde derişim gradıyantu ile tayin edilir ve $(\delta C / \delta x)_{x=0}$ şeklinde gösterilir.

Fick'in I. Kanununa göre birim yüzeye diffüzlenen madde miktarı

$$\dot{I}=nFAD[\delta C/\delta x]_{x=0} \text{ şeklindedir.} \quad (2.2)$$

Burada, n-yük transfer basamağındaki elektron sayısı, F-faraday sabiti, A-elektrot yüzey alanı, D-difüzyon katsayısıdır.

Doğrusal difüzyon için Fick'in II.Kanunu

$$[\delta C/\delta t]=D\delta^2 C/\delta x^2 \text{ şeklindedir.} \quad (2.3)$$

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

$$\dot{I}=n F A q(o,t) \quad (2.4)$$

Burada, q(o-t)-elektrodun birim yüzeyine t anında gelen madde miktarıdır. Fick kanunlarında gösterilen diferansiyel denklemlerin büyüyen küresel elektrot için çözülüp, q değerinin de eş.2.4'de yerine konmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\dot{I}=0,732 n F (C-C_{x=0}) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.5)$$

Burada, $\dot{I}$ -damla ömrü sonundaki akım, (A), n-aktanlan elektron sayısı, (mol,e), F-faraday sabiti, (C/eq), C-ana çözeltideki elektroaktif türün derişimi, (mol/cm³), C_{x=0}-elektrot yüzeyindeki elektroaktif türün derişimi, (mol/cm³), D-diffüzyon katsayısı, (cm³/s), m-cıvanın akış hızı, (g/s), t-damlama ömrü, (s).

Eş. 2.5'te polarogramın her bölgesinde geçerli olup, sınır akımı bölgesinde C_{x=0} sıfır olduğundan aşağıdaki eşitliğe indirgenir.

$$\dot{I}=0,732nFCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6} \quad (2.6)$$

Bu eşitlik Ilkoviç eşitliği olarak bilinir. Buradaki akım, damla ömrünün sonundaki difüzyon akımıdır. Damla ömrü sabit bir değere sahipken damlanın büyümesi

boyunca akım artar. Bu artış $t^{1/6}$ ile orantılıdır. Ortalama akım damla ömrünün sonundaki maksimum akımın 6/7'si kadardır. İlkoviç eşitliği ortalama akım için yazılırsa katsayı 0,627 olarak değişir.

$$\bar{I}=0,627 \text{ nFCD}^{1/2} \text{ m}^{2/3} t^{1/6} \quad (2.7)$$

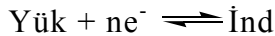
Eğer polarografi sisteminde kolon yüksekliği sabit tutularak cıva akış hızı (m) ve damla ömrü (t) de sabit kalırsa, deney sabit sıcaklıkta yapıldığında diffüzyon katsayısı da sabit kalacağından,

$$\bar{I}_d=k.C \text{ olur} \quad (2.8)$$

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

Diffüzyon akımı derişim bağıntısı

Diffüzyon akımı derişime bağlıdır. Derişimin artmasıyla artar. Polarografik bir indirgenme, voltametridekine benzetilerek,



şeklinde gösterilebilir. Yük maddenin yükseltgenmiş, İnd indirgenmiş halini gösterir. Polarografik dalga veren böyle bir reaksiyonun tersinir ve hızlı olması gerekir.

Açıklamayı kolaylaştırmak için indirgenenin, indirgenme standart potansiyelinin $E^0 = -0,30$ volt olduğunu kabul edelim. Polarogram alınırken çok kısa bir zamanda, mikro cıva elektrot etrafındaki çok ince tabakada meydana gelen, maddenin indirgenmiş haliyle bu ince tabakanın temasta bulunduğu çözeltideki maddenin indirgenmemiş hali arasında anlık dengeler kurulur. Böyle dengelere Nernst eşitliği uygulanabilir ve

$$E_u = -0,30 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[Ind]_0}{[Yük]_0} \quad (2.9)$$

olur. Parantez altındaki sıfırlar, dengenin çok kısa sürelerde meydana geldiğini gösterir. Polarografik çalışmalarda anot standart kalomel elektrot (SKE) ve

$E_u = E_k - E_a$ olduğundan,

$$E_u = -0,30 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[Ind]_0}{[Yük]_0} - E_{SKE}$$

$$\log \frac{[Yük]_0}{[Ind]_0} = \frac{n(E_u + E_{SKE} + 0,30)}{0,0592} \quad (2.10)$$

yazılabilir. Bu eşitlikten yararlanarak maddenin indirgenmemiş (yükseltgenmiş) halinin, indirgenmiş haline oranı hesaplanır.

Ana çözeltiden bu mikro bölgeye diffüzlener madde derişimi,

$$[Yük]_d = k_1 [Yük]_i - [Yük]_0 \quad (2.11)$$

eşitliğıyle verilir.

$[Yük]_d$, Katot etrafında mikro hacme diffüzlener madde derişimi.

$[Yük]_i$, Ana çözeltideki madde derişimi.

$[Yük]_0$, Katot etrafında mikro hacimdeki indirgenmemiş madde derişimi.

k_1 , Diffüzlener katsayısı.

Diffüzlener hızı maddenin ortamdaki derişimine bağıdır. Maddenin derişimi büyükse, diffüzlener hızı da büyüktür. Uygulanan potansiyelin büyüklüğü, diffüzyon hızını etkilemez. Devreden geçen akım şiddeti, maddenin diffüzlener hızına, dolayısıyla derişimine bağı olduğundan, k_2 bir katsayı olmak üzere,

$$i = k_2 [Yük]_d = k_1 k_2 ([Yük]_i - [Yük]_0) \quad (2.12)$$

$$i = k ([Yük]_1 - [Yük]_0) \quad (2.13)$$

yazılabilir, ($k = k_1 k_2$). Bu eşitlik bütün polarogram süresince geçerlidir. Eşitlik (2.10) ile yapılan hesaplamalardan görüleceği gibi belirli bir potansiyelden sonra $[Yük]_0$ ün sıfıra yaklaşması demek, i nin i_d ye eşit olması demek olduğundan, (2.12) Eşitliği,

$$I_d = k [Yük]_1 \quad (2.14)$$

şeklini alır. Diffüzyon akımının, derişimle orantılı olduğu bu bağıntıyla kantitatif olarak ifade edilmiş olur. Polarografik kantitatif analiz bu gerçek üzerine kurulmuştur. Daha önce de söylendiği gibi diffüzlenme akımı, sınır akımından artık akımın çıkarılmasına eşittir.

Sınır akımı

Bir polarografik dalganın plato bölgesindeki toplam akım veya sınır akımı birkaç akımın bileşimidir. Elektroaktif türün indirgenmesinden veya yükseltgenmesinden dolayı olan akım toplam akım ile artık akım arasındaki fark kadardır. Sınır akımı sadece difüzyon akımına değil başka akım türlerine de bağlıdır. Bu akımlar başlıca şunlardır;

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

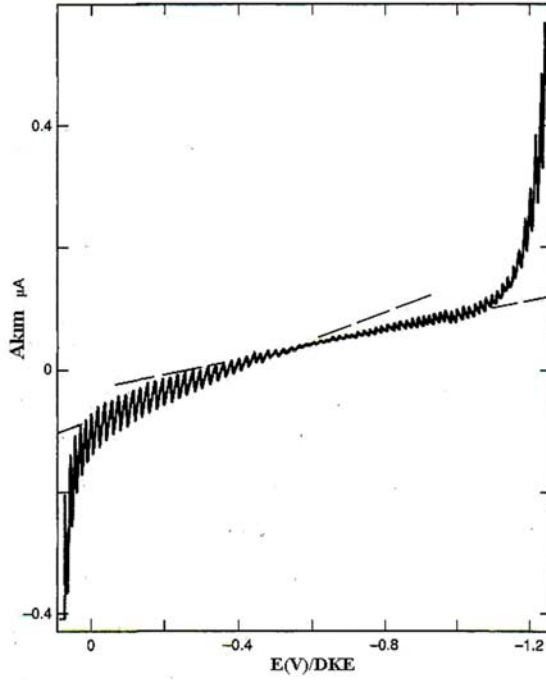
Göç akımı: Göç akımı polarogramı alınacak elektroaktif madde ortamına destek elektrolitin konmaması sonucu meydana gelir ve sınır akımını büyük ölçüde etkiler. Destek elektrolitin yeterince konmadığı durumlarda bir maddenin sınır akımı, bulunması gereken sınır akımından birkaç kat daha büyük olabilir. Bunun için polarogramı alınacak elektroaktif madde çözeltisine ortamdaki derişimi uygun bir değere ulaşana kadar destek maddesi konulmalıdır. Ancak böyle bir ortamda sınır

akımı indirgenen türün derişimiyle orantılıdır. Polarografide, ortama aşırı miktarda bir destek elektroliti ilave edilerek göç etkisini en aza indirmek için gayret sarfedilir. Destek elektrolitin derişimi, analit derişiminin 50-100 katı olduğunda, toplam akımın analit tarafından taşınan kısmı sıfıra yaklaşır. Elektrostatik göç, elektroinaktif olan destek elektrolit tarafından sağlanır. Bunun sonucunda analitin zıt yüklü elektroda göç etme hızı, uygulanan potansiyelden önemli ölçüde bağımsız hale gelir.

Artık akım

Her polarogramda bir artık akım vardır. Artık akımın nedenleri; destek elektrolit çözeltisinde bulunan yabancı maddeler ve yükleme akımıdır. Destek elektrolit çözeltisinde bulunabilecek safsızlıklar arasında; az miktarda çözünmüş oksijen, damıtık sudan gelen ağır metal iyonları ve destek elektrolit olarak kullanılan tuzdaki safsızlıklar sayılabilir. Bu kaynaklardan gelen yabancı maddelerin derişimleri çok düşük olduğundan belirgin dalga vermezler.

Artık akımın ikinci bileşeni yükleme akımıdır. Yükleme akımı cıva damlasının çözeltiye göre yüklü olmasından kaynaklanır. Bu akım pozitif veya negatif olabilir. Yaklaşık -0,4 V'dan daha negatif olan potansiyellerde, dc kaynağından gelen aşırı miktardaki elektronlar, her bir damlacığın yüzeyini negatif yükle yükler. Bu aşırı elektronlar damla ile birlikte düşer, çünkü oluşan her bir damla yeni oluşurken yeniden yüklenir ve bunun sonucunda sürekli bir akım oluşur. Uygulanan potansiyel yaklaşık - 0,4 V'dan daha pozitif ise, cıva çözeltiye göre pozitif olarak yüklenir (Şekil 2.6). Böylece her damla oluşurken elektronlar yüzeyden cıva yığına doğru itilir ve negatif bir akım oluşur. Yaklaşık -0,4 civarında ise cıva yüzeyi yüksüz olup yükleme akımı sıfır olur. Bu yükleme akımı bir bakıma faradayik olmayan bir akım tipidir. Çünkü yük, elektrot/çözelti ara yüzeyi boyunca taşınırken, bir yükseltgenme indirgenme işlemine sebep olmaz.



Şekil 2.6. 0,1 M HCl artık akım eğrisi

1960’larda normal polarografi, birçok labaratuarda analitik bir araç olarak önemini kaybetti. Bunun en önemli sebebi, spektroskopik tekniklerin ortaya çıkması ve bu yöntemin yavaş, kullanımı zor ve tayin sınırının oldukça düşük olmasıydı. Normal polarografi ile yapılan analizlerde tayin sınırının düşük olmasının nedeni; daha düşük derişimlerde elektrottaki elektriksel çift tabakanın yüklenmesinden oluşan kapasitif akımın, faradayik akıma göre oldukça büyük olmasıdır. Eğer kapasitif akımın ölçülen toplam akım içindeki katkısı azaltılırsa, daha küçük değerdeki faradayik akımlar ölçülebilir hale gelebilir ve böylece yöntemin duyarlılığı artar. Bu yüzden puls ve diferansiyel puls teknikleri geliştirilmiştir.

2.1.2. Puls polarografi yöntemleri

Barker ve Jenkin geliştirilen puls kullanılan voltametrik tekniklerle ölçümlerin tayin sınırlarının düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu tekniklerle faradayik ve faradayik olmayan akım arasındaki fark artırılarak 10^{-8} M’a kadar kantitatif tayinler yapılabilir. Analitik laboratuarlarda klasik polarografinin yerini modern puls teknikleri almıştır. Hem normal puls hem de Diferansiyel puls voltametrisinde DCE kullanıldığında her

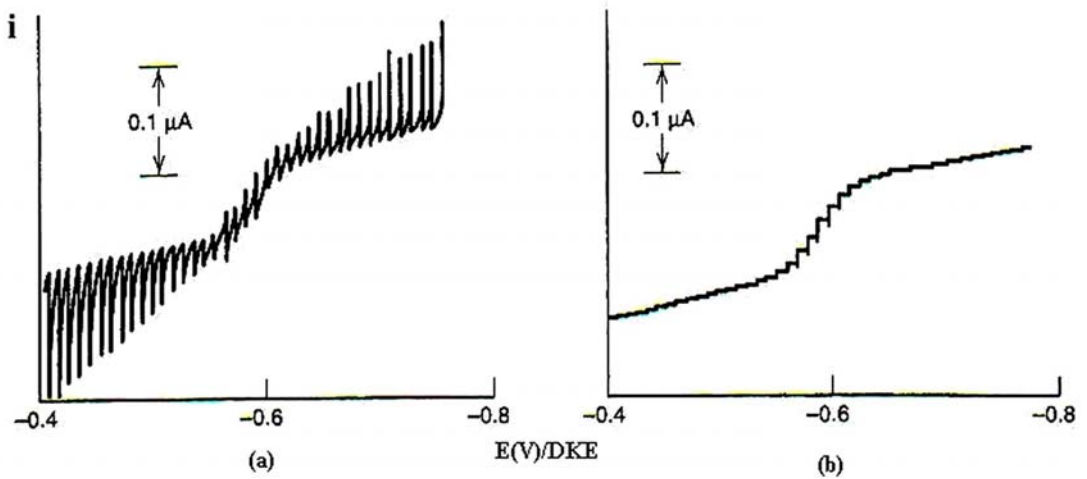
bir cıva damlasına bir potansiyel puls uygulanır (her iki teknikte de katı elektrotlarda kullanılabilir) bir mekanik vurucu ile kontrol edilen damlama zamanı tarafından, puls cıva damlasının maksimum büyüklüğü ile senkronizeleştirilir. burada damla yaşam zamanının sonuna yakın (maksimum büyüklükte damla) faradayik akım maksimum değere ulaşırken yükleme akımı minimumdur.

Akım-Örnekleme (TAST) Polarografisi, normal puls polarografisi, Diferansiyel puls polarografisini, kare dalga polarografisi puls polarografisine örnek olarak verilebilir. Tast polarografisi, normal puls polarografisi ve diferansiyel puls polarografisinin polarografide tarihsel gelişimleri ard arda gerçekleşmiştir.

Diferansiyel puls polarografisi ve kare dalga teknikleri doğrudan derişimlerin değerlendirilmesinde kullanılabilecek en duyarlı teknikler arasındadırlar ve eser analizler için yaygın şekilde kullanılırlar. Bu teknikler moleküler yada atomik absorpsiyon spektroskopisi veya çoğu kromatografik yöntemlerden çok daha duyarlıdırlar [28]. Ayrıca bu teknikler analitin kimyasal yapısı hakkında da bilgi sağlarlar. Yükseltgenme basamakları tayin edilebilir, kompleksleşme ortaya çıkarılabilir, ve asit-baz kimyası karakterize edilebilir.

Akım-Örnekleme (TAST) Polarografisi

Klasik polarografik tekniğin basit bir modifikasyonu [29, 30, 31] ve onun modern voltametrik cihazlarla birlikte kullanılması, sadece her damlanın ömrünün sonuna doğru akım ölçülmesini içerir. Burada, oldukça tekrarlanabilir zaman aralığından (ekseriya 0,5 - 5s) sonra damlayı koparmak için genellikle mekanik bir vurucu kullanılır. Bu özelliğinden dolayı, bu yöntem bazen tast polarografisi (temasın almancası olan tasten'den dolayı) olarak adlandırılır. Normal polarografideki gibi akımın sürekli ölçülmesi yerine her bir damlanın bitişinden hemen önceki 5ms'lik periyotta akım ölçülür. Damla kopmadan önce faradayik akım maksimum kapasitif akım minimum olduğundan duyarlılık artar (Şekil 2.7). Gözlenebilme sınırı yaklaşık $1 \times 10^{-6} \text{M}$ olabilir.



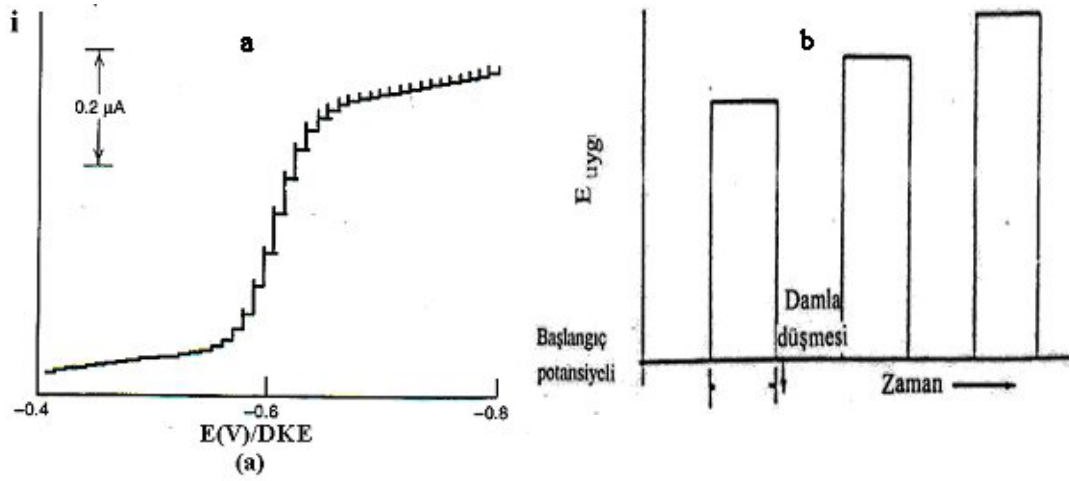
Şekil 2.7. 0,01MHCl ortamında $1 \times 10^{-5} \text{M}$ Cd(II) iyonlarının polarogramları
 (a) DC polarogramı
 (b) Tast polarogramı

Normal puls polarografisi

Normal puls polarografisinde elektroda uygulanan potansiyel pulsları faradayik akımın olmadığı başlangıç potansiyelinden itibaren artan genliklerle uygulanır (Şekil 2.8). Pulslar arasında elektrot analitin reaksiyonunun olmadığı sabit temel bir potansiyelde tutulur. Pulsun genliği her bir damlada doğrusal olarak artırılır, puls uygulandıktan 40ms sonra akım ölçülür ki bu anda yükleme akımı yaklaşık 0'dır. Ek olarak kısa puls süresinden dolayı difüzyon tabakası DC'den daha incedir ve böylece faradayik akım maksimumdur. Alınan polarogram sigmodial şekilde ve sınır akım Cotrell eşitliğindeki gibidir [32].

$$i_l = nFAD^{1/2}C$$

Normal puls polarografisi (Şekil 2.8) DC'den 5-10 kat daha duyarlıdır. Normal puls polarografisinin katı elektrotlarda kullanımı daha avantajlı olabilir. Bu polarografide taramanın büyük kısmı boyunca düşük başlangıç potansiyeli kullanılması elektrot yüzeyini kirletici problemleri hafifletir(adsorblanmış reaksiyon ürünlerine rağmen). Ayrıca Barker ve Gardner [33] tarafından gerçekleştirilen çalışmaya göre normal puls polarografisinin polarografik olmayan (Pt disk gibi) elektrotlara da uygulanabileceğini tespit etmişlerdir.



Şekil 2.8. 0,01M HCl ortamında 1×10^{-5} M Cd(II)'nin polarogramları a) Normal puls potansiyel - akım b) potansiyel-zaman

Normal puls polarografisi özellikle çevresel örneklerdeki düşük derişimlerde organikler ve ağır metallerin ölçümü için analitik araç olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır [34 - 37].

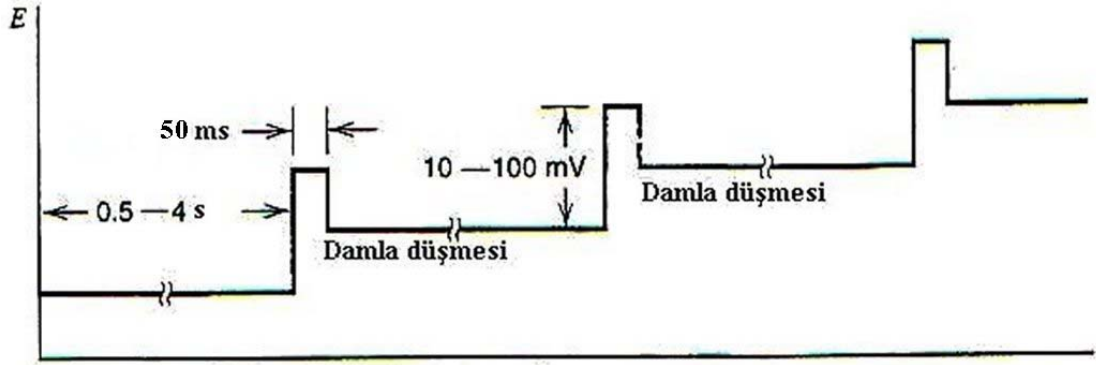
Diferansiyel puls polarografisi

Diferansiyel puls polarografisi organik ve inorganik türlerin eser miktarlarının tayini için kullanılabilen son derece kullanışlı bir tekniktir. Düşmeden önce maksimum büyüklükte olan cıvaya DC polarografisindeki doğrusal olarak artan potansiyel rampına sabit genlikte pulslar bindirilir (Şekil 2.9). Akım, puls uygulamadan hemen önce ve puls uyguladıktan 40 ms kadar sonra (damla düşmeden hemen önce) okunur ve akım farkı alınır. Bu fark potansiyele karşı grafiğe geçirildiğinden DPP'de pik elde edilir. DPP'deki pik akımı çözeltideki analit miktarı ile doğrudan orantılıdır.

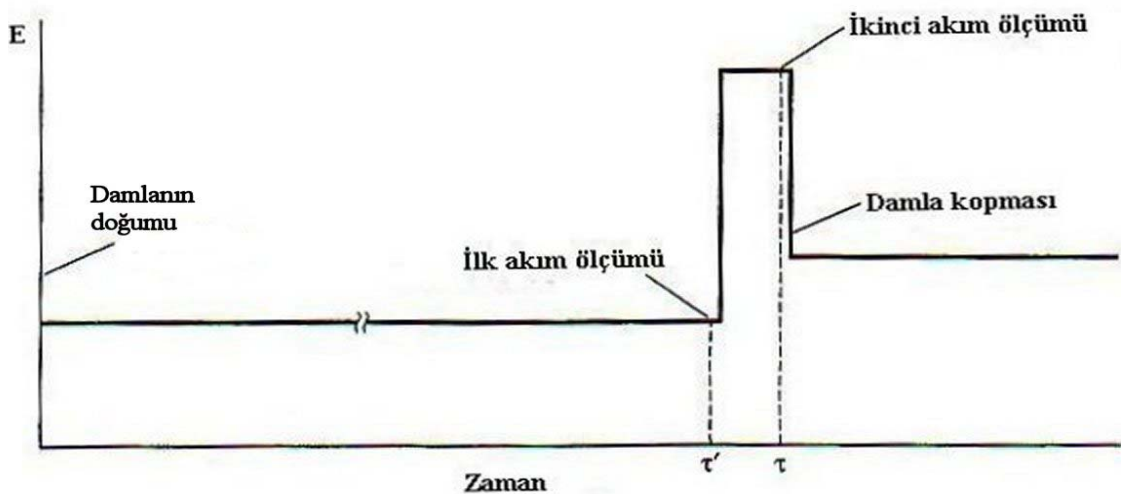
DPP'de dalga yapısı ve ölçüm stratejisi önceki yöntemlerden daha duyarlıdır. DPP normal puls polarografisine benzer fakat farklı yönleri de vardır.

a) damlanın büyümesi boyunca uygulanan temel potansiyel, damladan damlaya sabit değil, doğrusal olarak artış gösterir.

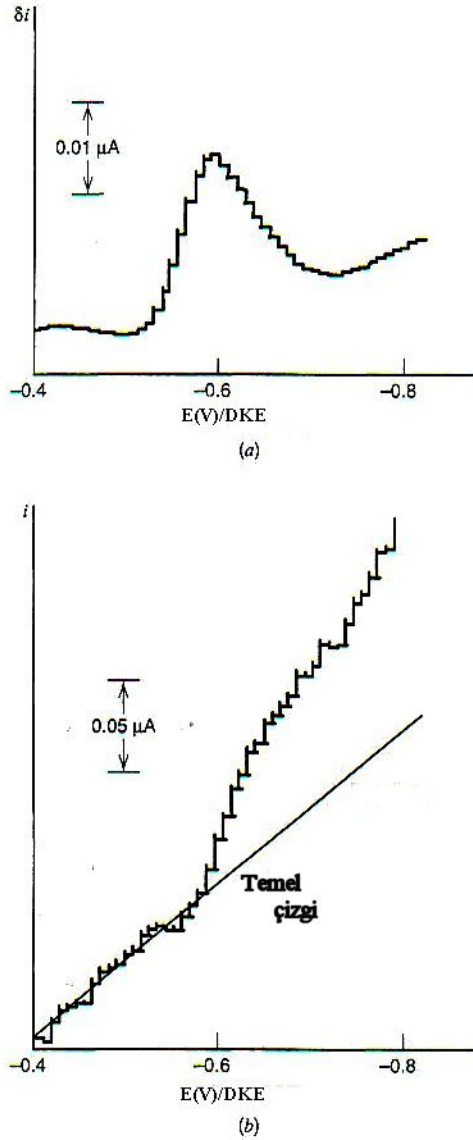
- b) doğrusal olarak artan potansiyele bindirilen puls yüksekliği 10-100 mV arasında değişebilen (Şekil 2.9), ancak her damlaya sabit olarak uygulanan bir değerdir.
- c) her bir damlanın yaşam ömrü boyunca iki akım ölçülür. İlki t' zamanında puls uygulamadan önce ikincisi ise t zamanında damla maksimum büyüklüğünde iken düşmeden hemen önce ölçülür (Şekil 2.10).
- d) Ölçülen bu iki akım arasındaki fark [$\delta i = i(t) - i(t')$] potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Yönteme verilen ad diferansiyel akım ölçümlerinden türetilmiştir. Puls genliği (yaklaşık 50ms) ve damlanın büyümesi için bekleme periyodu (0,5-4s) normal puls metodundaki ile aynıdır. Şekil 2.11'de 0,01M HCl elektrolitinde $10^{-6}M$ Cd^{2+} nin hem DPP hem de normal puls polarogramları verilmiştir.



Şekil 2.9. Diferansiyel puls polarografisinde her damla için potansiyel programı



Şekil 2.10. Diferansiyel puls polarografisinde tek bir damlanın gelişimi



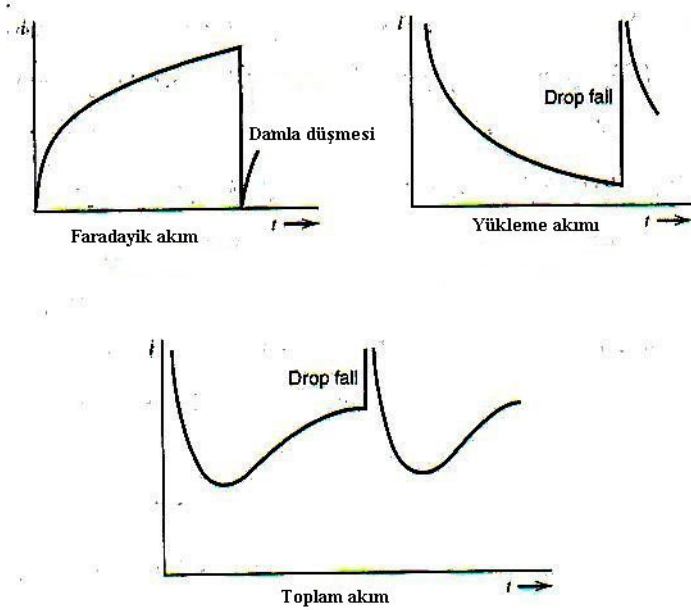
Şekil 2.11. 0,01M HCl’de 1×10^{-6} M Cd^{2+} ’nın polarogramı a) DPP, $\Delta E=50$ mV, b) Normal puls polarografisi

Diferansiyel puls polarogramın bir üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri 0,04 V ile 0,05 V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumları elde edilmesidir. Oysa ki; klasik ve normal puls polarografisi için dalga potansiyel farkı en az yaklaşık 0,2 V olmalıdır, aksi takdirde dalgalarda iyi bir çözüm elde edilemez. Ancak daha da önemlisi, diferansiyel puls polarografisi yöntemin duyarlılığını artırır. Diferansiyel puls polarografisinin yüksek duyarlılığı ik sebebe atfedilebilir. Bunlardan birincisi, faradayik akımın artması, ikincisi ise kapasitif akımın azalmasıdır. Birincisini açıklamak için, potansiyel aniden 50 mV arttırıldığında elektrodu çevreleyen yüzey

tabakasında meydana gelen olayları inceleyelim. bu tabakada elektroaktif bir tür var ise, analit derişimini yeni potansiyel tarafından istenen seviyeye düşürecek bir akım artışı gözlenir. Fakat bu potansiyel için gerekli olan denge derişimine erişilince, akım difüzyonu karşılayacak bir seviyeye düşer ki, buna difüzyon kontrollü akım denir. Klasik polarografide başlangıçtaki bu akım artışı gözlenmez, çünkü ölçümün yapıldığı süre, bu anlık akımın süresinden büyüktür. Diğer taraftan puls polarografisinde akım ölçümü, bu akım artışı tamamen sona ermeden önce yapılır. Böylece ölçülen akım hem difüzyon kontrollü bir bileşeni hem de yüzey tabakasındaki derişimi Nerst Eşitliği'nin gerektirdiği bir değere indirecek bir bileşeni içerir .Yani toplam akım difüzyon akımından birkaç kat daha büyüktür. Damla düşünce, çözeltinin yeniden analit yönünden homojen hale geldiğine dikkat edilmelidir. Dolayısı ile, verilen herhangi bir potansiyel değerinde, her bir potansiyel pulsuna eşlik eden benzer bir akım artışı olur.

Elektroda potansiyel pulsı ilk uygulandığında, damla üzerindeki yük arttığı için faradayik olmayan akımda da bir dalgalanma olur. Bu akım zamanla üstel olarak azalır ve yüzey alanının çok az değiştiği damla ömrünün sonuna doğru sıfıra yaklaşır. Dolayısıyla akımı bu anda ölçmek sureti ile faradayik olmayan artık akım büyük oranda azaltılır ve sinyal/gürültü oranı da artar. Bunun sonucunda duyarlık artar. Diferansiyel puls polarografisinde tersinir elektrot reaksiyonlarında 1×10^{-8} M, tersinmez elektrot reaksiyonlarında ise 5×10^{-8} M madde tayini yapılabilmektedir. Destek elektrolit derişimi normal puls polarografisine göre daha az olup, 1×10^{-2} M yeterlidir.

Diferansiyel puls polarografisi tekniğinin normal puls polarografisinden farkı burada puls genliğinin sabit olmasıdır. Ve belli bir sürede doğrusal olarak artan bir potansiyel üzerine bindirilmiştir. Puls genliği 50-100 mV olabilir. Diferansiyel puls polarografisinde puls uygulamasının damla sonuna doğru yapılmasının nedeni damla büyüklüğünün maksimum olduğu anda faradayik akımın da maksimum, kapasitif akımın ise minimum olmasıdır (Şekil 2.12). Ayrıca pulslar damlayan cıva elektroduna damlama süresinin sonuna doğru uygulandığı için puls süresi içinde elektrodun alanı çok az değişir.



Şekil 2.12. Damlayan cıva elektrodunda damla ömrüne göre faradayik ve kapasitif akımın kıyaslaması

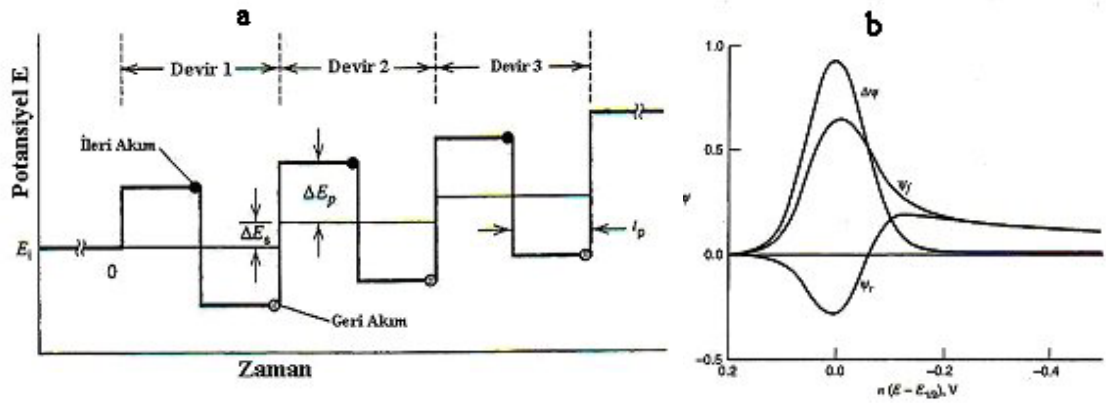
Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda bu yöntem en yaygın kullanılan analitik polarografik yöntem haline gelmiştir ve ağır metal iyonlarının eser derişimlerinin tayini için özellikle kullanılmaktadır.

Kare dalga puls polarografisi

Kare dalga polarografisini Ramaley ve Krause [38] keşfetmiş, Osteryoung ise geliştirmiştir [39, 40]. Bu polarografi türünde puls uygulanan polarografik yöntemlerin en iyi yönleri birleştirilmiştir. DPP'nin duyarlılığını ve artık akımı bastırmasını, NPP'nin teşhis değerini almıştır. Kare dalga voltametrisi (KDV) daha çok asılı cıva elektrodu gibi durgun elektroda uygulanır. Puls voltametrisinin diğer formlarında olduğu gibi elektrot ölçüm turlarının bir serisi boyunca takılı kalır. Üstelik ölçüm turları arasında difüzyon tabakası da yenilenmez. NPP, ve DPP aksine KDV polarografik mod değildir. KDV'deki dalga yapısı, DPP'dekininki özel bir durumu gibidir. KDV'de ön elektroliz periyodu, eşit süreli puls ve uygulanan bu puls tarama yönünün tersidir. Üstelik bir yöne doğru ve onun zıt yönüne doğru uygulanan simetrik çift puls üst üste çakıştırılarak merdivenli tarama içerdiğinden

sonuçların yorumlanması kolaydır. KDV daima bilgisayar kontrollü potansiyostatik sistem kullanılmalıdır.

Cıva elektroduna uygulanan potansiyelin zamanla değişimi ve tersinir bir sistem için elde edilen potansiyel-akım eğrisi Şekil 2.13' te görülmektedir.



Şekil 2.13. Kare dalga voltametrisinde [a] potansiyel-zaman, [b] potansiyel-akım grafiği

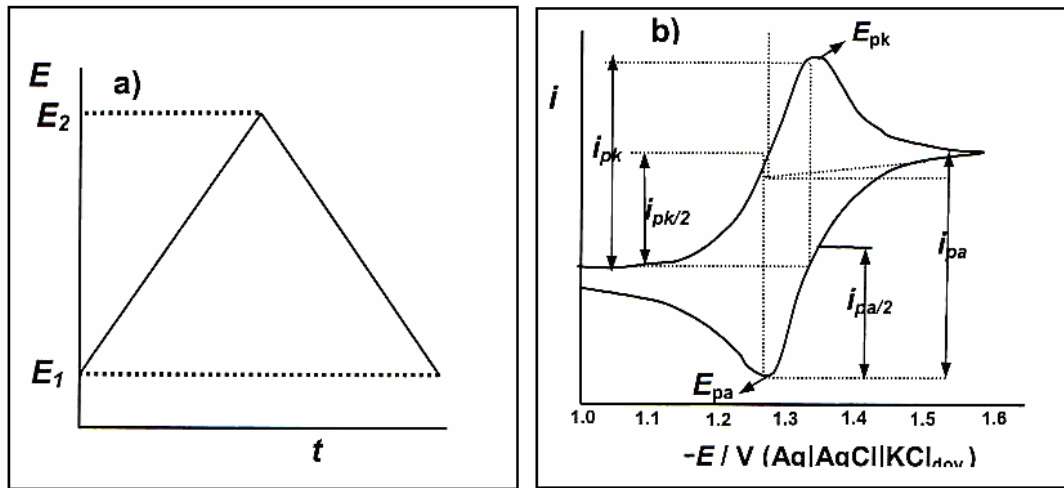
Murphy ve O'Dea [41] KDV'nin çok miktarda teşhiste kullanılmasının DV kadar başarılı olduğunu tespit etmiştir. Gerçekten KDV'nin ileri ve tersinir voltamogramları düşünüldüğünde yüksek bilgi ve içeriğe sahiptir. Uygun zamanda geniş bir potansiyel taraması üzerinden elektrot işlemlerini sorgulama gücüne sahiptir. KDV sistemlerin mekanizmalarının anlaşılmasında ve sistem parametrelerinin kantitatif değerlendirilmesinde DV'den daha iyidir.

Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri tekniği, elektrokimyasal sistemlerin incelenmesinde en fazla kullanılan yöntemlerden birisidir. Dönüşümlü voltametri, çözeltide ve çözelti elektrot ara yüzeyinde elektroaktif türlerin incelenmesi açısından en uygun elektroanalitik tekniklerden birisidir

Dönüşümlü voltametrizde gerilim taraması ileri yönde belli bir potansiyel değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir. Negatif

potansiyeller yönündeki tarama ileri tarama, zıt yöndeki tarama ise ters tarama olarak adlandırılır. Dönüşümlü voltametrizde ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi, bir çok kez de yapılabilir. Çalışma elektroduna (damlayan cıva veya asılı cıva) ileri ve geri yönde bir potansiyel taraması uygulandığında elde edilen akım-potansiyel eğrisi bir dönüşümlü voltamogramdır. Dönüşümlü voltametrizde potansiyel-zaman ilişkisi (Şekil 2.14 a) ve elde edilen tipik voltamogramlar Şekil 2.14 b'de görülmektedir .



Şekil 2.14 Dönüşümlü voltametrizde a) Potansiyel-zaman; b) Potansiyel-akım eğrileri.

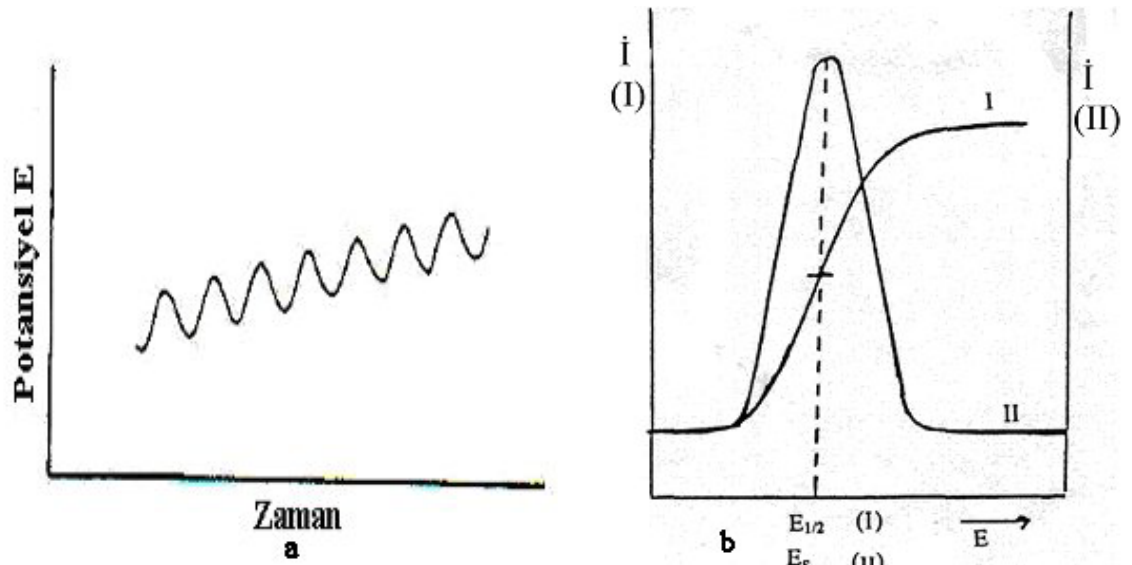
Bu teknik prensip olarak redoks tepkimelerinin mekanizmalarını incelemek ve bileşiklerin redoks özelliklerini karakterize etmek için kullanılır. Ayrıca; biyosentetik reaksiyonların incelenmesinde ve elektrokimyasal olarak sentezlenen serbest radikallerle ilgili çalışmalarda, çeşitli komplekslerde ve organo metalik bileşiklerde ligandın veya metal iyonunun özelliklerini aydınlatmak için kullanılmaktadır.

Dönüşümlü voltametri, rutin kantitatif analizlerde kullanılmadığı halde, özellikle organik ve metal organik sistemlerde yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin mekanizma ve hız çalışmaları için önemli bir araçtır. Bu yöntem, elektrokimyasal olarak belirtilebilen bir sistemin araştırılması için seçilen ilk tekniktir. Genellikle,

dönüşümlü voltamogramlar yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarında ara ürünlerin varlığı ile ilgilidir. Çoğunlukla , bu teknikte kullanılan mikroeletrotların üretimi için platin kullanılır.

AC Polarografisi

Alternatif akım polarografisinde (AC) damlayan cıva elektroduna zamanla artan doğru akım voltajına sabit ve küçük genlikli 1-50 mV sinüzoidal bir gerilim (E_{ac}) bindirilir (Şekil 2.15 a). Doğru akım indirgenmeyi sağlayacak değere yavaş yavaş çıkarılırAncak eklenen alternatif akım etkisiyle, faraday akımı da alternatif karakteri kazanır. Bu akım bir maksimum verir. Bu maksimumun bulunduğu potansiyel, yaklaşık olarak doğru akım polarogramındaki $E_{1/2}$ değerindedir. Bunun türevsel polarografiden farkı diğer akımların türevlerinin alınmamış olmasıdır. Plato bölgesinde akım, potansiyel ile değişme göstermediğinden alternatif akım sıfıra iner. Böylece pik elde edilir (Şekil 2.15 b). Bu teknikte frekans baskındır Genellikle 50-100Hz frekansına sahip alternatif potansiyelin genliği 10-20 mV'dur. Bu yöntemle ölçülen akım değeri (I_{ac}), akımın alternatif kısmıdır ve bunun uygulanan E_{dc} değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle AC polarogramı [42- 44] elde edilir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 Alternatif akım polarografisi a) potansiyel-zaman grafiği; b) Akım-potansiyel grafiği

Sıyırma analizleri

Sıyırma yöntemleri eser elementlerin analizinde kullanılan oldukça duyarlı tekniklerdir [45, 46]. Bu tekniklerde etkili bir önderiştirme basamağı vardır. Önderiştirme ile elektrot yüzeyindeki derişim çözeltidekine göre 10 - 1000 kat daha artmış olur. Tayin sınırları da diğer yöntemlere göre 2-3 kat daha düşüktür bu nedenle dört ile altı metalin aynı anda $10^{-10}M$ 'dan daha düşük derişimleri çeşitli elektrolit ortamlarında tayin edilebilir. Üstelik bu metodun cihazı pahalı değildir.

Temelde sıyırma analizleri iki basamaktan oluşur. İlkinde tayin edilecek madde elektrot yüzeyinde indirgenerek ya da yükseltgenerek biriktirilmesi sağlanır. Önderiştirme işlemi sırasında çözelti karıştırılarak elektroaktif maddenin difuzyon ve elektrostatik çekimin yanı sıra konveksiyon yoluyla da elektroda ulaşması sağlanır [47 -49]. İkinci ise sıyırmanın yapıldığı ve ölçümün alındığı basamaktır. Burada elektrot yüzeyinde bulunan madde elektrokimyasal olarak ters bir potansiyel taramasıyla yüzeyden sıyrılır. Sıyırma voltametrisi elektrot yüzeyinde herhangi bir şekilde biriktirilebilen elektroaktif maddeler için hızlı ve duyarlı çalışma imkanı sağlar.

Dikkate değer duyarlılığı, geniş uygulama alanları ve düşük maliyetinden dolayı sıyırma analizleri analitik problemlerin çoğunun çözümünde bu yöntemlerin kullanılmasına sebep olmuştur. Doğal sulardaki metal türlendirme çalışmalarında, endüstriyel işlemlerin incelenmesinde, okyanus bilimi uzak çevresel örneklerin incelenmesinde kullanılmaktadır [50- 52]. Ayrıca sıyırma analizleri çocukların kanlarında bulunan kurşunun takibinde kullanılabilen önemli bir tekniktir [53].

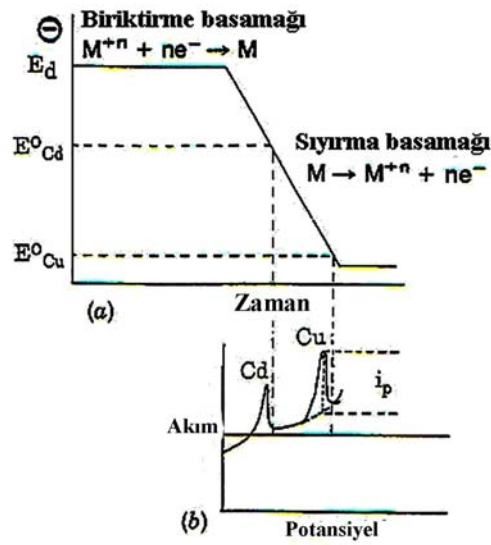
Sıyırma analizlerinin biriktirme ve ölçüm basamaklarının yapısına göre farklı versiyonları vardır.

Anodik sıyırma voltametrisi

Anodik sıyırma voltametrisi (ASV) en yaygın kullanılan sıyırma analizidir [54]. Metaller küçük hacimdeki cıva elektrot (ince cıva film veya asılı cıva elektrot) üzerinde indirgenerek önderiştirme yapılır. Bu işleme Katodik biriktirme adı verilir. Katodik biriktirme zaman ve potansiyel kontrollü olarak yapılır. biriktirme potansiyeli en kolay indirgenen metal iyonunun potansiyelinden genellikle 0,3-0,5V daha negatif bir potansiyel seçilir. metal iyonları cıva elektroda difüzyon yada karıştırma ile ulaşır ve cıva üzerinde amalgam oluşturarak indirgenir.



Biriktirme zamanın bittiğinde karıştırma durdurulur ve potansiyel anodik yönde taranır ve indirgenmiş madde yükseltgenerek elektrottan sıyrılır (Şekil 2.16). Bu yöntem genellikle metal iyonlarının tayin edilmesinde kullanılır.



Şekil 2.16 Anodik sıyırma voltametrisi (a)potansiyel-zaman eğrisi, (b) potansiyel-akım eğrisi

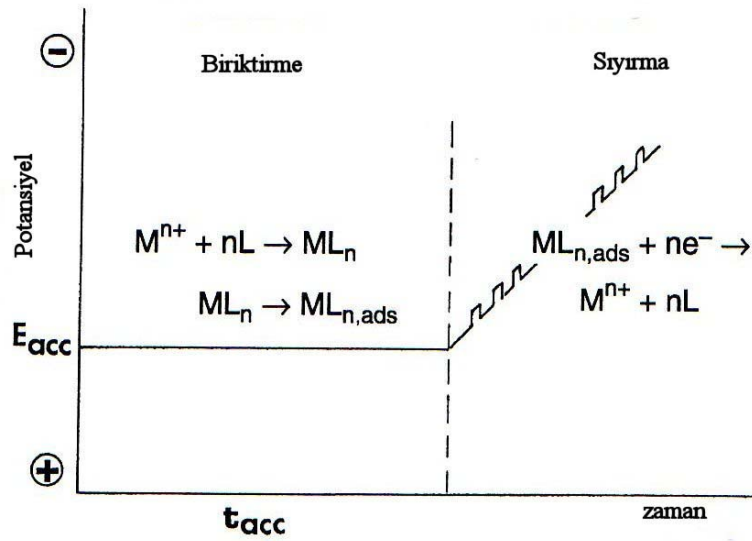
Katodik sıyırma voltametrisi (KSV)

Katodik sıyırma voltametrisinde (KSV), ASV'den küçük bir imaj değişikliği vardır. KSV de analit anodik olarak biriktirilir, ters yönde potansiyel taranarak da sıyırma işlemi gerçekleştirilir. Sıyırma esnasında indirgenen pik akımı kantitatif bilgi verir. Bu teknikte çalışma elektrodu inert değildir, önderiştirmenin oluşumunda aktif bir kısımdır. Cıva ile çözünmeyen tuzlar oluşturan maddelerin varlığında, elektroda pozitif bir potansiyel uygulanması, cıva yüzeyinde çözünmez bir film oluşumuna neden olur. Daha sonra, elektrot yüzeyinde biriken tuzun indirgenmesi için negatif yönde bir potansiyel taraması (katodik tarama) yapılır. KSV de çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, maddenin yarı dalga potansiyelinden daha pozitifdir.

Adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV)

Bu teknikte analizi yapılacak madde, metal iyonları [55] elektrot yüzeyinde yüzey aktif kompleks oluşturur (Şekil 2.17) ve bu kompleksin elektrot yüzeyine adsorbe olması yoluyla biriktirilir, daha sonra adsorbe olmuş kompleksteki metal yada kompleksin kendisi indirgenir (Şekil 2.17). Adsorpsiyon işlemi elektroliz ile

biriktirilemeyen önemli eser maddelerin analizinde bir önderiştirme adımı olarak kullanılır. Klinik ve farmasötik önemi olan pek çok organik molekülün tayininde kullanılır. Adsorpsiyon sıyırma voltametrisi çok düşük derişimlerdeki çeşitli inorganik katyonların tayininde de kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda genellikle, dimetilglioksim, kateşol ve bipyridin gibi yüzey aktif kompleksleştiricilerle katyonlar kompleksleri haline dönüştürülür. Metodun tayin sınırı 10^{-10} - 10^{-11} M aralığındadır.



Şekil 2.17 Metal iyonunun (M^{n+}) uygun bir ligand (L) varlığında Adsorptif sıyırma voltametrisinde biriktirme ve sıyırma basamakları

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

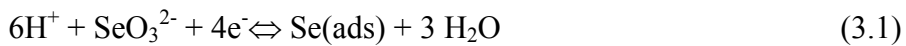
3.1. Sığır Karaciğerinde Bulunan İyonların Girişimlerin Gerçekleştiği ve Giderildiği Ortamlardaki Miktarlarının Tespiti ve Karşılaştırılması

Karaciğer, birçok eser elementin deposu olarak bilinir. Bu nedenle sığır ciğeri de potansiyel ağır metal kaynağıdır. Ciğerde, elektrokimyasal [56] yada diğer yöntemlerle [57] daha önce yapılmış çalışmalarda Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, Mo ve Se gibi pek çok ağır metal tayini yapılmıştır. Ayrıca ağır metallerin sığır ve domuz ciğerlerinin loblarındaki farklı bölümlerinde farklı metabolizma sonucu olarak eser element dağılımı aynı değildir [58]. Bu çalışmada sığır ciğerinin seçilme sebebi, içerisinde Cd, Pb, Zn, Cu ve Se gibi iyonları bir arada içeriyor olmasıdır.

Herhangi bir numune içinde bulunan eser elementlerden bazılarının aralarında etkileşim olduğu ve girişim yaptıkları daha önce yapılmış olan bazı çalışmalarda tespit edilmiştir. Bu girişimler ve etkileri hakkında *yapılmış çok sayıda çalışma bulunmamaktadır*. Mevcut olan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Bakır iyonları varlığında eser miktardaki selenit iyonlarının miktar tayini için anodik sıyırma voltametrisi ile yapılmış olan bir çalışmada bakır iyonları varlığında selenit pikinin yüksekliğinin azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca daha pozitif bir potansiyelde bir pik daha gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda Cu(II) ve Se(IV) arasında intermetalik bileşiğin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada, selenit iyonlarının miktar tayini Cu-Se intermetalik bileşiği piki üzerinden yapılmıştır [59].

Yapılan bir çalışmada selenit iyonu için üç pik geliştirilmiştir [60]. İlk önce selenit 0,0 V ve -0,2 V arasında bir potansiyelde elementel hale indirgenmiştir (Eş 3.1). Daha sonra -0,5 V civarında H₂Se ve en sonunda Hg-Se [61] oluştuğu belirlenmiştir.



Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} gibi iyonların Se(IV) iyonu varlığında, Se(IV) iyonu ile etkileştikleri birbirleri ile girişim yaptıkları ve bu etkileşim sonucunda mevcut iyonlarla Se(IV) iyonları intermetalik bileşikler [62] oluşturdukları tespit edilmiştir. Bu iyonlardan yalnız birisinin Se(IV) iyonu ile aynı ortamda bulunmasıyla meydana gelen etkileşim miktar tayininde güçlük oluşturmamaktadır. Çünkü miktar tayini oluşan intermetalik bileşiğin indirgenme piki üzerinden yapılabilir. Ancak, numunede bu iyonların birden fazlası Se(IV) iyonu ile bir arada ise, her bir iyon farklı oranda Se(IV) iyonu ile etkileşir. Ortamdaki mevcut iyonların ve etkileşim sonucu oluşan intermetalik (Cd-Se , Pb-Se , Cu-Se vb.) bileşiklerin indirgenme piklerinin pik potansiyelleri üst üste çakışır. Bu nedenle bu iyonlar aynı ortamda iken miktar tayinini doğru bir şekilde yapmak mümkün olmaz. Bazı durumlarda numunelerde iyonlar bulunduğu halde (mevcut etkileşimden dolayı) bu iyonlara ait pikler hiç gözlenmemektedir. Cıva damlası üzerinde adsorplanmış elementel seleniden dolayı ortamdaki kadmiyum, kurşun, bakır vb. iyonlar daha pozitif potansiyelde indirgenmektedir (Eş 3.2).



Yani Cd-Se intermetalik bileşiğin oluşması esnasında daha düşük enerjili bir duruma geçildiğinden Cd(II) iyonunun indirgenmesi kolay (daha pozitif potansiyelde indirgenmektedir) olmaktadır. Yapılan çalışmalarda selenit iyonunun asitlik arttıkça daha kolay indirgendiği (daha pozitif potansiyelde), mevcut iyonlarla, oluşan intermetalik bileşiklerin daha zor indirgendiği (daha negatif potansiyelde) saptanmıştır. Bu nedenle yukarıdaki eşitlikte $[\text{Se(ads)} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd-Se}]$ Se(IV) iyonu değil, Cd^{2+} iyonları indirgenmiştir. Ayrıca $\text{Se(ads)} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd-Se}$ reaksiyonunun bir yüzey adsorpsiyon reaksiyonu olduğu gözlenmiştir [62].

Biyolojik materyallerdeki selenit iyonlarının tayini sıyırma voltametriyle, doğrudan kalibrasyon yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Selenitin, ortamdaki iyonlardan etkilendiği ve sıyırma pikinin net gözlenemediği belirtilmiştir. Çalışmalar sonucunda *bakır, kurşun, kadmiyum, ve çinko gibi selenitle etkileşen iyonların bulunduğu*

ortamda potansiyel taraması sonucunda oluşan kalibrasyon eğrisiyle selenitin miktar tayini yapılmıştır [63].

Kirli sularda diferansiyel puls polarografisi yöntemi kullanılarak seyreltik asit çözeltisi içerisinde selenitin duyarlı adsorpsiyon piki eldesiyle 2-100 µg/L aralığında bulunan Se (IV)'ün miktar tayini yapılmıştır. Bu çalışmada Chelex-100 reçinesi kullanılarak selenit (IV) iyonlarıyla etkileşen ağır metal iyonları (*Cu(II) iyonları gibi*) uzaklaştırılmıştır [64].

Yağmur suyunda diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi yöntemiyle, çinko, kadmiyum, kurşun ve bakır iyonlarının miktar tayini yapılırken, katodik sıyırma voltametrisi yöntemiyle ise Se(IV) iyonlarının miktar tayinleri yapılmıştır. 0,2 µg/L selenit çözeltisinin sıyırma pikine diğer metal iyonlarının etkisi incelenmiştir. Bu çözeltiye 10 µg/L miktarından daha fazla miktarlarda bakır, çinko ve arsenik gibi iyonlar eklendiğinde, selenitin sıyırma pik yüksekliğinde bir değişme olmazken (pH=2 HCl ortamı), kadmiyum veya kurşunu 2 µg/L'sinin derişiminde %10 azalma gözlenmiş ve 10 µg/L kadmiyum ve kurşun varlığında selenit iyonu derişiminin %40 oranında azaldığı tespit edilmiştir [65].

Kanda selenit ve kurşun iyonlarının aynı zamanda tayinleri diferansiyel puls polarografisi yöntemi ile yapılmıştır. Bu çalışmada selenit ve kurşun iyonlarının etkileşerek oluşturdukları Pb-Se intermetalik bileşiğine ait pikten yararlanılarak iyonların miktar tayini gerçekleştirilmiştir [66].

Diferansiyel puls polarografisi yöntemiyle yapılan bir çalışmada [67] konserve numunesinde Sn(II) miktar tayini yapılmıştır. Yapılan çalışmada konservedeki kalayın selenit iyonları ile etkileştiği ve bu iyonların aralarında intermetalik bileşik oluşturduklarını gözlenmiştir. Bu şartlarda kalayın tayini için ortama aşırı selenit iyonu eklenerek ortamdaki kalayın hepsinin Sn-Se intermetalik bileşiğini oluşturması sağlanmış ve standart Sn(II) iyonu eklemeleri yapılarak, Sn-Se bileşiği pik yüksekliğindeki artıştan faydalanılarak kalay iyonları miktar tayini yapılmıştır.

Kanda selenitin tayini için katalitik hidrojen dalgası [68] kullanılmıştır. Bu katalitik pik selenit ve molibden iyonları varlığında, pH=1-4 farklı tampon aralıklarında -1,1 V'da elde edilmiştir. Bu yöntem uygulanarak 1mL kanda $620 \pm 44 \mu\text{g L}^{-1}$ selenit tayini gerçekleştirilmiştir [69].

Yaptığımız yüksek lisans çalışmamızda Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} iyonlarının Se(IV) iyonu ile mevcut etkileşimlerin gözlenmediği ortam şartları araştırıldı [70]. Selenit iyonları yanında diğer elementlerin tayinlerinde hangi ortamlarda ne derece hata yapıldığı tespit edildi. Ayrıca bu çalışmada pH=8,5 0,1M NaAc elektroliti ortamında, 100 kat Se(IV) iyonları varlığında, Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} iyonlarının selenitle etkileşmedikleri (aralarında intermetalik bileşik oluşturmadıkları) belirlendi.

Bu çalışmada etkileşimin önlendiği pH=8,5 0,1M NaAc elektroliti ortamında iyonların miktar tayininin yapılması amacı ile herhangi bir gerçek numunede çalışılması amaçlandı. Eser element tayini yapılacak numune içerisinde, Cd, Pb, Cu, Zn, Se iyonlarını bulunduruyor olması önemli idi. Bu nedenle daha önce yapılmış çalışmalardan [71] yararlanılarak içerisinde bu iyonları bulunduran sığır ciğerinde çalışılması amaçlandı.

Sığır ciğerindeki Cd, Pb, Zn, Cu'nun miktar tayinleri, hem selenitle girişim yaptıkları ortamda, hem de girişimin önlendiği ortam şartlarında yapıldı. Ayrıca selenitle etkileşim yapan iyonların miktar tayinleri yanı sıra, Fe(III), Ti(IV) gibi iyonların tayinleri de tespit edildi.

3.2. Sülfid İyonunun Doğrudan ve Dolaylı Tayini

Sülfidler yiyeceklerde koruyucu olarak kullanılırlar. Kükürtlü bileşikler (kükürt dioksit, sülfür, hidrojen sülfür ve metabisülfid) yiyecek ürünlerinde antimikrobiyal etkin antioksidan ve bozulmayı önleyici madde olarak kullanılır. Bakterilerin büyümesini engeller, C vitamininin korunmasını sağlar [72].

Kükürt içeren yiyeceklere örnek olarak kuru meyveler, kuru sebzeler, bisküviler, jöle (jelatin)ler, hardal ve şarap örnek olarak verilebilir.

Kayısı yüksek miktarda şeker, nişasta, protein, pektin, pektöz selüloz, organik maddeler, vitamin A, B, B₂, C, E, P, PP, Folik asit, az miktarda K₂₀, CO₃, P₂O₅, CO, daha az miktarda Na₂O, CaO, MgO, Fe₂O₃, ve eser miktarda Zn, Al ve Cu içermektedir. Kayısı potasyum ve vitaminlerden β karoten yönünden çok zengindir. Vitamin A vücudu ve organları saran epitel doku ve gözün sağlığı, kemiklerin ve dişlerin gelişimi ile sağlığı, kemiklerin ve dişlerin gelişimi ile sağlığı, endokrin bezlerinin çalışması için gereklidir. 200-250 gram kayısı diyeti yeteri kadar yağ içeriyorsa günlük vitamin A tüketiminin 1/3'ünü karşılayabilir. Ayrıca kayısının sodyumca fakir, potasyumca zengin oluşu bazı özel diyetlerin düzenlenmesinde yardımcı olabilir. Sodyum ve potasyum vücut sıvılarının ozmatik basıncı ve asit baz dengesi için gereklidir. Vücutta sodyum birikimi ödemlere yol açar. Potasyum yetersizliğinde glikojen yetersizliği görülür. Kayısı Sodyumun kısıtlanmış diyetlerde mesela konjestif kalp yetmezliğinde, böbrek hastalıklarında, asit toplanması gereken hepatit, siroz ve uzun süre kortikosteroid tedavi gören kişilerde kolaylıkla kullanılabilir. Amerika Yiyecek ve ilaç yönetimi yiyeceklerdeki sülfat miktarının 10 ppm'den yüksek olması durumunda belirtilmesini istemiştir [73].

Kayısının kükürtleme işlemi (islime)

Hasat edilen kayısılar sandık, sepet veya meyve kasaları ile kükürtleme odalarının bulunduğu sergi yerlerine taşınarak 12-15 kg'lık kasalar içerisinde kükürtleme işlemi için kükürtleme odalarına (islime odası) yerleştirilmektedir. Kükürtleme odaları genellikle 2.40 x 2.40 x 2.20 metre ebatlarında yapılmaktadır. Kükürtleme sırasında bir ton kayısıya ortalama olarak 2-4 kg kükürt kullanılmaktadır. Kükürtleme işlemi 8-12 saat sürmektedir. Kükürt yakılmakta ve oluşan SO₂ gazı kayısı çekirdeğine işleyinceye ve meyve açıldığında meyve etinde beyaz damar kalmayınca kadar kükürtleme işlemi devam etmektedir. Genelde kükürtleme işlemi iki kez tekrarlanmakta ve yaklaşık bir gün sürmektedir.

Kükürtleme işleminden sonra kayısılar sık dokunmuş bezler üzerine serilerek güneşte 2-3 gün kurutulmaktadır. Belirli bir kurumadan sonra bütün kayısı meyveleri toplanarak gölge yerine getirilmekte ve el ile çekirdekleri çıkarılarak yörede "patik yapma" da denilen şekil verme işlemi yapılmaktadır. Tekrar kuruması için meyveler yine güneş altında bez veya naylon üzerine serilerek kurumaya bırakılmaktadır. Bu şekilde yine 2-3 gün güneşte kalan meyvelerin nem içeriği % 20-23'e ininceye kadar bekletilir ve kuruyunca toplanarak depolanmak amacıyla kapalı bir mekana götürülmektedir.

Gün kurusu da denilen doğal kayısılar hasattan sonra kükürtleme işlemine tabi tutulmadan sergi yerlerinde doğrudan toprak yüzeyine serilmektedir. Meyvede % 10-15 nem kalıncaya kadar kurutulan meyveler toplanarak çekirdekleri çıkarılmakta şekil verildikten sonra depolanmaktadır.

Türkiye'de uygulanan kuru kayısı üretim teknolojisi ile dünyadaki diğer teknolojiler arasında önemli bir fark yoktur, ancak yöntemler değişmektedir. Bunlar arasında en önemlileri; hasadın el ile toplanması veya makinalı hasatın yapılması, ABD, Avustralya ve Güney Afrika Cumhuriyeti gibi ülkelerde kükürtleme ve kurutma kerevetlerde yapılmaktadır. Yine ABD'de bazı kayısı işletmelerinde kayısı kükürtleme işlemine tabi tutulmadan veya kükürtlendikten sonra suni güneş kurutucularında kurutulmaktadır. Gerek kayısının el ile toplanması ve gerekse suni kurutma tesislerinde kayısının kurutulması hijyenik bakımdan temiz ve kaliteli ürün eldesi için çok uygun olmasına karşılık kuru kayısı üretim maliyetini bir hayli artırmaktadır.

Ürün standartları

Kuru kayısı serbest ihracat kapsamında olup ihracatı zorunlu standarda tabi olan ürünlerimiz arasında yer almaktadır. TS 485 nolu kuru kayısı standardı 1.8.1993 tarihinde yürürlüğe girmiş ve yalnızca ihracatta zorunlu uygulamaya konulmuştur. Kuru kayısıda standartı belirleyen iki kalite özelliği vardır: bunlar SO₂ kalıntı miktarı ve nem oranıdır. 16.11.1997 tarihinde Resmi Gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren

Türk Gıda Kodeksine göre kuru kayısıda sülfite oranien çok 2000 ppm ve nem oranı % 25 olarak belirlenmiştir.

Sülfite tayini için yapılan bazı çalışmalart aşağıda verilmiştir.

15°C de hava içinde 5 mg/m³ SO₂, asit yağmurunu gösteren bir parametredir. Bu nedenle SO₂ çevresel kontrolün sağlanmasında kullanılır. Sülfite bazı bireylerde astım gibi rahatsızlıklara, ve ölümlere neden olmaktadır [74, 75].

Gıdaların sağlıklı olup olmadığının araştırılması önemlidir. Gıda endüstrisinde, ham ve işlenmiş yiyeceklerin yapısındaki maddelerin açıklanması için çeşitli analizlere ihtiyaç vardır. Sadecka ve Polonsky yiyeceklerde bulunan inorganik katyonların(amonyum, alkali ve alkali metaller ve eser elementler) ve inorganik anyonların (sülfat, sülfite, fosfat, nitrat ve nitrit) tayinlerini kapiler elektroforez yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir [76]. Sadecka ve Polonsky gözlenebilme sınırını 5 mg/ kg olarak tespit etmişlerdir. Bu sonuç titrimetri yöntemiyle desteklenmiştir.

Pizzoferrato ve arkadaşları yiyeceklerdeki serbest ve bağlı sülfite birbirinden ayırmak (fraksiyon) için yenilenmiş Monier-Williams metodunu kullanmışlardır. Bu iki fraksiyonda HPLC (indirect-photometry) ile sülfite tayini yapmışlardır [77]. Bu yöntemle SO₂'in gözlenebilme sınırının 5-10 ppm aralığında olduğunu tespit etmişlerdir.

S.de Marcos ve arkadaşları organik iletken bir polimer olan polyanilin yardımıyla sülfite tayin edilebildiği yeni bir yöntem geliştirmiştir. Polyanilin'in 550 nm'deki absorbansı sülfite derişimine göre değişmektedir. Polyanilin filmlerini 0,5mg/L sülfite derişimleri için en az 10 ölçüm için kullanmışlardır. Daha yüksek derişimdeki sülfite derişimleri için 5 ölçüm alabilmişlerdir. Her bir ölçüm için farklı filimler kullanmışlar ve sülfite derişimi 1,5 mg / L den 0,025'e değişen ölçümlere sistem lineer cevap göstermiştir. Bu yöntemi şarap numunesine uygulayarak sülfite tayini yapmışlar sonuçları iyodometrik titrasyonla karşılaştırmışlardır [78].

Abdel-Latif'in yapmış olduğu bir çalışmada sülfid iyonlarının amonyak varlığında o-ftalaldehit ile oluşturduğu koyu mavi renkli kompleksin absorbandsından yararlanarak $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ 'a kadar sülfidin tayinini yapabilmıştır [79].

Decnop-Weever ve Kraak, fotometrik akış enjeksiyon (FIA) analiz yöntemini kullanarak şarapta sülfid tayini yapmışlardır. Bu yöntem, indikatör çözeltisinin içine SO_2 serbest bırakıldığında indikatör çözeltisinin absorbandsındaki değişikliğin ölçülmesine dayanır. İndikatör olarak bromokresol yeşili kullanılmıştır. Geliştirilen metodun 1-20 mg/L aralığında sülfid derişimine uygulanabildiği bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı ise 0,1mg/L olarak belirtilmiştir. Bu yöntem iyodometrik titrasyonla desteklenmiştir. Şarapta uygulaması yapılmıştır [80].

Qin ve arkadaşları yükseltgeyici olarak pemanganatın immobilize edildiği duyarlı riboflavin fosfat içeren anyon değiştirici kolan kullanılarak, sülfid tayini için bir reaktifsiz kemilüminesans (CL) flow sensör hazırlamışlardır. Sülfid doğrudan immobilize edilen maddelerle CL reaksiyonuna duyarlıdır. Bu yöntemle sülfidin 0,1-100 mg/L aralığında tayini yapılabilmektedir [81].

Garber ve Wilson atmosferdeki SO_2 'in tayinini diferansiyel puls polarografi yöntemini kullanarak yapmışlardır. Garber havadaki SO_2 'i dimetilsülfoksit çözeltisi içinde tutmuş ve polarogramını alarak havadaki SO_2 miktarını tespit etmişlerdir. LiCl destek elektroliti içinde dimetilsülfoksit kullanarak SO_2 'in -0,7, -0,8 V civarındaki pikini gözlemişlerdir [82]. Bu yöntemle havadaki SO_2 'nin 0,1ppm'e kadar tayini yapılabilmıştır.

Somer ve Koçak'ın DPP ile yapmış olduğu çalışmada havadaki SO_2 miktarının tayini gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada SO_2 ile selenit arasındaki reaksiyondan yararlanılmıştır. Derişimi bilinen selenit çözeltisi içerisinden 10 dakika hava geçirilmiş. Selenitin havadaki SO_2 ile reaksiyona giren miktarı DPP ile bulunmuştur. Selenit ve SO_2 arasındaki reaksiyondan faydalanarak havadaki SO_2 miktarı tespit edilmiştir [83]. $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ sülfid tayini yapılabilmıştır.

Anita ve arkadaşları dönüşümlü voltametri yönteminde, camısı karbon elektrot kullanarak yapmış oldukları çalışmada, sülfid iyonlarının $pH=3$ ' te $-0,6$ V'da bir indirgenme pikine sahip olduğunu tespit etmişlerdir [84].

Petrol numunesindeki sülfid ve tiyosülfat, petrolden ekstraksiyon yolu ile alınmış ve durgun cıva elektrot kullanılarak sülfid ve tiyosülfatın $-0,6$ V'daki yükseltgenmesinden yararlanarak miktar tayinleri gerçekleştirilmiştir [85].

Umiker ve arkadaşları tarımda ve çevrede kullanılan kükürt türlerinin tayinleri gerçekleştirmişlerdir [86]. Diferansiyel puls polarografisi kullanılarak *sülfidin*- $0,6$ V'daki yükseltgenme dalgasından yararlanarak sülfitteki kükürdün miktar tayinini yapmışlar. Sülfitteki kükürdün tayin sınırını $4,7 \times 10^{-5}$ M olarak tayin etmişlerdir.

Kağıt hamurundaki kükürtlü bileşiklerin (merkaptan, tiyosülfat, sülfat ve sülfid) miktar tayini polarografik olarak yapılmıştır. Diferansiyel puls polarografisi ile kükürtlü bileşiklerin cıva üzerinde yükseltgenmesinden faydalananarak tayin yapılmıştır [87]. 5×10^{-4} M sülfid tayini yapılmıştır.

Kobalt penta siyanonitrozildemir modifiye camısı karbon elektrotta (CoPCNF) sülfidin elektro katalitik olarak yükseltgenmesi çalışılmıştır. CoPCNF filmler, $0,5$ M KNO_3 çözelti ortamında camısı karbon elektrot üzerinde sülfitle, mükemmel elektrokatalitik aktivite gösterir. Bu yöntemle sülfid iyonlarının gözlenebilme sınırı 3×10^{-6} M olarak tespit edilmiştir [88].

Nikel penta siyanonitrozildemir modifiye camısı karbon elektrotta (NiPCNF) sülfidin elektro katalitik olarak yükseltgenmesi çalışılmıştır. Dönüşümlü voltametri ile ve amperometrik olarak sülfid tayini yapılmıştır Bu yöntemle sülfid iyonlarının gözlenebilme sınırı 3×10^{-6} M olarak tespit edilmiştir [89].

Şarapta SO_2 genellikle ya doymamış bileşiklere bağlı, fenolik oluşumlarda ya da HSO_3^- , SO_3^{2-} , SO_2 şeklinde bulunur. Şaraptaki SO_2 'nin tayininde çeşitli yollar kullanılabilir. Monier-Williams metodunda şaraptaki SO_2 , numune peroksitle

muamele edilerek sülfirik aside dönüştürülür. Ardından geleneksel yolla tayin yapılır [90]. Bu yöntem uzun zaman aldığından ve doğruluğunun az olması nedeniyle rutin analizlerde çok kullanılmaz. Endüstride genellikle “Ripper metodu” adı verilen, iyodometrik titrasyon tercih edilir. Serbest SO₂ tayini için örnek asitlendirilerek oluşan sülfüröz asit nişasta varlığında standart iyot çözeltisi ile tayin edilir. Toplam SO₂’nin tayini için ise örnek öncelikle sodyum hidroksitle muamele edilerek bağlı SO₂ serbest bırakılır. Ardından iyodometrik titrasyonla tayin yapılır. Ripper metodunda şaraptaki organik bileşiklerle iyodun girişim etkileri giderilemediğinden bu yöntem tayin için tavsiye edilen bir yöntem değildir [91]. Şaraptaki serbest ve toplam sülfür içeriği şarabın kalitesini belirler ve rutin olarak şarap laboratuvarlarında tayinleri yapılır [92].

Şarapta, elektroforez [76, 93], spektrofotometrik yöntem [78], yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) [77], kolorimetri [81, 94], kondüktometri [95] gibi yöntemlerle sülfür tayini yapılabilmektedir.

Marian ve arkadaşları şaraptaki toplam sülfürün tayini için şarabı bazik hale getirerek bağlı sülfürün de serbest hale geçmesini sağladıktan sonra H₂O₂ ile sülfata yükseltmişlerdir. Sülfürün tayini ise Zone - elektroforez (ZE) ve izotaktoforez (ITP) yöntemleriyle yapılmıştır [90].

McLeod ve arkadaşı üzüm suyu ve şaraptaki serbest ve toplam sülfürün tayinini iletkenlik ölçerek yapmışlardır. Şarap numunelerindeki SO₂’i hem ısı hem de hava akımını kullanarak distillemişler ve ürün olan SO₂’i peroksit çözeltisine göndererek sülfirik aside dönüştürmüşlerdir. İletkenlik ölçülerek 1-300 mg / L SO₂ tayin edilmiştir [95].

Bu çalışmada sülfürün polarografik davranışlarının incelenmesi, Diferansiyel puls polarografisi yöntemi ile doğrudan ve selenit ile dolaylı tayininin yapılması için doğru ve duyarlı yöntem geliştirilmesi amaçlandı. Geliştirilen yöntem kayısı ve şarap numunelerine uygulandı.

3.3. Nitrit İyonunun Doğrudan ve Dolaylı Tayini

Gıda sektöründe değişik üretim tekniklerinin gelişmesi, mevsimlik gıdaların yılın her döneminde tüketimi eğiliminin artması, ürün çeşitliliği ve kalitede standardizasyonun gerekliliği, gıda katkı maddelerinin kullanımını zorunlu hale getirmiştir [96]. Bu gıda katkı maddelerinden olan nitrat ve nitrit; sucuk, sosis, salam ve pastırma gibi kürlenmiş et ürünleri ve balıkta renk, tat, koku ve görünüm yönünden arzu edilen nitelikleri verebilmek ve mikrobiyal kararlılığı kontrol amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [97]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından kabul edilebilir günlük nitrit miktarı yaklaşık 60 kg olan bir insan için 8mg'dır [98].

İnsanlar nitrat ve nitriti beslenmeleri sırasında dışarıdan aldıkları sebze, su ve kürlenmiş etlerle vücutlarına almaktadırlar [99, 100]. Çevrede nitrat ve nitrit nitrifikasyon işlemleri esnasında üretilir. Toprak bakterileri tarafından gerçekleştirilen nitrifikasyon işlemleri sırasında amonyağın yükseltgenmesiyle nitrit ve nitrat iyonları oluşur. Toprakta kullanılan gübrelerde nitrat tuzları bol miktarda bulunmaktadır. Nitrat denitrifikasyon bakterileri tarafından nitrite indirgenebilir. İnsan bağırsağında nitratin bu yolla nitrite indirgenmesi önemli bir işlemdir [101].

Son yıllarda ülkemizde ve dünyada değişen yaşam koşulları ve beslenme alışkanlıklarına bağlı olarak hazır gıdalara talep artmıştır. Bu araştırma kapsamında, ülkemizde ve dünyada yaygın olarak tüketilen sosis nitrit düzeyi yönünden incelenmiştir. Nitrit, sosisin güzel görünmesi, dayanıklılığını artırması gibi nedenlerden dolayı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Fakat nitritin fazlası vücutta nitroz aminlere dönüşerek kansere sebep olmaktadır. Bu nedenle nitritin yiyeceklere eklenen miktarının, izin verilen sınırı aşmaması insan sağlığı açısından önemlidir. Bu nedenle nitrit, yasaların öngördüğü sınırdan ve teknolojinin gerektirdiği miktarlarda kullanılması gereken bir maddedir.

Ürün standartları

Ülkemizde gerek Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği gerekse Türk Standart'larında kürlenmiş et ürünleri ve et konservelerine hamur halinde iken katılacak nitrit miktarının ise NaNO_2 cinsinden 150 mg/kg'ı geçmemesi, KNO_2 cinsinden ise yaklaşık 190 mg/kg' geçmemesi gerektiği bildirilmektedir.

Nitritin son yıllarda spektroskopik [102 - 105], kromatografik [106, 107], FIA-CL(Flow injection analysis-Chemiluminescence) [108, 109] ve elektrokimyasal yöntemlerden amperometri [110], voltametri [111, 112], polarografi [113 - 116] gibi yöntemlerle tayinleri yapılabilmektedir

Miranda ve arkadaşlarının yaptığı spektrofotometrik bir çalışmada, Griess reaksiyonu olarak bilinen Vanadyum(III) ile nitratın indirgenmesinden oluşan nitritin tayinini gerçekleştirmişler ve serum numunesinde $(4,9 \pm 1,2) \mu\text{M NO}_2^-$ tayini yapmışlardır [103].

Beda ve Nedospasov nitrit miktarının aşırı bulunduğu bir ortamda nitratın tayinini doğru olarak yapılamadığını bulmuşlar ve sülfamik asitle, nitriti uzaklaştırmışlardır. K. M. Mirandanın gerçekleştirdiği Griess reaksiyonundan yararlanarak nitratı, Vanadyum(III) ile nitrit iyonlarına indirgemiş ve nitratın tayinini spektrofotometrik olarak gerçekleştirmişlerdir [104].

Manzoori ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada asidik ortamda bromat varlığında karminik asit tersinmez olarak yükseltgemiştir. Bu yükseltgemeyi ultra eser miktardaki nitritin varlığında daha da arttırmışlar. Bundan faydalanılarak karminik asidin 490nm'deki absorbansındaki azalma ölçülerek spektrofotometrik olarak nitrit tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntem kullanılarak nitritin 0.2-14ng/mL arasında kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Gözlenebilirlik sınırı 0.04ng/mL'dir. Önerilen yöntem yağmur ve nehir suyundaki nitrit tayini için uygulanmıştır [105].

Işıldak ve Asan tarafından iyon kromatografisi yöntemiyle çeşitli katyon ve anyonlar ayrılmış ve miktar tayinleri gerçekleştirilmiştir [106]. Potasyum, rubidyum, silisyum, talyum(I), nitrit, nitrat ve bromür için geliştirilmiş metodun tayin sınırları ppm düzeyindedir. Geliştirdikleri yöntemi nehir, deniz ve musluk suyu örneklerine uygulamışlardır.

Ferreira ve Silva hamdaki nitrit ve nitratın ard arda tayini için ters faz iyon kromatografisi HPLC yöntemini kullanmışlardır. Ayırma işlemi yüksek saflıkta C₁₈ kolonu kullanılarak nitrit ve nitratın gözlenebilme sınırı 0,019 ve 0,050 mg/ kg olarak bulmuşlardır [107].

Cox tarafından nitrit ve nitrat iyonları azot monoksit NaI yardımı ile indirgenmiş, oluşan azot monoksit ozonla reaksiyona sokularak nitrit ve nitratın tayinleri kemilüminisans yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemle nitritin gözlenebilme sınırı 0,05µg/L olarak belirlenmiştir [108].

Caetano da Rocha ve arkadaşları Tetra-ruthenated kobalt porphidrin/(meso-tetra(4-sulphonatephenyl) porphyrinate çinko(II) filmleri elektro yüzdürmeyle bir araya toplanmış ve camı karbon elektrodu yüzeyine kaplayarak elektrodun modifikasyonu yapmışlardır. Bu indikatör elektrot bir akış injection konfigürasyonu içinde nitritin gözlenebilme sınırı 0,1µM olarak belirlenmiştir. Bu yöntemi mineral suyunda, tükürükte ve tuzlanmış et deki nitrit ve nitratın tayini için kullanmışlardır [110].

Wen ve Kang'ın yapmış olduğu bir çalışmada camı karbon (GC) elektrot, polimerik nikel tetraminofalosiyenin (p-NiTAPC) film ile kaplanarak amperometrik nitrit sensörü geliştirilmiştir. Gözlenebilme sınırı 1×10^{-7} M olarak tespit edilmiştir. Sensör nitrite doğru hızlı bir tepkime sergilemiştir [111].

Guanghan ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada trimetilamonyum bromür (CTMAB)'in varlığında, nitrit tayini anodik sıyırma voltametrisi yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Metod, CTMAB-nitrit kompleksinin B-R tomponu(pH=3.6-4) elektrolitinde camı karbon elektrot üzerinde biriktirilip sonra da yükseltgenmesine

dayanmaktadır. Geliştirdikleri yöntemi su ve et ürünlerinin tayininde kullanmışlardır [112].

Pradeep ve Rakesh'in yapmış olduğu çalışmada doğal sulardaki eser miktardaki nitrat miktarının tayinini DPP yöntemini kullanılarak yapmışlardır. Nitrat iyonları Zr(IV) varlığında katalitik bir pik vermiştir bundan yararlanarak nitrat tayinini yapmışlardır. Nitrit iyonlarını sülfamik asit yardımıyla nitrate dönüştürüp toplam tayin yapıp aradaki farktan nitritin tayini yapmışlardır. Nitrat ve nitritin gözlenebilme sınırlarını sırasıyla 0,10µg/mL, 0,003µg/mL olarak tespit etmişlerdir [113].

Holak ve Specchio DPP ile ard arda nitrit ve nitratın tayinini gerçekleştirmişlerdir. Elektrolit çözeltisi olarak difenilamin içeren HClO₄ çözeltisi kullanmışlardır. Nitriti seyreltik H₂SO₄'lü ortamda, nitratı ise derişik H₂SO₄'lü ortamda NO'e indirgemişler ve NO'in difenilaminle reaksiyonu sonucunda oluşan difenilnitrozaminin elektroindirgenmesinden yararlanarak NO₂⁻ ve NO₃⁻'in tayinini yapmışlardır [114]. Nitrit ve nitratın 2 x 10⁻⁵ M tayinin sırasıyla relatif standart sapmaları % 2,8 ve 4,9 olarak bulmuşlardır.

Sadallah ve Akrawi DPP ile eser miktardaki nitritin tayini için, o-, m-, p-aminobenzoikasitin kullanarak yöntem geliştirmişlerdir [115]. pH'sı 1,4 olan çözelti hazırlanmış ve içine o-, m- veya p-aminobenzoikasitin çözeltilerinden ilave edilip polarogramı alınmış ve gözlenen akım artık akım olarak kaydedilmiştir. Bu çözeltiye belli bir miktar nitrit eklenmiş ve okunan akım kaydedilmiştir. Ve ilk başta kaydedilen akımdan çıkartılarak nitritin akımı bulunmuştur. Standart ekleme yöntemiyle nitrit tayini yapılmıştır. Nitritin çalışma aralıkları p-aminobenzoikasitin diazotisationundan 8,68 x 10⁻⁸ – 4,34 x 10⁻⁵ M olarak bulunmuştur.

N-(1-Naphthyl)etielndiamin ile birleştirilerek, düşük pH'da sülfanilik asitle diazotisationdan sonra nitritin sub-mikromolara kadar tayini DPP ile gerçekleştirilmiştir. pH=2'de 0,01M potasyum dihidrojen fosfat elektrolit olarak kullanılmıştır. Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot kullanılmış ve pik potansiyeli +0,02 V olarak tespit edilmiştir [117].

Bu çalışmada nitrit iyonlarının doğrudan ve sülfitle olan kantitatif reaksiyonlarından yararlanarak dolaylı tayinleri yapılmıştır. Nitrit iyonlarının DPP ile tayini için daha önce yapılmış çalışmalarda doğrudan nitrit tayini hiç yapılmamıştır. Hep bazı maddelerle verdikleri katılma reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerinden yararlanılarak tayin yapılmıştır. Bu katılma reaksiyonlarının tam olup olmadığının kontrol edemezlerken, bu çalışmada nitritin sülfitle verdiği reaksiyonun tamlığını aldığımız polarogramlarla belirleyebildik. Çalışmamızda nitritin hem doğrudan hem de sülfitle olan kantitatif reaksiyonunu kullanarak tayin yaptık. Bizim çalışmamızda geliştirdiğimiz yöntemler gerçek sosis numunesine uygulandı. Literatürdeki çalışmaların büyük çoğunluğunda ise geliştirilen yöntemler numunelere eklenen nitritin geri kazanım çalışmalarıdır.

3.4. Polarografik Çalışmalarda Selen(IV) ve Krom(VI) İyonları Arasında Görülen Girişim Etkilerinin İncelenmesi ve Giderilmesi

Daha önce HAc-NaAc elektroliti ortamında çeşitli pH'larda yapılmış çalışmalarda selenit iyonlarının Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} iyonlarıyla etkileşerek intermetalik bileşik oluşturdıkları tespit edilmiştir [59, 60, 62, 66, 67, 70]. Somer ve T. Yılmaz'ın yapmış oldukları çalışmada Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} iyonlarının pH=8,5 0,1M NaAc elektroliti ortamında 50 kat selenitle bile etkileşmediği belirlenmiştir [70]. Buna karşın aynı çalışmada Cr(VI) iyonlarının, selenitle etkileşimi pH=8,5 10mL NaAc elektroliti ortamında giderilememiştir.

Selenit ve diğer ağır katyonlardan (Cd, Pb, Se vb.) bazılarını yapısında bir arada bulunduran herhangi bir maddede Cr(VI) iyonlarının tayininin doğru olarak yapılabilmesi için selenitle Cr(VI) iyonları arasındaki bu etkileşimin giderilmesi son derece önemlidir. Bu çalışmada ise Cr(VI) iyonları ile Se(IV) iyonları arasındaki etkileşimin giderildiği ortam şartları araştırılmış ve etkileşimin giderildiği şartlarda miktar tayini gerçekleştirilmiştir. Ayrıca geliştirilen yöntem Gereke çayına uygulanarak krom tayini yapılmıştır.

Hassan ve arkadaşları tris (2,2'-bipyridyl)rutenyum(II)'nin Cr(VI) ile reaksiyonundan yararlanarak akış enjeksiyon analiz yöntemiyle Cr(VI)'nın tayinini yapmışlardır. Rutenyum (II)'nin 595nm'deki emisyon piki, Cr(VI)'nın derişiminin bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak artmıştır. Cr(VI)'nın gözlenebilme sınırı 33ng/mL olarak belirtilmiştir [117].

Camsı karbon elektrot yüzeyine elektro biriktirme yöntemiyle piridin uyarılmış sol-jeller bağlandı. Protonlanmış filmler Cr(VI) çözeltisine maruz bırakıldığında Cr(VI) anyonları elektrot yüzeyinde deriştirildi. Kare dalga voltametrisi kullanılarak Cr(VI) türleri Cr(III)'e indirgendi ve 0,17V'da bu indirgenmeye ait pik gözlendi gözlenebilme sınırı ppb düzeyindedir [118].

Bas katalitik adsorptif sıyırma voltametrisi (CAAdSV) yönteminde çalışma elektrodu olarak yenilenebilir cıva film gümüş (Hg(Ag)FE) elektrodu kullanarak, Cr(VI)'nın tayinini yapmıştır [119]. Bu yöntemle Cr(VI)'nın gözlenebilme sınırını 0,19nM olarak belirtmiştir.

Jugade ve Joshi 2,2'-bipiridin kullanarak diferansiyel puls adsorptif sıyırma voltametrisi yöntemiyle kromun ultra eser tayinini gerçekleştirmişlerdir. 0,1M NH₄Cl elektrolit (pH=6,0) ortamında, nitrit iyonları varlığında Cr(VI) iyonlarının -1,3 V'da doğrusal olarak artış gösteren pikini gözlemişlerdir. Optimum şartlar ayarlandığında, $3,8 \times 10^{-10}$ M Cr(VI) tayini yapılabilmektedir. Geliştirdikleri yöntemi suya eklenen Cr(VI) iyonlarına, fabrika atık sularına ve cevher örneklerindeki Cr(VI)'nın tayinine uygulamışlardır [120].

Mohammed ve Şendil'in yapmış oldukları çalışmada pH=9-12,5 K₂CO₃ ortamında Cr(VI)'nın miktar tayini için, pH=2,5 HNO₃ + KNO₃ belirlemişler ortamında ise -0,8 V'da Cr(III) ve Cr(VI)'ya ait pikten toplam krom tayini için yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntem Gerede çayına ve çeşitli su numunelerine uygulanmıştır [121].

Harzdorf ve Janser yaptıkları çalışmada Diferansiyel puls polarografisini kullanarak endüstriyel atıklarda ve atık sularda Cr(VI) tayini yapmışlardır. Girişimleri gidermek

için girişim yapan iyonları fosfat tamponunda Al kullanarak çöktürüp ayırmışlardır. Çökmelerle Cr(VI) kayıplarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu ve pH=10-12 fosfat tamponunda Cr(VI)'nın -0,4 ve -1,0 V'da iki indirgenme pikine sahip olduğu ve tayin sınırının $30 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak vermişlerdir [122].

Cox ve arkadaşları DPP yöntemini kullanarak, 0,2 M NaF elektroliti içerisinde Cr(VI) iyonlarının tayinini yapmışlardır. Gözlenebilme sınırını $1,6 \times 10^{-8}\text{M}$ olarak tespit etmişlerdir [123].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

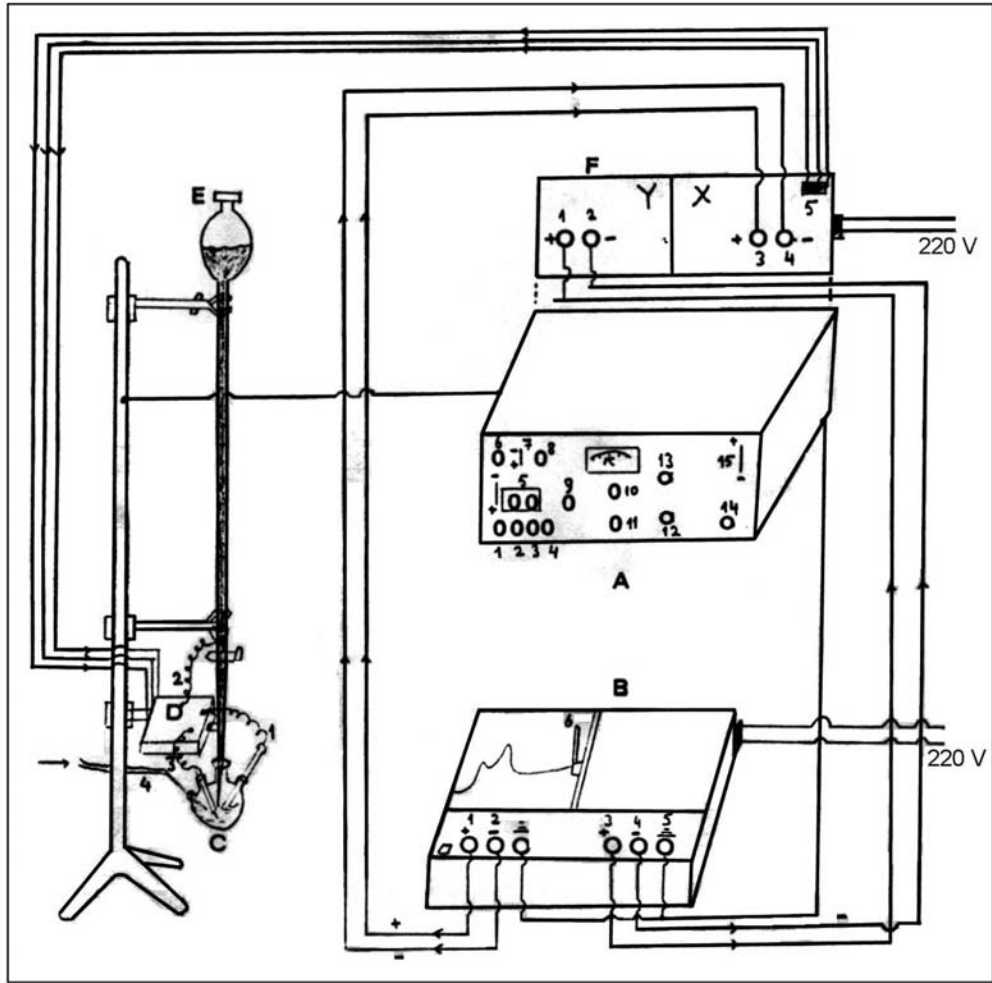
4.1. Diferansiyel Puls Polarografi Cihazı

Diferansiyel puls polarografi (DPP); yazıcı, hücre, damlayan cıva elektrodu ve zaman ayarlı damla düşürücüden oluşmaktadır.

Şekil 4.1’de görülen DPP cihazı PAR model 174-A polarografik analizör esas alınarak Ankara, Türkiye’de imal edilmiştir. X-Y yazıcı tipi Linseis LY 1600’dür. DPP ve X-Y yazıcısı bağlanma şeması Şekil 4.1’de gösterilmiştir, Bazı X, Y ve akım aralığı (CR) değerlerine karşı gelen akım değerleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Bazı X, Y ve akım aralığı (CR) değerlerine karşı gelen akım değerleri (x:0,05 V/cm)

CR:0,1 mA	CR:0,2 mA	CR:0,5 mA	CR:1,0 mA
Y : 20 mV 0,198 μ A/cm	Y : 5 mV 0,107 μ A/cm	Y : 5 mV 0,248 μ A/cm	Y : 5 mV 0,510 μ A/cm
Y : 50 mV 0,485 μ A/cm	Y : 20 mV 0,42 μ A/cm	Y : 20 mV 0,952 μ A/cm	Y : 10 mV 0,997 μ A/cm
	Y : 50 mV 1,00 μ A/cm		Y : 20 mV 1,91 μ A/cm



Şekil 4.1. PAR 174 A Polarografi cihazı

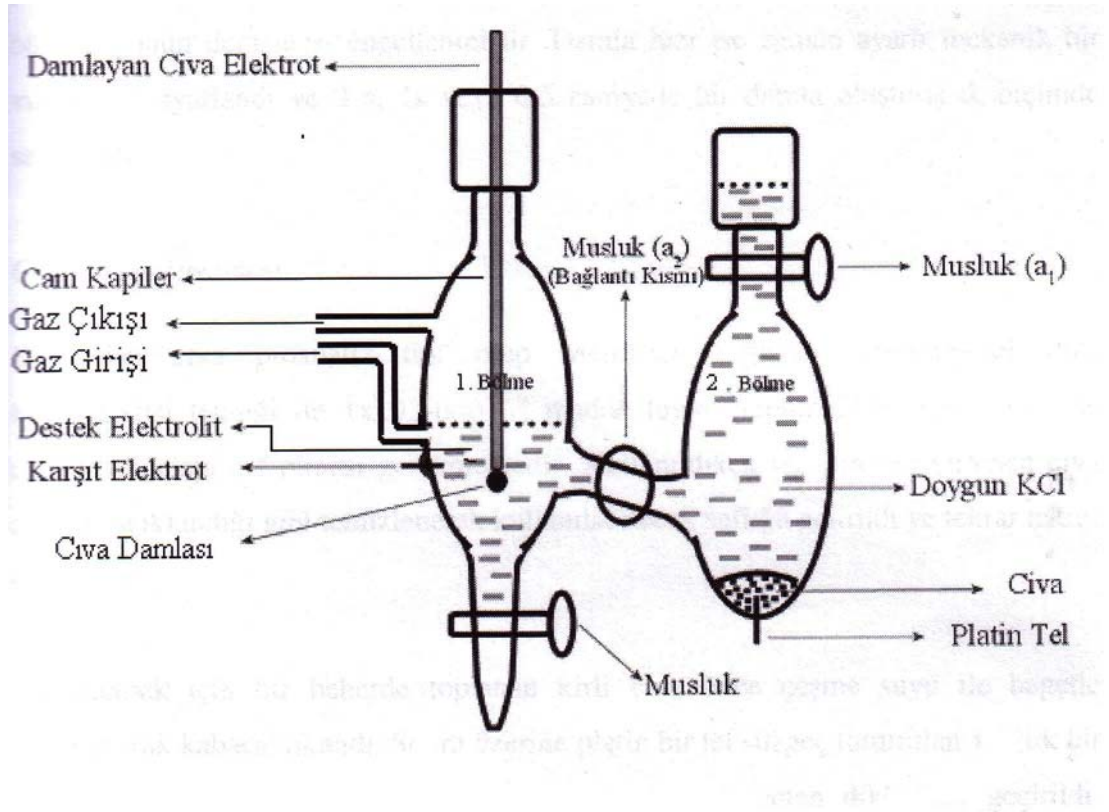
A) Polarografi cihazı: 1) Başlangıç potansiyeli 2) Durdurucu (Hold) 3) Tarama (scan) 4) Ters tarama (scan rev) 5) Başlangıç potansiyeli 6) Tarama hızı ayarı 7) Potansiyel yönü 8) Potansiyel aralığı 9) Puls genliği ayarı 10) Puls. dif. Puls. d-c seçici 11) Ext.cell. off dummy cell 12) Damla ömrü ayarı 13) Akım aralığı 14) Gürültü ayarı 15) Pik yönü ayarı

B) Kaydedici: 1) +x 2) -x 3) +y 4) -y 5) Toprak 6) Kalem

C) Polarografi hücresi. 1) Referans elektrot. DKE 2) Çalışma elektrotu 3) Karşıt elektrot. Pt 4) Azot gazı girişi D) Mekanik damla düşürücüsü E) Cıva haznesi F) Cihazın arka görünüşü 1) +y 2) -y 3) +x 4) -x 5) Referans, çalışma ve karşıt elektrota çıkış

4.2. Hücre ve Elektrotlar

Çalışmada üç elektrotlu bir sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodu, referans elektrot olarak aşağıda hazırlanışı açıklanmış olan doymuş kalomel elektrot (DKE) ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır.



Şekil 4.2. Polarografi hücresi

Çalışmada Şekil 4.2'de gösterilen hücre kullanılmıştır. Çalışmalar oda sıcaklığında yapıldığından sıcaklık kontrolü yapılmamıştır.

4.2.1. Damlayan cıva elektrodu

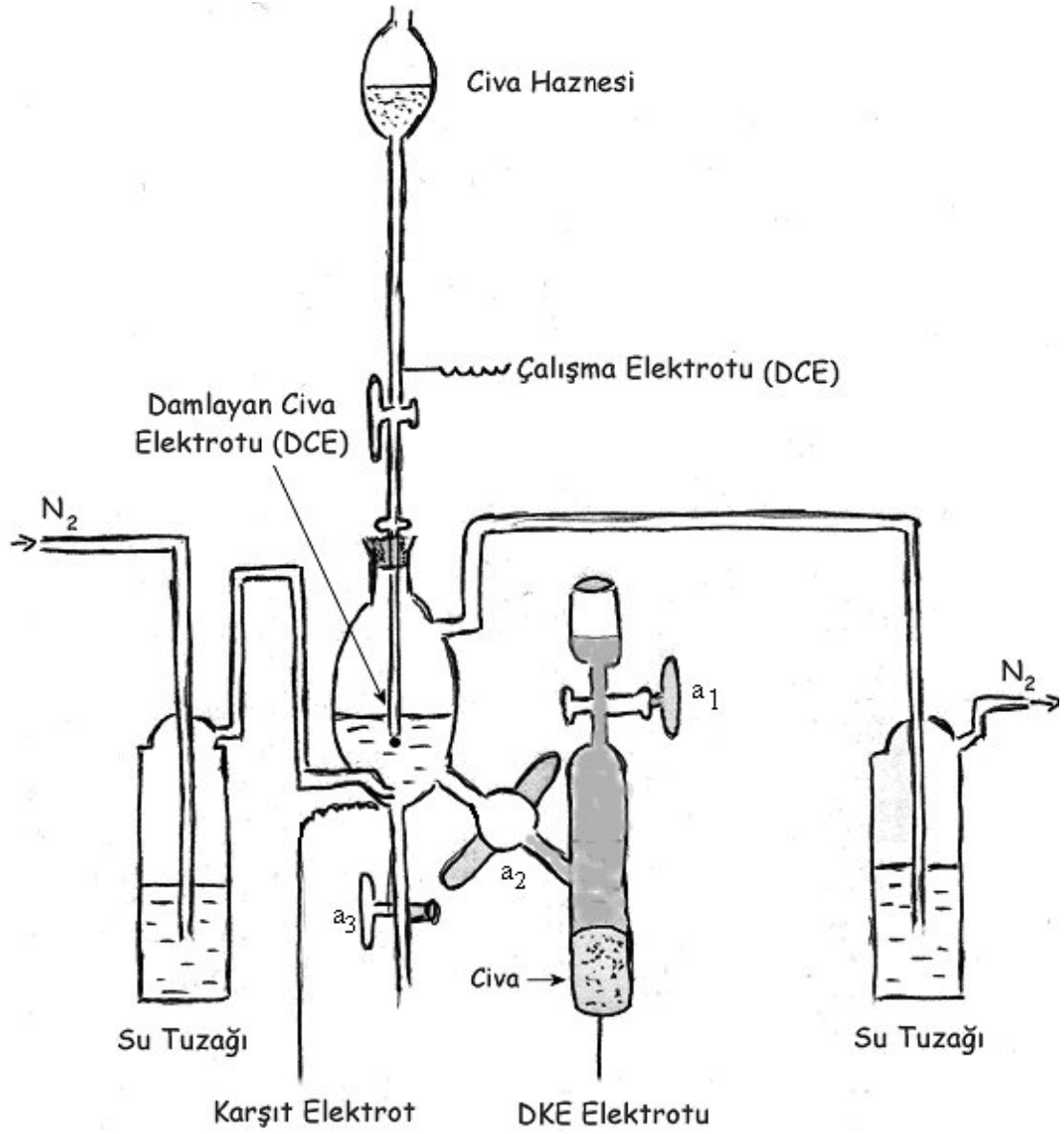
Damlayan cıva elektrodu (DCE) çalışma elektrodudur ve polarogramı alınacak çözeltisinin içerisine daldırılır. Damla büyüklüğü cıva hazne yüksekliğinin değiştirilmesi ve kapiler çapı ile ayarlanmaktadır. Damla hızı zaman ayarlı damla düşürücü denilen bir mekanik vurucu ile 0,5; 1 ve 2 saniyede bir damla oluşturacak

şekilde ayarlanabilir. Çalışmalarda cıva seviyesinin yaklaşık aynı olmasına dikkat edilmiştir. Cıva seviyesi haznenin geniş kısmında olmalıdır. Çünkü cıva seviyesi damla büyüklüğüne etki eder. Cıva haznesinin hacmi 50 mL'dir.

Kapilerin tıkanmaması için deney bittikten sonra kapiler boruya takılı durumda iken polarografi hücresine konulan saf su içinde tutulmuştur. Bu şekilde çalışıldığında kapilerin çok nadir tıkanıp görülmüştür. Tıkanan kapiler basınçlı hava verilerek açılabilir.

4.2.2. Doymuş kalomel elektrot

Doymuş kalomel elektrot referans elektrot olarak kullanılmıştır Doymuş kalomel elektrodu hazırlamak için Şekil 4.3'deki 1 numaralı cam bölmedeki a_1 musluğu açılır ve temiz cıva konur. Potasyum klorürün sıcak suda doymuş çözeltisi hazırlandıktan sonra oda sıcaklığında soğutulur. Bu doymuş çözeltinin sıvı kısmı (1) nolu cam bölmenin alt yüzeyini örtecek kadar konulan cıva üzerine cam bölmeyi dolduracak şekilde ilave edilir. Bu ilave sırasında a_2 bağlantı musluğu açık tutulur. 1 numaralı cam bölme potasyum klorür çözeltisi ile boşluk kalmayacak şekilde doldurulduktan sonra a_1 ve a_2 muslukları kapatılarak DKE hazırlanmış olur. DKE'nin konulduğu kısmın hacmi 30 mL'dir. a_1 musluğunun çapı 17 mm'dir. DKE'nin elektrik bağlantısı, alt kısmından uzanan ve cıva ile temasta olan Pt tel ile sağlanır.



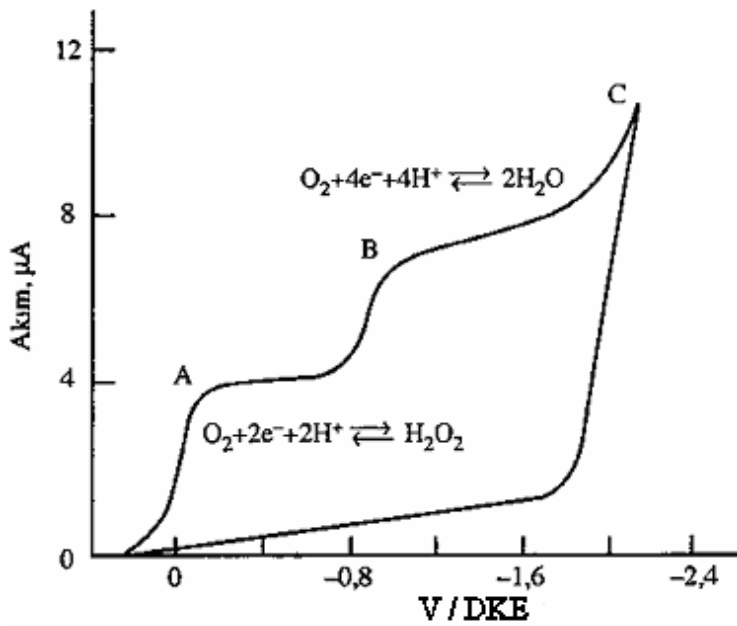
Şekil 4.3. Doymuş kalomel elektrot ve deney düzeneği

4.2.3. Platin tel

Karşıt elektrot olarak kullanılmıştır Polarogramı alınacak çözeltiye teması sağlanmalıdır.

4.2.4. Azot ve Argon Gazı

Normal şartlarda havayla dengede bulunan bir çözeltideki oksijen derişimi 2×10^{-4} molardır. Bu derişimdeki oksijen oldukça belirgin bir polarogram verir. Oksijence doymuş 0,1M KCl çözeltisinin polarogramı aşağıda verilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Oksijence doymuş 0,1 M KCl çözeltisinin Polarogramı. A) oksijenin peroksit basamağına, B) oksit basamağına indirgenmesini gösterir.

Şekil 4.4'te görülen oksijenin indirgenmesine ait dalgalar gözlenebilir. Bundan dolayı bir maddenin polarogramı alınmadan önce, ortamda çözünmüş olan oksijenin uzaklaştırılması gerekir. Bunun için maddenin çözeltisinden inert bir gaz (azot, argon gibi) geçirilir.

4.3. Cıvanın Temizlenmesi

Damlayan cıva elektrodunda kullanılan cıva yüksek saflıkta olup Merck'ten sağlanmıştır. Puls polarografisi tekniği ile 1×10^{-6} - 1×10^{-7} M madde tayini yapıldığından kullanılan cıvanın oldukça saf olması gerekmektedir. Bu sebepten

dolayı yüksek saflıkta cıva kullanılmış ve kirlenen cıva aşağıda açıklandığı gibi temizlenmiştir.

Kirlenen cıva bir behere alındıktan sonra bagetle karıştırılarak üzerinden bir süre çeşme suyu geçirilmiştir. Bir litrelik cam mezüre çeşme suyu konmuş ve üzerindeki çeşme suyu uzaklaştırılan cıva, mezürün üst kısmında tutulan ince platin tel süzgeçten geçirilerek yıkanmıştır. Mezürdeki çeşme suyu uzaklaştırılıp, süzülen cıva behere aktarıldıktan sonra çeşme suyu ile yıkama işlemi aynı şekilde dört defa tekrarlanmıştır. Daha sonra bir litrelik mezür, 15 M'l ık derişik HNO_3 çözeltisinden 1:5 oranında ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$) seyreltilerek hazırlanmış olan 3 M HNO_3 çözeltisi (cıva yıkama suyu) ile doldurulmuş ve cıva platin tel süzgeçten mezür boyunca zerrecikler halinde süzölmüştür. Cıva yıkama suyu ile yıkama işlemi dört kez tekrarlanmıştır. Temizlenen cıva, platin tel süzgeçten geçerek içine saf su konmuş olan mezür boyunca zerrecikler halinde süzölmüştür. Bu işlem cıvanın asitliğı giderilinceye kadar tekrarlanmıştır. Asitliğı giderilen temiz cıva bir behere alınmış ve süzgeç kağıdı ile iyice kurutulmuştur. Kurutulan cıva, cıva haznesine alındıktan sonra herhangi bir safsızlık içerip içermediğı alınan polarogramlar incelenerek kontrol edilmiştir.

4.4. Reaktifler ve Özellikleri

Deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında ve bütün çalışma boyunca saf su kullanılmıştır. Bütün reaktifler analitik saflıktadır. Damlayan cıva elektrodunda kullanılan cıva yüksek saflıkta olup Merck'ten sağlanmıştır. Kullanılan reaktifler ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

1. Perklorik asit: (HClO_4) $d=1,68 \text{ kg/L}$, %72'lik; Merck
2. Hidroklorik asit: (HCl) $d=1,19 \text{ kg/L}$; %37; 36,46 g/mol, Merck
3. Asetik asit: (CH_3COOH) $d=1,05 \text{ kg/L}$; 60,05 g/mol; %99,5'lik; Merck
4. Buzlu asetik asit: %99-100; 60,05 g/mol; Riedel
5. Fosforik asit: (H_3PO_4), $d=1,71 \text{ kg/L}$, %85, Riedel
6. Borik asit, (H_3BO_3), 61,83 g/mol

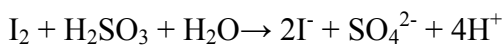
7. Sodyum hidroksit: (NaOH); 40 g/mol; BDH
8. EDTA: (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈.2H₂O); 372,24 g/mol; %99-100 saflıkta, Merck
9. Sodyum Selenit pentahidrat: (Na₂SeO₃.5 H₂O), 263 g/mol; Merck
10. Bakır(II)sülfat pentahidrat (Cu(SO₄)₂.5H₂O); 249,6 g/mol; Merck
11. Krom(III)klorür hekzahidrat: (CrCl₃.6H₂O); 266,45 g/mol; Merck
12. Kurşun(II)nitrat: (Pb(NO₃)₂); 331,20 g/mol; Merck
13. Çinko sülfat heptahidrat: (Zn(SO₄)₂.7H₂O); 287,54 g/mol; Merck
14. Sodyum arsenit: (NaAsO₂), 129,92 g/mol; Merck
15. Kadmiyum sülfat oktahidrat; (3CdSO₄ 8H₂O); 769,51 g/mol, Merck
16. Amonyum heptamolibdat tetrahidrat; ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O); 1235,86 g/mol, Merck.
17. Potasyum dikromat ; (K₂Cr₂O₇); 294 g/mol Merck
18. Sodyum sülfat; (Na₂SO₃) ; 126,04 g/mol Merck
19. Potasyum nitrit; (KNO₂) ; 85g/mol Merck
20. Sodyum Fosfat; (Na₃PO₄); 163,94 g/mol Merck
21. Sodyum tiyosülfat pentahidrat; (Na₂S₂O₃.5 H₂O)
22. Potasyum iyodat; (KIO₃) ; 214,01g/mol, Merck
23. Potasyum iyodür; (KI); 166 g/mol, Riedel
24. İyot; (I₂); 254 g/mol, Merck

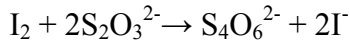
4.4.1.Çözeltilerin hazırlanması

0,2 M Sülfat çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması

1,265 g Na₂SO₃ tartılıp 50 mL'lik ölçülü balonda çözüldü (azot gazı geçirilmiş su kullanıldı). Ayrıca çözelti içine havadaki oksijenden mümkün olduğunca az etkilenmesini sağlamak ve oluşmuş sülfatı indirgemek amacıyla cıva kaplanmış çinko granülleri ilave edildi.

Sülfat çözeltisinin ayarlanması için 50 mL 0,0481 M I₂, 2,3 mL derişik HCl ve 10 mL SO₃²⁻(≈0,2 M) çözeltileri karıştırıldı.

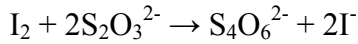
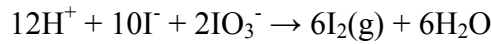




Başlangıçta miktarı tam olarak bilinen aşırı I_2 eklendi ve iyot sülfitle reaksiyona girdikten sonra artan iyot tiyosülfatla geri titre edildi. Buradan sülfitin ayarlı molaritesi belirlendi. Nişasta varlığında ayarlı tiyosülfat çözeltisiyle titre edilerek sülfid çözeltisinin ayarlı molaritesi 0,1703 M olarak belirlendi. Sülfitin molaritesinin belirlenme işlemi belirli sürelerle tekrarlandı (15gün).

0,1 M $Na_2S_2O_3$ Çözeltisinin hazırlanıp ayarlanması

Primer standart olan KIO_3 'ten ($M_A=214,01$ g/mol) 0,64 g örnek alınıp 250 mL'lik ölçülü balonda çözöldü. Bundan 50 mL örnek alınıp 2 g KI eklenir ve 10 mL 1,0 M HCl konup ve çözeltinin rengi açık sarı oluncaya kadar tiyosülfatla titre edildi. Sonra 3 mL nişasta ekleyip mavi renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edildi.



Tiyosülfatın ayarlı molaritesi $[S_2O_3^{2-}]=0,09677$ M olarak bulundu.

0,1 M İyot çözeltisinin hazırlanması ve tiyosülfata karşı ayarlanması

20 g KI ve 6,7 g I_2 tartılıp 20 mL suda çözölüp 500 mL'ye tamamlandı. Bu çözeltiden alınan 25 mL I_2 , ayarlı tiyosülfat ile nişasta varlığında titre edilerek I_2 'nin ayarlı molaritesi (0,0488 M) belirlendi.

0,1M KNO_2 çözeltisinin hazırlanması

Katı KNO_2 etüvde kurutulduktan sonra yaklaşık 0,22 g KNO_2 25 mL'lik ölçülü balonda azot gazı geçirilmiş su ile 25 mL'ye tamamlandı.

Çeşitli katyonların stok çözeltilerinin hazırlanması

Öncelikle 0,1 M'lık stok Se(IV), Cu(II), Cr(III), Cr(VI) Pb(II), Zn(II), As(III), Cd(II) ve Mo(VI) çözeltileri hazırlanmıştır. 1×10^{-3} , 1×10^{-4} ve 1×10^{-5} M'lık çözeltiler stok

çözeltilerin seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlanmıştır. Çünkü seyreltik çözeltilerin derişimleri zamanla değişebilmektedir. Çalışmalarda kullanılan bütün stok çözeltiler aşağıda açıklandığı gibi hazırlanmıştır.

1,0 M HAc/Ac⁻ tampon çözeltisi: 57,2 mL derişik asetik asit çözeltisine saf suyla yıkanmış 6,0 g katı NaOH eklenmiş ve çözelti 1000 mL'ye seyreltilmiştir. pH-metre kullanılarak çözelti çalışma ortamına uygun pH'lara ayarlanmıştır.

Britton Robinson (B-R) tamponunun hazırlanması: 2,3 mL buzlu asetik asit, 2,7 mL derişik H₃PO₄ ve 2,5 g borik asit saf suda çözölüp ölçülü balonda 1000 mL'ye tamamlandı.

0,1 M EDTA çözeltisi: 1,86 g EDTA'nın sodyum tuzu tartılmış ve 40 mL özel hazırlanmış saf su ilave edildikten sonra ısıtılarak çözölmüştür. Daha sonra ölçülü balona alınıp 50 mL'ye tamamlanmıştır

0,1 M Se(IV) çözeltisi: 0,66 g Na₂SeO₃.5 H₂O tartılıp özel hazırlanmış saf su ile çözölmüş ve ölçülü balona alınarak 25 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Cu(II) çözeltisi: 0,60 g Cu(SO₄)₂.5H₂O tartılıp özel hazırlanmış saf su ile çözölmüş ve ölçülü balona alınarak 25 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Cr(III) çözeltisi: 1,33 g CrCl₃. 6H₂O tartılıp özel hazırlanmış saf su ile çözölmüş ve ölçülü balona alınarak 50 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Cr(VI) çözeltisi 0,74 g K₂Cr₂O₇ tartılıp özel hazırlanmış saf suyla çözölmüş ve 25 mL'ye ölçülü balonda tamamlanmıştır.

0,1 M Pb(II) çözeltisi: 0,83 g Pb(NO₃)₂; tartılıp özel hazırlanmış saf su ile çözölmüş ve ölçülü balona alınarak 25 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Zn(II) çözeltisi: 1,44 g $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tartılıp özel hazırlanmış saf su ile çözülmüş ve 50 mL'lik ölçülü balona alınarak 50 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M As(III) çözeltisi: 0,64 g NaAsO_2 tartılıp 12 mL derişik HCl ile çözüldükten sonra özel hazırlanmış saf su ile 50 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Cd(II) çözeltisi: 0,64 g $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ tartılıp özel hazırlanmış saf suyla çözülmüş ve 25 mL'lik ölçülü balona alınarak 25 mL'ye tamamlanmıştır.

0,1 M Mo(VI) çözeltisi: 0,88 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tartılıp seyreltik 0,1 M HCl ile çözülmüş ve 50 mL'lik ölçülü balona alınarak 50 mL'ye tamamlanmıştır.

0,25 M Hg(II) çözeltisi: 21 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tartılıp 250 mL'ye seyreltilerek hazırlandı.

5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Sığır Karaciğerinde Bulunan İyonların Tespiti ve Miktar Tayinleri

Karaciğer, birçok eser elementin deposu olarak bilinir. Bu nedenle sığır ciğeri de potansiyel ağır metal kaynağıdır. Ciğerde, elektrokimyasal [124] yada diğer yöntemlerle [125] daha önce yapılmış çalışmalarda Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, Mo ve Se gibi pek çok ağır metal tayini yapılmıştır. Ayrıca ağır metallerin sığır ve domuz ciğerlerinin loblarındaki farklı bölümlerinde farklı metabolizma sonucu olarak eser element dağılımı aynı değildir [126]. Bu çalışmada sığır ciğerinin seçilme sebebi, içerisinde Cd, Pb, Zn, Cu ve Se gibi iyonları bir arada içeriyor olmasıdır.

Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının Se (IV) iyonu ile etkileştikleri birbirleri ile girişim yaptıkları ve bu etkileşim sonucunda mevcut iyonlarla Se (IV) iyonlarının intermetalik bileşikler oluşturdukları daha önceki çalışmalarda belirtilmiştir [59, 60, 62, 66, 67, 70]. Bu iyonlardan yalnız birisinin Se (IV) iyonu ile aynı ortamda bulunmasıyla meydana gelen etkileşimler, miktar tayininde bazı güçlükler oluşturmamaktadır. Çünkü Se(IV) ya da bu iyonların miktar tayini, oluşan intermetalik bileşiğin indirgenme piki üzerinden yapılabilir. Numunede bu iyonlar Se (IV) iyonu ile bir arada ise, her bir iyon farklı oranda Se (IV) iyonu ile etkileşmektedir. Ortamdaki mevcut iyonların ve etkileşim sonucu oluşan intermetalik (Cd-Se, Pb-Se, Cu-Se vb.) bileşiklerin indirgenme piklerinin pik potansiyelleri üst üste çakışmaktadır [70]. Bu nedenle bu iyonlar Se(IV) ile aynı ortamda bulunduğundan miktar tayinleri girişimleri dikkate almadan doğru olarak saptanamaz.

İntermetalik etkileşimin olmadığı ortam koşulları (pH=8,5 NaAc) daha önce yapılmış bir çalışmamızda belirlenmiş olup [70], bu çalışmada ise geliştirilen yöntemin geçerliliği sığır karaciğeri numunesine uygulandı. Ciğerde bulunan Cd, Pb, Cu ve Zn iyonlarının selenitle etkileşimlerinin önleendiği ortam olan pH=8,5 NaAc elektrolitinde miktar tayinleri yapıldı. Ayrıca sığır karaciğerinde bulunan Ti, Mo gibi

eser elementlerin de tayini gerçekleştirildi. Yapılan çalışmalarda Diferansiyel Puls Polarografisi (DPP) yöntemi kullanıldı.

Sığır karaciğerindeki Cd (II), Pb (II), Cu (II), Zn (II), Cr(III), Mo(IV), Ti (IV), Se (IV) iyonlarının miktarları etkileşimin olduğu ortamlarda tespit edildi. Aynı ciğer numunesindeki Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının miktar tayinleri, intermetalik etkileşimin olmadığı 0,1 M NaAc pH=8,5 elektroliti ortamında da yapıldı. Etkileşimin gerçekleşmediği (pH=8,5 NaAc) ve etkileşimin gerçekleştiği bilinen ortamlardaki, Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonları miktarı karşılaştırıldı.

5.1.1. Numunenin çözülmesi

Sığır karaciğeri alınıp ufak parçalara bölündü, kurutuldu ve sabit tartıma getirildi. Bu numuneden 3 g kadar alınıp 5'er mL derişik HNO₃ ve HClO₄, 0,5 mL H₂SO₄ karışımı içerisinde uzun boyunlu balonda, balonun üzeri saat camı ile kapatılarak bir gece bekletildi. Sonra balon içerisindeki numune bek alevinde ısıtılıp soğutuldu ve az miktarlarda derişik HNO₃ ve HClO₄ karışımı ilaveleri ile numune çözeltisi renksiz hale gelinceye kadar, bu işlemlere devam edildi. Toplam 11 mL derişik HNO₃ ve 8 mL derişik HClO₄ ilave edildi. Renksiz hale geldikten sonra balon içerisindeki numune yaklaşık 1 mL kalıncaya kadar numunedeki asitler uçuruldu ve 2 mL derişik HCl ilave edilip 5 dakika uçuruldu [127]. Sonra numune 10 mL'ye saf suyla tamamlandı.

5.1.2. Sığır karaciğerinde bulunan Cd, Pb, Zn ve Cu iyonlarının, selenitle etkileştiği ortam koşullarında miktar tayinleri

Sığır karaciğerinde eser miktarda bulunan iyonların tayini için diferansiyel puls polarografisi yöntemiyle hem pH= 2, 3, 4, 5, 6, 8,5 ve 0,1 M HAc-NaAc elektrolit ortamlarında hem de bu pH'larda, ortama EDTA ilavesiyle numunenin polarogramları alındı (Şekil 5.1). Şekil 5.1'de diğer pH'larda verildiği gibi sığır karaciğeri numunesinin polarogramı alındıktan sonra hücreye, Cr(III), Cu(II) [59], Zn(II) [71], Cd(II), Pb(II)[66], Fe(III), As(V), Se(IV) [66, 69], Mo(VI) ve Ti(IV)

iyonlarının standart çözeltileri eklenerek, numune ortamında bu iyonların pik potansiyelleri tespit edildi.

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi pH=2 HAc-NaAc EDTA elektroliti ortamında, sığır karaciğeri numunesi için elde edilen polarogramda -0,1 V, -0,36 V, -0,68 V, -0,85 V, -1,1 V ve -1,2 V’da altı adet pik gözlemlendi. Standart Mo(VI) iyonu ilavesi ile -0,36 V’daki pikte, Pb ilavesi ile -0,68 V’daki pikte ve As(V) ilavesi ile de -1,1 V’daki pikte artışlar gözlemlendi. Sırası ile bu piklerin Mo-EDTA, Pb-EDTA ve As-EDTA’ya ait olabileceği düşünüldü. Ayrıca -0,1 V’daki pikin demir veya bakırın EDTA kompleksi olabileceği, -0,85 V’daki pikin Cd-EDTA, -1,2 V’ daki pikin ise Cr-EDTA olabileceği, standart eklenmeler ile gözlenen pik artışlarından tahmin edildi.

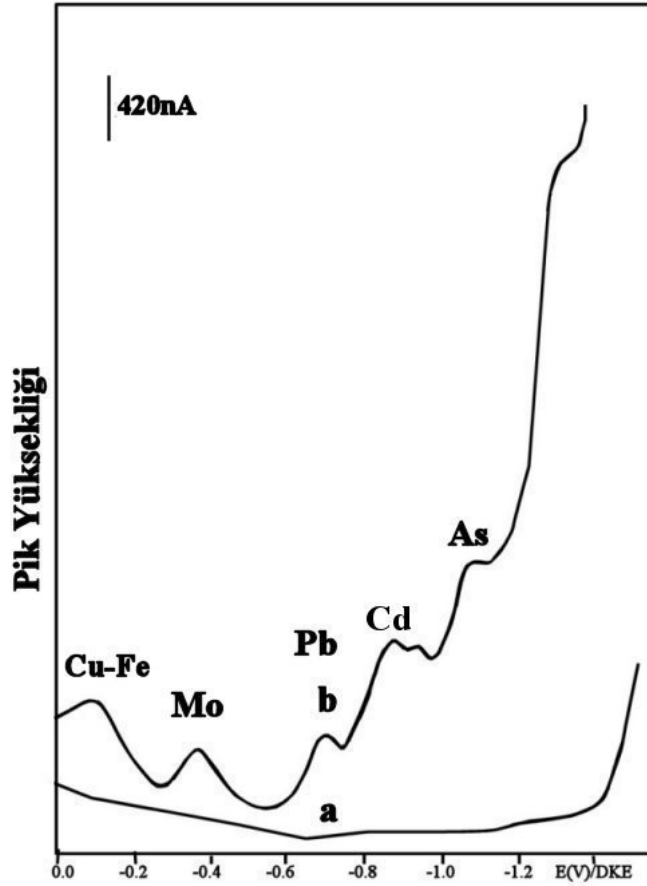
pH=4 0,1M HAc-NaAc, EDTA elektroliti içerisinde numunenin alınan polarogramında -0,3 V, -0,65 V, -0,75 V ve -0,9 V’da dört adet pik gözlenmiştir. Bunlardan -0,9 V’daki pikte Cd(II) ilavesi, -0,30 V’daki pikte Ti(IV) ilavesi, -0,75 V’da çok küçük gözlenen pikte ise Pb çözeltisi ilavesi ile artışlar tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 5.1’de pH=2 EDTA çözeltisinde -0,85 V’da gözlenen pikin Cd-EDTA’ya ait olabileceği tahmin edildi ve pH artışı ile pH=4’te, bu pik -0,9 V (pH=4) kayd. Cd(II)’un pH=4 EDTA’lı ortamda gözlenen -0,9 V’daki piki, pH=2 EDTA’lı ortama göre daha keskin olduğu için Cd(II) tayini pH=4 EDTA’lı ortamda yapıldı. Ancak Pb(II) tayini için pH=4 EDTA’lı ortamda -0,75 V’da omuz şeklinde gözlenen Pb-EDTA pikinin yerine, pH=2 EDTA’lı ortam tercih edildi. Çünkü pH=2 HAc-NaAc EDTA ortamında -0,68 V’daki Pb-EDTA pikinin daha keskin olduğu gözlemlendi.

Sığır karaciğerinin pH=4 HAc-NaAc elektroliti ortamında alınan polarogramında ise -0,4 V, -0,6 V, -0,78 V, -1,0 ve -1,25 V’da olmak üzere beş adet pik gözlenmiştir. Ortama standart Cd, Pb, Zn iyonları ilavesi ile -0,4 V’daki pikin kurşun, -0,6 V’daki pikin Cd ve -1,0 V’daki pikin ise Zn iyonlarına ait olduğu tespit edilmiştir. Bu piklerden Cd, Pb, Zn iyonlarının miktar tayinleri yapılmıştır. Miktarları yukarıda Cd ve Pb’u tayin etmek için seçilen ortamdakilere yakın çıkmıştır. Ancak Cd(II) ve Pb(II)’nin sırası ile pH=4 HAc-NaAc EDTA’lı ve pH=2 HAc-NaAc EDTA’lı

ortamlarda pikleri daha keskin olduğu için, bu iki iyonun tayininde bu ortamlar seçilmiştir.

Selenit tayinleri selenitin molibdenle oluşturduğu katalitik pik kullanılarak yapıldı. Çeşitli pH'larda bazı iyonların pikleri gözlenirken bazılarının gözlenemedi. Demir ve bakır iyonlarının indirgenme pik potansiyelleri çeşitli pH'lardaki HAc-NaAc ortamında 0 V'dan daha pozitif potansiyelde olduğundan alınan polarogramlarda görülemedi. Bu iyonların tayini için pH=6'da ortama EDTA eklenerek bakır ve demir iyonlarının eklenen EDTA ile kompleks oluşturması sağlandı. Bakır ve demir iyonlarının EDTA komplekslerinin indirgenmesi daha zor hale geldiğinden, indirgenme potansiyelleri daha negatife kaydı. Ayrıca Fe-EDTA ve Cu-EDTA pikleri birbirinden ayrıldı. Böylece bakır ve demir iyonları tayini gerçekleştirildi. Yapılan bu çalışmaların ayrıntıları aşağıdaki alt başlıklarda verilmiştir.

Cd, Pb, Zn ve Cu iyonlarının selenitle etkileşimleri EDTA'lı ortamlarda da mevcuttur [70]. Başlık 5.1.2'de açıklanan tayin yöntemlerinde Cd, Pb, Zn ve Cu iyonlarının tayin edilebildikleri ortam şartları belirlenirken, selenitle girişimleri göz önünde bulundurulmadı. Yani girişim yaptıkları ortamlarda tayinleri gerçekleştirildi.



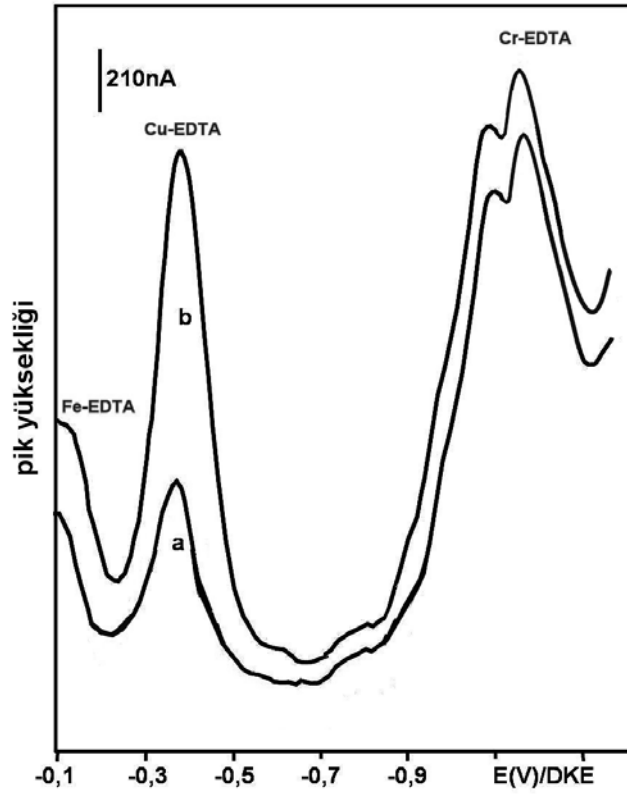
Şekil 5.1. Sığır karaciğerinin pH=2-EDTA ortamındaki polarogramı
 a) 10 mL 0,1 M HAc-NaAc elektroliti + 1,0 mL 0,1 M EDTA (pH=2)
 b) a + 0,1 mL sığır karaciğeri

Bakır(II) ve Krom(III) iyonlarının tayini

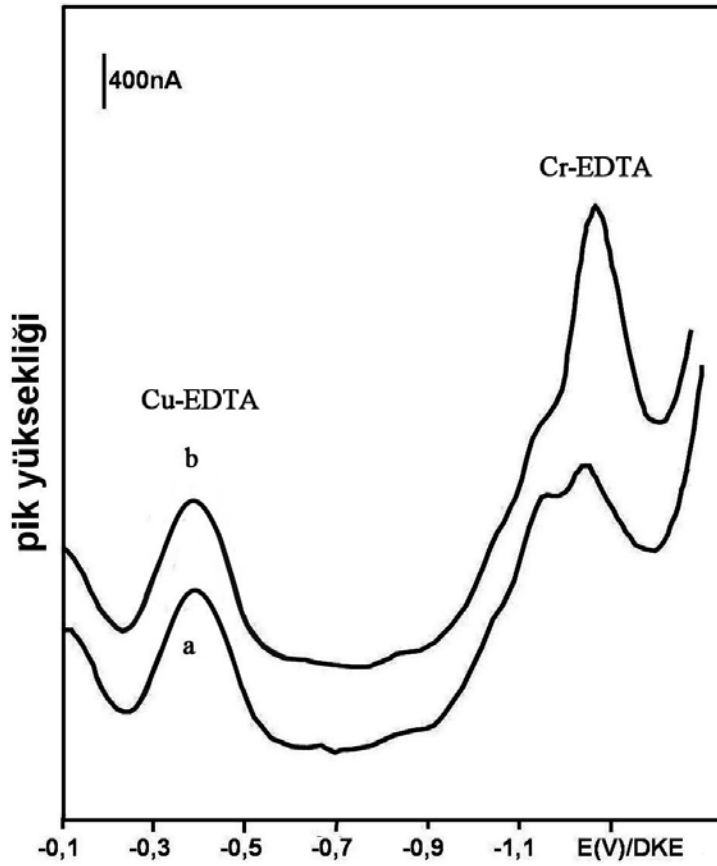
Daha önce yapılmış olan çalışmalardan da bilindiği gibi demir ve bakır iyonlarının cıva elektrot üzerindeki indirgenme pikleri özellikle asidik ortamlarda 0 V'dan daha pozitif bir potansiyeldedir. Bu nedenle bu iyonların tayini için ortama EDTA eklenir. Demir ve bakır iyonlarının EDTA kompleksinin oluşması sonucu demir ve bakırın indirgenmesi zorlaşır ve pikleri daha negatif potansiyele kayar. Ayrıca Fe ve Cu iyonlarının EDTA komplekslerinin pH=6 HAc-NaAc, EDTA ortamında en iyi ayrılır. Bu nedenle Cu tayini bu ortamda gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.2’de görüldüğü gibi bu ortamda -0,1 V, -0,37 V, -1,0 V ve -1,25 V’da dört adet pik gözlenmiştir. Bu piklerden -0,1 V’daki pikin demirin EDTA ile oluşturduğu komplekse, -0,37 V’dakinin Cu-EDTA ve -1,25 V’dakinin Cr-EDTA kompleksine ait olabileceği tahmin edildi. Bu iyonların standart çözeltileri eklenerek pH=6 EDTA’lı ortamda Cu(II) ve Cr(III) iyonlarının miktar tayinleri yapıldı (Şekil 5.2, Şekil 5.3).

Bakır iyonlarının pik potansiyeli, EDTA ile komplekse alınarak -0,37 V’a kaydırılmış ve bu ortamda miktarı $160 \pm 15 \mu\text{g/g}$ (Çizelge 5.1.a) olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.2). Aynı ortamda krom (III) iyonlarının tayini Cr-EDTA kompleksinin -1,25 V’daki pikinden yararlanarak, $170 \mu\text{g/g}$ (Çizelge 5.1.b) olarak tespit edilmiştir (Şekil 5.3). Ayrıca Şekil 5.2 ve 5.3’te -0,1 V’da Fe-EDTA pikinden demirin tayin edilememesinin nedeni -0,1 V’dan daha pozitif potansiyelde polarogram kaydedilememiş olmasıdır. İlerideki çalışmalardan görüleceği gibi demirin tayini farklı pH’da gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.2. Sığır karaciğerinde Cu(II) iyonları tayini
 (a) 10 mL 0,1 M NaAc elektroliti + 1 mL 0,1M EDTA + 0,1 mL numune, (pH=6,0)
 (b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cu(II)

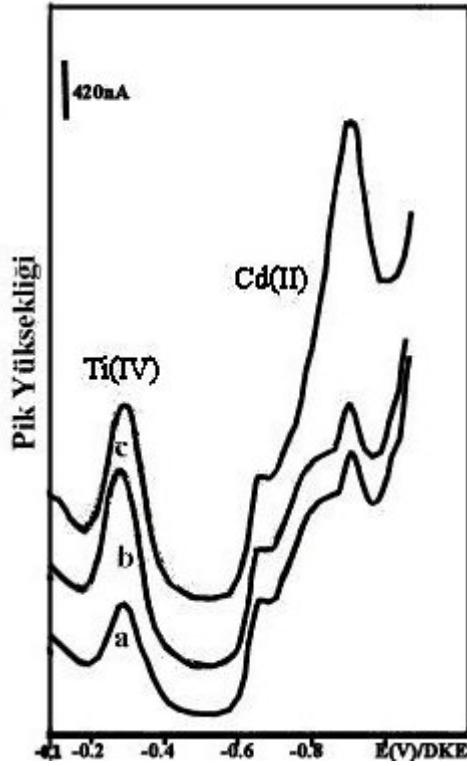


Şekil 5.3. Sığır karaciğerinde Cr(III) iyonları tayini
 (a) 10 mL 0,1 M NaAc elektroliti + 1 mL 0,1 M EDTA + 0,1 mL numune, (pH=6,0)
 (b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(III)

Ti(IV) ve Cd(II) iyonları tayini

Karaciğer numunesinin, pH=4 0,1 M HAc-NaAc ortamında EDTA eklenip polarogramı alındığında -0,3 V, -0,65 V, -0,70 V ve -0,9 V'da dört adet pik gözlenmiştir. -0,30 V'daki pikin Ti(IV), -0,9 V'daki pikin ise kadmiyuma ait olduğu standart eklemelerle tespit edildi (Şekil 5.4). Pik akımı artışlarından Ti(IV) (Çizelge 5.1.b) ve Cd(II) (Çizelge 5.1 a) iyonlarının miktarları sırasıyla 160 ± 10 µg/g, 175 ± 15 µg/g olarak bulundu. -0,70 V'daki pikin ise numunedeki kurşunun piki olduğu ancak bu pikin tayin için uygun bir pik olmadığı tespit edildi. Pb'nin pH=2 HAc-NaAc EDTA ortamında, -0,68 V'daki pikinden tayinine, ileriki çalışmalarda

değinilmiştir. Bu ortamda Zn-EDTA kompleksinin piki tamamen hidrojen çıkışına yaklaşmıştır.

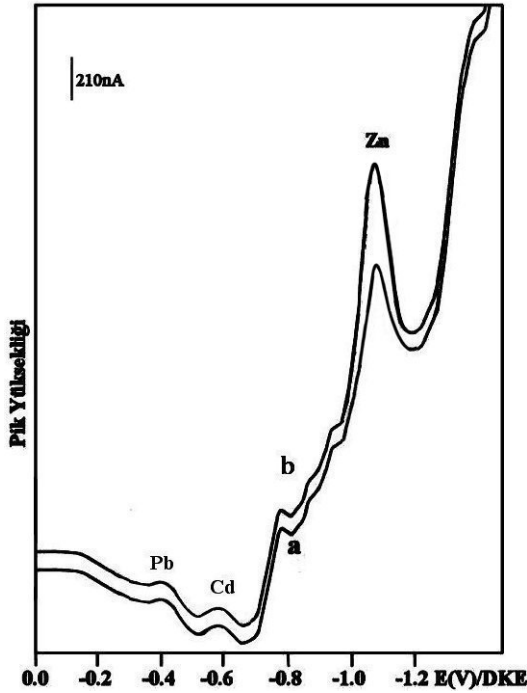


Şekil 5.4. Cd(II) ve Ti(IV)'in tayini
 a) 10 mL 0,1 M HAc-NaAc + 1,0 mL 0,1 M EDTA + 0,1 mL sığır kara karaciğer numunesi, (pH=4)
 b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Ti(IV)
 c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cd(II)

Çinko(II) iyonları tayini

Sığır karaciğerinin pH=4 HAc-NaAc elektroliti ortamında alınan polarogramında -0,4 V, -0,6 V, -0,78 V, -1,0 ve -1,25 V'da olmak üzere beş adet pik gözlenmiştir. Ortama standart Cd, Pb, Zn iyonları ilevesiyle -0,4 V'da kurşun, -0,6 V'da Cd ve -1,0 V'da ise Zn tespit edilmiştir. Cd ve Pb tayini için hem bu ortam hem de EDTA'lı ortam kullanılmıştır. Ancak EDTA'lı ortamda Cd ve Pb piki daha keskin olduğu için bu iki iyonun gerçek anlamdaki tayinleri bu ortamda yapılmıştır. Zn(II) iyonlarının tayini için en uygun ortamın pH=4 0,1 M HAc-NaAc elektroliti olduğu alınan polarogramlarla tespit edilmiş (Şekil 5.5) ve standart çinko ilavesiyle Zn(II)

iyonlarının -1,0 V'daki pikinde gözlenen artıştan yararlanarak numunedeki miktarı $200 \pm 10 \mu\text{g/g}$ olarak belirlenmiştir (Çizelge 5.1.a).

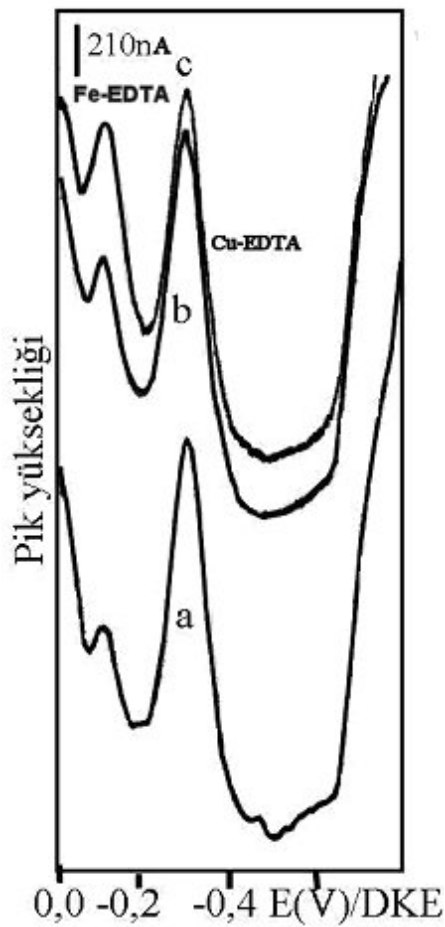


Şekil 5.5. Zn iyonlarının tayini
a) 10 mL HAc-NaAc elektroliti + 0,5 mL sığır karaciğeri numunesi, (pH=4)
b) a + 0,1mL 1×10^{-3} M Zn(II)

Demir(III) iyonları tayini

Fe(III) iyonlarının indirgenme piki kantitatif tayine imkan vermeyen 0 V'dan daha pozitif potansiyeldedir. Bu iyonun da bakır iyonunda olduğu gibi, EDTA ile komplekse alınarak indirgenmesi zorlaşır. EDTA ile indirgenme pikinin -0,1 V'a kayması sağlanmıştır. pH=5 (0,1 M HAc-NaAc tamponu) ortamında -0,1 V'da, -0,32 V'da ve yaklaşık -0,8 V'a yakın üç adet pik gözlenmiştir (Şekil 5.6 a). -0,1 V'daki pikin Fe-EDTA kompleksine ve -0,32 V'dakinin Cu-EDTA kompleksine -0,8 V'daki pikin ise karaciğerde bulunan Cd, Pb gibi iyonların EDTA komplekslerine ait olabileceği tahmin edilmiştir. Şekil 5.2'de Cu-EDTA piki -0,37 V'da iken Şekil 5.6'da -0,32 V'dadır. Şekil 5.6'da pH=5'te, Şekil 5.2'de ise pH=6'da çalışıldığından

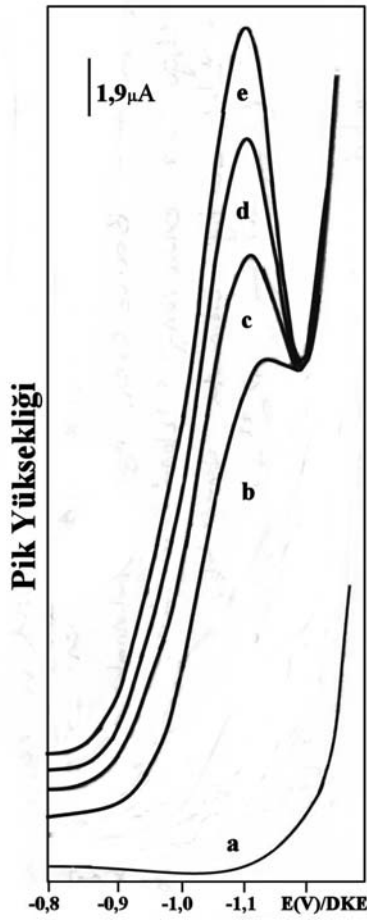
pH arttıkça Cu-EDTA'nın indirgenme potansiyeli negatife kaymıştır. -0,1 V'dan daha pozitif potansiyelde cıvanın yükseltgenme piki çok büyük olduğu için, pH=6 HAc-NaAc EDTA'lı ortamda 0 V'dan başlanarak çekim alınamamış bu nedenle de demir tayini pH=5 HAc-NaAc EDTA'lı ortamda yapılmıştır. Sığır karaciğerinde bulunan Fe(III) iyonlarının miktarı $210 \pm 10 \mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur (Çizelge 5.1.b).



Şekil 5.6. Sığır karaciğerinde pH=5 0,1 M HAc-NaAc tamponu ortamında Fe(III) iyonları tayini
a) 8,0 mL 0,1M HAc-NaAc tamponu + 0,1mL numune + 1,5mL 0,1M EDTA, (pH=5)
b) a + 0,1mL 1×10^{-3} M Fe(III)
c) b + 0,1mL 1×10^{-3} M Fe(III)

Selenit iyonları miktar tayini

Asidik ortamlarda molibden ve selenitin birarada bulunduğu çözeltilerde -1,1 V civarında hidrojen çıkışından hemen önce bir pik gözlenmektedir. Bu pik, selenitin molibden iyonlarıyla oluşturduğu Mo-Se bileşiğinin etkisiyle, hidrojenin indirgenmesi kolaylaşması sonucu oluşan hidrojenin katalitik pikidir. Bu katalitik pik selenitin standart eklemelerine duyarlıdır ve buradan 10^{-9} M'a kadar selenitin miktar tayini yapılabilmektedir [69]. Katalitik pikten yararlanarak karaciğerdeki selenitin miktar tayini yapıldı. Karaciğer numunesi çözüldükten sonra 10 mL'ye seyreltilmişti. Bu numuneden 1,0 mL alınıp tekrar 10mL'ye seyreltildi ve buradan 0,1 mL alınıp, 10mL HAc-NaAc (pH=3,3) elektroliti içerisinde polarogramı kaydedildi (Şekil 5.7 a). Daha sonra ortama 2×10^{-5} M Mo(VI) iyonları ilave edildi (Şekil 5.7 b). Mo (VI) iyonları ilavesiyle -1,1 V'da ortaya çıkan Mo-Se katalitik piki b'de görülmektedir ve standart selenit ilaveleri (Şekil 5.7 c, d, e) yapılarak pH=3 HAc-NaAc (0,1 M) elektroliti ortamında selenit iyonları derişimi 1800 ± 40 µg/g olarak tespit edilmiştir (Çizelge 5.1.b) .



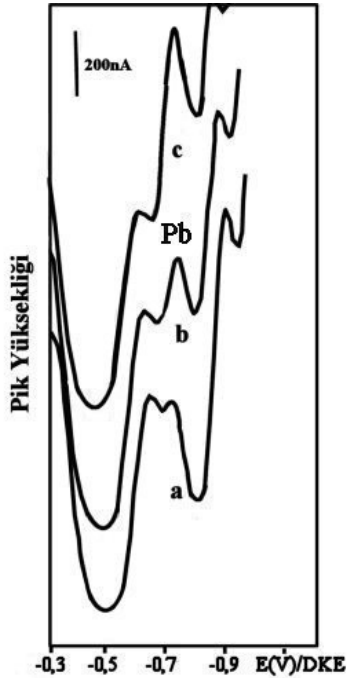
Şekil 5.7. Sığır karaciğerinde pH=3,3 HAc-NaAc (0,1 M) tamponu ortamında Se(IV) iyonlarının katalitik tayini
 a) 10,0 mL HAc-NaAc (0,1 M) tamponu elektroliti + 0,1 mL 10 kat seyreltilmiş numune; (pH=3,3)
 b) a + 0,2 mL 1×10^{-3} M Mo(VI)
 c) b + 0,3 mL 1×10^{-4} M Se(IV);
 d) c + 0,3 mL 1×10^{-4} M Se(IV)
 e) d + 0,3 mL 1×10^{-4} M Se(IV)

Kurşun(II) iyonları tayini

Numunedeki kurşun tayinini yapmak için, çözünürleştirilen karaciğer numunesi $PbCl_2$ şeklinde çökmüş olabilecek kurşunu çözmek için ısıtıldı. Soğutulduktan sonra, numuneden 0,3 mL alınıp, pH=2 HAc-NaAc (0,1 M) EDTA'lı ortamda polarogramı alındığında -0,3 V, -0,67 V, -0,71 V ve -0,91 V'da dört adet pik gözlemlendi (Şekil 5.8). -0,3 V'daki pikin Mo-EDTA, -0,67 V'daki pikin selenite, -0,71 V'daki pikin Pb-

EDTA ve -0,91 V'daki pikin ise Cd-EDTA'ya ait olabileceği, Şekil 5.1'de daha az miktarda numune ile çalışılan aynı ortamda Cd, Mo ve Pb iyonları eklendiğinde bu iyonların EDTA ile kompleks piklerinde görülen artıştan tahmin edildi. Standart kurşun eklemeleriyle -0,71 V'daki Pb-EDTA kompleksinin pikinden yararlanarak numunedeki kurşun miktarı $290 \pm 13 \mu\text{g/g}$ olarak tespit edildi (Çizelge 5.1.a). pH=2 HAc-NaAc (0,1 M) EDTA'lı ortamda Şekil 5.1'de 0,1 mL sığır karaciğeri numunesinin polarogramı alınırken, Şekil 5.8'de 0,3 mL numunenin polarogramı tarama hızı düşürülerek (hassasiyet artırılarak) alındı. Böylece piklerin birbirinden daha çok ayrılması sağlanarak, Pb-EDTA piki daha iyi gözlenebilir hale getirildi.

Zn tayini yapılırken (Şekil 5.5) aynı zamanda -0,40 V'da Pb piki tespit edilmiş ve bu ortamda pH=2 EDTA'lı ortamdaki sonuca yakın bir değer elde edilmiştir. Ancak pH=2 EDTA'lı ortamdaki Pb piki hem daha keskin olduğundan hem de daha az miktarda numune kullanılarak keskin pik elde edilebildiğinden, tayin için bu ortam seçildi.



Şekil 5.8. pH=2,0 EDTA da Pb(II) Tayini
a) 8,0 mL 0,1 M HAc-NaAc tamponu elektroliti + 1,0 mL 0,1 M EDTA+ 0,3 mL numune (Sığır karaciğeri), (pH=2,0)
b) a+0,1 mL 1×10^{-3} M Pb(II)
c) b+0,1mL 1×10^{-3} M Pb(II)

Molibden(VI) iyonları tayini

Karaciğerdeki Mo(VI)'nin pH=2 HAc-NaAc ve EDTA'lı ortamda -0,33V'daki pikden (Şekil 5.1) bulunan miktarı 130 ± 10 µg/g olarak bulundu (Çizelge 5.1.b).

Çizelge 5.1.a. Sığır karaciğerinde bulunan Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarının selenit ile girişimin olduğu ortamda miktar tayinleri

İyonlar	Cd(II) µg/g	Pb(II) µg/g	Zn(II) µg/g	Cu(II) µg/g
Ortam	pH=4 HAc-NaAc+ EDTA	pH=2 HAc-NaAc+ EDTA	pH=4 HAc-NaAc	pH=6 HAc-NaAc+ EDTA
Derişim	175 ± 15	290 ± 13	200 ± 10	160 ± 15

Not; Sonuçlar %90 güven seviyesinde 4 sonucun ortalamasıdır, $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$, N=4

Çizelge 5.1.b. Sığır karaciğerinde bulunan Cr(III), Fe(III), Se(IV), Mo(VI) ve Ti(IV) iyonlarının miktar tayinleri

İyonlar	Cr(III) µg/g	Fe(III) µg/g	Se (IV) µg/g	Mo (VI) µg/g	Ti (IV) µg/g
Ortam	pH=6 HAc-NaAc+ EDTA	pH=6 HAc-NaAc+ EDTA	pH=3,3 HAc-NaAc	pH=2 HAc-NaAc+ EDTA	pH=4 HAc-NaAc+ EDTA
Derişim	170	210 ± 10	1800 ± 40	130 ± 10	160 ± 10

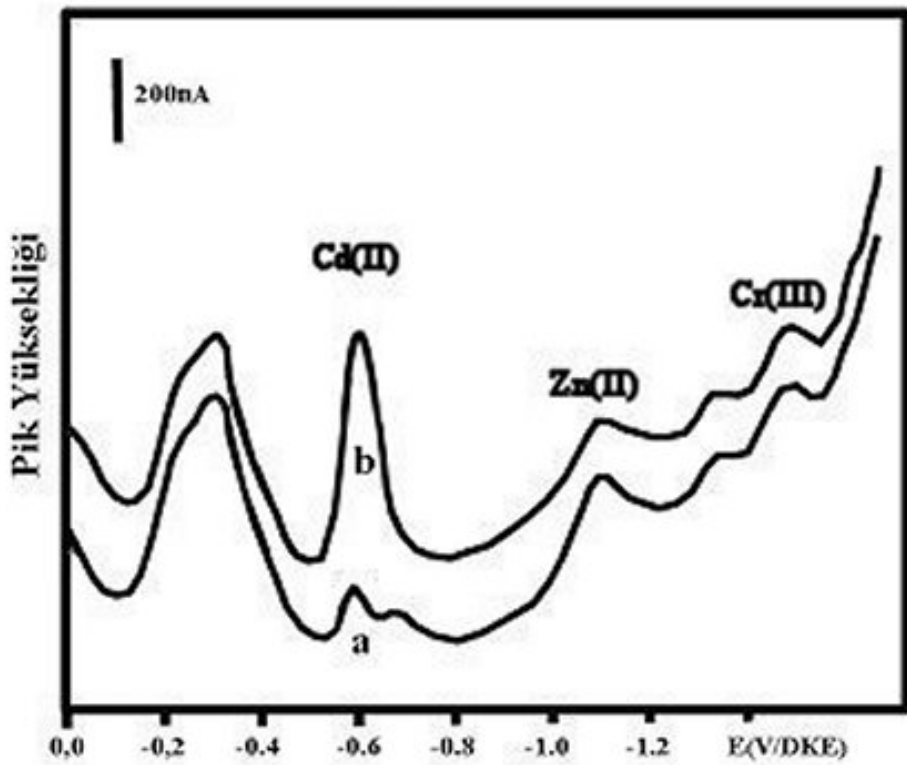
Not; Sonuçlar %90 güven seviyesinde 3 sonucun ortalamasıdır, $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$, N=3

5.1.3. Sığır karaciğerinde bulunan iyonların selenitle etkileşimin olmadığı ortam koşullarındaki miktar tayinleri

Daha önce yapılan çalışmalardan [70], pH=8,5 0,1M NaAc elektroliti ortamında Cd(II), Pb(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının *selenitle etkileşmediği* bilinmektedir. Bu çalışmada karaciğerdeki Cd(II), Pb(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının miktar tayinleri aşağıda verildiği şekilde yapılmıştır. Ayrıca bulunan bu sonuçlar intermetalik etkileşimin olduğu ortamlardaki (5.1.2) tayin sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

0,1 M NaAc, pH=8,5 Ortamında Cd(II) tayini

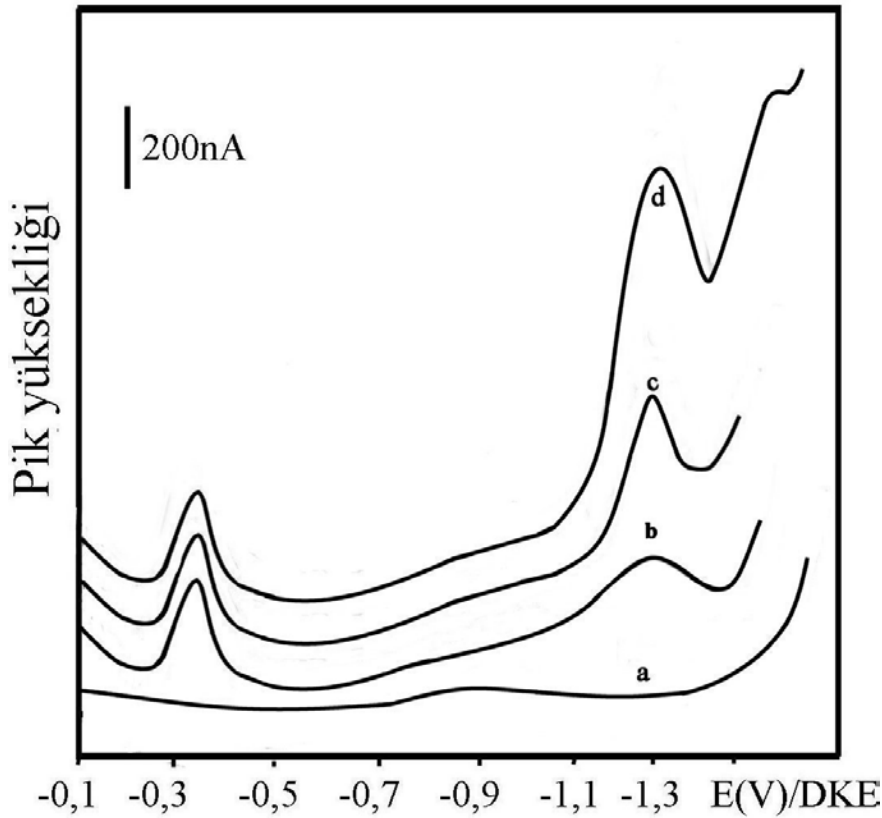
İntermetalik bileşiğin oluşmadığı 0,1M NaAc, pH=8,5 elektrolit ortamında, numunenin polarogramı alınmıştır. Şekil 5.9'da -0,6 V'da Cd(II), -1,1 V'da Zn(II) ve -1,4 V'da da Cr(III) iyonlarının piklerinin olduğu standart eklemelerle tespit edilmiş ve bu ortamda Cd(II) iyonlarının miktarı $290 \pm 10 \mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Etkileşimin olmadığı elektrolit ortamında yapılan çalışmada bulunan kadmiyum miktarı, etkileşimin olduğu ortamda bulunan kadmiyum miktarından büyüktür. Bu da etkileşimin bulunduğu ortamda yapılan çalışma ile kadmiyum miktarının doğru olarak tespit edilemediğini göstermiştir (Çizelge 5.2).



Şekil 5.9. Sığır karaciğerinde 0,1 M NaAc elektroliti (pH=8,5) ortamında Cd(II) iyonları miktar tayini
a) 7,0 mL 0,1 M NaAc elektroliti + 0,1 mL numune, (pH=8,5)
b) a+0,1 mL 1×10^{-3} M Cd(II)

0,1 M NaAc, pH=8,5 ortamında Pb(II) tayini

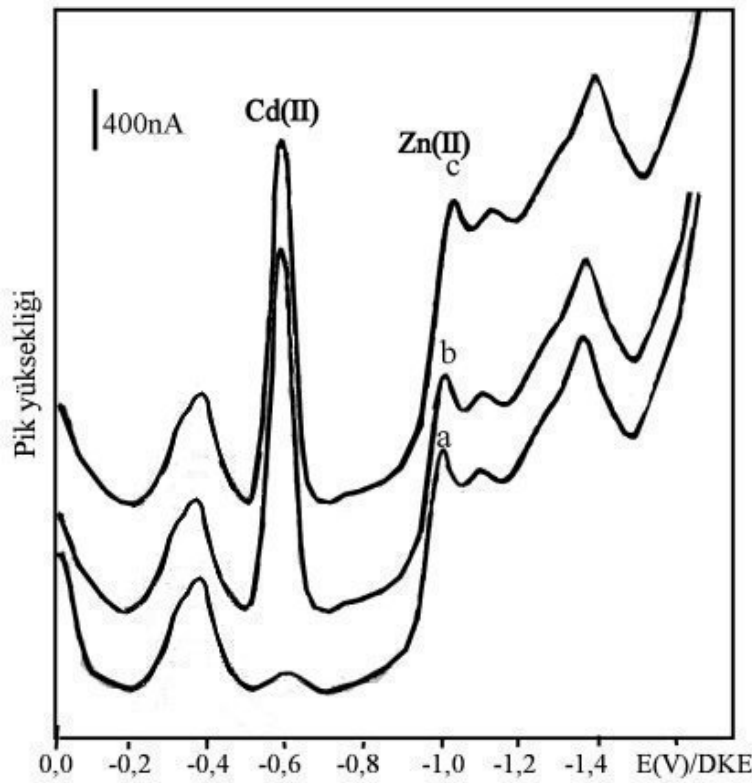
Karaciğer numunesinin, etkileşimin olmadığı şartlarda polarogramı (Şekil 5.10 a) alındıktan sonra ortama EDTA eklenmiş (Şekil 5.10 b) ve -1.3 V'da Pb-EDTA ve -0,34 V'da Cu-EDTA pikleri tespit edilmiştir. Ard arda standart kurşun eklemeleri yapılarak (c, d) kurşun miktarı $520 \pm 20 \mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Etkileşimin olmadığı elektrolit ortamında yapılan çalışmada bulunan kurşun miktarı, etkileşimin olduğu ortamda bulunan kurşun miktarından büyüktür. Bu da etkileşimin bulunduğu ortamda yapılan çalışma ile kurşun miktarının doğru olarak tespit edilemediğini göstermiştir (Çizelge 5.2).



Şekil 5.10. Sığır karaciğerinde 0,1 M NaAc elektroliti (pH=8,5) ortamında Pb(II) iyonları miktar tayini
 (a) 9,0 mL 0,1 M NaAc elektroliti + 0,1 mL numune, (pH=8,5)
 (b) a+0,2 mL 0,1 M EDTA
 (c) b+0,1 mL 1×10^{-3} M Pb(II)
 (d) c+0,1 mL 1×10^{-3} M Pb(II)

0,1 M NaAc, pH=8,5 Ortamında Zn(II) tayini

Bu çalışmada da etkileşimin olmadığı pH=8,5 NaAc elektroliti ortamında -1,0 V'da çinko piki gözlenmiş ve standart eklemelerle $320 \pm 30 \mu\text{g/g}$ çinko bulunmuştur (Şekil 5.11). Etkileşimin gözlenmediği bu ortamda bulunan Zn miktarı, etkileşimin olabileceği ortamda gözlenenden daha büyüktür (Çizelge 5.2).

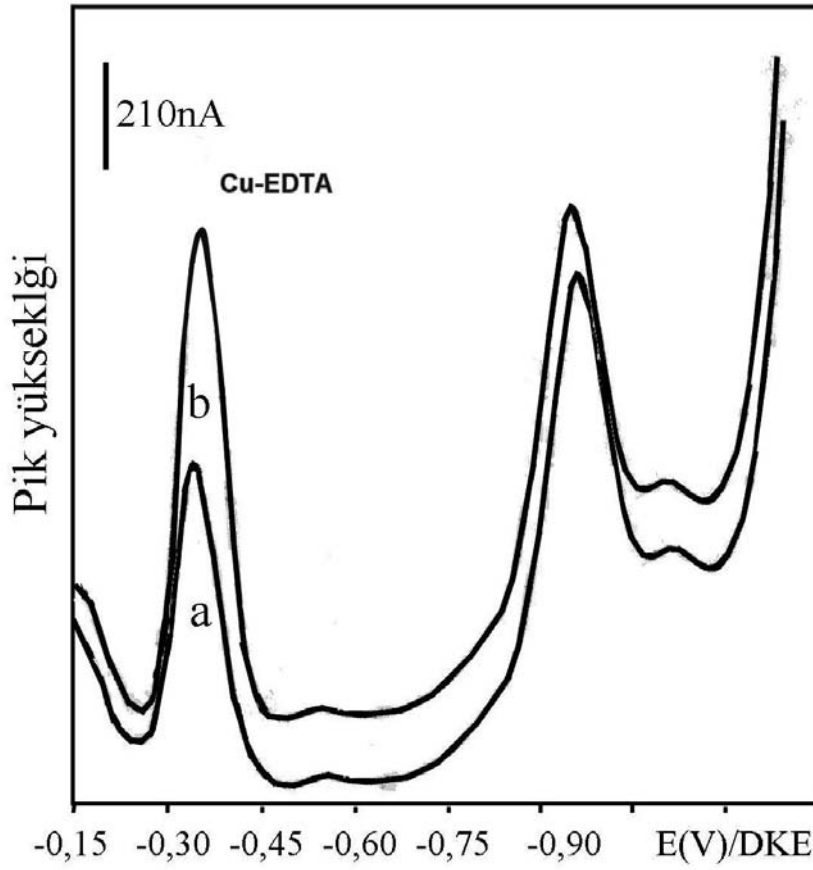


Şekil 5.11. Sığır karaciğerinde 0,1 M NaAc elektroliti (pH=8,5) ortamında Zn(II) iyonları miktar tayini
 a) 10,0 mL 0,1M NaAc elektroliti + 0,2 mL numune, (pH=8,5)
 b) a+0,2 mL 1×10^{-3} M Cd(II)
 c) b+0,1 mL 1×10^{-3} M Zn(II)

0,1 M NaAc, pH=8,5 ortamında Cu(II) tayini

Cu(II) iyonları miktar tayini pH=8,5'da EDTA'lı ortamda alınan polarogramda -0,34 V'da Cu-EDTA piki üzerine standart bakır eklemeleri sonucunda, bakır miktarı $170 \pm 10 \mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur (Şekil 5.12). Etkileşimin olmadığı elektrolit ortamında yapılan bu çalışmada bulunan bakır miktarı, etkileşimin olduğu ortamda bulunan

bakır miktarına (160 ± 15) çok yakındır. Bunun sebebi ise, bakırın pH=6 EDTA'lı ortamda selenitle etkileşiminin diğer katyonlara göre daha az olmasıdır. Ama tayin sonucundan da görüldüğü gibi etkileşim az da olsa mevcuttur ve sonuç pH=8,5'dakinden daha küçüktür. Bu da etkileşimin bulunduğu ortamda yapılan çalışma ile bakır miktarının tam doğru olarak tespit edilemediğini göstermiştir (Çizelge 5.2).



Şekil 5.12. Sığır karaciğerinde 0,1 M NaAc elektroliti (pH=8,5) ortamında Cu(II) iyonları miktar tayini
 (a) 10,0 mL 0,1 M NaAc elektroliti + 0,2 mL numune + 1,0 mL 0,1M EDTA, (pH=8,5)
 (b) a+0,1 mL 1×10^{-3} M Cu(II)

Çizelge 5.2. İyonların girişimlerinin önlendiği pH=8,5 ve girişim yaptıkları pH'lardaki miktarlarının karşılaştırılması

İyonlar	Cd(II) µg/g	Pb(II) µg/g	Zn(II) µg/g	Cu(II) µg/g
Farklı Ortamlar	pH=4 175 ± 15	pH=2 290 ± 13	pH=4 200 ± 10	pH=6 160 ± 15
pH=8,5 0,1M NaAc	290 ± 10	520 ± 20	320 ± 30	170 ± 10

Not; Sonuçlar %95 güven seviyesinde 3 sonucun ortalamasıdır, $\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$

Çizelge 5.2'ye göre sığır karaciğerinde bulunan Cd(II), Pb(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının selenitle etkileşimlerinin engellendiği ortamdaki (pH=8,5, NaAc) miktarları, bu iyonların selenitle etkileştikleri ortamdaki miktarlarından daha büyük çıkmıştır. Bu çalışma sonucunda etkileşimin engellenmesinin, ağır metallerin doğru olarak tayin edilebilmeleri için önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

5.2. Diferansiyel Puls Polarografisi Yöntemiyle Sülfid İyonlarının Doğrudan Tayini

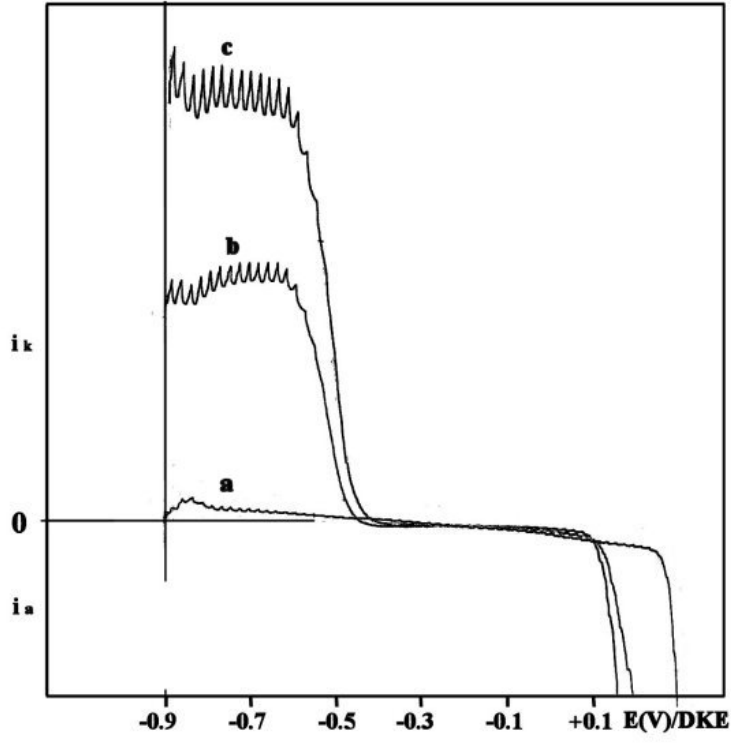
Sülfid yiyeceklerde koruyucu ve antimikrobial, etkin antioksidan, bozulmayı önleyici madde olarak kullanılır. Kükürt içeren yiyecekler kuru meyveler, kuru sebzeler, bisküviler, jöle(jelatin)ler, hardal ve şarap örnek olarak verilebilir. Sülfid çeşitli yiyeceklerle vücuda alınabildiği için, yiyeceklerde bulunan sülfid iyonlarının miktar tayinini duyarlı bir yöntemle yapmak önemlidir.

Yiyecek ve ilaçlarda kükürtlü bileşiklerden kükürt dioksit, sodyum sülfid, sodyum bisülfid, potasyum bisülfid sodyum metabisülfid ve potasyum metabisülfidin kullanımının güvenliliği tartışılmaktadır [128].

Sülfid iyonlarının elektrot yüzeyindeki davranışlarını incelemek amacı ile doğru akım polarografisi (DC) kullanıldı. Sülfid iyonlarının doğrudan tayinini gerçekleştirmek için 0,1, 1, 2, 4 M HCl ve HClO₄ ve pH=3, 4, 5, 6, 7 HAc-NaAc (0,1 M) elektroliti ortamlarında polarogramı alındı.

5.2.1. Sülfid iyonunun doğru akım polarografi yöntemi ile incelenmesi

DPP yöntemi ile katyon ya da anyonların elektrot yüzeyinde yükseltgenip indirgendikleri belirlenemez. Sülfid anyonlarının DCE üzerinde indirgendii yada yükseltgendii belirlenmesi amacı ile 4, 1, 0,1 M HCl ve pH=4 HAc-NaAc (0,1 M) elektroliti ortamlarında doğru akım polarografisi (DC, normal polarografi) alındı. Bunun için PAR 174-A analiz potansiyostat cihazının tarama düğmesi kapalı (off) konumda iken, yazıcı açıldı ve yazıcıda bulunan kağıt üzerine kalemle X ve Y yönünde sıfır akım çizgisi çizildi. Daha sonra numune hücreye ilave edilip PAR 174-A analiz cihazının tarama düğmesi açık (excell) konumuna getirildi ve kalemin kendi kendine geldiği konumdan tarama başlatılıp, sülfid iyonlarının polarogramı alındı. Doğru akım polarogramları alınırken anodik (- yönden pozitif e doğru tarama) (Şekil 5.13) ve katodik (+ yönden negatif e doğru tarama) yönde taramalar (Şekil 5.14) gerçekleştirildi. Şekil 5.13 ve 14'den anlaşıldığı gibi sülfid anyonlarının +0,1 V'ta anodik, -0,6 V'da katodik dalgası gözlemlendi [84]. Tarama sıfır çizgisinin üzerinden başladığı için sülfid iyonlarının indirgendii tespit edildi.

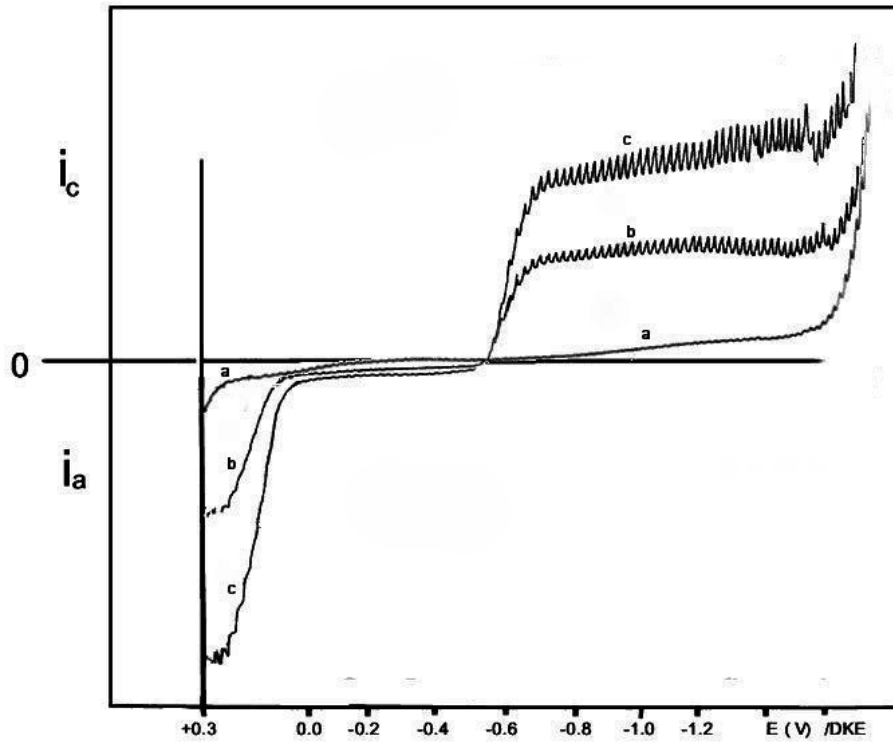


Şekil 5.13. Sülfıt ıyonlarının DC polarografık taraması (negatıf potansiyelden negatıf potansiyele)

a) 10 mL HAc-NaAc (0,1M) elektrolıti, (pH=4)

b) a + 0,05 mL 0,2 M SO_3^{2-}

c) b + 0,05 mL 0,2 M SO_3^{2-}



Şekil 5.14. Sülfıt ıyonlarının DC polarografık taraması (pozıtfıten negatıf potansıyele)
 a) 10 mL HAc-NaAc (0,1M) elektrolıtı, (pH=4)
 b) a + 0,05 mL 0,2 M SO_3^{2-}
 c) b + 0,05 mL 0,2 M SO_3^{2-}

5.2.2. Sülfıt tayını

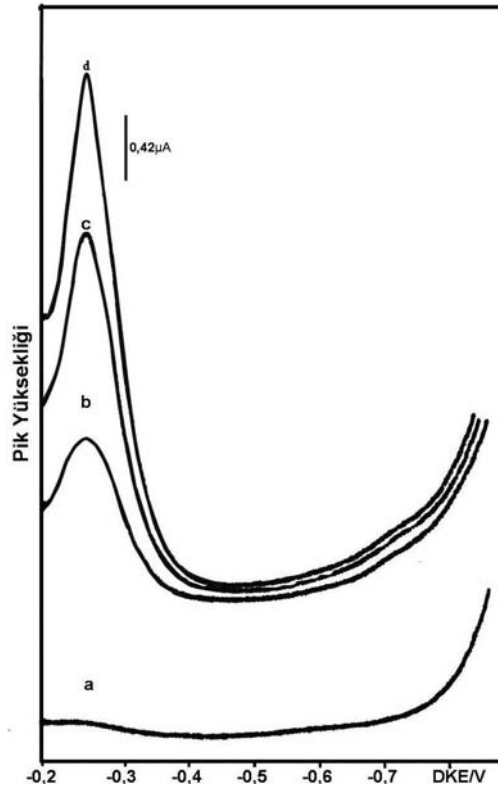
Sülfıt anyonlarının DCE üzerinde indirgendığı tespıt edıldıktan sonra, tayınını gerekleştırmek için 4, 2, 1, 0,1 M HCl ve pH=2, 3, 4, 6 HAc-NaAc (0,1 M) elektrolıtı ortamlarında DPP ile polarogramları alındı.

HCl ortamında sülfıt tayını

Somer ve Koçak'ın yaptığı çalışmada havadaki SO_2 'ın SeO_3^{2-} ile tayını [83] esnasında asıdık ortam kullanılmıştır. Bunun üzerine asıdık ortamda sülfıtın elektroaktıflığının incelenmesi ile çalışmalara başlandı. Sülfıt anyonunun 4 M HCl elektrolıtinde polarogramı alındığında SO_3^{2-} anyonlarının -0,26 V'da pıkı gözlendi. Ancak bu çalışma esnasında potansiyel taramasına ancak -0,2 V'dan başlanabıldı.

Ortamda fazlaca klörür anyonu bulunduğu için DCE'deki cıvanın yükseltgenmesi ile oluşan Hg_2^{2+} , ortamdaki klörür ile Hg_2Cl_2 oluşturur, denge sağa kayar ve elementel cıvanın yükseltgenmesi kolaylaşır. Bu durumda cıvanın yükseltgenme piki büyür ve 0 V'dan polarogram almayı engeller. İşte bu sebeple taramaya ancak -0,2 V'dan başlanabildi (Şekil 5.15). Bu çalışmadan sülfid iyonlarının elektroaktif olduğu tespit edildi.

Asidik ortamda sülfid tayini yapıldığında daima negatif yönde hata tespit edildi (Çizelge 5.3).

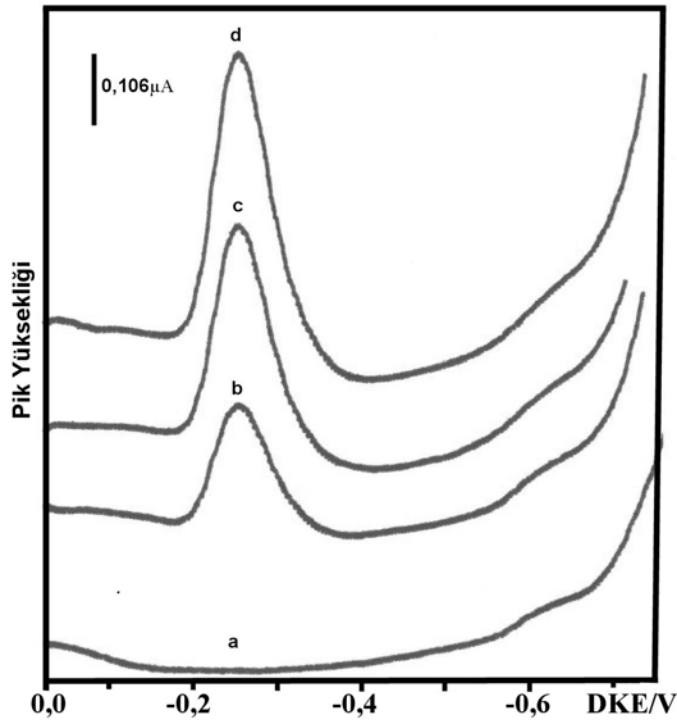


Şekil 5.15. HCl ortamında sülfid iyonlarının DPP polarogramı

- a) 10 mL HCl çözeltisi, (4M)
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M SO_3^{2-}
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M SO_3^{2-}
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M SO_3^{2-}

HClO₄ ortamında sülfitin polarogramı

HClO₄ elektrolitinde, cıvanın yükseltgenmesi HCl elektrolitindekinden daha zor olduğu için HClO₄ ortamında sülfid iyonlarının miktar tayininin yapıp yapılamayacağı araştırıldı (Şekil 5.16). HClO₄ elektroliti ortamında yapılan çalışmalarda standart eklemelere karşılık, pik yüksekliklerindeki artışların orantılı olmadığı gözlemlendi. Kullanılan elektrolitin yükseltgen etkisinin bu duruma sebebiyet verebileceği düşünüldü.

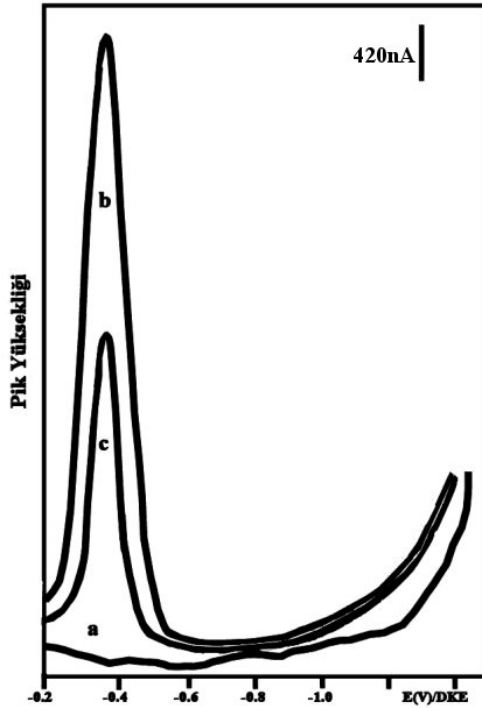


Şekil 5.16. HClO₄ ortamında sülfid iyonlarının DPP polarogramı

- a) 10 mL HClO₄ elektroliti, (4 M)
- b) a+ 0,1 mL 1x10⁻³ M SO₃²⁻
- c) b+0,1 mL 1x10⁻³ M SO₃²⁻
- d) c+0,1 mL 1x10⁻³ M SO₃²⁻

Sülfitin asidik ortamda davranışları

Çalışmalar asidik ortamda gerçekleştirildiğinde sülfite pikinde, zamanla veya hücreden N_2 gazı geçirildikçe, küçülme olduğu tespit edildi (Şekil 5.17).



Şekil 5.17. Sülfite iyonlarının hava ile teması durumunda pik yüksekliğinin azalması
a) 10 mL HCl elektroliti, (4 M)
b) a + 0,2 mL 4×10^{-3} M SO_3^{2-}
c) b + 10 dakika azot gazı geçirildikten sonra

Asidik ortamdaki bu azalma nedeniyle Çizelge 5.3'ten de görüldüğü gibi 1×10^{-5} M SO_3^{2-} 'in *doğrudan tayini* sırasında tespit edilen sülfite miktarları hep olması gereken değerden eksiktir. Bu durum bizi sülfite asidik ortamda *doğrudan tayininde* sistematik bir hatanın olabileceği sonucuna ulaştırdı [129].

Çizelge 5.3. 4 M HCl elektroliti ortamında 1×10^{-5} M sülfitin miktar tayini

HCl ortamı			
Eklenen sülfid derişimi(M)	Bulunan sülfid derişimi(M)	%Hata	$\bar{X}$
1×10^{-5}	$9,1 \times 10^{-6}$	-9	$8,8 \times 10^{-6}$
	$9,4 \times 10^{-6}$	-6	
	$8,5 \times 10^{-6}$	-15	
	$8,2 \times 10^{-6}$	-17	

N=4, %90 güven seviyesinde

Sülfitin azalmasının üç nedeni olabilir:

- Çözeltilerdeki çözülmüş oksijen
- Azot gazında bulunabilecek oksijen
- Sülfid anyonlarının asidik ortamda SO_2 şeklindeki uzaklaşması

Bu etkilerin giderilmesi için aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

Çözeltilerdeki çözülmüş oksijen

Gerek elektrolit çözeltisini hazırlarken gerekse sülfid çözeltisini hazırlarken kullanılan sudaki, çözülmüş oksijenin varlığı sülfitin, sülfata yükseltgenmesine neden olabilir. Bunu önlemek amacıyla çözeltilerin hazırlanması sırasında N_2 gazı geçirilmiş (içerisindeki oksijen uzaklaştırılmış) su kullanıldı. 0,2 M stok sülfid çözeltisinin içine ise Zn granül atılarak, zamanla hava oksijeni ile sülfitin sülfata yükseltgenmesi engellendi. Ancak yine asidik ortamda çalışıldığında sülfitin, zamanla ve hücreden gaz geçirildikçe azaldığı gözlemlendi.

Azot gazının saflaştırılması (Jones İndirgeyicisi)

Jones indirgeyicisi cıva kaplı Zn granüllerden oluşmuş, nerdeyse saf metaller(çinko, alüminyum, kadmiyum, kurşun, bakır gibi) kadar etkin bir indirgendir. Bu granüllerin bulunduğu ortama konulan Cr(III) çözeltisi, granüller sayesinde Cr(II)'ye indirgenir ve oluşan Cr(II) iyonları azot gazından gelebilecek oksijeni indirger.

Oluşan Cr(III) iyonları ise çinko amalgam sayesinde tekrar Cr(II) halini alır. Bu nedenle jones indirgeyicisi yıkama şişesinde sonsuza kadar kullanılabilir.

Jones indirgeyicisinin hazırlanması



0,25 M Hg(II) çözeltisi hazırlandı. 50 g çinko granülleri alınarak 1M HCl ile temizlendikten sonra üzerleri Hg kaplanıncaya kadar 2-3 dakika Hg(II) çözeltisi içinde karıştırılarak bekletildi. Hg(II) çözeltisi döküldü. Çinko granüllerinin üzeri Hg ile kaplanmış oldu (Eş. 5.1).

Zn iyonları asidik ortamda yükseltgenerek çözünür ve bu çözünen çinko iyonları safsızlık oluşturur. Elementel çinkonun çözünmesini yavaşlatmak amacı ile Zn granüllerinin üzeri cıva ile kaplanır ve böylece Zn'nun yükseltgenmesi yavaşlar. 17 g CrCl₃ tartılıp derişik HCl'de çözölüp bir gece bekletildi (çözelti rengi koyu yeşildi). Daha sonra cıva kaplı bu granüllerle Cr(III) çözeltisi bir şişe içinde çalkalandı. Cr(III) iyonları cıva kaplı elementel Zn ile redoks sonucu Cr(II) iyonlarına indirgendi ve çözelti rengi mavi oldu. Yani çözelti Cr(II) iyonlarının karakteristik rengini(mavi) aldı.

Sülfıt anyonunun tayini sırasında kullanılan azot gazından gelebilecek oksijeni uzaklaştırmak için içerisinde Jones indirgeyicisi bulunan iki tane gaz yıkama şişesi kullanıldı. Şişelerden, çalışılan bir gün boyunca azot gazı geçirildikçe, gazla ilk karşılaşan şişe içindeki Cr(II) çözeltisinin renginin günün sonunda (deneysel çalışma bittiğinde) maviden yeşile döndüğü gözlemlendi. Jones indirgeyicisi kullanılarak azot gazından gelebilecek oksijen uzaklaştırıldı. Azot gazını bu yöntemle saflaştırdıktan sonra da sülfıt pikinde asidik ortamda azalmanın olduğı gözlemlendi. O halde sülfıtın azalmasında başka sebeplerin olduğı tespit edildi.

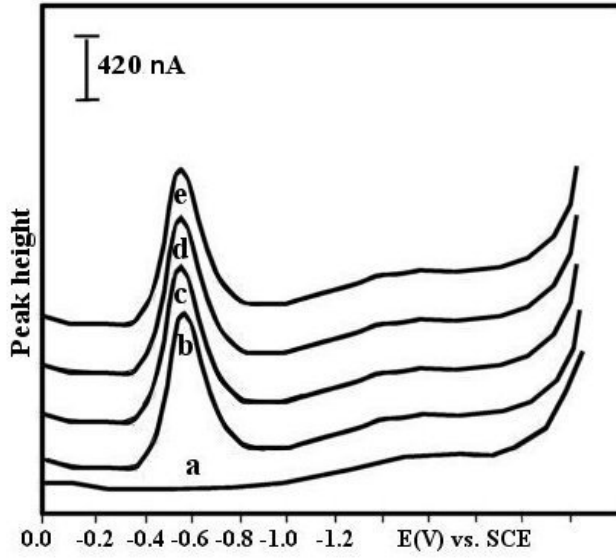
Sülfid iyonunun asidik ortamda SO₂ şeklinde uzaklaşması

Sülfid anyonlarının asidik ortamda sülfüröz asitle dengede bulunması (Eş. 5.2) ve gaz geçirildikçe SO₂'nin ortamdan uzaklaşması Eşitlik 5.2 ve 5.3'te dengenin sağa kaymasına sebep olur. Bu durumda sülfid, SO₂ şeklinde uzaklaşması sülfid pikinin azalmasının üçüncü sebebi olabilir. Bu nedenle daha ileriki çalışmalarda pH=4 - 5 HAc-NaAc (0,1M) elektroliti kullanıldı.

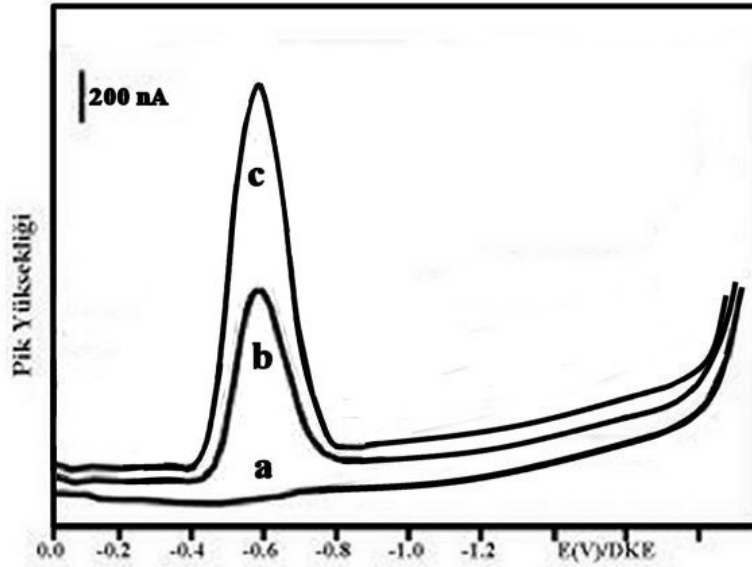


Sülfidin pH=4 HAc- NaAc elektrolitinde davranışları

Asidik ortamda sülfidin tayininin doğru olarak yapılamıyor olması nedeni ile pH=4, 5, 6, 7 HAc-NaAc (0,1M) elektroliti ortamındaki sülfidin polarografik davranışları incelendi. pH arttıkça sülfidin pik yüksekliğinin azaldığı, potansiyelinin negatife doğru kaydığı ve pH=7'den sonra piki akımının gözlenemediği görüldü. Bu nedenle çalışmalar sülfidin miktarının değişmediği pH=4 HAc-NaAc tamponu ortamında -0,6 V'daki pikden yararlanarak tespit edildi (Şekil 5.18). pH=4 HAc-NaAc elektrolitinde derişimi 1×10^{-5} M sülfid, $(1,12 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$ M olarak tespit edildi (Şekil 5.19). Sonuçlar Çizelge 5.4'te verildi. Çalışılan ortamda tayin sınırı 2×10^{-6} M olarak belirlendi. pH=4 HAc-NaAc elektroliti ortamında sülfidin doğrudan tayininde uygun çalışma şartları tespitinden sonra kaysı ve şarapta sülfid tayini yapıldı.



Şekil 5.18. pH=4 HAc-NaAc (0,1 M) ortamında sülfitin kararlılığı
 a) 10 mL HAc-NaAc, (pH=4)
 b) a+0,2 mL 1×10^{-3} M SO_3^{2-}
 c) b+10 dakika sonra
 d) c+5 dakika azot gazı geçirildikten sonra
 e) d+5 dakika azot gazı geçirildikten sonra



Şekil 5.19. Sülfid iyonlarının zamanla ve gaz geçirildikçe azalmadığı ortam şartlarında miktar tayini
 a) 10 mL HAc-NaAc, (pH=4)
 b) a + 0,1mL 1×10^{-3} M SO_3^{2-}
 c) b + 0,1mL 1×10^{-3} M SO_3^{2-}

Çizelge 5.4. pH=4 HAc- NaAc (0,1M) elektrolitinde sülfid miktar tayini

pH=4 HAc- NaAc elektroliti			
Eklenen sülfid derişimi(M)	Bulunan sülfid derişimi(M)	Deney sayısı	% Hata
1×10^{-5}	$(1,12 \pm 0,06) 10^{-5}$	5	12

N=5, %90 GS

5.2.3. Girişimler ve giderilmesi

Sülfid tayini yapılacak numunelerde, sülfid iyonlarının yanında Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Cd(II) gibi iyonlar da bulunabilir. Bu nedenle bu iyonların sülfide girişimleri incelenmiştir. Sülfid iyi bir indirgendir ve Fe(III)'ü Fe(II)'ye indirgeyebilir. Eğer çalışılan numunede sülfidin yanı sıra Fe(III) iyonları varsa sülfitle Fe(III) iyonları arasında redoks reaksiyonu gerçekleşebilir. Reaksiyon gerçekleşse bile kalan sülfid bulunur. Bu durum sülfitle Fe(III) arasındaki girişim değildir. Girişim, sülfitle demir(III) iyonlarının pikleri üst üste çıkarsa gözlenir. Fe(III)'ün, sülfitle girişimini incelemek amacıyla pH=4 HAc- NaAc elektroliti ortamında 1×10^{-5} M sülfid anyonlarının polarogramları alındıktan sonra 10 kata kadar ard arda Fe(III) iyonları ilavesi yapıldı. Bu ilavelerle -0,6 V'daki sülfidin pik yüksekliğinde her hangi bir değişme olmazken, demir iyonlarının -1,2 V'da piki gözlemlendi. Tayinin gerçekleştirileceği ortamda, sülfid ve Fe(III) iyonları arasında, hem redoks reaksiyonunun gerçekleşmediği hem de piklerinin üst üste çakışmadığı, yani girişim yapmadıkları tespit edildi.

Ayrı ayrı Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının da sülfitle girişimleri, sülfid iyonu tayini için uygun görülen pH=4 HAc-NaAc elektroliti ortamında incelendi. Cu(II) iyonları 0.0 V'da ve Pb(II) iyonları -0.34 V'da, Cd ve SO_3^{2-} iyonlarının pik potansiyelleri ise -0,6 V'da gözlemlendi. Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının pik potansiyelleri sülfidin pik potansiyelinden farklı yerde olduğu ve sülfidin bu iyonlarla herhangi bir etkileşmesinin olmadığı sülfidin pik yüksekliğinin değişmemesinden anlaşıldı. pH=4 HAc- NaAc elektroliti ortamında sülfid iyonları üzerine, eşit miktarda Cd(II) iyonları ilavesi yapıldığında -0,6 V'da bulunan sülfid pikinin arttığı gözlemlendi. Diferansiyel puls polarografisi ile pH=4 HAc- NaAc elektroliti ortamında sülfid ile Cd(II)'nin

indirgenme potansiyelinin aynı olduğu tespit edildi. Sülfitin tayininde bu girişimi gidermek için ortama kadmiyum iyonlarının tamamını komplekse alacak kadar (0,8 mL, 0,1 M) EDTA ilave edildi. Bu ilave sonucunda Cd(II) iyonları EDTA ile komplekse alınarak daha negatif potansiyelde indirgenmesi sağlandı. Bunun sonucunda -0,6 V'da gözlenen sülfid pikinin üzerine, standart sülfid çözeltisi eklenerek miktar tayini yapıldı.

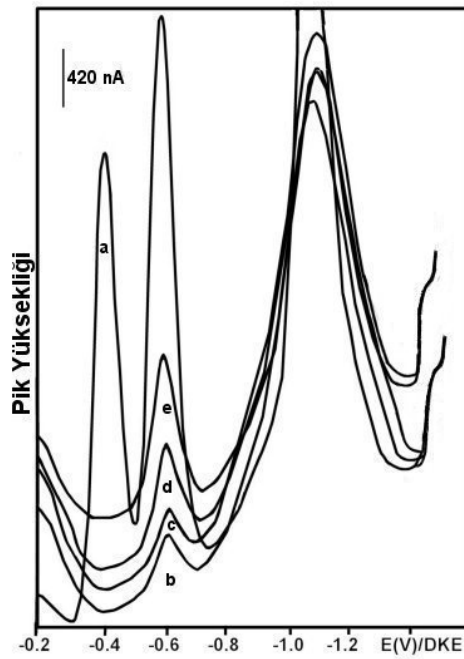
Sülfite, Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn ve Fe(III) iyonlarının tek tek girişimleri çalışıldıktan sonra, 2×10^{-5} M Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Fe(III) iyonlarının bulunduğu ortama bu iyonlara eşit miktarda sülfid iyonları ilave edildi. Sülfid iyonlarına kadmiyumun girişimini gidermek için 0,1 M, 2,5 mL EDTA ilave edilip kadmiyum komplekse alındı (Şekil 5.20 b). Kadmiyumun yanı sıra, girişimleri incelenen diğer katyonlar da EDTA ile kompleks oluşturdıklarından Şekil 5.20 b'de -0,6 V sülfid piki ile -1,1 V'da ağır metallerin EDTA ile oluşturdıkları kompleksin piki gözlemlendi. Ortama eklenen EDTA'nın kadmiyumun tamamını komplekse alıp almadığını anlamak için Şekil 5.20 c'de 0,5 mL 0,1M EDTA daha ilave edildi. -0,6 V'daki pikin yüksekliğinde herhangi bir azalma gözlenmedi. Bu durum kadmiyumun tamamının komplekse alındığını ve -0,6 V'da gözlenen pikin sadece sülfid iyonlarına ait olduğunu gösterdi (Şekil 5.20 c). Ardından standart sülfid ilavesi ile miktar tayini gerçekleştirildi (Şekil 5.20 d, e).

Sülfite eşit miktarda Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Fe(III) iyonlarının bulunduğu ortamda sülfitin miktar tayini sonuçlarındaki hatanın oldukça düşük olduğu tespit edildi (Çizelge 5.5).

Çizelge 5.5. $2 \times 10^{-5} \text{ M SO}_3^{2-}$ iyonunun, Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) ve Fe(III) iyonlarının bulunduğu ortamda tayini

Hücreye eklenen sülfid derişimi (M)	Bulunan sülfid derişimi (M)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	(%) Hata
$2,2 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	$0,2 \times 10^{-5}$	$(2,1 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	-4,5
	$2,3 \times 10^{-5}$				
	$2,0 \times 10^{-5}$				

N=3, %90 Güven seviyesi



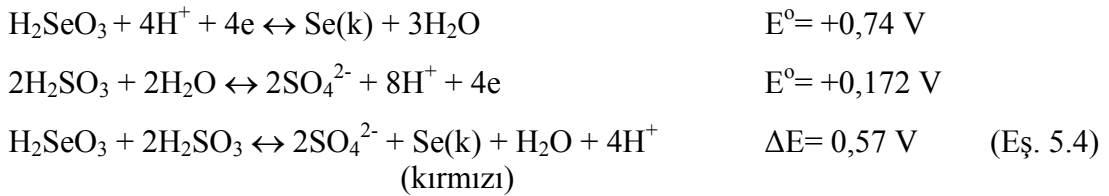
Şekil 5.20. Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Fe(III) katyonlarının sülfid anyonuna girişim etkisinin incelenmesi

- a) 10 mL 0,1 M HAc-NaAc + 0,2'şer mL $1 \times 10^{-3} \text{ M Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Fe(III)}$ iyonları + 0,1 mL $2 \times 10^{-3} \text{ M SO}_3^{2-}$, (pH=4)
- b) a + 2,5 mL 0,1 M EDTA;
- c) b + 0,5 mL 0,1 M EDTA;
- d) c + 0,1 mL $2 \times 10^{-3} \text{ M SO}_3^{2-}$;
- e) d + 0,1 mL $2 \times 10^{-3} \text{ M SO}_3^{2-}$

5.3. Diferansiyel Puls Polarografisi Yöntemiyle Sülfid İyonlarının Dolaylı Tayini

Sülfidin asidik ortamlarda sülfüröz asitle (Eş. 5.2), sülfüröz asidin de SO_2 ile dengede (Eş. 5.3) bulunması nedeni ile ortamdan gaz geçirildikçe SO_2 ortamdan uzaklaşmakta ve H_2SO_3 'ün ayrışmasına (dengenin sağa kaymasına) neden olmaktadır. Böylece gaz geçirildikçe ortamdan sülfid uzaklaşmaktadır. Bu nedenle *asidik* ortamlarda *doğrudan* sülfid tayininin yapılamadığı belirlenmiştir ve doğrudan tayin için pH=4 HAc-NaAc elektrolit ortamı seçilmiştir.

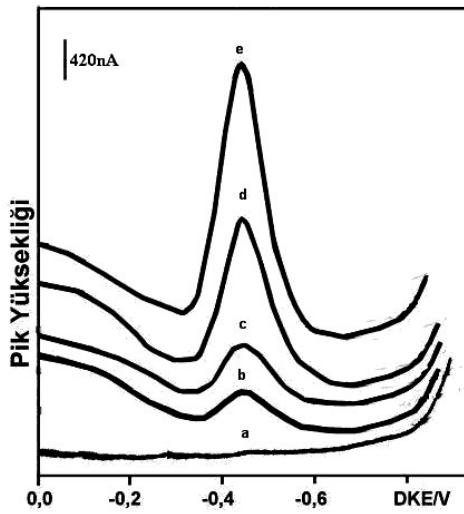
Asidik çözeltilerde çalışıldığında elektroaktif türlerin pik akımı daha yüksektir. Yani aynı miktarda sülfidin asidik ortamda pik yüksekliği, bazik ortamdakinden daha büyüktür. Bu nedenle tayin sınırı da asidik ortamlarda daha düşüktür. Daha düşük derişimde sülfid iyonlarının tayinini gerçekleştirebilmek için dolaylı bir yöntem araştırılmıştır. Sülfidin, selenit ile kantitatif olarak gerçekleşen reaksiyonundan (Eş. 5.4) yararlanarak dolaylı tayininin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği incelenmiştir.



5.3.1. Derişik çözeltide sülfid iyonlarının, selenit yardımıyla dolaylı tayini

Selenitle sülfidin reaksiyonunun gerçekleştiğinin gözlemini yapmak için çalışmalara 0,1'er M selenit ve sülfid çözeltileri karıştırılarak başlandı [83]. Selenit ve sülfid arasındaki reaksiyon sonucunda oluşan elementel selenin kırmızı çökeleği gözlemlendi. Sülfid ve selenit arasındaki reaksiyonda Eşitlik 5.4'ten de görüldüğü gibi 1 mol selenit, 2 mol sülfid ile reaksiyona girmektedir. Reaksiyonun tam olarak gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için ise 5 mL 0,1 M SeO_3^{2-} (5×10^{-4} mol) ve 5 mL 0,1 M Na_2SO_3 (5×10^{-4} mol) çözeltileri (2 kat fazla selenit) bir tüpte karıştırıldıktan sonra ortama reaksiyonu hızlandırmak amacı ile 5 mL 4 M HCl çözeltisi eklendi. Selenit

ve sülfid çözeltileri karıştırılır karıştırmaz çözeltinin renginin kırmızıya dönmesinden, selenit ve sülfid iyonlarının birbiriyle reaksiyona girdiği anlaşıldı (Eş. 5.4) ve ortamda sülfidin tamamı biterken, selenitin fazlası arttı. Buradan alınan 0,25 mL selenit açısından derişik çözelti 10 mL'ye seyreltilerek, 4 M 10 mL HCl elektroliti içinde alınan polarogramda -0,45 V'da selenitin indirgenme piki gözlenirken (Şekil 5.21), -0,25 V'da sülfidin piki gözlenmedi. Bu da bize selenitle sülfidin tam olarak reaksiyona girdiğini, sülfidin tamamen bittiğini ve selenitin ise arttığını gösterdi. Selenitin artan miktarı, numunenin polarogramı alındıktan sonra standart selenit ilavesi ile belirlendi. Başlangıçta aşırı alınmış olan selenit miktarından çıkarılarak, sülfitle reaksiyona giren selenit miktarı bulundu ve numunedeki sülfid miktarına geçildi (Şekil 5.21). 0,033 M olan sülfid çözeltisinin derişimi $(3,2 \pm 0,3) \times 10^{-2}$ olarak bulundu (Çizelge 5.6). Bu sonuçtan selenit ile sülfidin arasındaki reaksiyonun tam olarak gerçekleştiği tespit edildi.



Şekil 5.21. Selenit ile sülfidin reaksiyonundan faydalanarak sülfid tayini

a) 4 M HCl 10 mL elektroliti

b) a + 0,1 mL numune

c) b + 0,1 mL numune

d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Se(IV)

e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Se(IV)

Numune: 5 mL 0,1 M SeO_3^{2-} + 5 mL 0,1 M Na_2SO_3 + 5 mL 4 M HCl
çözeltileri birleştirildi.

Çizelge 5.6. 4 M HCl elektroliti ortamında selenitten yararlanarak sülfite tayini

Teorik sülfite derişimi(M)	Bulunan sülfite derişimi(M)	%Hata	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$
0,033	0,035	+7	0,032	$2,5 \times 10^{-3}$	$(3,2 \pm 0,3) \times 10^{-2}$
	0,031	-6			
	0,032	-3			
	0,030	-9			

GS %90, N=4.

Selenitin pik akımının asidik ortamda daha yüksek olması nedeniyle, polarogram HCl ortamında alındı. Dolaylı yolla sülfite tayininde asidik ortamda çalışıldığından, doğrudan tayine göre sülfite daha düşük derişimlerini tayin etmek mümkündür. Çözeltide kalan selenitin tayini esnasında hücrede asidik ortamın tercih edilmesi, sülfite için bir zarar getirmez çünkü ortamda sülfite kalmamıştır. Sülfite tamamı selenitle reaksiyona girdiği için asidik ortamda alınan polarogramda sadece selenitin piki gözlenir. Havadaki SO_2 'in dolaylı tayininde ise [83], selenit ve SO_2 asidik ortamda reaksiyona girmiştir. Burada ortamın asitliğinin sülfite zarar vermemesinin nedeni selenitle sülfite arasındaki reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesidir.

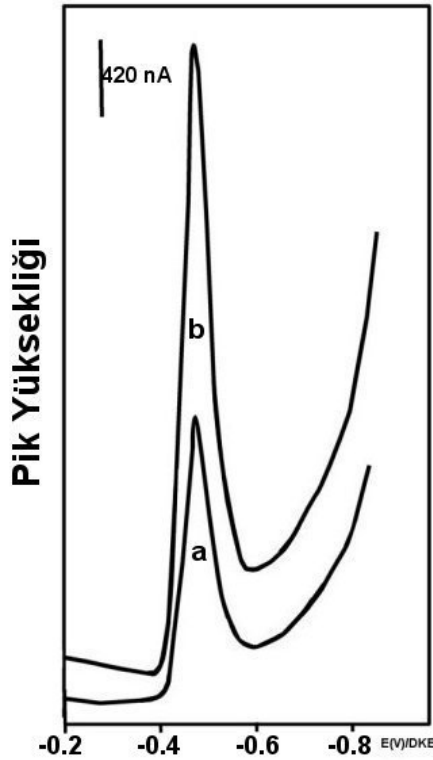
5.3.2. Seyreltik çözeltide sülfite iyonlarının, selenit yardımıyla dolaylı tayini

Derişik çözeltide sülfite ile selenitin reaksiyonunun tam olduğu tespit edildikten sonra seyreltik çözeltideki durumu araştırmak amacıyla bir tüpte 10 mL 5×10^{-5} M sülfite çözeltisiyle 10 mL 5×10^{-5} M selenit çözeltisi birleştirilip, çözeltiye derişik HCl'den 8 mL eklendi (3,5 M HCl). Buradan polarografi hücresine 10 mL alınıp polarogramı alınarak (Şekil 5.22) çözeltide kalan selenitin miktarı bulundu. Başlangıçta tüpe konmuş olan aşırı selenitin miktarından, polarogramından hesapla bulunan selenit miktarı çıkarıldı. Sonuç sülfite reaksiyona giren selenit miktarını verdi. Bu selenit miktarından sülfite miktarına geçildi ve sonuç Çizelge 5.7'de verildi.

Sülfite aksine selenit ile asidik ortamda çalışılabilir ve asidik ortamda selenitin pik yüksekliği daha yüksek pH'lara göre daha büyüktür [130]. Ayrıca asidik ortamda

selenitin tayin sınırı, sülfitin tayin sınırından daha düşüktür. Bu nedenle sülfitin, selenitle dolaylı tayini amaçlanmıştır.

Sülfitin doğrudan tayini pH=4 Hac-NaAc elektroliti ortamında yapılabilirken, selenitle dolaylı tayininde asidik ortamlarda tayin yapılabilmektedir. Doğrudan tayinde tayin sınırı 2×10^{-6} M olarak tespit edilirken, selenitle dolaylı tayininde 6×10^{-7} M'a kadar tayin edilebilmektedir. Sülfid tayini için geliştirilen yöntemlerin ikisinde (doğrudan ya da dolaylı tayin) kısa sürede sülfid tayininin doğru olarak yapılabilmesini sağlamaktadır.



Şekil 5.22. Seyreltik sülfid ve selenit reaksiyonundan yararlanarak sülfid tayini
a) 10 mL numune
b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M SeO_3^{2-}
Numune; 10 mL 5×10^{-5} M SO_3^{2-} + 10 mL 5×10^{-5} M SeO_3^{2-} + 8 mL
derişik

Çizelge 5.7. HCl (3,5 M) elektroliti ortamında selenitten yararlanarak sülfid tayini

Teorik sülfid derişimi(M)	Bulunan sülfid derişimi(M)	%Hata	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$
$1,8 \times 10^{-5}$	$2,1 \times 10^{-5}$	+15	$1,8 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{-5}$
	$1,8 \times 10^{-5}$	0			
	$1,5 \times 10^{-5}$	-16			
	$1,7 \times 10^{-5}$	-2			

Sülfidin doğrudan ve dolaylı tayinini DPP ile gerçekleştirmek için uygun ortam şartları belirlendikten sonra bu tayin yöntemi kayısıya ve şaraba uygulanmıştır.

5.4. Geliştirilen Sülfid Tayin Yöntemlerinin Gıdalara Uygulanması

Sülfid gıda sinayisinde koruyucu olarak kullanılır. Çünkü sülfidin çeşitli gıdalara (sebzeler, meyveler ve içecekler) eklenmesi yükseltgenmeyi önler. Bakterilerin büyümesini engeller ve C vitamininin korunmasını sağlar [131].

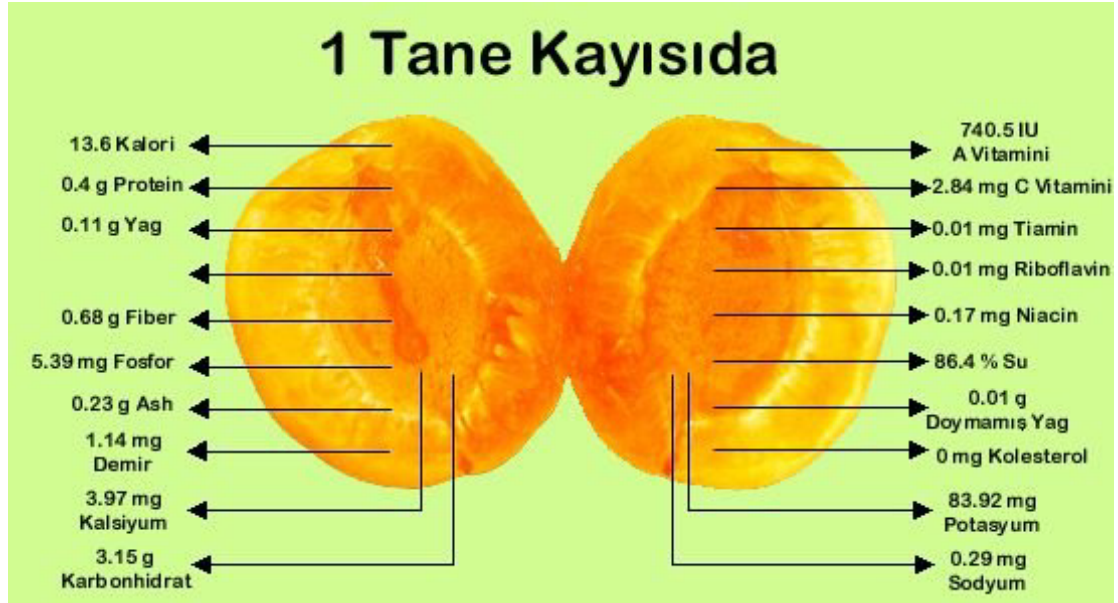
Sülfid iyonlarının tayini için geliştirilen iki farklı tayin metodu kayısı ve çeşitli marka şaraplardaki sülfidin tayini için uygulandı.

5.4.1. Kayısıda bulunan sülfidin tayini

Malatyada yapılan kayısı kükürtleme sezonu boyunca orada çalışan işçiler üzerinde gerçekleştirilen çalışmada, SO_2 'in solunmasının çeşitli astım hastalıklarına sebep olduğu tespit edilmiştir [74]. SO_2 'ye maruz kalan kişilerden alınan serumlarda doğrudan sülfid ve toplam sülfid derişiminin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Son yıllarda kükürt içeren yiyeceklerin alınmasının astıma ve ölümlere sebep olduğu bulunmuştur [75]. Amerika Gıda ve İlaç Yönetimi gıdalardaki sülfid derişiminin 10 ppm'den yüksek olması durumunda ilan edilmesini istemiştir [73].

Kayısı ihtiva ettiği organik ve anorganik maddeler vasıtasıyla insan sağlığına olumlu etkilere sahip bir meyvedir. Şekil 5.23'te kayısıda bulunan bazı mineral ve vitaminler görülmektedir.



Şekil 5.23. Kayısıda bulunan mineraller

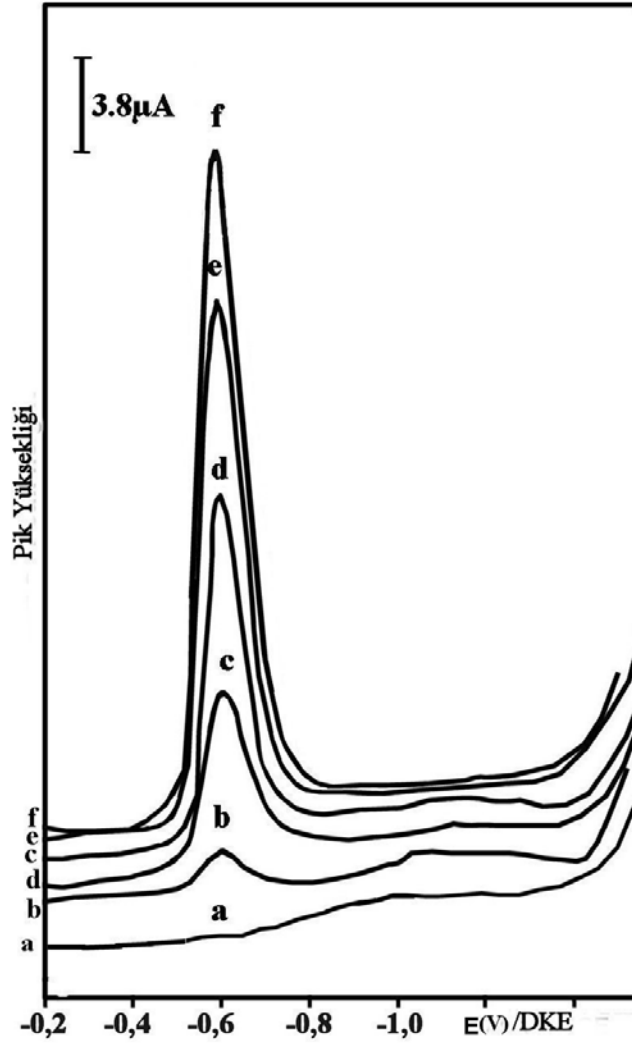
Kayısıdaki sülfitin belirlenen ortam şartlarında tayini

Kayısıdaki sülfitin miktar tayini doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki farklı yolla tespit edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Kayısıdaki sülfitin doğrudan tayini

Kayısıların üzerinde bulunan kükürtün sülfid şeklinde alınması için 50'şer mL 4, 1, ve 0,1'er M HCl, pH=4 HAc - NaAc ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanıldı. Ancak asidik ortamda sülfitin zamanla azaldığı tespit edildiğinden asitle özütlenmiş çözeltilerle çalışılmadı. NaOH ile kayısıdaki sülfitin alınması esnasında kayısılarda kararma oldu yani organik maddelerin de çözündüğü düşünüldü. Bu nedenle NaOH ile de çalışılmadı. pH=4 HAc-NaAc elektrolitinde sülfitin kararlı olduğu bilindiğinden özütleme bu elektrolitle yapıldı. Şekil 5.24 b'de 50 mL pH=4 HAc-NaAc çözeltisi içine 20,52 gram, 3 tane kayısı atılır atılmaz numuneden alınan 0,2

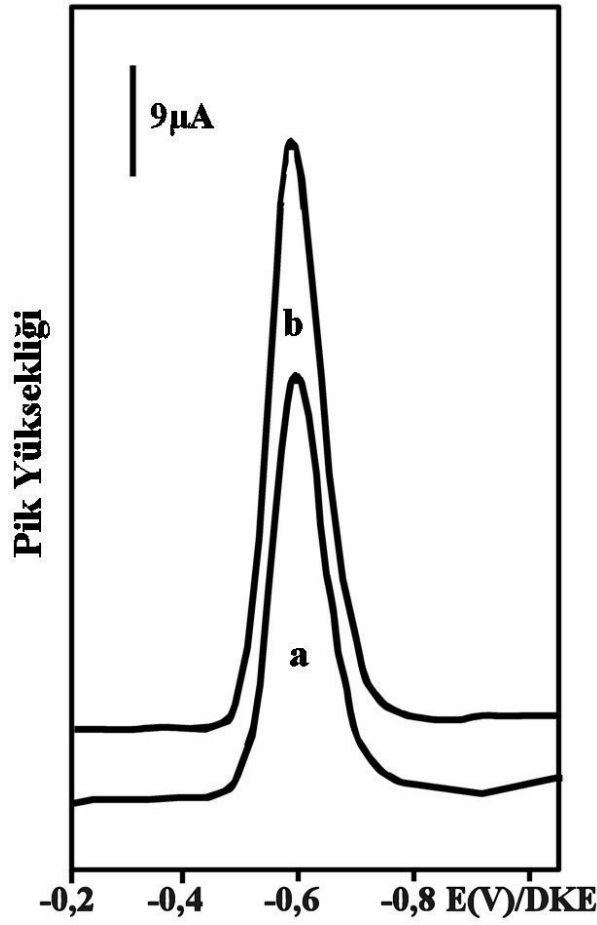
mL'nin polarogramı alındıktan sonra Şekil 5.24 c, d ve e 20'şer dakika ara ile aynı numuneden 0,2'şer mL alınıp polarogramları alındığında c ile d arasında pikte 29 mm artış olduğu, d ile e arasında 19 mm artış; e ve f'de de 19 mm artış tespit edildi. Yani kayısındaki sülfite salımının e'de sabitlendiği gözlemlendi. Şekil 5.24 e ve f'deki pik artışları aynı olduğundan kayısılarda sülfite salımlarının Şekil 5.24 e'de sabitlendiğine karar verildi. Kayısı çözeltiye atıldıktan 1 saat sonra kayısının üzerindeki sülfite tamamının alındığı tespit edildi ve toplam 11 mL çözeltiden 0,2 mL alıp tekrar polarogramı alındıktan sonra standart ekleme ile sülfite miktar tayini yapıldı (Şekil 5.25). pH=4 HAc - NaAc elektrolitindeki kayısı numunesi içindeki sülfite korumak amacı ile azot gazı atmosferinde muhafaza edildi. Bu yolla bulunan kayısındaki sülfite miktarı kg kayısı başına ($1,57 \pm 0,02$) g olarak bulundu (Çizelge 5.8). Kayısıda doğrudan tayinle 1570 ppm sülfite olarak bulunan değerin, TSE'nin kayısı standartına göre verdiği maksimum 2000 ppm sülfite değerine uygun olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.24. pH=4 HAc-NaAc (0,1M) ortamında kayısı numunesinden zamanla sülfite özütlenmesi

- a) 10 mL HAc-NaAc (0,1M), (pH=4)
- b) a+0,2 mL numune (ısılar ıslamaz)
- c) b+0,2 mL numune ıslandıktan 20 dakika sonra
- d) c+0,2 mL numune ıslandıktan 40 dakika sonra
- e) d+0,2 mL numune ıslandıktan 60 dakika sonra
- f) e+0,2 mL numune ıslandıktan 80 dakika sonra

Numune: Yaklaşık 20,52 gram 3 tane kayısı 50 mL pH=4 HAc-NaAc (0,1 M) çözeltisi içine atıldı ve zamanla çözeltiden numuneler alınıp polarogramları alındı. Numune azot atmosferinde bekletildi.



Şekil 5.25. pH=4 HAc-NaAc ortamında kayısıdaki sülfite tayini
 a) 10 mL HAc- NaAc elektroliti + 0,2 mL numune, (pH=4)
 b) 0,6 mL $4,8 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}
 Numune: 20,52 gram 3 Kayısı 1 saat tamponda bekletildi.

Çizelge 5.8. Kayısıda bulunan sülfite tayini

Kayısıda bulunan SO_3^{2-} miktarları (g/kg)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS,(%)
1,58	1,57	0,01	$1,57 \pm 0,02$	0,6
1,56				
1,57				

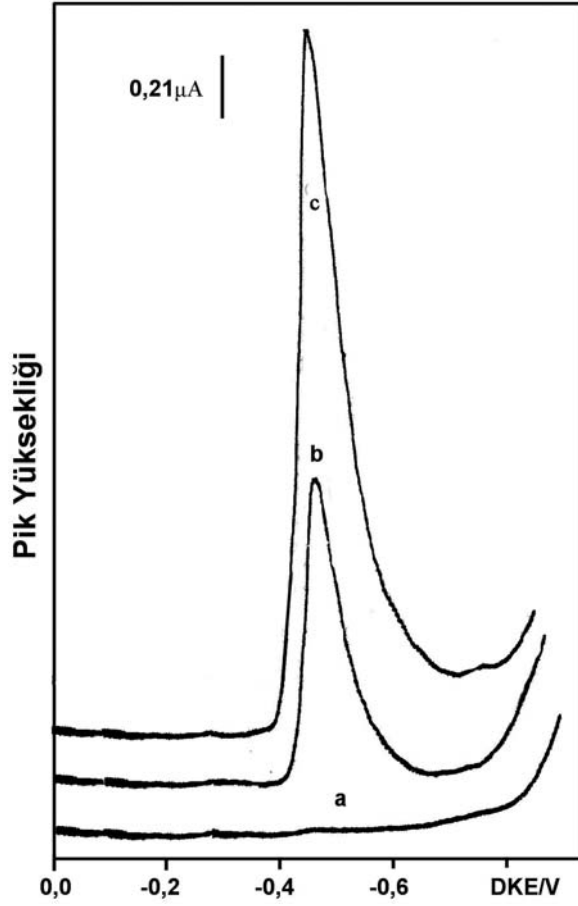
% 90 Güven Seviyesinde, N=3

Kayısıdaki sülfitin dolaylı tayini

Sülfitin tayinini selenitle yapabilmek için, 33 g (3 tane) kayısı 50 mL pH=4 HAc-NaAc (0,1 M) elektrolitinde 1 saat (kayısıdan çözeltiye sülfid salımı sabitleninceye kadar) bekletildi. Sülfitin selenitle tayininde, sülfid miktarından 2 kat daha fazla selenit ilave edilmesi gerektiği için bu numunede bulunan sülfitin yaklaşık miktarı, numuneden alınan 0,1 mL çözeltinin polarogramı alınarak tayin edildi. 50 mL HAc-NaAc'ye ıslanmış kayısı numunesinden 10 mL alınarak içerisindeki sülfitin 2 katı kadar (aşırı) miktarı tam bilinen selenit çözeltisi eklendi ve ortam asitlendirildi. Çözeltide elementel selenit çöktüğü için çözelti kırmızı renk aldı. Sonra ortamda kalan selenitin miktar tayini için, numuneden alınan 1 mL, 10 mL'ye seyreltildi ve bu çözeltiden 0,1 mL numune polarografi hücresine ilave edilip polarogramı 4 M HCl elektroliti ortamında alındı (Şekil 5.26) ve buradan sülfitle selenit reaksiyona girdikten sonra, artan selenitin miktarı bulundu. Başlangıçta aşırı eklenmiş miktardan, bulunan miktar çıkarılarak sülfitle reaksiyona giren selenit ve oradanda sülfid miktarı kg kayısı başına ($1,71 \pm 0,16$) g olduğu tespit edildi (Çizelge 5.9).

Bu bulunan 1710 ppm sülfid sonucu TS'nin izin verdiği en çok 2000 ppm sülfitten daha düşüktür. Tayin esnasında kullanılan kayısı numuneleri birbirinden farklı olduğu için Çizelge 5.9 ve Çizelge 5.8'deki sonuçlar birbirini tutmamaktadır.

Sülfid için geliştirilen iki metodu birbiri ile kıyaslamak amacıyla, aşağıda iki yöntem aynı kayısı numunesine uygulanmıştır.



Şekil 5.26. Selenitten yararlanarak kaysıdaki sülfitin miktar tayini

- a) 10 mL HCl, (4M)
 b) a + 0,1 mL numune
 c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Se(IV)

Numune: 50 mL pH=4 HAc-NaAc de yaklaşık 33 g 3 kaysı 1 saat bekletildikten sonra bu çözeltiden 10mL alınıp, 4 mL 0,1100M Se(IV) ilavesinden sonra 4 mL der HCl eklendi. Buradan 1,0 mL alıp 10 mL'ye seyreltildi ve numunenin 0,1 mL'si polarografi hücresine ilave edildi.

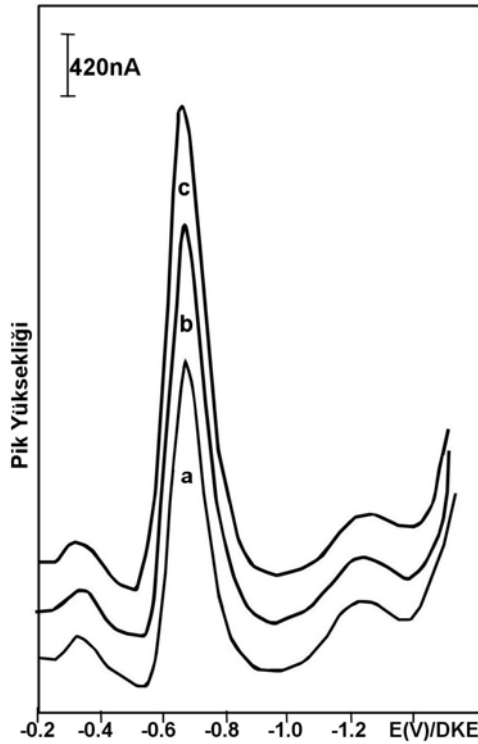
Çizelge 5.9. Kayısıda bulunan sülfitin selenit yardımıyla tayini

Kayısıda bulunan SO_3^{2-} miktarları (dolaylı tayin) (g/kg)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$
1,81	1,71	0,14	$1,7 \pm 0,2$
1,76			
1,55			

N=3, %90 güven seviyesi

Aynı kayısı numunesindeki sülfitin doğrudan ve selenitle dolaylı miktar tayininin karşılaştırılması

Sülfidit tayini için geliştirilen iki yöntem aynı kayısı numunesine uygulanarak yöntemler birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Bunun için 24 g (3 kayısı) alınmış ve 50 mL pH=4 HAc-NaAc (0,1 M) elektroliti ortamında kayısıdaki sülfidit salımı sabitleninceye kadar (1 saat) beklenmiş ve daha sonra numuneden (11 mL ekstraksiyon çözeltisinden) alınan 1,0 mL, 10 mL'ye saf su ile seyreltildikten sonra buradan polarografi hücresine 0,1 mL ilave edilerek kayısıdaki sülfidit miktar tayini doğrudan gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.27). Sonuçlar Çizelge 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.27. Kayısıdaki sülfiditin doğrudan tayini

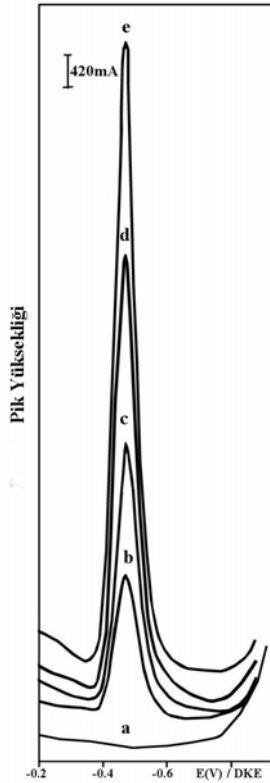
a) 10mL HAc-NaAc elektroliti + 0,1 mL numune, (pH=4)

b) a + 0,1 mL $1,2 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}

c) b + 0,1 mL $1,2 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}

Numune: 24 g (3 kayısı) + 50 mL (pH=4) HAc-NaAc çözeltisi

Aynı numuneden alınan 10 mL numuneye numunedeki sülfitin miktarından fazla olacak miktarda [3 mL 0,1100 M Se(IV)] ilave edilip ortam asitlendirildi (5 mL derişik HCl). Çözeltinin rengi açık kırmızıya döndü. Bunun sebebi, sülfitin selenitle reaksiyonu sonucunda oluşan elementel selenyumdur. Numunedeki sülfitin tamamı selenitle reaksiyona girdikten sonra artan selenitin miktar tayini numuneden alınan 1,0 mL, 10 mL'ye saf su ile seyreltildikten sonra buradan polarografi hücreesine 0,1 mL ilave edildi ve artan selenitin tayini yapıldı (Şekil 5.28) ve kayısı numunesindeki sülfid miktarı hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.28. Selenitten faydalanarak kayısındaki sülfitin dolaylı tayini

- a) 10 mL HCl, (4 M)
- b) a + 0,1 mL numune
- c) b + 0,1 mL numune
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Se(IV)
- e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Se(IV)

Çizelge 5.10. Kayısıda bulunan sülfitin doğrudan ve dolaylı (Selenitten yararlanarak) tayini

	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$
Kayısıda bulunan SO_3^{2-} miktarı (doğrudan) (g/kg)	1,51	0,1	$1,51 \pm 0,1$
Kayısıda bulunan SO_3^{2-} miktarı(dolaylı tayin) (g/kg)	1,53	0,1	$1,53 \pm 0,1$

N=4, %95 Güven seviyesi

Sonuç olarak; aynı kayısı numunesine sülfıt tayini için uyguladığımız, iki farklı yöntemle de numunedeki sülfıtın içeriğini birbirine çok yakın bulundu [130].

5.4.2.Çeşitli marka şaraplardaki sülfıtın polarografik ve iyodometrik yöntemlerle tayinlerinin karşılaştırılması

Sülfıt, şarap yapımında antioksidan ve mikroorganizmaların büyümesinin kontrolünde yardımcı olarak kullanılmaktadır [132]. Şarabın hava (oksijen) ile temasında, alkolün asite dönüşmesini engeller. Taze ve tatlı şaraplar özellikle bu probleme karşı hassastır. Bu tür şarapların içindeki şeker, hava ile temas ettiğinde aerobik bakteriler tarafından asetik asit ve laktik asite dönüştürülebilir. Bu dönüşüm şarabın tadını değiştirir. Sülfıt hem bakterileri hem de havadaki oksijeni indirgeyerek dönüşüme engel olur. Sülfıt indirgen özelliği nedeniyle, kırmızı şarabın renginin uzun süre bozulmadan kalmasını sağlar [133]. Sülfıtsız yapılan şaraplar, zaman geçtikçe bakterilerden ve havadan korunamadığı için renginde bozulma gözlenir. Şarabın renginde kırmızı dışında, diğer renkler (mor/mavi) ortaya çıkabilir. Sülfıt renk kaybını engeller ve kırmızı şarabın değerini artırır. Yine önemli olan bir husus ise sülfıtın; maya ile şarap yapımı esnasındaki işlemlerde oluşan ve istenmeyen tatları veren asetaldehit'i uzaklaştırarak şarabın tadını iyileştirmesidir.

Şaraptaki serbest sülfıt aktif koruyucudur. Şarapta organik bileşiklere bağlı kükürt serbest hale geçebilir. Bu durum zamanla şarabın tadını ve kullanılabilirliğini azaltır ve potansiyel olarak astım hastalığına sahip kişilerin sağlığı için tehlike oluşturur

[134, 135]. Şaraptaki serbest ve toplam sülfite içeriği şarabın kalitesini belirler ve rutin olarak şarap laboratuvarlarında tayinleri yapılır [136, 137].

Geliştirilen yöntem ile çeşitli marka şaraplarda bulunan sülfite iyonlarının tayini diferansiyel puls polarografisi yöntemi ile yapılmıştır. Aynı marka şaraplarda sülfite tayini, Türk standartları enstitüsünün (TSE), sülfite tayinini yaptığı iyodometrik yöntemle yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

İki ucuz marka şarapta (Ucuz A ve B) ve iki de pahalı marka şarapta (Pahalı C ve D) sülfite tayini yapıldı. DPP ile her bir marka için iki farklı tayin gerçekleştirildi.

- İlkinde polarografi hücresine şarap doğrudan ilave edilmiş ve serbest halde bulunan sülfite tayini yapılmıştır.
- İkincisinde ise şarapta bağlı olan sülfite almak amacıyla NaOH ile şarap muamele edilmiş ve toplam (serbest + bağlı) sülfite tayini gerçekleştirilmiştir.

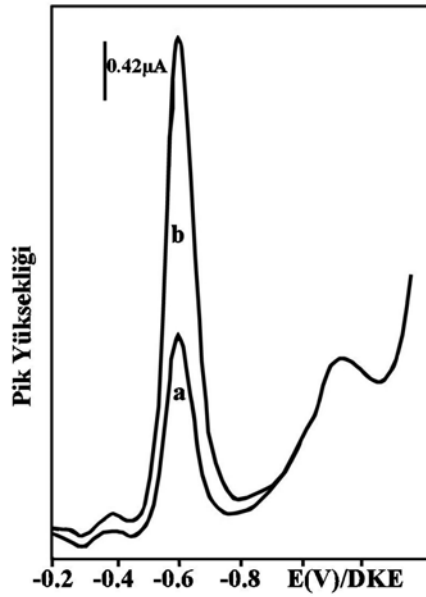
DPP ile elde edilen sülfite derişimleri, iyodometrik yöntemle elde edilen miktarlarla karşılaştırılmıştır.

Ürün standartları

Türk standartları enstitüsünün (TSE) Ocak 1976 TS 522 No'lu standardına göre şarapta toplam 200-400 ppm kükürt dioksite izin verilir. Bu amaçla genellikle sodyum sülfite veya sodyum bisülfite kullanılır.

A (Ucuz) Marka Şarapta Serbest Halde Bulunan Sülfite Tayini

02 Haziran 2006'da piyasadan satın alınan A(ucuz) marka (3 YTL'lik) şarap içinde çözünmüş serbest sülfite tayini (doğrudan) şişe açılır açılmaz DPP ile yapılmış (Şekil 5.29) ve 1 L kırmızı şarapta 24 ± 4 mg sülfite olarak bulunmuştur (Çizelge 5.11).



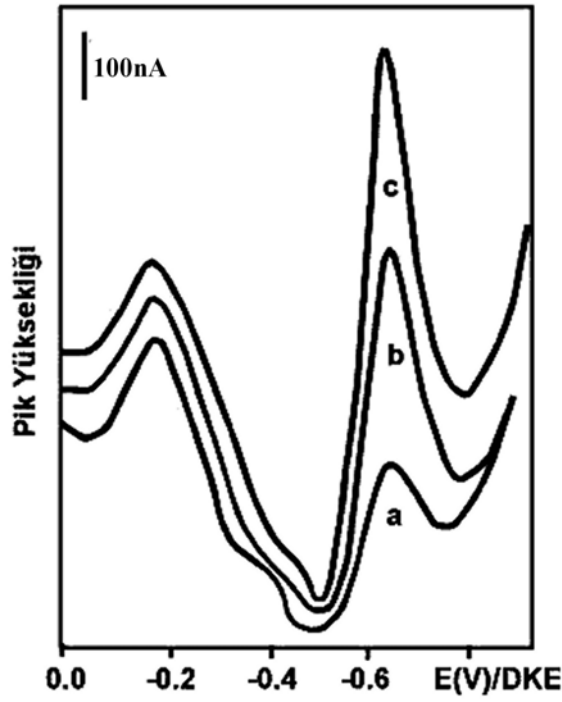
Şekil 5.29. A(ucuz) Şarapta serbest sülfid tayini (doğrudan)
 a) 10 mL HAc-NaAc, (pH=4) + 0,5 mL şarap numunesi
 b) a + 0,1 mL $1,6 \times 10^{-3} \text{ M SO}_3^{2-}$

Çizelge 5.11. Şarapta A(ucuz) bulunan SO_3^{2-} miktarlarının(açılır açılmaz) polarografik tayini

Şarapta bulunan serbest SO_3^{2-} (mg/L şarap)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
22,5	24	4	24 ± 4	17
22,7				
26,3				

% 90 Güven Seviyesinde, N=3

6,5 ay gibi bir zaman sonra ağzı açık şişedeki, A marka(ucuz) şarap ile çalışıldığında, içindeki sülfid miktarının yaklaşık 2 mg/L'ye düştüğü tespit edildi (Şekil 5.30). Sonuçlar Çizelge 5.12'de verildi. Bu azalma şarap içindeki serbest sülfidin zamanla SO_2 gazı şeklinde uçması şeklinde açıklanabilir.



Şekil 5.30. A marka(ucuz) şarapta bağlı olmayan (serbest) sülfıt tayini
a) 8 mL Hac-NaAc, (pH= 4) + 2 mL A marka(ucuz) şarap
b) a + $1,3 \times 10^{-3}$ M 0,05 mL SO_3^{2-}
c) b + $1,3 \times 10^{-3}$ M 0,05 mL SO_3^{2-}

Çizelge 5.12. Şarapta A (ucuz) bulunan bağlı olmayan serbest haldeki SO_3^{2-} in polarografik tayini

A marka(ucuz) Şarapta bulunan Serbest Haldeki SO_3^{2-} (mg/Lşarap)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
2,11	1,9	0,2	$1,9 \pm 0,3$	8
1,90				
1,79				

% 90 Güven Seviyesinde, N=3

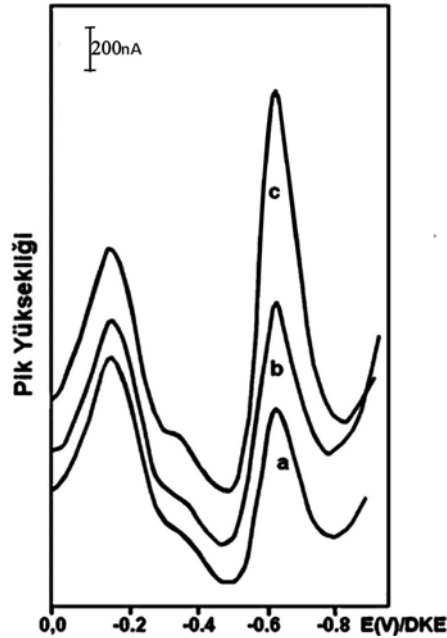
Not: Çizelge 5.12 de verilen sonuçlar şarap açıldıktan 6,5 ay sonraki sonuçlardır.

A Marka (Ucuz) şarapta toplam sülfite tayini

DPP ile şaraptaki serbest sülfite tayininden sonra, şaraptaki bağılı sülfite serbest hale getirmek için TSE’de kullanılan yöntem kullanıldı. Toplam sülfite tayini hem DPP ile hem de iyodometrik yöntemle (TSE) yapıldı.

DPP ile toplam sülfite tayin

TSE’nin şarap numunesine uyguladığı yöntem uygulanarak şarapta bağılı olan sülfite NaOH ilavesi ile serbest hale getirildi. A marka (ucuz) şarptaki toplam (serbest ve bağılı) sülfite tayini yapıldı. Bir beherde 25 mL 1 M NaOH çözeltisinden sonra 50 mL’lik büretle, 50 mL alınan şarap, büretin ucu baza dalmış şekilde akıtıldı ve 15 dakika beklendi. 10 mL 2 M H₂SO₄ eklendi ve bu çözeltiden (A (ucuz) şarap numunesinden) 3,0 mL’sinin polarogramı alındıktan sonra standart sülfite ilavesiyle miktar tayini yapıldı (Şekil 5.31).



Şekil 5.31. A(ucuz) şarapta toplam sülfite tayini

- a) 9 mL Hac-NaAc, (pH= 4) + 1 mL A(ucuz) şarap numunesi
- b) a + $1,3 \times 10^{-3}$ M 0,1 mL SO₃²⁻
- c) b + $1,3 \times 10^{-3}$ M 0,2mL SO₃²⁻

İyodometrik yöntemle toplam sülfid tayini

A marka (ucuz) şaraptaki toplam (serbest halde ve bağlı) sülfid tayinini iyodometrik yöntemle bulmak için bir erlene 25 mL 1 M NaOH ilavesinden sonra 50 mL'lik büretle alınan şarap, büretin ucu baza dalmış olarak akıtıp 15 dakika bekletildi. 10 mL 2 M H₂SO₄ ve 2-3 mL %1'lik nişasta belirteç çözeltisi konup ayarlı iyot çözeltisi ile, mavi renk ancak 3,4 kez çalkaladıktan sonrada kaybolmayınca kadar titre edildi. Elde edilen sonuçların birbirine çok yakın, ancak iyodometrik yöntemin hatasının daha büyük olduğu belirlendi (Çizelge 5.13).

Şaraptaki organik maddelere bağlı olan kükürdü de serbest hale getirmek için ortama baz (NaOH) eklendi. Kırmızı şarabın rengi koyu yeşile döndü. 15 dakika bekledikten sonra ortama asit eklenmesiyle çözeltinin pH'sı 2 olurken, şarabın tekrar kırmızı rengi elde edildi. Kırmızı şaraba indikatör olarak nişasta eklenip mavi renk elde edilinceye kadar titrasyon yapıldı. Eğer çözeltiye baz eklendikten sonra asit eklenmeseydi, şarabın rengi koyu yeşil kalırdı ve titrasyon esnasında renk değişimi gözlenmezdi.

Çizelge 5.13. A marka (ucuz) şarapta bulunan sülfidin polarografi ve iyodometrik yöntemle bulunan sonuçlarının karşılaştırılması

Toplam SO₃²⁻ (mg/Lşarap)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
DPP	33	1	33 ± 2	3
İyodometrik tit.	31	3	31 ± 5	10

% 90 Güven Seviyesinde, N=3

B marka (ucuz) şarapta serbest halde bulunan sülfid tayini

B marka(ucuz) şarap alındı ve içinde serbest halde bulunan sülfid miktarı, şarap doğrudan polarografi hücresine ilave edilerek alınan polarogramdan yararlanılarak 3 mg/L olarak bulundu. Bulunan miktar çok küçük olduğu için iyodometrik yöntemle tayin yapılamadı.

B Marka (ucuz) şarapta toplam sülfid tayini

DPP ile tayin

B marka (ucuz) şaraptaki toplam (serbest ve bağı) sülfid tayinini yapmak için; bir behere 25 mL 1 M NaOH çözeltisi ilave edildi, 50 mL’lik büretle alınan 50 mL şarap, büretin ucu baza dalmış olarak akıtıldı ve 15 dakika beklendi. 10 mL %25’lik H₂SO₄ eklendi (pH=2) ve polarografik tayini gerçekleştirildi.

İyodometrik yöntemle toplam sülfid tayini

B marka (ucuz) şaraptaki toplam (serbest ve bağı) sülfid tayinini iyodometrik yöntem kullanarak yapmak için, A marka ucuz şaraptaki toplam sülfidi bulmak için izlenen yol takip edildi. Bulunan sonuçlar polarografik yöntemle bulunanlarla Çizelge 5.14’te karşılaştırıldı. Çizelgeye göre iyodometrik yöntemle bulunan sülfid miktarı, DPP ile bulunan değerden daha düşük olduğu tespit edildi.

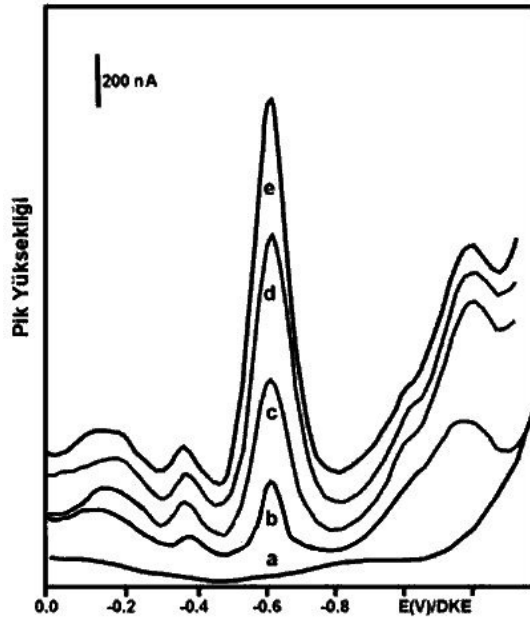
Çizelge 5.14. B marka (ucuz) şarapta bulunan toplam sülfidin polarografik ve iyodometrik yöntemle bulunan sonuçlarının karşılaştırılması

Toplam SO₃²⁻ (mg/Lşarap)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
DPP	31	1	31 ± 2	3
İyodometrik titrasyon	25	5	25 ± 8	20

% 90 Güven Seviyesinde, N=3

C (Pahalı) marka şarapta serbest halde bulunan sülfid tayini

C marka (pahalı) şarap alındı ve içindeki serbest haldeki sülfid miktarı, şarap doğrudan polarografi hücresine ilave edilerek tayin edildi (Şekil 5.32). Sonuçlar Çizelge 5.15’te verildi.



Şekil 5.32. C marka(pahalı) şarapta serbest haldeki sülfıt tayini

- a) 10 mL HAc-NaAc, (pH= 4)
- b) a + 0,2 mL C(pahalı) şarap
- c) b + 0,2 mL C(pahalı) şarap
- d) c + 0,1 mL $2,1 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}
- e) d + 0,1 mL $2,1 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}

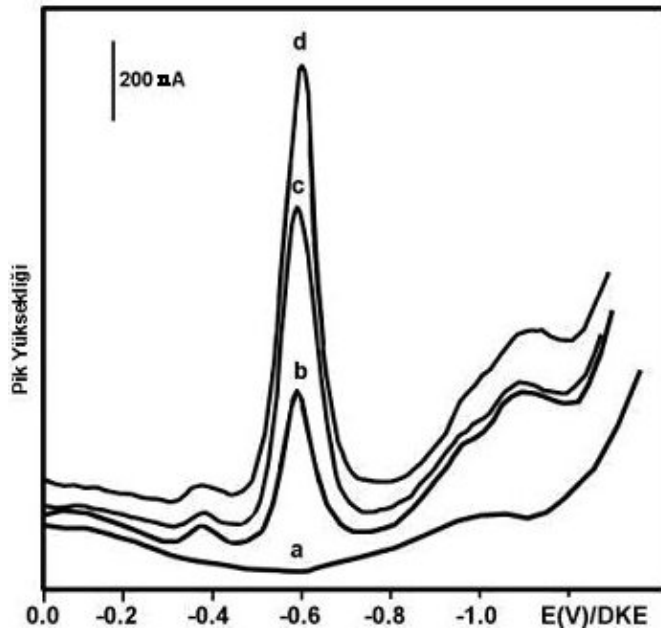
Çizelge 5.15. C marka (pahalı) şarapta bulunan serbest haldeki SO_3^{2-} 'in polarografik tayini

Serbest haldeki SO_3^{2-} (mg/Lşarap)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
57,5	56	2	56 ± 2	4
53,6				
55,7				

% 90 Güven Seviyesinde, N=3

C marka (pahalı) şarapta toplam sülfıt tayini

Toplam sülfıt (serbest ve bağılı) miktar tayini A marka ucuz şaraptaki yol izlenerek yapıldı (Şekil 5.33) ve iyodometrik yöntemle bulunan sonuçlarla karşılaştırıldı. C marka (pahalı) şaraptaki toplam sülfıt miktarı Çizelge 5.16 da verildi.



Şekil 5.33. C marka(pahalı) şarapta toplam sülfite tayini
 a) 10 mL Hac-NaAc, (pH= 4)
 b) a + 0,2 mL C(pahalı) şarap numunesi (asit ve baz içeren)
 c) b + 0,1 mL $2,1 \times 10^{-3} \text{ M SO}_3^{2-}$
 d) c + 0,1 mL $2,1 \times 10^{-3} \text{ M SO}_3^{2-}$

Çizelge 5.16. Polarografik ve iyodometrik yöntemle C marka(pahalı) şarapta bulunan toplam SO_3^{2-} miktarı tayini

Toplam SO_3^{2-} (mg/L şarap)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
DPP ile	105	5	105 ± 8	5
İyodometrik tit.	84	11	84 ± 18	13

% 90 Güven Seviyesinde, N=3

A (Ucuz), B (Ucuz) ve C (Pahalı) olmak üzere 3 farklı marka şarapta DPP ile bulunan toplam sülfite miktarları, iyodometrik yöntem kullanarak bulduğu miktarlarla karşılaştırıldığında, iyodometrik yöntemle bulunan sülfite miktarlarının daha az olduğu tespit edildi (Çizelge 5.17). Bunun üzerine iyodometrik yöntemle, sülfite iyonlarının tayininin yapılabilirliğini araştırmak için derişimi bilinen sülfite çözeltisi derişimi belirlenmiş iyot ile titre edildi. İlerde bu konudan daha ayrıntılı olarak bahsedilecektir.

Çizelge 5.17. A(ucuz), B(ucuz) ve C(pahalı) marka şarapların serbest ve toplam sülfid miktarları

SO ₃ ²⁻	A Ucuz(mg/Lşarap)		B Ucuz(mg/Lşarap)		C Pahalı (mg/Lşarap)	
	Serbest halde	Toplam	Serbest halde	Toplam	Serbest halde	Toplam
DPP	2	33	3	31	56	105
İyodometrik	-	31	-	25	-	84

Sülfidin iyodometrik tayinindeki hatanın tespit edilmesi

Üç marka şarapta yapılan çalışmalar sonucunda titrasyon yöntemi ile bulunan sülfid miktarının, DPP ile bulunandan daha düşük olduğu tespit edildi.

Titrasyon yönteminde sistematik bir hatanın varlığından şüphe edildi. Bunu test etmek amacıyla derişimi tam olarak belirlenmiş 10 mL 0,1077 M SO₃²⁻, ayarlı iyot çözeltisi ile titre edildi ve sülfidin miktar tayini yapıldı. Çizelge 5.18'den de görüldüğü gibi oldukça iyi sonuçlar elde edildi. Sülfid çözeltisinin bu titrasyon esnasındaki pH'sı 8 idi. *O halde iyodometrik titrasyonla sülfid tayini, doğru olarak bazik ortamda gerçekleştirilebilmektedir.* Ancak şarap numunelerinde bulunan sülfid miktarının, iyodometrik titrasyon sonucunda düşük çıkmasının, titrasyon sırasında şarabın asidik (pH=2) olması ve titrasyonun açıkta, çalkalanarak yapılıyor olmasından kaynaklanabileceği düşünüldü. pH=2 (asidik) olması sülfidin SO₂ gazına dönüşüp, uçmasına neden olabilir. Bunu araştırmak için 4. marka pahalı bir şarapta daha çalışıldı. Bu şaraptaki serbest ve toplam sülfid polarografik olarak tayin edildi. Çalışma sonuçları aşağıda sıra ile verildi.

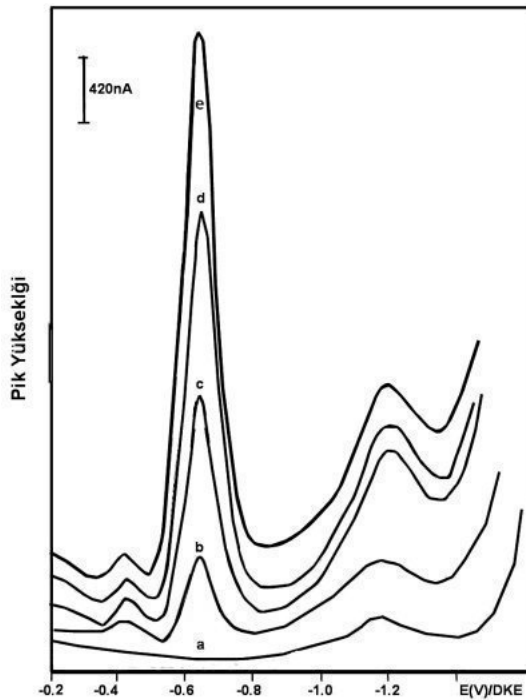
Çizelge 5.18. İyodometrik yöntemle sülfite tayini

sülfite derişimi (M)	Bulunan sülfite derişimi (M)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
0,1077	0,1098	0,1095	0,01	0,1095 $\pm$ 0,012	9
	0,1237				
	0,1044				
	0,1002				

%90 GS, N=4

D (Pahalı) marka şarapta serbest halde bulunan sülfite tayini

D marka (pahalı) şarap alındı ve içindeki serbest haldeki sülfite miktarı, şarap doğrudan polarografi hücresine ilave edilerek tayin edildi (Şekil 5.34). Sonuçlar Çizelge 5.19’de verilmiştir.



Şekil 5.34. D marka şarapta bulunan sülfitin doğrudan tayini

- 10mL HAc-NaAc elektroliti, (pH=4)
- a + 0,1 mL D marka şarap
- b + 0,1 mL D marka şarap
- c + 0,1 mL $1,7 \times 10^{-3} \text{M SO}_3^{2-}$
- d + 0,1 mL $1,7 \times 10^{-3} \text{M SO}_3^{2-}$

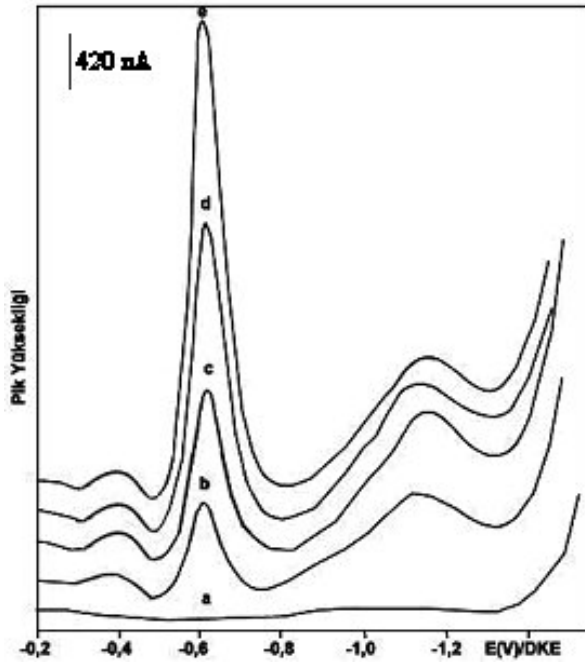
Çizelge 5.19. D marka(pahalı) şarapta bulunan serbest haldeki SO_3^{2-} 'in polarografik tayini

Serbest haldeki SO_3^{2-} (mg/Lşarap)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
105	110	3	110 ± 5	3
109				
112				

%90, GS

D (Pahalı) marka şarapta toplam sülfite tayini

Toplam sülfite (serbest ve bağlı) miktar tayini için, 10 mL D(pahalı) marka şarap, 5 mL 1 M NaOH ile muamele edildi. 15 dakika beklendikten sonra 2 mL 2 M H_2SO_4 (iyodometrik ortamda kullanılan miktarda) asit eklendi (pH=2). Bağlı ve serbest sülfite toplam miktar tayini polarografik yöntemle yapıldı (Şekil 5.35).

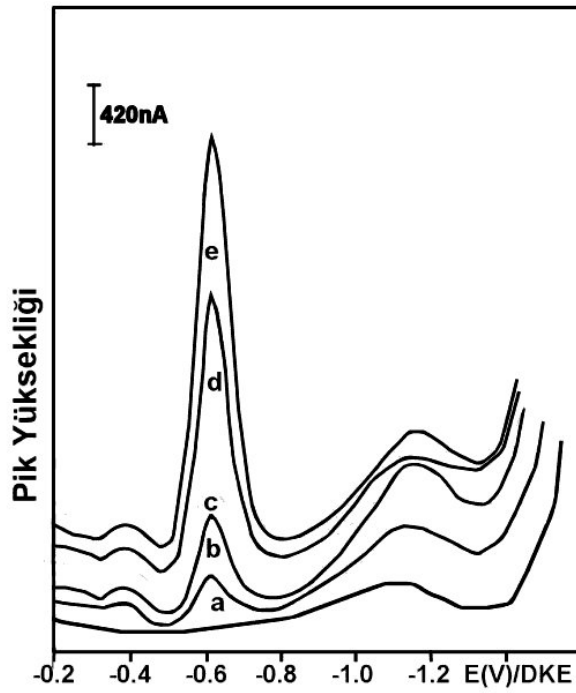


Şekil 5.35. D marka şarapta toplam sülfite tayini

- a) 10mL HAc-NaAc elektroliti, (pH=4)
- b) a + 0,1 mL numune
- c) b + 0,1 mL numune
- d) c + 0,1 mL $2,2 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}
- e) d + 0,1 mL $2,2 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}

Numune: 10 mL D marka şarap + 5 mL 1 M NaOH + 2 mL 2 M H_2SO_4 (pH=2).

Şekil 5.35’de şarap numunesi hazırlanır hazırlanmaz polarogramı alındı. Şekil 5.36’de ise 5 saat sonra aynı numune çözeltisinden alınıp tekrar polarogramı alındığında Şekil 5.35’te görülen sülfite pik yüksekliğinin yarıya düştüğü gözlemlendi. Asidik ortamda zamanla sülfite, SO_2 şeklinde uçtuğu tespit edildi (Şekil 5.36).



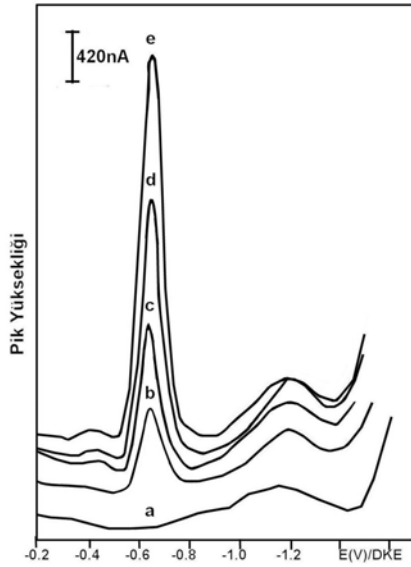
Şekil 5.36. Asidik ortamda D marka şaraptaki sülfite zamanla azalması

- a) 10mL HAc-NaAc elektroliti, (pH=4)
- b) a + 0,1 mL numune(5 saat sonra)
- c) b + 0,1 mL numune(5 saat sonra)
- d) c + 0,1 mL $2,7 \times 10^{-3} \text{M SO}_3^{2-}$
- e) d + 0,1 mL $2,7 \times 10^{-3} \text{M SO}_3^{2-}$

Numune: 10 mL D marka şarap + 5 mL 1 M NaOH + 2 mL 2 M H_2SO_4 (pH=2). Numune hazırlandıktan 5 saat sonra çekim alındı.

Asidik ortamda şaraptaki sülfite uçtuğunu tespit ettikten sonra D(pahalı) marka şaraptaki toplam sülfite tayini için şaraba hidroksit ekledikten sonra *asit eklemeyen* toplam sülfite tayini yapıldı (Şekil 5.37). Şaraba sadece baz eklenerek alınan Şekil 5.37’deki polarogramda sülfite pik yüksekliğinin, bazın yanında asit eklenerek alınan Şekil 5.35’deki ile aynı olduğu tespit edildi. Asidik ve bazik şarap numunelerinde sülfite miktarının değişmemesinin sebebi, şaraba *asit eklenir eklenmez* tayin

yapılmasıdır. Böylece sülfitin SO_2 şeklinde uçmasına izin verilmeden tayin yapılmış olur. Ancak asidik şarap numunesi 5 saat bekletildikten sonra alınan polarogramda (Şekil 5.36) numunedeki sülfitin SO_2 şeklinde uçtuğu ve sülfid pikinin yarıya düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 5.37. D marka şarapta toplam sülfid tayini

- a) 10mL HAc-NaAc elektroliti, (pH=4)
- b) a + 0,1 mL numune
- c) b + 0,1 mL numune
- d) c + 0,1 mL $2,7 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}
- e) d + 0,1 mL $2,7 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}

Numune: 10mL D marka şarap + 5mL 1M NaOH + 2mL su Numune hazırlanır hazırlanmaz çekim alındı.

DPP ile D(pahalı) marka şarapta bulunan toplam sülfid miktarı(numune hiç bekletilmeden hemen polarogramı alınan), iyodometrik yöntemle elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldı. Her iki yöntemle bulunan D marka(pahalı) şaraptaki toplam sülfid miktarı Çizelge 5.20’de verildi. D marka pahalı şarapta iyodometrik yöntemle bulunan sülfid miktarı da, diğer şarap türlerinde olduğu gibi, polarografi ile bulunandan, daha az çıktı.

Çizelge 5.20. D marka(pahalı) şarapta bulunan toplam SO_3^{2-} in polarografik ve iyodometrik tayini

ToplamSO_3^{2-} (mg/Lşarap)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
DPP ile	160	4	160 ± 7	3
İyodometrik tit.	123	10	123 ± 17	8

N=3; %90GS

Şarapta bulunan toplam sülfitin tayini sırasında pH'nın 2 olması hem zamanla SO_2 şeklinde uçmasına hem de titrasyon esnasında erlenin çalkalanması sırasında hava (oksijen) ile teması nedeniyle azaldığı yapılan deneyle gösterildi. Bu amaçla 50 mL şarap, 25 mL 1 M NaOH ile muamele edildikten sonra 15 dakika organik bileşiklerde bulunan kükürdün sülfid şeklinde çözeltiye alınması için beklendi. Ardından 10 mL 2 M H_2SO_4 eklendi ve hemen bu numuneden polarografi hücresine 0,1 mL ilave edilip polarogramı alındı (Şekil 5.38 b). Sonra da 5 dakika titrasyon yapar gibi çalkaladıktan sonra çalkalanan numuneden, aynı hücreye 0,1'er mL ilave edilip polarogramı alındı (Şekil 5.38 c). Alınan polarogramda -0,6 V'daki sülfid pikinin 2 kat artması gerekirken artışın 2 kattan daha az olduğu gözlemlendi (Şekil 5.38 c). Numune 5 dakika daha çalkalandıktan sonra, numuneden aynı hücreye 0,1mL ilave edildiğinde (Şekil 5.38 d) sülfid pikinde hiç artış gözlenmedi. Bu deney çalkalama ile asidik ortamda sülfitin uçtuğunu gösterdi.

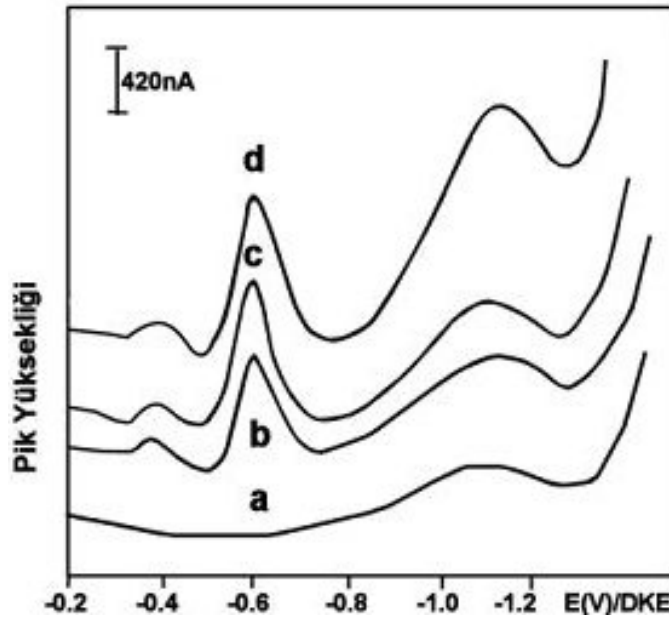
Şarabın iyodometrik titrasyonunun, şarap üzerine baz (NaOH) ekledikten sonra yapılması düşünüldü. Şarap üzerine NaOH eklendiğinde şarabın kırmızı rengi koyu yeşile döndü. Nişasta varlığında yapılan iyodometrik titrasyon sırasında koyu yeşilden, mor renge renk dönüşümü gözlenemedi. Bu sebeple ortama asit eklenerek şarabın kırmızı rengine dönmesi sağlandı. Ortam asidik oldu ve sülfid yine titrasyon esnasında SO_2 şeklinde uçtu. Şaraba asit eklemeyen titrasyon yapılamadığı için titrasyon yöntemiyle şarapta sülfid tayini yanlış oldu.

Dört farklı şarapta DPP ve İyodometrik yöntemle yapılan sülfite tayinleri çizelge 5.20’de verildi. Şaraptaki sülfite tayini için iyodometrik yöntemin hata payının yüksek olduğu sonucuna ulaşıldı (Çizelge 5.21).

Çizelge 5.21. A, B, C, D marka şaraptaki sülfite DPP ve titrasyon yöntemiyle tayinlerinin karşılaştırılması

Şarap Türü	Toplam SO_3^{2-} (mg/Lşarap)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
A(ucuz)	DPP ile	33	1	33 ± 2	3
	İyodometrik tit.	31	5	31 ± 8	10
B(ucuz)	DPP ile	31	1	31 ± 2	3
	İyodometrik tit.	25	5	25 ± 8	20
C(pahalı)	DPP ile	105	5	105 ± 8	5
	İyodometrik tit.	84	11	84 ± 18	13
D(pahalı)	DPP ile	160	1	196 ± 2	3
	İyodometrik tit.	123	10	123 ± 17	8

N=3, %90 GS



Şekil 5.38. Şaraptaki sülfite iyodometrik metodla tayinindeki aksaklık

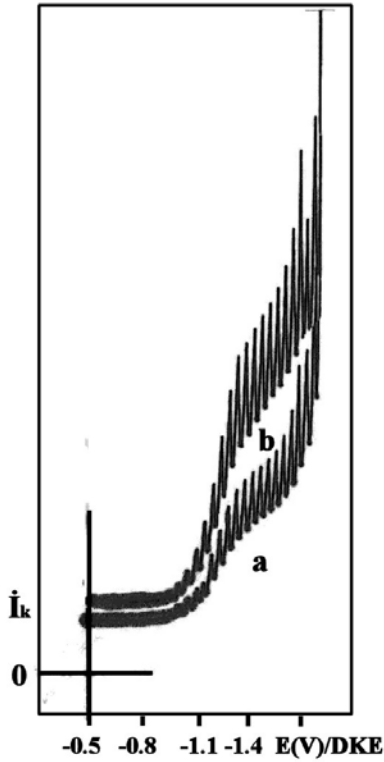
- 10 mL HAc-NaAc elektroliti, (pH=4)
- 0,1 mL D marka şarap
- b + iyodometrik titrasyon metodunda çalkalandığı gibi 5 dakika çalkaladıktan sonra çözeltide kalan sülfite tayini
- c + iyodometrik titrasyon metodunda çalkalandığı gibi 5 dakika çalkaladıktan sonra çözeltide kalan sülfite tayini

5.5. Diferansiyel Puls Polarografisi Yöntemi İle Nitrit İyonlarının Doğrudan ve Dolaylı Tayinlerinin Gerçekleştirilmesi

İnsan vücudunda nitrit iyonlarının yüksek seviyede olması, methemoglobinemia olarak bilinen bebek ölümlerine [138] sebep olmakla birlikte potansiyel kanserojen olarak bilinen N-nitrözaminlerin vücutta oluşmasında da etkin rol oynamaktadır [139, 140]. Nitrit tayini nitritin potansiyel zehirliliğinden dolayı birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir [141]. Bu nedenle çalışmamızda nitrit iyonlarının doğrudan ve dolaylı tayinleri amaçlandı.

5.5.1. Nitrit iyonlarının polarografik davranışları

DPP ile nitrit iyonlarının DCE üzerinde indirgendiği veya yükseltgendiği tespit edilemediğinden, indirgendiğini veya yükseltgendiğini belirlemek amacı ile doğru akım polarografisi (DC) alındı. DC'sini almak için PAR 174-A analiz potansiyostat cihazı kapalı (off) konumda iken, yazıcı açıldı ve yazıcıda bulunan kağıt üzerine kalemle sıfır akım çizgisi çizildi. Daha sonra numune hücreye ilave edilip PAR 174-A analiz cihazının tarama düğmesi açık (excell) konumuna getirildi ve kalemin kendi kendine geldiği konumdan tarama başlatılıp, 5×10^{-4} M NO_2^- iyonunun, 4,0 M, 0,1 M HCl ve çeşitli pH'larda HAc-NaAc elektroliti DC polarogramı alındı. Çalışılan bütün ortamlarda nitrit iyonlarının katodik akım gösterdiği (indirgendiği) ve pH=5 HAc-NaAc elektroliti ortamında nitritin DC polarogramının standart eklemelerde uygun artışlar gösterdiği (Şekil 5.39) belirlendi.



Şekil 5.39. Nitrit iyonlarının DC polarogramı

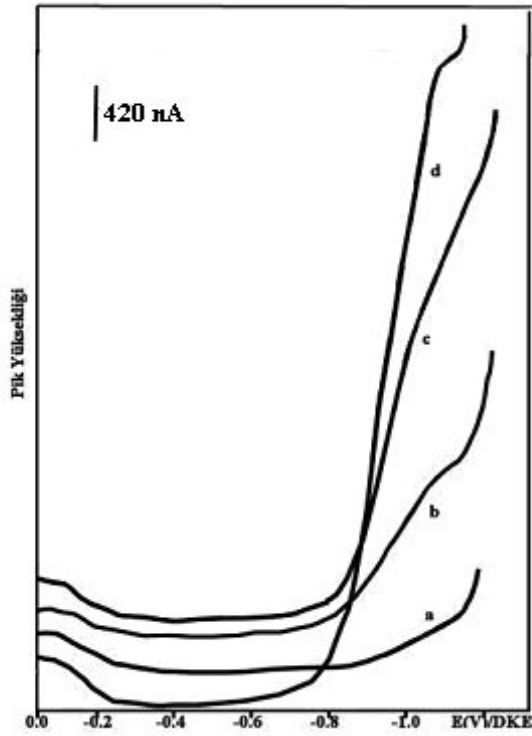
- a) 10 mL HAc-NaAc, (pH=5) + 0,05 mL 0,1 M NO_2^-
 b) a + 0,05 mL 0,1 M NO_2^-

5.5.2. Diferansiyel puls polarografisi yöntemi ile nitrit iyonlarının doğrudan tayinleri

Nitrit iyonlarının tayini için en uygun ortam şartlarını belirlemek üzere çeşitli ortamlarda (4, 3, 0,1 M HCl, 4, 3, 0,1 M HClO_4 ve pH=2, 4, 5 HAc-NaAc) polarogramları alındı.

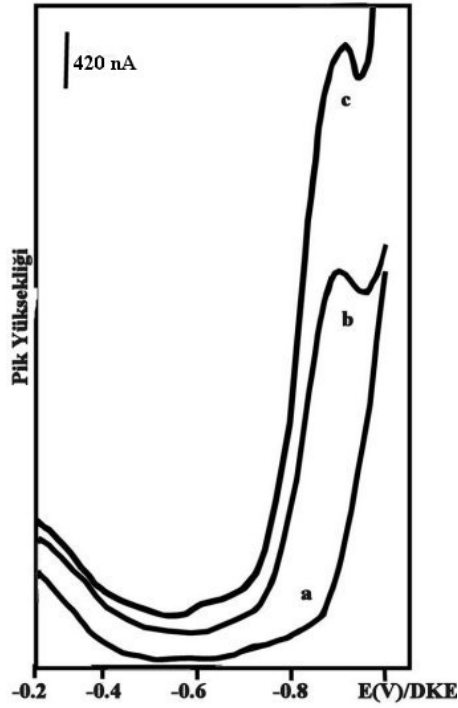
Nitrit iyonlarının asidik ortamda polarografik davranışları

Nitrit iyonlarının doğrudan tayini için 0,1 M, 1,0 M HCl ve 0,1 M, 1,0 M HClO_4 elektroliti ortamlarında DPP ile polarogramları alındı. Alınan ortamlarda pikin iyi görünmemesi sebebiyle bu ortamlarda tayinin yapılamayacağı belirlendi (Şekil 5.40 - 41).

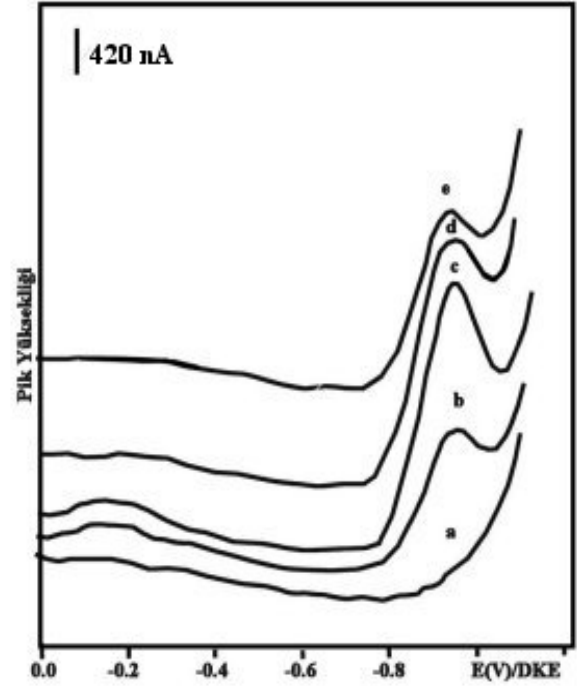


Şekil 5.40. 0,1 M HClO_4 ortamında nitrit tayini
 a) 10 mL HClO_4 , (0,1 M)
 b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M NO_2^-
 c) b + 0,2 mL 1×10^{-3} M NO_2^-
 d) c + 0,2 mL 1×10^{-3} M NO_2^-

4 M HClO_4 ve 4 M HCl elektroliti ortamlarında nitritin pik akımının, tayin için kullanılabileceği düşünüldü. Ancak HClO_4 ve HCl elektroliti ortamlarında ard arda eklenen nitritin, NO gazı şeklinde uzaklaşması nedeniyle, pik yüksekliğinin orantılı artışlar göstermediği tespit edildi (Şekil 5.41). Ayrıca HClO_4 elektrolitinin yükseltgen etkisinden dolayı nitritin miktarının gaz geçirildikçe azaldığı gözlemlendi (Şekil 5.42). Yapılan çalışmalardan nitrit tayininin asidik ortamda mümkün olmadığı sonucuna varıldı.



Şekil 5.41. 4M HCl ortamında nitrit tayini
 a) 10 mL HCl, (4 M)
 b) a + 0,2 mL 1×10^{-3} M NO_2^-
 c) b + 0,2 mL 1×10^{-3} M NO_2^-



Şekil 5.42. 4M HClO_4 ortamında nitrit tayini
 a) 10 mL HClO_4 , (4 M)
 b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M NO_2^-
 c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M NO_2^-
 d) c + ısıtıldı 5 dakika azot gazı geçirildi
 e) d + azot gazı geçirildi

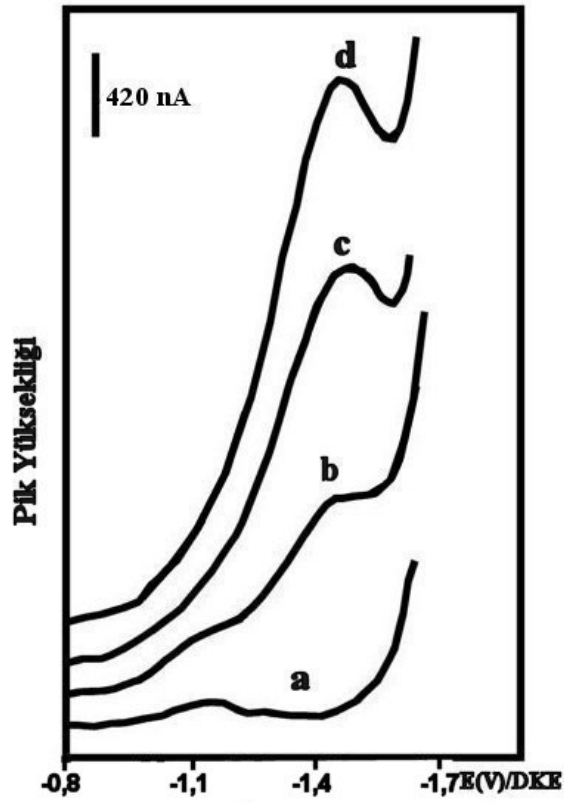
Nitrit iyonlarının HAc-NaAc elektroliti ortamında polarografik davranışlarını incelenmesi

Asidik ortamlarda nitrit miktarının zamanla azalması nedeniyle nitrit iyonlarının pH= 4 ve 5 HAc-NaAc elektroliti ortamında polarografik davranışları incelendi. Nitrit iyonlarının çeşitli ortamlardaki pik potansiyelleri ve pik şekilleri hakkında yapılan çalışmalar Çizelge 5.22’de özetlenmiştir.

Çizelge 5.22. NO_2^- iyonların çeşitli ortamlardaki davranışları

İyon	Ortam	$E_{\text{pik}}(\text{V})$	$P_{\text{şekli}}$	$P_{\text{yükseklik}}(\text{mm})$	Derişim(M)
NO_2^-	4 M HClO_4	-0,97	Yayvan	28	$1 \times 10^{-5} \text{M}$
	1 M HClO_4	-1,0	Yayvan	20	$1 \times 10^{-5} \text{M}$
		-1,15	Yayvan	7	
	0,1 M HClO_4	-0,94	Çok yayvan	35	$3 \times 10^{-5} \text{M}$
		-1,1	Çok yayvan	15	
	4 M HCl	-0,9	Keskin	92	$3 \times 10^{-5} \text{M}$
	1 M HCl	-0,9	Keskin	60	$1 \times 10^{-5} \text{M}$
	0,1 M HCl	-0,9	Çok yayvan	10	$1 \times 10^{-5} \text{M}$
		-1,1	Çok yayvan	12	
	pH=4,0 HAc-NaAc	-1,37	Yayvan	35	$1 \times 10^{-5} \text{M}$
	pH=5 HAc-NaAc	-1,43	Yayvan	39	$1 \times 10^{-5} \text{M}$

Çizelge 5.22'den de görüldüğü gibi pH=5 HAc-NaAc elektrolitinde pik akımı, pH=4'tekinden daha yüksek olduğundan tayin için en uygun ortamın pH=5 HAc-NaAc olduğuna karar verildi. Bu ortamda elde edilen nitrit iyonlarının polarogramı Şekil 5.43'te, deney sonuçları ise Çizelge 5.23'te sunuldu.



Şekil 5.43. pH=5 HAc-NaAc ortamında nitrit tayini
 a) 10 mL HAc-NaAc, (pH=5)
 b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M NO_2^-
 c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M NO_2^-
 d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M NO_2^-

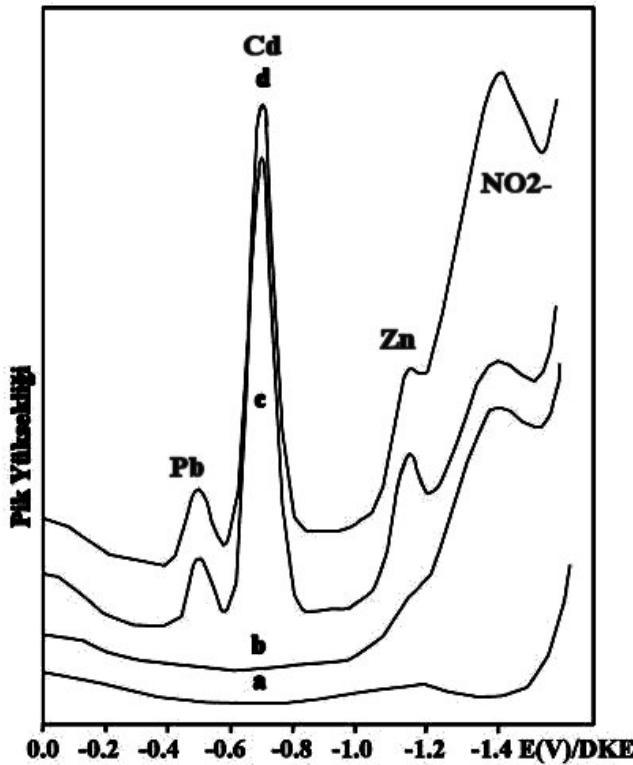
Çizelge 5.23. pH=5 HAc-NaAc elektrolitinde nitrit iyonlarının tayini

teorik nitrit miktarı (M)	deneysel bulunan nitrit miktarı(M)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
1×10^{-5}	$0,92 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	+10
	$1,1 \times 10^{-5}$				
	$1,07 \times 10^{-5}$				

N=3, %90 GS

5.5.3. Girişimler ve giderilmesi

DPP’de nitrit iyonları ile aynı ortamda bulunabilecek Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonlarının girişim etkileri incelendi. Bu amaçla önce Şekil 5.44 b’de 3×10^{-5} M NO_2^- iyonlarının polarogramı alındı. Üzerine 1×10^{-5} M Cd, Pb, Zn ve Cu iyonları ilave edildiğinde polarogramda -0,47 V’da Pb(II), -0,69 V’da Cd(II), -1,1 V’da Zn(II) ve -1,43 V’da da nitrit iyonlarının piki gözlendi (Şekil 5.44 c). Bakır iyonlarının piki 0 V’dan daha pozitifte olduğu için gözlenmedi. İncelenen iyonlardan Cd(II), Pb(II), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının pikleri, nitrit piki ile çakışmadığından girişim yapmamaktadır. Bu ortamda bulunan nitritin tayini için hücreye standart nitrit ilavesi yapılarak (Şekil 5.44 d) miktar tayini gerçekleştirildi. Cd, Pb, Zn ve Cu iyonlarının bulunduğu ortamda nitritin miktar tayini sonuçları Çizelge 5.24’te verildi.



Şekil 5.44. Cd, Pb, Zn ve Cu iyonlarının bulunduğu ortamda nitrit tayini
 a) HAc-NaAc 10mL elektrolit, (pH=5)
 b) a + 0,3 mL 1×10^{-3} M NO_2^-
 c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cd, Pb, Cu, Zn
 d) c + 0,3 mL 1×10^{-3} M NO_2^-

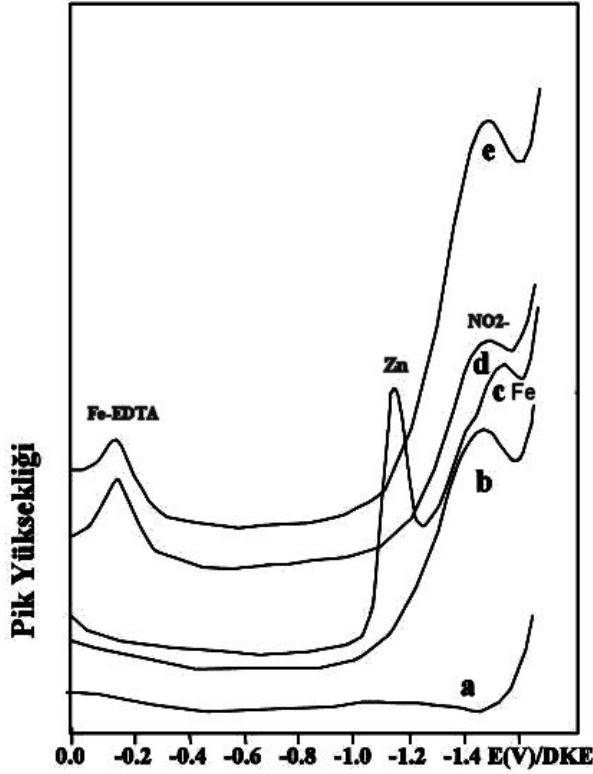
Bir et numunesinde nitrit iyonları tayininin yapılması esnasında, nitritle birlikte etde bulunabilecek Zn(II) ve Fe(III) gibi iyonlar da, numune çözeltisine geçebilir. Bu nedenle nitrit tayininin, Zn(II) ve Fe(III) iyonlarıyla bir arada bulunduğu ortamda yapılması amaçlandı.

Fe(III) iyonlarının pH=4 ve daha büyük pH'larda 0 V'dan daha pozitif bir potansiyelde bir piki ve -1.46 V'da da ikinci piki gözlemlendi. -1.46 V'daki demir piki, nitrit iyonunun -1.43 V'daki nitrit pikine çok yakındır. DPP'de Fe(III) iyonunun, Fe(II)'ye indirgendiği pik potansiyeli 0 V'dan daha pozitif potansiyelindedir ve -1,46 V'daki piki ise Fe(II)'nin indirgenmesini gösteren piktir [142]. Bu pikin nitritle girişim yapmasını önlemek amacıyla ortama EDTA eklenerek ortamdaki demir iyonları komplekse alınmıştır. Bu durumda demirin nitrit iyonlarının tayini sırasında herhangi bir girişim etkisi kalmamıştır.

Zn(II) iyonlarının indirgenme potansiyeli -1.15 V'da olup EDTA'sız ortamda nitrit iyonları ile pik çakışması yoktur. Nitrit ve Zn iyonlarının aynı ortamda miktar tayinleri yapılabilir. Ancak demirin -1.46 V'daki pikini yok etmek için numuneye EDTA eklendiğinde Zn(II) iyonları da EDTA ile komplekse girerek Zn-EDTA kompleksini oluşturmaktadır. Zn-EDTA kompleksinin indirgenmesi, Zn(II) iyonlarına göre daha negatif potansiyele kayar. Bu durum kompleksin pikinin nitritin piki ile çakışma tehlikesini ortaya çıkarmaktadır. Bunun için yapılan çalışmada pH=5 elektroliti ortamında Zn(II) iyonları üzerine EDTA eklendiğinde, Zn-EDTA piki hidrojen çıkışından daha negatife kaydığı için Zn-EDTA kompleksine ait herhangi bir pike rastlanmamıştır. Bu çalışmalar sonucunda Zn-EDTA'nın indirgenme pikinin, nitritin -1.43 V'daki piki ile çakışmadığı ve girişimlerin önlenmesi tespit edilmiştir.

Nitritin doğrudan miktar tayini, nitrite eşit miktarda Zn(II) ve Fe(III) iyonlarının bulunduğu (Şekil 5.45) ortamda gerçekleştirilmiştir (Çizelge 5.24). pH=5 Hac-NaAc elektroliti ortamında (Şekil 5.45 a) 3×10^{-5} M nitritin polarogramı (Şekil 5.45 b) alındıktan sonra ortama nitrit iyonlarına eşit miktarda Zn(II) ve Fe(III) iyonları ilave edildi (Şekil 5.45 c). -1,1 V'da Zn(II) iyonu ile demirin -1,46 V'daki piki gözlemlendi. Şekil 5.45 d de EDTA eklenerek -1,46 V'daki demir ve -1,1 V'daki Zn pikleri,

iyonlar EDTA ile komplekse alınarak, giderildi. Ortama EDTA eklenmesi ile $-0,1$ V'da FeEDTA kompleksine ait bir pik ve $-1,43$ V'daki nitritin piki tespit edildi. Ardından nitritin standart eklemesi ile nitrit tayini yapıldı (Şekil 5.45 d).



Şekil 5.45. Zn ve Fe(III) iyonları varlığında nitrit tayini

- a) 10 mL HAc-NaAc elektrolit, (pH=5)
- b) a + 0,3 mL 1×10^{-3} M NO_2^-
- c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Zn, Fe(III)
- d) c + 0,1 mL 0.1M EDTA
- e) c + 0,3 mL 1×10^{-3} M NO_2^-

Çizelge 5.24. 3×10^{-5} M nitrit iyonları ile girişim yapabilecek iyonların bulunduğu ortamda nitritin tayini

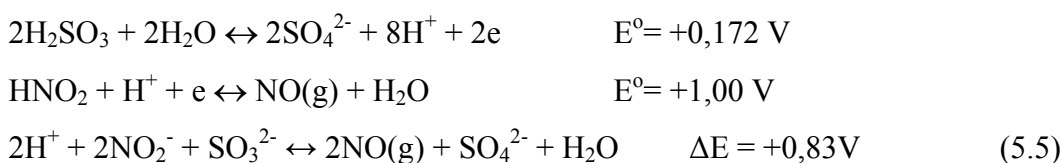
Girişim yapabilecek iyonlar	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$	BSS, %
1×10^{-5} M Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) [N=4]	$2,9 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-6}$	$(2,9 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	4
3×10^{-5} M Fe(III), Zn(II) [N=5]	$2,9 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-5}$	8

%95, GS

Çizelge 5.24'te nitritin hem Cd, Pb, Zn, Cu iyonları ile bulunduğu ortamdaki tayini hem de Zn ve Fe ile bir arada bulunduğu ortamdaki tayini verildi. Çizelgeden de görüldüğü gibi 3×10^{-5} M nitrit iyonlarının, 1×10^{-5} M Zn(II), Cu(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonları ile bir arada iken hiçbir işleme gerek kalmadan $(2,9 \pm 0,2) \times 10^{-5}$ M NO_2^- ; 3×10^{-5} M Fe(III), Zn(II) iyonları ile bir arada iken ise ortama EDTA eklenmesiyle Fe(III)'ün girişimi giderilerek $(2,9 \pm 0,3) \times 10^{-5}$ M NO_2^- olarak tayininin yapılabildiği gösterildi.

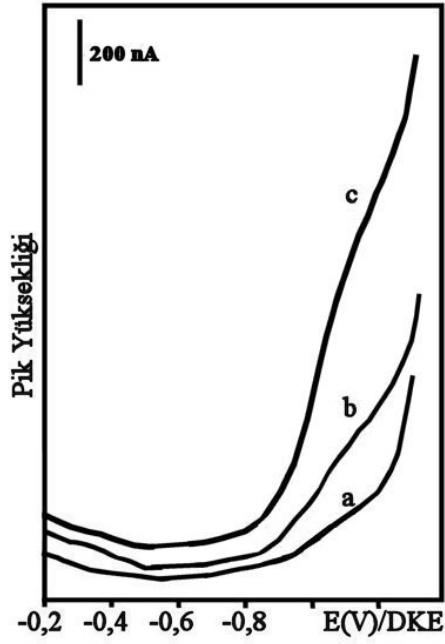
5.5.4. Diferansiyel Puls Polarografisi yöntemi ile nitrit iyonlarının dolaylı tayinleri

Nitrit iyonlarının DPP ile doğrudan tayini gerçekleştirildikten sonra bu iyonların indirgendiği pik potansiyelinin hidrojen çıkışına çok yakın ve tayin sınırının yüksek olması nedeni ile dolaylı tayini amaçlanmıştır. Pik şekli tayin için daha uygun ve tayin sınırı daha düşük olan bir iyonla nitrit iyonları reaksiyon verirse nitritin dolaylı tayininin yapılmasının daha uygun olacağı düşünüldü. Bu nedenle sülfatin indirgen etkisinden yararlanarak, nitritin miktar tayininin yapılması amaçlandı.



$\Delta E > 0$ olduğu için reaksiyonun nicel olarak gerçekleşeceği ortam şartları araştırıldı. Sülfite ve nitrit iyonlarının tam olarak reaksiyona girip girmediklerini belirlemek için, 2,0 mL 1×10^{-3} M NO_2^- (2×10^{-6} mol) nitrit, 1,5 mL 2×10^{-3} M SO_3^{2-} (3×10^{-6} mol) sülfite (aşırı) iyonları reaksiyon kabında karıştırıldı. Derişimi tam olarak belirlenmiş sülfite ile nitrit iyonları karışımından alınan 0,1 mL numunenin, 4, 3, 2, 1 ve 0,1 M HCl elektroliti ortamlarında polarogramları alındı. Bu çalışmaya örnek olarak Şekil 5.46 verilebilir. Şekil 5.46 a'da 0,1 M HCl elektrolitin polarogramı alındıktan sonra derişimi tam olarak belli sülfite ve nitrit karışımından, polarografi hücresine 0,1 mL eklenip polarogramı alındığında (Şekil 5.46 b) nitritin -1,1 V'daki piki gözlenmedi. Hücreye standart nitrit ilavesi yapıldı (Şekil 5.46 c). Standart nitrit ilavesi ile -1,1 V'daki nitritin pikinin standart eklemeye eşdeğer miktarda büyümediği belirlendi.. Bunun sebebi hücreye eklenen 0,1 mL sülfite-nitrit karışımında bulunan aşırı sülfitin hücreye eklenen standart nitrit ile reaksiyona girmesi sonucu standart nitritin bir kısmını daha harcadığı şeklinde açıklanabilir. Bu yüzden standart olarak eklenen nitritin piki, çıkması gerektiği yükseklikte çıkmamış olabileceği gibi asidik ortamda çalışıldığı için iyonlar NO ve SO_2 şeklinde uzaklaşmış da olabilir. Şekil 5.46'da hücreye eklenen numunede sülfite ile nitrit reaksiyona girdikten sonra -0,33 V'da artan sülfitin piki gözlenmeli idi. *Ancak sülfite asidik ortamda gaz geçirdikçe SO_2 şeklinde uzaklaştığından sülfite pikine rastlanmadı.* Şekil 5.46'dan sülfite ile nitrit arasında reaksiyonun gerçekleştiği, fakat asidik ortamda sülfitin uçuşması nedeni ile tayin yapılamayacağı sonucuna varıldı.

Şekil 5.46'da kullanılan numundeki ile aynı miktarda nitrit iyonlarının polarogramını almak için, reaksiyon kabına 2,0 mL 1×10^{-3} M NO_2^- (2×10^{-6} mol) nitrit iyonları alınıp, üzerine Şekil 5.46'da kullanılan numuneye eklenen sülfitin hacminde (1,5 mL) su ilave edililerek seyrelme faktörü sağlandı. Hazırlanan bu numuneden 0,1 mL polarografi hücresine ilave edilip polarogramı alındığında Şekil 5.47'de büyük bir nitrit piki gözlemlendi. Şekil 5.46'da aynı miktardaki nitritin pikinin gözlenmemesi sülfite ve nitritin reaksiyona girişinin kanıtıdır (Eş. 5.5).



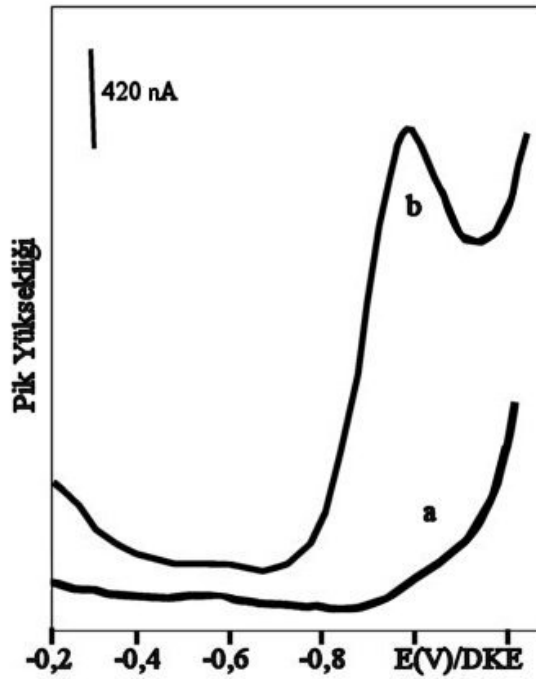
Şekil 5.46. Nitrit ve sülfıt arasındaki reaksiyon

a) 10 mL HCl elektroliti, (0,1M)

b) a + 0,2 mL numune

c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M NO_2^-

Numune; 2,0 mL 1×10^{-3} M NO_2^- (2×10^{-6} mol) + 1,5 mL 2×10^{-3} M SO_3^{2-} (3×10^{-6} mol) çözelti reaksiyon kabında karıştırıldı.



Şekil 5.47. Numunedeki nitrite eşit miktardaki nitritin polarogramı
 a) 10mL HCl elektroliti, (0,1M)
 b) a + 0,2 mL numune (1×10^{-7} mol nitrit)
 Nitrit Numune; 2,0 mL 1×10^{-3} M NO_2^- + 1,5 mL saf su

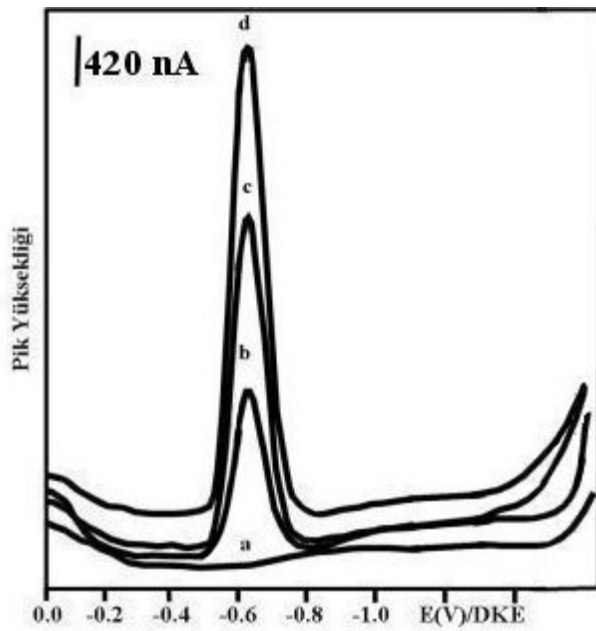
Miktarı belli nitrit iyonları üzerine yine miktarı belli sülfid iyonları(gerekenden fazlası) eklendi. Aralarında reaksiyonun gerçekleştiği tespit edildi. Ancak asidik ortamlarda çalışıldığında miktarı belli nitrit iyonlarının harcaması gerekenden fazla sülfidin harcaması alınan polarogramlarda görüldü. Çünkü sülfid iyonlarının piki Şekil 5.46'da gözlenmedi. Daha önce yapılan çalışmalarda sülfidin asidik ortamda bekledikçe ya da azot gazı geçirildikçe dengedeki SO_2 'nin azaldığı tespit edilmişti (Şekil 5.17). Bunun üzerine nitritin, sülfid iyonları ile dolaylı tayinini yapmak için pH=5 HAc-NaAc elektroliti ortamı seçildi.

pH=5 HAc-NaAc elektroliti ortamında deneyin yapılışı

2,0 mL 1×10^{-3} M NO_2^- ve 1,0 mL $4,76 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-} çözeltisi reaksiyon kabında birleştirildi. Şekil 5.48 a'da 10 mL HAc-NaAc (pH=5) elektroliti polarografi hücresine alınıp polarogramı alındıktan sonra reaksiyon kabından 0,2 mL hücreye ilave edilip polarogramı alındığında nitritin tamamen tükendiği (-1,43 V'daki nitrit

piki yok) ve -0,6 V'da sülfitin artan miktarının piki gözlemlendi. Standart sülfid ilaveleriyle kalan sülfid miktarı tayin edilip nitritin miktar tayini gerçekleştirildi (Şekil 5.48).

Nitritin, sülfid yardımıyla *hücre içinde tayin edilebilen* miktarları Çizelge 4.22' de verildi.



Şekil 5.48. pH=5,0 HAc-NaAc 10 mL ortamında numune içindeki nitritin sülfid ilavesiyle dolaylı tayini
a) 10 mL HAc-NaAc, (pH=5)
b) a + 0,2 mL numune
c) b + 0,05 mL $4,76 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}
d) c + 0,05 mL $4,76 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}
Numune; 2 mL 1×10^{-3} M NO_2^- çözeltisi + 1 mL $4,76 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-} çözeltisi

Çizelge 5.25. Nitritin DPP ile dolaylı tayini

Hücredeki teorik nitrit (M)	Dolaylı yolla(SO_3^{2-}) deneysel nitrit (M)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS, %
$1,3 \times 10^{-5}$	$1,1 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-5}$	10
	$1,3 \times 10^{-5}$				
	$1,3 \times 10^{-5}$				

%90, GS

Nitrit iyonlarının tayini için doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yeni yöntem geliştirilmiştir. Bu geliştirilen yöntemlerden doğrudan tayinde nitrit tayin sınırı 6×10^{-6} M iken, dolaylı yöntemle 2×10^{-6} M' a kadar nitrit tayini yapılabilmektedir. Aynı miktar sülfid ve nitrit iyonlarının pikleri karşılaştırıldığında sülfid iyonlarının piki (-0,6 V) hem hidrojen çıkışından daha uzak hem de tayin için daha uygun bir piktir. Bu nedenle dolaylı tayin ikinci bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntemler sosise uygulanmıştır.

5.5.5. Nitrit tayini için geliştirilen yöntemlerin sosis numunesine uygulanması

Gıda katkı maddelerinden olan nitrit; sucuk, sosis, salam ve pastırma gibi kürlenmiş et ürünleri ve balıkta renk, tat, koku ve görünüm yönünden arzu edilen nitelikleri verebilmek ve mikrobiyal kararlılığı kontrol amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [143].

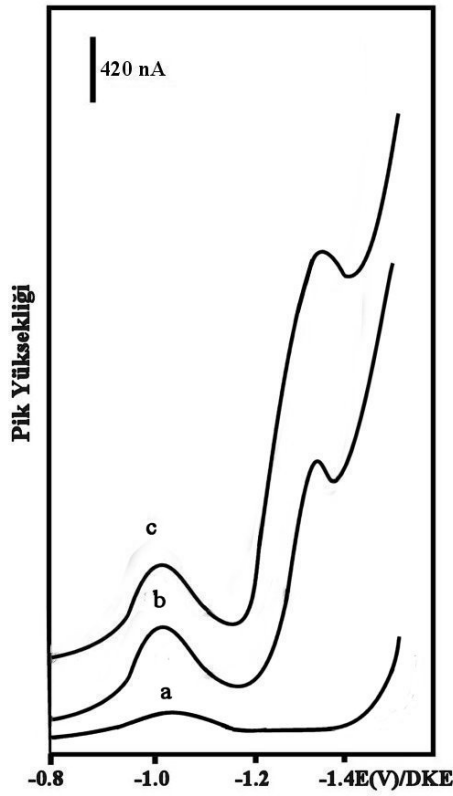
Nitrit, et ürünlerine koruyucu olarak eklendiğinden, geliştirilmiş metodun uygulanması amacı ile sosiste nitrit tayini yapılmıştır.

Sosis numunesinin hazırlanması

84 g (2 tane) sosis alınıp öğütücüde 200mL saf su içinde parçalandı ve tülbentten süzülerek 165mL çözelti elde edildi.

Diferansiyel Puls Polarografisi yöntemi ile sosiste bulunan nitrit iyonlarının doğrudan tayinleri

Doğrudan nitrit tayin için geliştirilen pH=5 HAc-NaAc elektroliti ortamında çalışıldı (Şekil 5.49). Şekil 5.49 b’de bir üst başlıkta hazırlanması açıklanmış olan sosis numunesinden 0,1 mL polarografi hücresine ilave edilip polartogramı alındıktan sonra c’de standart nitrit çözeltisi ilavesi ile miktar tayini gerçekleştirildi. Sonuçlar Çizelge 5.23’ te verildi.



Şekil 5.49. pH=5,0 HAc-NaAc ortamında sosis numunesi içindeki nitritin doğrudan tayini
a) 10 mL HAc-NaAc elektroliti, (pH=5)
b) 0,1 mL sosis numunesi
c) b + 0,1mL 1×10^{-3} M NO_2^-

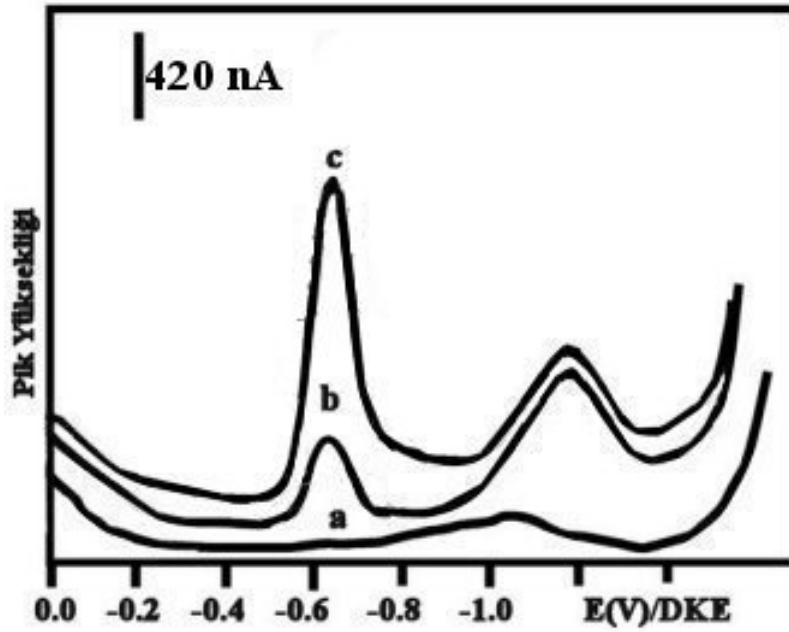
Çizelge 5.26. Sosis numunesinde nitritin doğrudan tayini

Sosiste bulunan KNO_2 miktarları (mg /g sosis) (Doğrudan tayin)	$\bar{X}$	s	$X \pm ts / \sqrt{N}$	BSS,%
0,177	0,21	0,03	$0,21 \pm 0,04$	12
0,233				
0,242				
0,182				

%90 güven seviyesinde, N=4

Diferansiyel puls polarografisi yöntemi ile sosiste bulunan nitrit iyonlarının dolaylı tayinleri

Hazırlanmış olan sosis numunesinden 2,5mL alıp 1,0mL $4,76 \times 10^{-3}\text{M}$ SO_3^{2-} çözeltisi ile bir tüpte karıştırıldı. pH= 5 HAc-NaAc elektroliti ortamına yukarıdaki sosis-sülfite karışımından 0,1mL ilave edilip polarogramı alındıktan sonra standart sülfitten (miktarı tam belli) eklenerek nitrit tayini yapıldı (Şekil 5.50). Sonuçlar Çizelge 5.27’de verildi.



Şekil 5.50. pH=5,0 HAc-NaAc ortamında sosise numunesi içindeki nitritin dolaylı tayini

a) 10 mL HAc-NaAc, (pH=5)

b) a+0,1 mL numune

c) b +0,1 mL $2,38 \times 10^{-3} \text{ M SO}_3^{2-}$

Numune ; 2,5mL sosise numunesi + 1,0 mL $4,76 \times 10^{-3} \text{ M SO}_3^{2-}$

Çizelge 5.27. Nitrit ve sülfite arasındaki reaksiyondan yararlanarak sosisteki nitritin tayini

Sosiste bulunan KNO_2 miktarları (mg/g) (Dolaylı tayin)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$	BSS,%
0,242	0,25	0,01	$0,25 \pm 0,02$	4
0,262				
0,264				

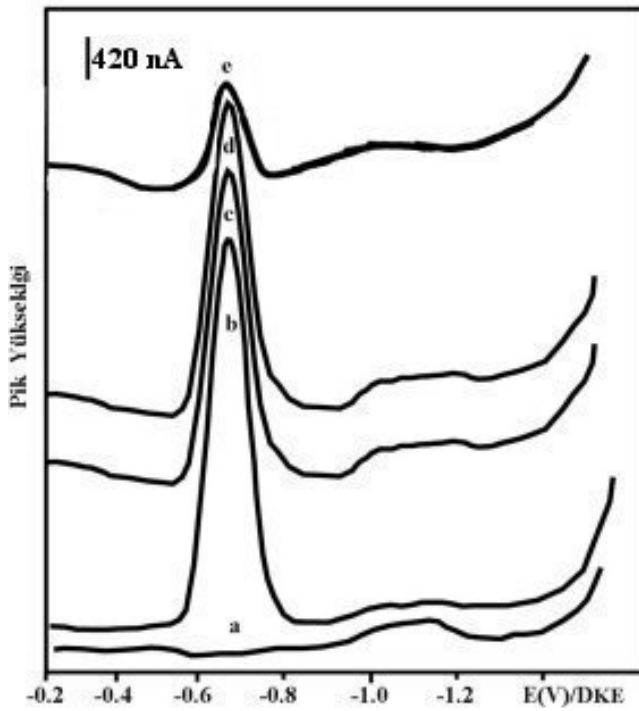
N=3, %90 G S

Yukarıdaki çalışmada derişimi tam olarak bilinen aşırı miktardaki sülfite, sosise numunesi reaksiyon kabında birleştirildikten sonra bu numunedan alınan 0,1 mL'nin polarogramı alındı ve sosisteki nitritin tayini kalan sülfite iyonları yardımı ile yapıldığında 1 g sosiste ($0,25 \pm 0,02$) mg KNO_2 tayin edildi.

Sosisteki nitritin tayinini polarografi hücresinde yapmak için ikinci yol olarak, *polarografi hücresi, derişimi bilinen* sülfite iyonları üzerine sosise numunesi ilave

edilerek, sosisteki nitritin tayini yapılmak istendi. Bunun için Şekil 5.51’de pH= 5,0 HAc-NaAc elektroliti ortamına miktarı belirlenmiş sülfite çözeltisinden 0,1 mL ilave edilip polarogramı alındı. Üzerine sosis numunesi ilavesi yapılarak sülfite pikindeki azalmadan yararlanarak sosisteki nitrit tayini yapıldı. Sonuçlar Çizelge 5.28 de verildi.

Nitritin iki farklı yolla dolaylı tayin sonuçları sırası ile $0,25 \pm 0,02$ ve $0,24 \pm 0,03$ mg/g sosis birbirine çok yakındır. Doğrudan yapılan tayin sonucu ise $0,21 \pm 0,04$ mg/g sosis olarak belirlenmiştir. Doğrudan ve dolaylı yolla nitrit tayin sonuçları birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 5.51. pH=5,0 HAc-NaAc ortamında sülfite üzerine sosis numunesi ilavesiyle (sülfite pikinin küçülmesi ile) dolaylı tayini

- a) 10 mL HAc-NaAc, pH=5,0
- b) a+ 0,1 mL $4,76 \times 10^{-3}$ M SO_3^{2-}
- c) b + 0,2 mL sosis numunesi
- d) c+ 10 dakika sonra
- e) d+ 0,2 mL sosis numunesi

Çizelge 5.28. Sülfid üzerine nitrit ilavesi ile sosisteki nitritin tayini

Sosiste bulunan KNO ₂ miktarları (mg/g) (Dolaylı tayin)	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$	BSS, %
0,247	0,24	0,02	0,24 $\pm$ 0,03	8
0,207				
0,261				
0,243				

N=4,%90GS

Nitritin DPP ile doğrudan ve dolaylı yolla tayinlerinin sonucu KNO₂ cinsinden doğrudan yolla 210 mg/kg, dolaylı yolla ise 240 mg/kg olarak tespit edildi. Bizim bulduğumuz sonuç sosisler fırınlandıktan (içerisindeki su uzaklaştırıldıktan) sonraki sonuçtur. Türk Standartlarında kürlenmiş et ürünleri ve et konservelerine hamur halinde iken katılacak nitrit miktarının KNO₂ cinsinden ise yaklaşık 190 mg/kg' geçmemesi gerektiği bildirilmiştir. TSE'de bildirilen miktarın hamur halindeki miktarı olduğu, sosisin fırınlanması sırasında su kaybının olacağı göz önünde bulundurulacak olursa 190 mg/kg değerinin biraz daha artacağı beklenir. Bu da tayin edilen sosis numunesindeki nitritin uygun değerler arasında olduğunu göstermektedir.

5.5.6. Polarografik çalışmalarda Selen(IV) ve Krom(VI) iyonları arasında görülen girişim etkilerinin incelenmesi

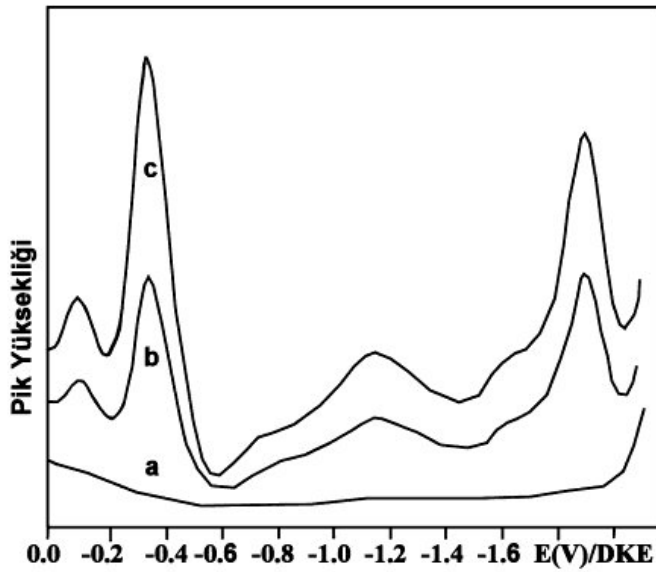
Daha önce HAc-NaAc elektroliti ortamında çeşitli pH'larda yapılmış çalışmalarda Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ iyonlarının bulunduğu ortama selenit iyonları eklendiğinde, eklenen iyonun pik yüksekliğinde azalma gözlenirken, selenit ve eklenen diğer iyonların pik potansiyelinden daha pozitif bir potansiyelde intermetalik bileşiğe ait yeni bir pik tespit edilmiştir [59, 62, 67]. Selenitle bu iyonlardan yalnızca biri aynı ortamda bulunduğu intermetalik bileşik üzerinden tayinleri [66] gerçekleştirilebilirken, birkaçı bir arada bulunduğu durumda etkileşim giderilmeden bu iyonların doğru olarak tayinleri yapılamamaktadır.

Başka bir çalışmada bu iyonlardan Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} iyonlarının $\text{pH}=8,5$ $0,1\text{M}$ NaAc elektroliti ortamında selenitle(50 kat) etkileşmediği ancak Cr(VI) iyonlarının aynı ortamda selenitle etkileşmesinin engellenemediği belirlenmiştir [70].

Bu çalışmada Cr(VI) iyonlarının selenitle etkileşmesini önleyecek ortam ve şartların tespiti amaçlanmıştır.

Krom(VI) iyonlarının polarografik davranışının incelenmesi

Krom VI iyonlarının çok sayıda piki vardır. Bu piklerin yeri her ortamda farklıdır. Krom VI' nın indirgenmesi, yükseltgen etkisinden dolayı daha kolaydır. Krom III'ün indirgenmesi ise daha zordur. Bu yüzden Krom (III) $\text{pH}=8,5$ da daha negatif potansiyelde ($-1,8\text{ V}$) indirgenir. Krom VI'nın $\text{pH}= 8,5$ HAc-NaAc elektroliti ortamında $-0,1\text{ V}$, $-0,37\text{ V}$, $-1,1\text{ V}$ ve $-1,83\text{ V}$ 'ta dört tane piki vardır (Şekil 5.52).



Şekil 5.52. Krom(VI) iyonlarının NaAc elektroliti ortamındaki davranışı

- a) 10mL NaAc elektroliti, ($\text{pH}=8,5$)
- b) a+ $0,1\text{mL}$ $1 \times 10^{-3}\text{M}$ Cr(VI)
- c) b + $0,1\text{mL}$ $1 \times 10^{-3}\text{M}$ Cr(VI)

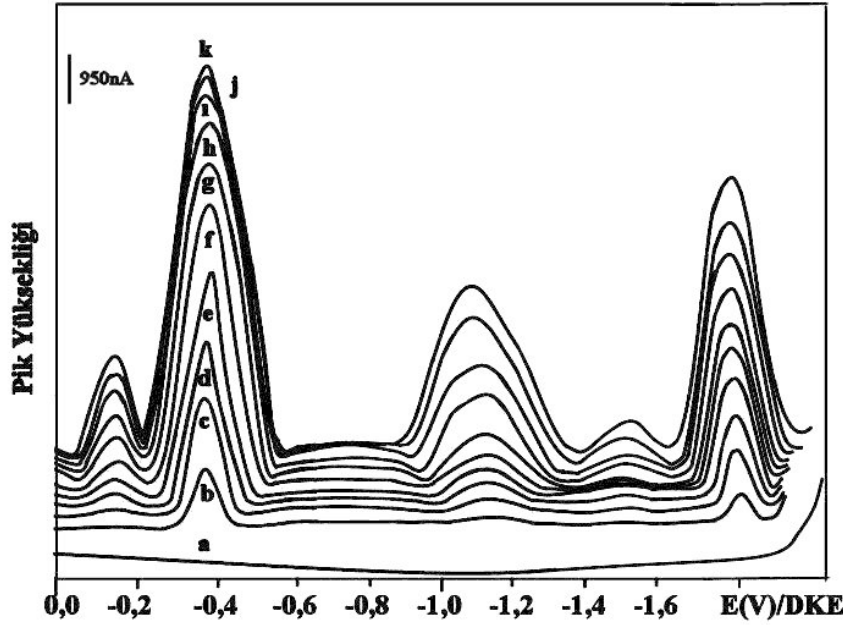
$-0,1\text{ V}$ 'daki Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesine ait pik (Eş. 5.6), $-0,37\text{ V}$ 'daki pikin cıva elektrot üzerinde adsorplanan Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesini (Eş 5.7 ve

Eş. 5.8), -1,1 V'daki pikin Cr(III) iyonlarının Cr(II)'ye indirgenmesini (Eş. 5.9) ve -1,83 V'daki pikin ise Cr(III) iyonlarının Cr(0)'a indirgenmesini (Eş. 5.10) gösteren pikler olabileceği tahmin edildi.



Cr(VI) reaksiyonda tepken olduğu için Cr(VI)'nın adsorplanması indirgemeyi zorlaştırmış (Eş. 5.7) ve adsorplanmış Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi (Eş. 5.8) -0,1 V'dan daha negatifte -0,37 V'da gerçekleşmiştir.

pH=8,5 NaAc elektroliti ortamında ard arda standart Cr(VI) iyonları ilave edilip polarogramı alındığında, eklemelere devam edildikçe -0,33 V'daki pikte görülen artışların azaldığı tespit edildi (Şekil 5.53). Bu -0,33 V'daki pikin Cr(VI)'nın adsorpsiyon piki olduğunu gösterdi.

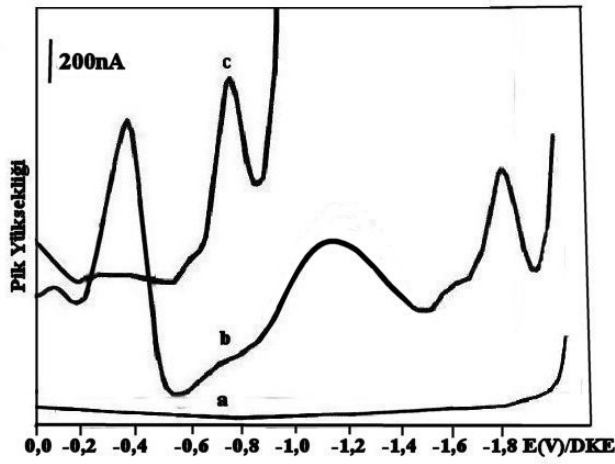


Şekil 5.53. Kromun adsorpsiyon piklerinin incelenmesi

- a) 10mL NaAc elektroliti, (pH=8,5)
- b) a + 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- c) b + 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- d) c + 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- e) d + 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- f) e + 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- g) f + 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- h) g + 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- ı) h + 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- j) ı + 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- k) j + 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)

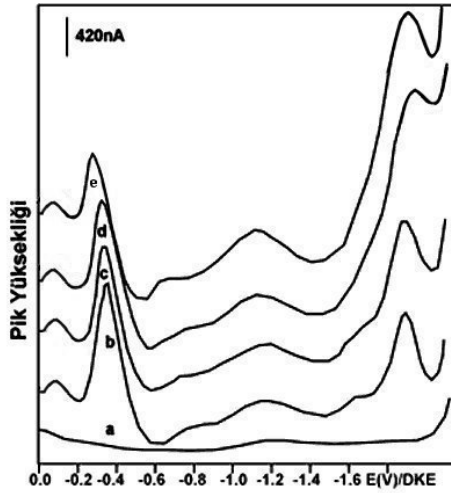
Krom ve selenit iyonları arasındaki etkileşimin incelenmesi

Cr(VI) iyonlarının polarogramı alınıp, ortama çeşitli derişimlerde selenit eklemeleri yapıldığında selenitle kromun etkileştiği tespit edildi. Şekil 5.54 den görüldüğü gibi 1×10^{-5} M Cr(VI) iyonları üzerine, Cr(VI) iyonlarının 100 katı (1×10^{-3} M) selenit ilave edildiğinde kromun -0,37 V'daki pikinin daha pozitif kaydığı ve gözlenemediği belirlendi. pH=8,5 NaAc elektroliti ortamında selenitin piki -1,8 V'dadır. Şekil 5.54 c'de selenite ait -0,7 V'da ve daha negatif potansiyelde selenitin miktarı çok fazla olduğu için büyük bir piki gözlenmiştir.



Şekil 5.54. pH=8,5 0,1M NaAc elektrolitinde Cr(VI) iyonlarının, 100 kat Se(IV) iyonları varlığındaki etkileşimi
 a) 10mL NaAc elektroliti, (pH=8,5)
 b) a+ 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
 c) b+ 0,1mL 1×10^{-1} M Se(IV)

Cr-Se oluşumunu daha iyi gözleyebilmek için bu defa 0,1M yerine 10^{-3} M Selenit eklemeleri yapıldı. Bunun için 1×10^{-5} M Cr(VI) iyonlarını (Şekil 5.55 b) içeren hücreye 1×10^{-3} ’er M selenit iyonları eklendiğinde (Şekil 5.55 c, d, e), -0,33 V’daki krom pikinin küçüldüğü ve daha pozitif bir potansiyelde yeni bir pik oluştuğu tespit edildi. Kromun -0,37 V’daki piki küçüldü fakat bu pik ve kromun selenitle etkileşmesi sonucunda oluşan yeni pikin potansiyeli birbirine çok yakın olduğu için kromun ve kromla selenitin etkileşimi sonucu oluşan pik ayrı ayrı gözlenemedi.

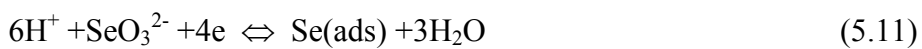


Şekil 5.55. pH=8,5 0.1M NaAc elektrolitinde Cr(VI) iyonlarının, eşit miktardaki Se(IV) iyonları varlığında etkileşimi

- a) pH=8,5 10mL NaAc elektroliti,
- b) a + 0,1mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- c) b + 0,3mL 1×10^{-3} M Se(IV),
- d) c + 0,3mL 1×10^{-3} M Se(IV)
- e) d + 0,3mL 1×10^{-3} M Se(IV)

Krom (VI) iyonları üzerine selenit ilavesiyle -0,37 V'daki pikin küçüldüğü ve daha pozitif bir potansiyelde yeni bir pikin oluşmasına ait mekanizma aşağıdaki şekilde açıklanmıştır.

Cıva damlası yüzeyinde adsorplanmış Cr(VI) (Eş. 5.8) iyonlarının Cr(III)'e indirgendiği [144] ve oluşan Cr(III) iyonlarının, cıva damlası üzerinde selenit iyonlarının indirgenmesiyle oluşan elementel selen (Eş. 5.11) ile intermetalik bileşik oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu intermetalik bileşik oluşumu, Cr(III) iyonlarının (cıva damlası yüzeyinde adsorplanmış Cr(VI) iyonlarının Cr(III)'e indirgenmesi ile oluşan) indirgenmesini kolaylaştırmış (Eş. 5.12) ve Cr(III) iyonlarının indirgenme pik potansiyelinin -0,37 V'dan daha pozitive kaymasına neden olmuştur.

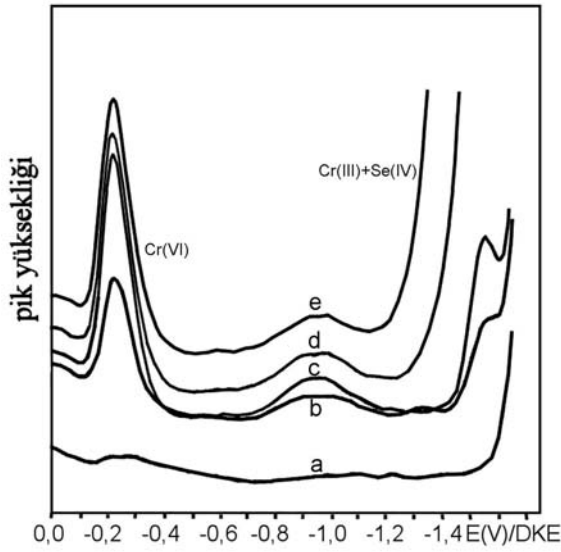


Cr-Se intermetalik bileşiğin oluşması esnasında daha düşük enerjili bir duruma geçildiğinden cıva damlası yüzeyinde adsorplanmış Cr(VI) (Eş. 5.8)'nın Cr(III)'e indirgenmesi ile yüzeyde oluşmuş Cr(III)'ün indirgenmesini daha da kolaylaştırmaktadır (daha pozitif potansiyelde indirgenmektedir) .

Etkileşimin önlendiği ortam şartları

Krom VI iyonları ile selenit arasındaki bu etkileşimden dolayı Krom VI iyonlarının miktar tayinleri doğru olarak yapılamaz. Bu nedenle etkileşimin gözlenmediği ortamın bulunması sırasında pH=8,5 B-R tamponuyla çalışmalar yapılmıştır.

pH=8,5 B-R tamponu ortamında Cr(VI) iyonları üzerine selenit eklemeleri yapılmış ve Se(IV) iyonları aynı ortamdayken Cr(VI) iyonlarına ait pikin potansiyelinde herhangi bir kayma gözlenmemiştir. B-R tamponunda Cr-Se etkileşiminin engellendiği sonucuna varılmış (Şekil 5.56) ve bu ortamda miktar tayini gerçekleştirilmiştir. Sonuç Çizelge 5.29'da verilmiştir.



Şekil 5.56. pH=8,5 B-R tamponu ortamında Cr(VI) iyonları üzerine Se(IV) iyonlarının etkisinin incelenmesi
 (a) 10 mL B-R elektroliti, (pH=8,5)
 (b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr^{6+} ;
 (c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr^{6+} ;
 (d) c + 0,2 mL 1×10^{-3} M Se(IV);
 (e) d + 0,1 mL 1×10^{-2} M Se(IV)

Çizelge 5.29 Cr(VI) ve Se(IV) iyonları arasındaki etkileşimin önlendiği, pH=8,5 B-R elektrolitinde 1×10^{-5} M Cr(VI) tayini

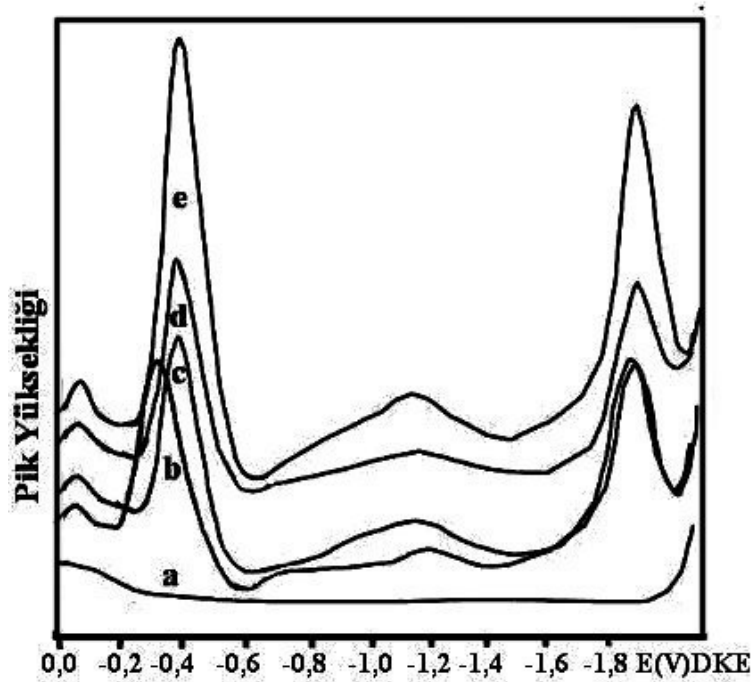
Ortam	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS,%
pH=8,5 B-R elektroliti	$9,9 \times 10^{-6}$	$0,9 \times 10^{-6}$	$(9,9 \pm 0,9) \times 10^{-6}$	9

N=4,%90 GS

Britton Robinson tamponu 2,3 mL buzlu asetik asit, 2,7 mL derişik Fosforik asit ve 2,5 g Borik asit içermektedir. Bu tampon içindeki hangi iyon ya da iyonların, krom ile selenit arasındaki etkileşimi engellediği araştırıldı. Etkileşimi önleyen iyonları tespit etmek amacıyla ayrı ayrı B-R tamponunda bulunan borat, fosfat ve asetat anyonlarının etkileri incelendi. Önceki çalışmalardan asetat iyonlarının etkileşimi engellemediği belirlendi..

Borat Anyonunun Cr(VI) iyonlarına etkisi

0,1M H_3BO_3 çözeltisine, NaOH çözeltisi eklenerek pH=8,5 borat çözeltisi elde edildi. Bu çözeltinin Cr (VI) iyonlarına olan etkisini araştırmak için, 0,1 M NaAc elektroliti (pH=8,5) ortamında Cr(VI) iyonlarının polarogramı alındıktan (Şekil 5.75 b) sonra ortama borat anyonu (pH=8,5) eklemeleri yapıldı (Şekil 5.57 c ve d). Borat eklemeleri ile Cr(VI)'nın, -0,1 V, -1,1 V ve -1,8 V'daki piklerinin potansiyelleri değişmezken, -0,37 V'daki pikinin -0,40 V'a kaydığı tespit edildi. Potansiyelde gözlenen bu kaymanın sebebi, borat anyonlarının Cr (VI) iyonlarının etrafını sarması sonucu, kromun indirgenmesinin zorlaşması olabileceği tahmin edildi. Şekil 5.57'ten borat anyonlarının krom (VI) iyonları ile etkileştiği gözlemlendi. Şekil 5.57 e'de Cr (VI) iyonlarının standart çözeltisinin eklenmesi sonucunda, borat iyonları ilavesi ile -0,40 V'a kaymış pikteki, artışın orantılı olması nedeni ile Cr (VI) ve borat iyonları arasındaki etkileşimin, krom (VI)'nın tayininde kullanılabileceği tespit edildi.

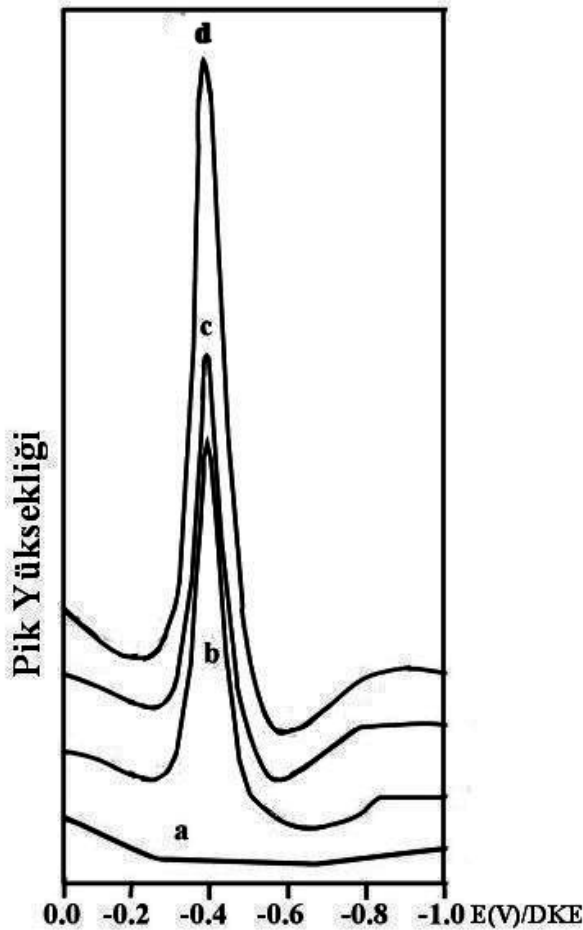


Şekil 5.57. Cr(VI) iyonlarının tayininde borat iyonlarının etkisi

- a) 10 mL 0,1 M NaAc elektroliti, (pH=8,5)
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- c) b + 0,5 mL 0,1 M Borat, pH=8,5
- d) c + 0,5 mL 0,1 M Borat, pH=8,5
- e) d + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI)

Borat Elektroliti ortamında Cr-Se etkileşiminin incelenmesi

0,1 M H_3BO_3 çözeltisi hazırlanıp NaOH çözeltisi ile pH'sı 8,5'a ayarlanmıştır. pH=8,5 borat tamponu elektrolit ortamına 1×10^{-5} M Cr(VI) iyonları ilave edildiğinde -0,40 V'da indirgenme piki gözlenmiştir (Şekil 5.58 b). Ardından 100 kat olacak biçimde, 1×10^{-3} M, Se(IV) ilave edilğinde Cr(VI)'nın pik potansiyelinin selenit ilavesi ile *daha pozitif kaymadığı* tespit edilmiştir (Şekil 5.58 c). Bu ortamda Cr(VI) iyonlarının etrafı, borat anyonları ile sarılı olduğu için selenitle Cr(VI) iyonları etkileşerek intermetalik bileşik oluşturması engellenmiştir. Etkileşimin önlendiği bu ortamda gerçekleştirilen Cr(VI) miktar tayini sonuçları Çizelge 5.30 de verilmiştir.



Şekil 5.58. Boratın Cr-Se intermetalik bileşiğinin oluşumuna etkisi

- a) 0,1 M 10 mL H_3BO_3 , (pH=8,5)
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- c) b + 0,1 mL 0,1 M Se(IV)
- d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI)

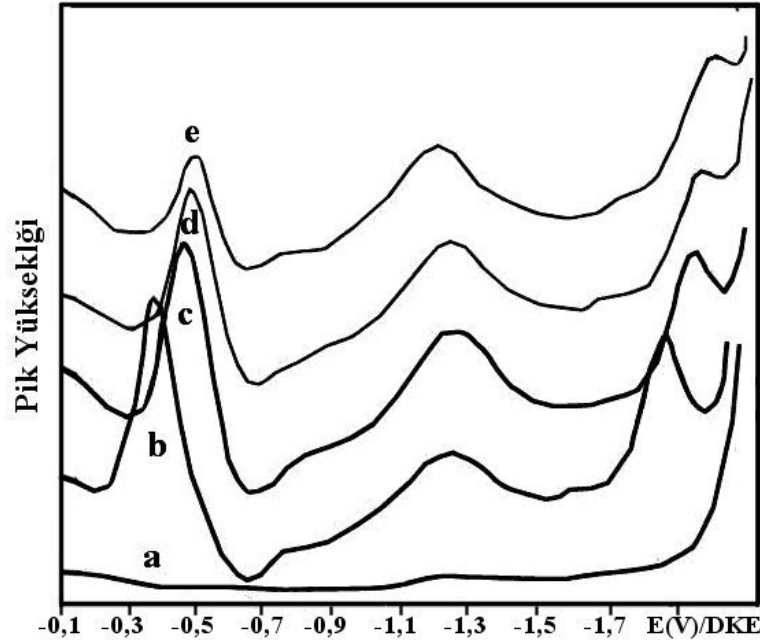
Çizelge 5.30. Cr-Se etkileşiminin önlendiği borat elektroliti ortamında, 1×10^{-5} M Cr(VI) tayini

Ortam	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts/\sqrt{N}$	BSS,%
pH=8,5, 0,1 M H ₃ BO ₃ elektroliti	$1,0 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-7}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	2

N=4, %90GS

Fosfat Anyonunun Cr(VI) iyonları üzerine etkisi

Cr(VI) iyonları üzerine fosfat ilavesiyle krom iyonlarının -0,37 V ve -1,78 V'daki piklerinin daha negatif potansiyellere (-0,46 V ve -1,86 V) kaydığı, -0,46 V'a kayan pikin küçüldüğü tespit edildi (Şekil 5.59). Bu kaymanın sebebi, Cr(VI) iyonlarının etrafının fosfat anyonları ile sarılması sonucu Cr(VI) iyonlarının indirgenmesinin zorlaşması olabileceği tahmin edildi. Bu nedenle -0,37 V'daki cıva elektrodu üzerinde adsorplanmış Cr(VI) iyonlarının Cr(III)'e indirgenme piki (Eş. 5.8) ve -1,78 V'daki Cr(III)'ün Cr(0)' a olan indirgenme piki negatife kayarken (Eş. 5.10), -0,1 V ve -1,1 V'daki pikleri negatife kaymamaktadır. Fosfat eklemeleri ile ortamın pH'sının 8,5'dan 9,6'ya değiştiği tespit edilmiştir ancak kaymanın sebebi pH'nın artması değildir. Eğer sebep pH'nın artması olsaydı Cr(VI)'nın -0,1 V ve -1,8 V'daki piklerinin de negatife doğru kayması gerekirdi.

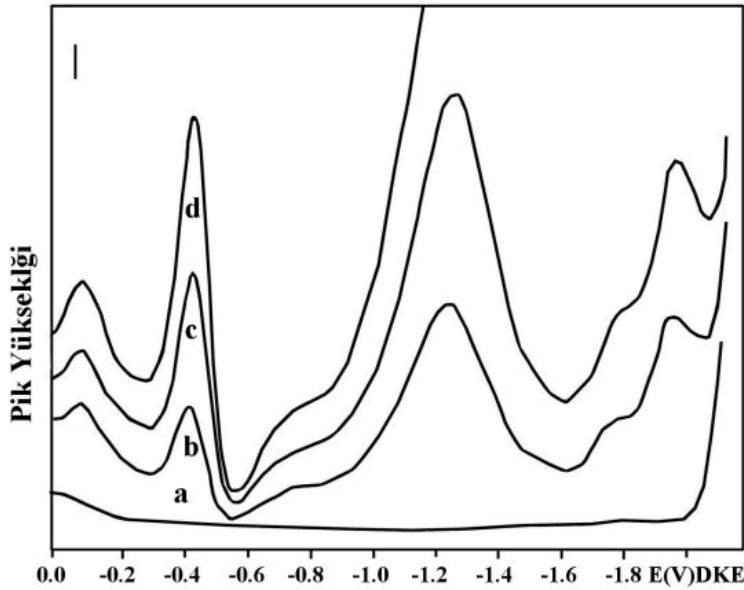


Şekil 5.59. Krom iyonları üzerine fosfat iyonlarının etkisi

- a) 10 mL 0,1 M NaAc elektroliti, pH=8,5;
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
- c) b + 0,1 mL 0,1 M PO_4^{3-}
- d) c + 0,1 mL 0,1 M PO_4^{3-}
- e) d + 0,1 mL 0,1 M PO_4^{3-}

Cr(III) iyonlarının çalışılan ortamda -1,8 V'da piki vardır. Cr(VI)'nın indirgenmesi esnasında -1,8 V'da gözlenen pik Cr(III)'ün sıfıra indirgenmesidir ve PO_4^{3-} eklendiğinde bu pik de negatif potansiyele kaymaktadır.

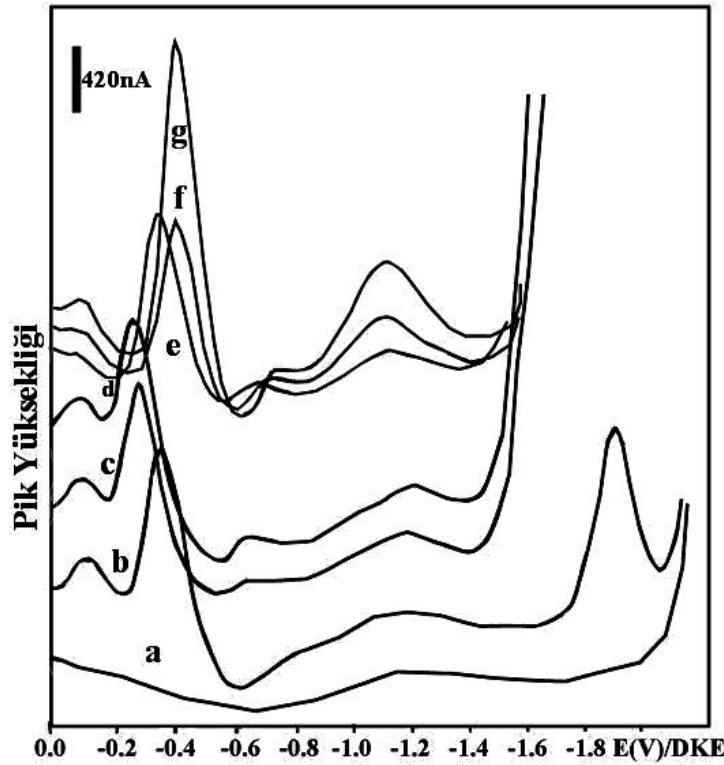
pH=8,5 NaAc elektroliti ortamında Cr(VI) iyonları üzerine fosfatın etkisi incelendikten sonra, bunun tam tersini incelemek amacıyla; fosfat iyonlarının üzerine standart Cr(VI) iyonu eklemeleri yapıldı (Şekil 5.60 b, c, d). Fosfat ortamında kromun -0,1 V, -0,43 V, -1,2 ve -1,85 V' da olmak üzere dört piki gözlemlendi. Standart Cr(VI) ilavelerine -0,40 V'daki pikin artışları orantılı artışlar verdiği için bu ortamda kromun miktar tayini yapılabileceği belirlendi.



Şekil 5.60. Fosfat iyonları üzerine krom eklemelerinin etkisi
 a) 10 mL 0,1 M NaAc elektroliti, (pH=8,5)
 b) a + 0,2 mL 0,1 M PO_4^{3-} + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
 c) b + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI)
 d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI)

Fosfat Anyonunun Cr(VI) ve Se(IV) etkileşimi üzerine etkisi

Şekil 5.61 b'de Cr (VI)'nın dört piki gözlenmiş ve üzerine 40 kat selenit ilave edilerek cıva elektrotta adsorplanmış Cr(VI)'nın, Cr(III)'e indirgendiği (Eş. 5.8) ve -0.26 V'da Cr-Se intermetalik bileşiğini (Eş. 5.12) oluşturduğu gözlenmiştir (Şekil 5.61 c ve d). Sonra ortama 2 kere fosfat ilavesi yapılmıştır (Şekil 5.61 e ve f). İlave edilen fosfat, cıva damlası üzerinde adsorplanan Cr(VI)'nın indirgenmesi ile oluşmuş Cr (III)'ü alarak, daha negatif bir potansiyelde (-0,43 V) pik oluşturmıştır. Fosfat ilavesi Cr(III) iyonlarının etrafını sararak bir bileşik (çift asit- tuz) oluşturmuş olabilir. Bu nedenle krom iyonlarının indirgenmesinin zorlaştığı ve daha negatif potansiyelde pik verdiği tahmin edilmiştir. Daha sonra ortama standart Cr(VI) iyonları ilave edilmiş ve artışlardan yararlanarak kromun, selenitli ve fosfatlı ortamda miktar tayini gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.31'te verilmiştir.



Şekil 5.61. Fosfat anyonlarının Cr(VI) ve selenit iyonları bir arada bulunduğu ortamdaki etkisi

- a) 10 mL 0,1 M NaAc elektroliti, (pH=8,5)
- b) a + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI);
- c) b + 0,2 mL 10^{-2} M Se(IV);
- d) c + 0,2 mL 10^{-2} M Se(IV);
- e) d + 0,1 mL 0,1 M PO_4^{3-} ;
- f) e + 0,1 mL 0,1 M PO_4^{3-} ;
- g) f + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI)

Çizelge 5.31. Cr-Se intermetalik oluşumunun engellendiği ortam şartlarında Cr(VI) miktar tayini

Ortam	$\bar{X}$	s	$\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$	
pH=8,5 0,1M NaAc elektroliti	1×10^{-5}	3×10^{-7}	$(1 \pm 0,05) \times 10^{-5}$	3

pH=8,5 elektrolitinde fosfat ilaveleri ile pH'nın 9,6'a değiştiği tespit edildi. Fosfat eklenince pH'nın artması nedeni ile Cr-Se intermetalik bileşiğin pikinin negatife kaydığı ve intermetalik etkileşimin engellenemediğinden şüphe edildi. Bu şüpheyi gidermek için pH=10 NaAc elektroliti ortamında krom(VI) iyonlarının polarogramı

alınıp üzerine selenit ilave edildiğinde Cr-Se intermetalik bileşiğin -0,32 V'da oluştuğu belirlendi. Bu çalışmanın bir özeti Çizelge 5.32'te verilmiştir.

Çizelge 5.32. Cr(VI), Cr-Se ve Cr(VI)PO_4^{-3} in pik potansiyellerinin karşılaştırılması

ortam	Türler ve potansiyeli (V)		
	Cr(VI)	Cr-Se	Cr(VI)PO_4^{-3}
pH=8,5 NaAc elektroliti	-0,37	-0,26	-0,43
pH=10 NaAc	-0,42	-0,32	-0,43

Çizelge 5.32'e göre pH=10 da fosfatsız ortamda -0,32 V'da Cr-Se intermetalik bileşiği oluşmaktadır. Eğer pH=8,5'da çalışılırken fosfat eklemesi ile (pH=9,6) -0,43 V'a kayan pik Cr-Se olsaydı, pH=10 daki fosfatsız çalışmada Cr-Se'nin pik potansiyeli de -0,32 V olmaz, -0,43 V olurdu. Yani pH=8,5 elektroliti ortamında fosfat eklenmesiyle negatifte, -0,43 V'da, *çıkan pik Cr-Se değil*, kromun fosfatla oluşturduğu bileşiktir. Fosfat anyonlarının Cr-Se'den, kromu aldığı ve etkileşimi engellediği tespit edilmiş ve bu ortamda Cr(VI) iyonlarının selenitle etkileşimi önlenerek miktar tayini doğru bir şekilde yapılabilmiştir.

5.5.7. Krom(VI) tayini için geliştirilen yöntemin Gerede çayındaki kromun tayininde uygulanması

Bolu ilinin gerede havzasında Ulsu, Markuşı, Yenecik çayı, Körseli deresi önemli akarsulardır. Ulsu güneybatıdaki Köroğlu dağlarından inip yan kollarla ve şehrin içinden geçen Dayıoğlu deresiyle birleşerek Gerede'ye ulaştığında Gerede çayı adını alır.

Gerede ilçesinde deri imalat ve oto bakım onarım sanayisi önemli sanayi kuruluşlarıdır. Gerede sanayi sitesinde 200 civarında işyeri ve 3000 civarında da çalışan vardır. Bu tabakhanelerde üretilen deri ve köseleler ülkenin her tarafına

gönderilmektedir. Türkiye'nin deri ihtiyacının %40'ını bu ilçe sağlamaktadır. :Gerede çayının karakteristik kirlilik yükü ise Gerede'deki deri sanayinden gelmektedir [145].

Krom bileşiklerinin dericilik, kerestecilik ve boya sanayisinde kullanıldığı bilinmektedir. Bu nedenle Gerede çayında krom (VI) iyonlarının bulunabileceği tahmin edilerek, kromun selenit varlığında etkileşiminin önlenerek tayini için geliştirilen yeni yöntem, Gerede çayına uygulandı.

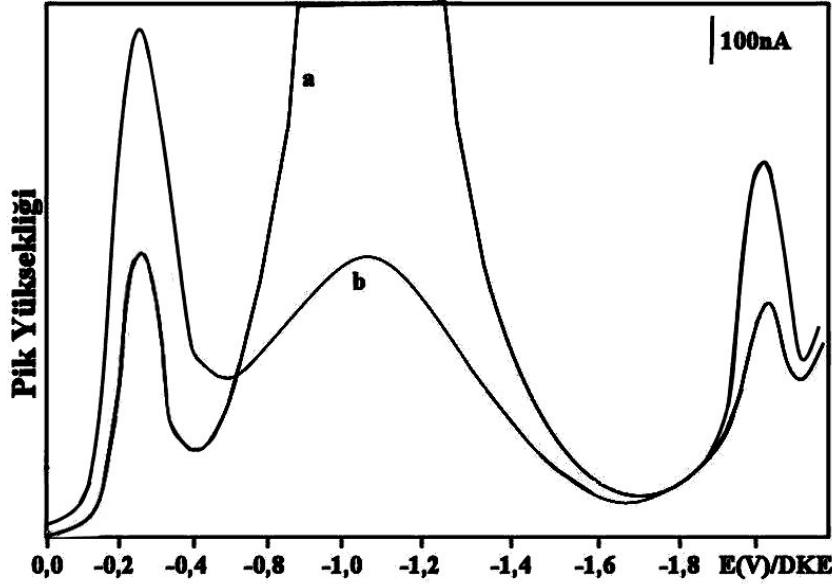
Gerede Çayından numune alınması ve numunelerin hazırlanması

Gerede sanayi bölgesi atık su çayının kaynağından 300 m kadar uzaklıktan 500 mL kadar numune alınarak derişimi yaklaşık 0,1 M HCl olacak biçimde asit ilave edildi. Numune iki defa süzgeç kağıdından süzöldükten sonra kullanıldı.

pH=8,5 NaAc elektroliti ortamında 0,1 – 2,5 mL aralığında Gerede çayının polarogramları alındığında Cr(VI) iyonunun pikine rastlanmadı. Gerede çayı numunesinde önceden yapılmış bir çalışmada [143], çayda Cr(VI) iyonlarının bulunmadığı, Cr(III) iyonunun bulunduğu belirtilmiş idi. Bunun üzerine çalışmamızda Gerede çayındaki Cr(III) iyonlarını, Cr(VI)'ya yükseltgemek için Na₂O₂ kullanıldı. Gerede çayından alınan 5,0 mL numuneye 0,1 - 0,5 g aralığında Na₂O₂ ilave edildiğinde numunenin köpürdüğü, gaz çıkışı gözlemlendi. Ayrıca numunenin rengi soluk yeşilden sarı-turuncuya dönüştü. Numunenin tayin ortamında (pH=8,5 NaAc) alınan polarogramında, -0,32 V, -1,0 V ve -1,8 V'da olmak üzere üç adet pik gözlemlendi. -0,32 V ve -1,8 V'daki piklerin Cr(VI)'ya ait olabileceği tahmin edildi. -1,0 V civarındaki pik ise çok büyük idi.

Gerede çayının 5 mL'sine sodyum peroksit eklendikten hemen sonra numuneden alınan 0,1 mL'nin polarogramı alındığında -1,0 V'da büyük bir pike rastlandı (Şekil 5.62 a). Ardından Gerede çayı numunesinden 15 dakika N₂ gazı geçirildikten sonra hücreye 0,1 mL eklenip polarogramı alındığında -1,0 V'daki pikin küçüldüğü

belirlendi (Şekil 5.62 b). Azot gazının geçirilmesi, numunedeki H_2O_2 ve oksijeni uzaklaştırdığı için -1,0 V'daki pik küçüldü.

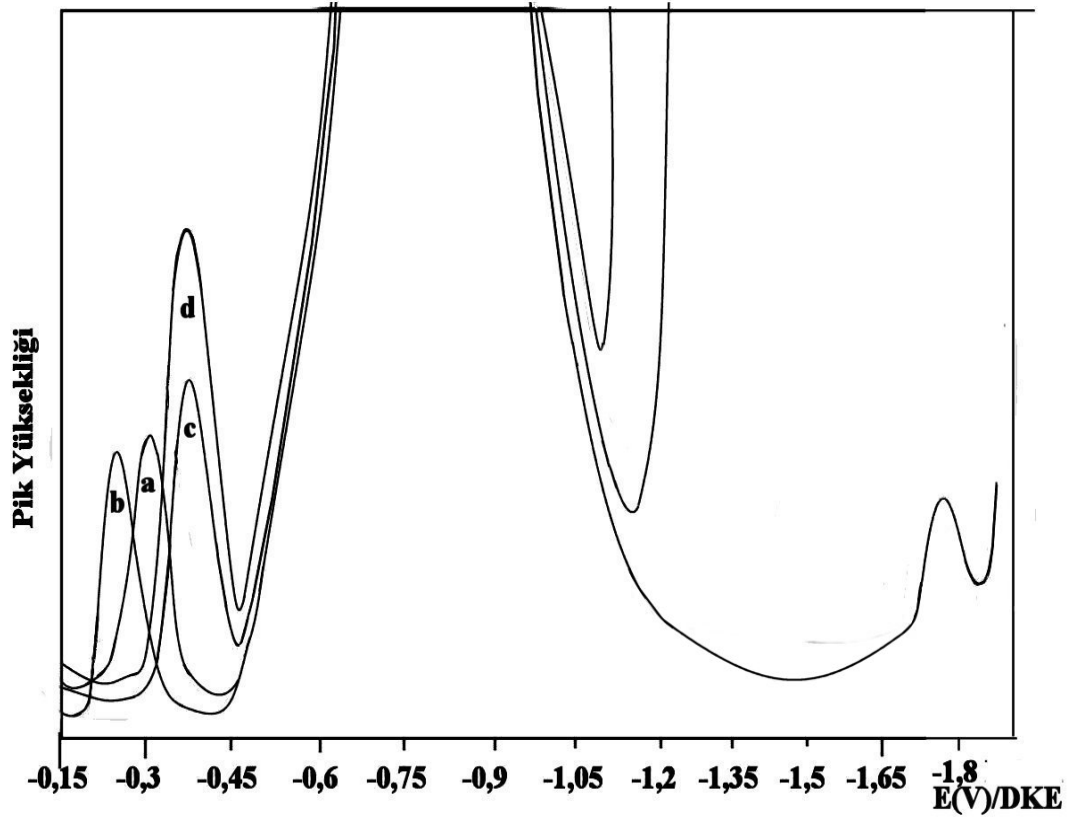


Şekil 5.62. Sodyum peroksidin etkisi

a) 10 mL NaAc + 0,1 mL numune, (pH=8,5)

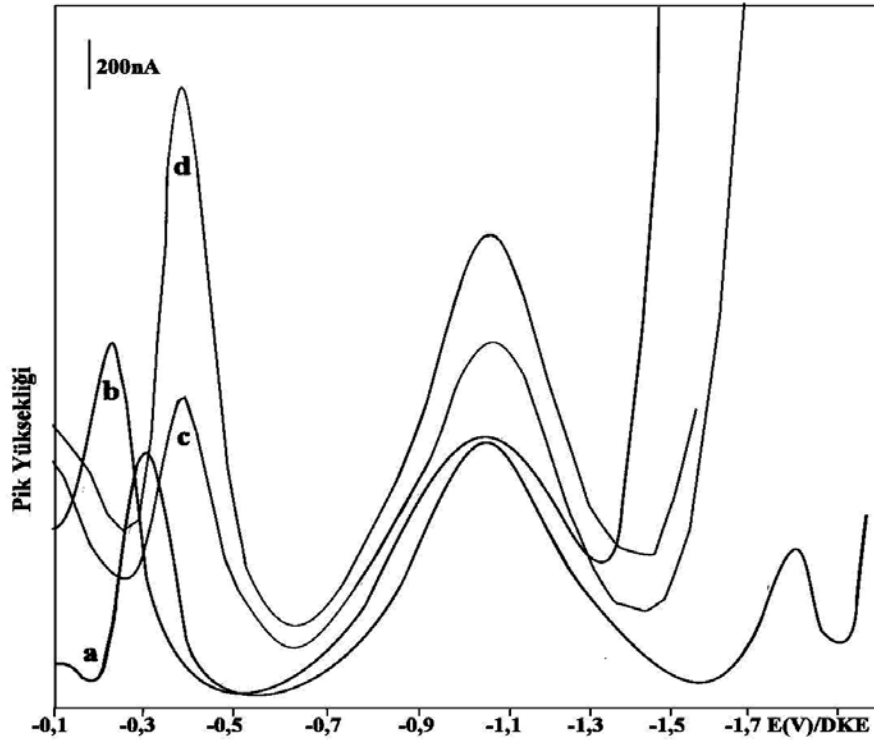
b) a + 15 dakika N_2 gazı geçirilmiş numuneden 0,1 mL

Gerede çayındaki Cr(III)'ü Cr(VI)'ya yükseltgemek için 0,5 g Na_2O_2 kullanılan numunenin polarogramında (Şekil 5.63) -0,05 V'da çok büyük bir pik gözlemlendi. Bu piki görmemek için numunenin polarogramı -0,15 V'dan tarama başlatılarak yapıldı. -0,32 V ve -1,8 V'da Cr(VI)'nın çalışılan ortamdaki karakteristik pikleri gözlemlendi (Şekil 5.63 a). Ardından ortama aşırı olacak miktarda selenit iyonları ilave edildi. Selenitin ilavesiyle Gerede çayındaki Cr(VI) iyonlarının selenitle etkileşmesi sonucu, -0,24 V'da yeni bir pik oluştu. Selenitin bu ortamdaki karakteristik piki hidrojen çıkışından hemen önce büyük bir pik olarak tespit edildi. Ortama selenit ilave edildiğinde, cıva üzerinde adsorplanan Cr(VI)'nın, Cr(III)'e indirgenmesini gösteren -0,32 V'daki pik kayboldu, daha pozitif bir potansiyelde -0,24 V'da Cr-Se etkileşimine ait pik gözlemlendi (Şekil 5.63 b). Ardından ortama fosfat ilave edilerek (Şekil 5.63 c) Cr-Se'deki Cr(III)'ün etrafı fosfatla sarılarak, Cr(III)'ün indirgenmesi zorlaştı ve kromun indirgenme potansiyeli -0,4 V'a(daha negatife) kaydı. Standart Cr(VI) ilavesi ile tayin gerçekleştirildi (Şekil 5.63 d). Tayin sonuçları Çizelge 5.33'de verildi.



Şekil 5.63. 0,5 g Na_2O_2 ile muamele edilen Gerede çayındaki Cr(VI) miktar tayini
 a) 10 mL NaAc + 0,1 mL numune, (pH=8,5)
 b) a + 0,4 mL 1×10^{-2} M Se(IV)
 c) b + 0,1 mL 0,1 M PO_4^{3-}
 d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI)

Yukarıda anlatılan çalışma Gerede çayındaki Cr(III)'ü Cr(VI)'ya yükseltgemek için kullanılan peroksitin miktarı 0,1g'a düşürülerek tekrarlandı (Şekil 5.64). Sonuçlar Çizelge 5.33'de verildi.



Şekil 5.64. 0,1 g Na_2O_2 ile muamele edilen Gerde çayındaki Cr(VI) miktar tayini
 a) 10 mL NaAc + 0,1 mL numune, ($\text{pH}=8,5$)
 b) a + 0,4 mL 1×10^{-2} M Se(IV)
 c) b + 0,1 mL 0,1 M PO_4^{3-}
 d) c + 0,1 mL 1×10^{-3} M Cr(VI)

Çizelge 5.33. Gerde çayında bulunan krom miktarının tayini

5mL gerde çayına eklenen Na_2O_2 miktarı(g)	$\bar{X}$ (M)	s	$\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$	BSS, %
0,5	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	10
0,1	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	11

N=3, %90 GS

Gerde çayındaki kromun tayini için çayda bulunan Cr(III) , Cr(VI) 'ya yükseltgendi ve Cr(VI) 'nın selenitli ortamdaki girişimi, fosfatla önlenerek tayini yapılabilir.

0,1 g veya 0,5 g Na_2O_2 kullanımı numunenin polarogramındaki Cr(VI) pikinin yüksekliğinde herhangi bir değişikliğe neden olmaması, 0,1 g Na_2O_2 'in, 5mL Gerde çayındaki Cr(III) 'ün tamamını Cr(VI) 'ya dönüştürmek için yeterli olduğunu gösterdi.

Gerede ayındaki Cr(VI) miktarı yaklaşık 1×10^{-3} M olarak bulundu. Daha önce yapılmış bir çalışmada bu aydaki Cr(III) miktarı 1×10^{-3} M olarak bulunmuş [121]. Bizim sonuçlarımızın bu çalışmayı destekler durumda olduğu belirlendi.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gıdalardaki miktarlarının doğru tayini için iyonların birbirine olan girişim etkileri giderilmelidir. Cd, Pb, Cu ve Zn iyonları Selenitle olan girişimleri daha önce yapmış olduğumuz çalışmada [70] pH=8,5 NaAc elektroliti ortamında giderilebildiği belirlenmişti. Bu çalışmanın uygulaması için,

- Karaciğer numunesi yaş çözme yöntemiyle çözüldükten sonra DPP ile Cu, Cd, Pb, Zn ve Se arasındaki girişimlerin olduğu ortamda (Çizelge 5.1 a), ve girişimin giderildiği pH=8,5 NaAc elektroliti ortamında bu iyonların miktar tayinleri yapıldı. Çizelge 5.2'den de görüldüğü gibi, etkileşimin önlendiği ortamda Cd, Pb, Cu ve Zn iyonlarının miktarlarının daha büyük çıktığı tespit edildi. Cu iyonlarının miktar tayini etkileşimin olduğu ve olmadığı ortamlarda birbirine çok yakın değerler bulundu. Bunun nedeni ise Cu iyonlarının selenit ile etkileşiminin diğer iyonlara nazaran daha az olmasından kaynaklanmaktadır [70].
- Ayrıca karaciğerde bulunan Cr(III), Fe(III), Se(IV), Mo(VI) ve Ti(IV) iyonlarının tayinleri için uygun ortam şartları belirlenip uygun ortamlarda tayinleri yapıldı. Bu iyonların sonuçları Çizelge 5.1 b'de verildi.

DPP ile sülfitin tayini için 2 yöntem geliştirildi.

- Sülfid iyonlarının asidik (0,1, 1,0, 4 M HCl, HClO₄) ortamlarda SO₂ şeklinde uçtuğu ve tayininin doğru bir şekilde yapılamayacağı tespit edildi.
- En uygun çalışma ortamı olarak pH=4 HAc-NaAc elektroliti belirlenerek, sülfitin tayini için duyarlı bir yöntem geliştirildi.
- Uygun çalışma ortamında sülfid iyonlarının damlayan cıva elektrodu üzerinde -0,6 V'da bir indirgenme dalgasına sahip olduğu *Doğru akım* polarografisinden yararlanarak belirlendi. Başka çalışmalarda da sülfitin indirgenmesinden bahsedilmektedir [84, 130, 131, 146,]. Ancak literatürde yapılmış bazı çalışmalarda sülfitin yükseltgendiği [85, 86] belirtilmektedir.

- Sülfite tayini doğrudan ve dolaylı (selenitle) yolla olmak üzere iki şekilde gerçekleştirildi.
- Sülfite doğrudan tayininde pH=4 HAc-NaAc elektrolitinde tayin sınırı 2×10^{-6} M olarak belirlendi [130]. Doğrudan tayin sonuçları Çizelge 5.4'te verildi.
- Sülfite selenitle dolaylı tayininde ise pH=4 HAc-NaAc elektrolitinde tayin sınırı 7×10^{-7} M olarak tespit edildi [130]. Selenitle dolaylı tayin sonuçları Çizelge 5.6 ve 5.7'de verildi.
- Sülfite tayini yapılacak numunelerde, sülfite iyonlarının yanında Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Cd(II) gibi iyonlar da bulunabilir. Bu nedenle bu iyonların sülfite girişimleri incelendi. Fe, Pb, Zn ve Cu iyonlarının sülfite girişimlerine rastlanmazken Cd iyonları ile çalışılan ortamda sülfite pik potansiyeli üst üste çakıştığı gözlemlendi. Bu çakışma, ortama EDTA eklenerek Cd'un komplekse alınması ile giderilerek sülfite miktar tayini gerçekleştirildi (Çizelge 5.5).
- Sülfite tayini için geliştirilen yöntemler kayısı ve çeşitli marka şarap numunelerine uygulandı. Doğrudan ve selenitle dolaylı sülfite tayini yöntemleri aynı kayısı numunesine uygulandığında birbiriyle tutarlı sonuçlar elde edildi.
- Şarapta doğrudan sülfite tayini yapılırken, şarapta bulunan kurşun iyonlarının selenitle girişim yapması nedeniyle dolaylı tayin yapılamadı. Zira bu girişimi EDTA ile gidermek mümkün değildir [70].
- Şaraptaki sülfite tayini için ikinci bir yöntem olarak TSE'nin kullandığı iyodometrik titrasyon yöntemi kullanıldı. Titrasyon ortamının asidik olması ve titrasyon esnasında şarap numunesinin çalkalanması nedeni ile şarabın hava ile teması artmış ve sülfite sülfata yükseltgenmesine sebep olmuştur. Bu nedenlerle şaraptaki sülfite tayininin titrasyon yöntemi ile doğru olarak yapılamadığı tespit edildi.

DPP yöntemi ile nitrit iyonlarının tayini için yeni ve basit iki yöntem geliştirildi ve sosise uygulandı.

- Nitrit iyonlarının 4, 1,0, 0,1 M HCl, HClO₄ ve pH=4,5 elektroliti ortamlarda polarogramları alındı. Uygun ortam şartı olarak belirlenen pH= 5,0 HAc-NaAc elektroliti içinde -1,4 V'da indirgendiği tespit edildi. Asidik ortamlarda nitrit iyonları, NO şeklinde uzaklaştığı için çalışılmadı.
- Nitrit iyonlarının pH=5,0 HAc-NaAc elektroliti içinde DC (Doğru akım) polarogramlarından indirgendiği ve bu ortamda tayin sınırı 6×10^{-6} M olarak tespit edildi.
- Nitrit iyonlarının Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II) ve Cd(II) iyonları ile girişimleri incelendi. İncelenen iyonlardan Fe(III) iyonları ile nitritin pik potansiyellerinin birbirine çok yakın olduğu ve girişim yaptıkları tespit edildi. Girişim EDTA kullanılarak giderildi ve nitrit tayini gerçekleştirildi (Çizelge 5.24)
- Nitritin dolaylı tayini için sülfitle gerçekleşen kantitatif reaksiyonundan yararlanılarak, yeni bir yöntem geliştirildi. Geliştirilen bu metoda göre sülfitin bilinen miktarı, nitrit üzerine eklendi ve reaksiyon sonucunda kalan sülfitin miktar tayini yapıldı. Geliştirilen bu yeni yöntemle nitritin 2×10^{-6} M'ı tayin edilebildi.
- Geliştirilen iki yeni yöntem sosis numunesine uygulandı ve içindeki nitritin doğrudan tayininde % 90 güven seviyesinde (N=4) $0,21 \pm 0,04$ mg g⁻¹ (210 ppm), sülfid yardımıyla dolaylı tayininde ise $0,24 \pm 0,06$ mg g⁻¹ (240 ppm) olarak bulundu. Bizim bulduğumuz sonuçlar sosisler fırınlandıktan (içerisindeki su uzaklaştırıldıktan) sonraki sonuçtur. Türk Standartlarında kürlenmiş et ürünleri ve et konservelerine hamur halinde iken katılacak nitrit miktarının KNO₂ cinsinden ise yaklaşık 190 mg/kg' geçmemesi gerektiği bildirilmiştir. TSE'de bildirilen miktarın hamur halindeki miktarı olduğu, sosisin fırınlanması sırasında su kaybının olacağı göz önünde bulundurulacak olursa 190mg/kg değerinin biraz daha artacağı beklenir. Bu

da tayin edilen sosis numunesindeki nitritin uygun değerler arasında olduğunu göstermektedir.

Daha önce yapılan çalışmamızda DPP ile eser element tayininde Cd, Pb, Zn, Cu ve Se iyonları arasındaki girişimler pH=8,5 NaAc elektrolitinde giderilirken, Cr(VI) iyonlarının selenitle girişimlerinin giderilemediği tespit edildi [70]. Bu çalışmada Cr(VI) iyonları ile selenit arasındaki girişim giderilerek Cr(VI)'nın tayini için duyarlı bir yöntem geliştirildi.

- Krom VI'nın pH= 8,5 HAc-NaAc elektroliti ortamında -0,1 V, -0,37 V, -1,1 V ve -1,83 V'ta dört piki tespit edildi. -0,1 V'daki Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesine ait pik (Eş. 5.6), -0.37 V'daki pikin cıva elektrot üzerinde adsorplanan Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesini (Eş. 5.7 ve Eş. 5.8), -1,1 V'daki pikin Cr(III) iyonlarının Cr(II)'ye indirgenmesini (Eş. 5.9) ve -1,83 V'daki pikin ise Cr(III) iyonlarının Cr(0)'a indirgenmesini (Eş. 5.10) gösteren pikler olabileceği tahmin edildi.
- pH= 8,5 HAc-NaAc elektroliti ortamında cıva damlası yüzeyinde adsorplanmış Cr(VI) (Eş. 5.8) iyonlarının Cr(III)'e indirgendiği ve oluşan Cr(III)'ün cıva damlası üzerinde adsorplanan elementel selenit ile intermetalik bileşik oluşturmaktadır. İntermetalik bileşiğin oluşması sırasında Cr(III)'ün indirgenmesi kolaylaşmaktadır. Fosfat ve borat elektrolitinin kullanılması krom ile selenit arasındaki girişimi gidermiştir. Girişimin önlendiği bu ortamda mikatar tayini yapılmıştır (Çizelge 5.31).
- Geliştirilen yöntem Gerede çayına uygulandı. Çayda bulunan Cr (III) iyonlarının Na₂O₂ ile Cr (VI) iyonlarına dönüştürülüp, Cr (VI) tayini gerçekleştirildi. Gerede çayında $(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ M Cr (VI) tayini yapıldı. Bulunan sonucun Mohammed ve Şendil'in bulduğu Cr(III) iyon miktarı ile uyduğu tespit edildi [121].

Sülfite ve nitrit tayini için geliştirilen bu yöntemler herhangi bir ayırma basamağı ya da zenginleştirme yapmadan düşük derişimlerin duyarlı tayinlerini sağlamaktadır. Bu

yöntemlerle literatürdeki diğer yöntemlerden daha hızlı, kolay, ucuz, duyarlı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edilebilmektedir.

Sodyum sülfid kolay elde edilebilir ucuz, kolay bulunabilir maddedir. Kolay elde edilebilecek bu iyonların indirgen özelliğinden yararlanılarak elektroaktif olan ya da aktif olmayan, pahalı maddelerin tayini de yapılabilir.

KAYNAKLAR

- 1 Food Standartları Acentası “Metals and other elements in infant foods”, *Joint food safety and standarts groups*, Food surveillance information sheet, 190 (1999).
- 2 Soylak, M., Çolak, H., Türkoğlu O., Doğan M., “Trace metal contents of snack and appetizers consumed in Turkey”, *B. Environ. Contam. Tox.*, 76: 436-441 (2006).
- 3 Saraçoğlu, S., Saygı, K. O., Uluözlü, Ö. D., Tüzen, M., Soylak, M. “Determination of trace element contents of babay foods from Turkey” *Food Chem.*, 105: 280-285 (2007).
- 4 Somer, G., Ünlü, A. N., Kalaycı, Ş.,”Trace element determination in Brassica oleraceae var. acephale by differential pulse polarography” *Turk. J. Chem.*, 30(4): 419-427 (2006).
- 5 Somer, G., Ünal. Ü., “A new and direct method for the trace element determination in cauliflower by differential pulse polarography”, *Talanta*, 62 (2): 323-328 (2004).
- 6 Ekmekçi, G., Somer, G., Şendil, O., “Simultaneous determination of copper, zinc and selenium in chicken liver by differential pulse polarography” *Turk. J. Chem.*, 27(3): 347-355 (2003).
- 7 Lopez-Molinero, A., Castillo, J. R., Pascual, P. C. and Callizo, A., “Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Arsenic After Volatilization of As(III) with Chloride Ions”, *Microchim. Acta*, 131: 225-230 (1999).
- 8 Baytak, S. and Türker, A. R., “Determination of Iron(III), Cobalt(II) and Chromium(III) in Various Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration by Means of Saccharomyces Carlsbergensis Immobilized on Amberlite XAD-4”, *Microchim. Acta* 149: 109–116 (2005).
- 9 Baytak, S., “Solid-phase extractor with ram horn powder for lead and cadmium determination in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry”, *Acta Chim. Slov.*, 54 (2): 385-391 (2007).
- 10 Wang, Y., Shi, Y., Zhang, H., Chen, Y., Lau, J., Wilbur, S., Li, P., “Determination of lead, cadmium, mercury, chromium and arsenic in acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer using microwave digestion - ICP - MS.” *Yu Guangpu Fen.*, 28(1):191-194 (2008).

-
- 11 Huang, C. and Beauchemin, D., "Simultaneous determination of two conditional stability constants by IC-ICP-MS" *J. Anal. At. Spectrom.*, 21: 1419-1422 (2006).
 - 12 Chen, S., Xiao, M., Lu, D., Zhan, X., "Carbon Nanofibers as Solid-Phase Extraction Adsorbent for the Preconcentration of Trace Rare Earth Elements and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *Anal. Lett.*, 40: 2105-2115 (2007).
 - 13 Heltai, G., Broekaert, J. A. C., Burba, P., Leis, F., "Tschoepel, P.; Toelg, G." Study of a toroidal argon MIP and a cylindrical helium MIP for atomic emission spectrometry - II. Combination with graphite furnace vaporization and use for analysis of biological samples" *Spectrochim. Acta B*, 45B(8): 857-866 (1990).
 - 14 Dede, Y., Erten H. N., Zararsiz A., Efe N., "Determination of trace element levels in human scalp hair in occupationally exposed subjects by XRF" *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 247(2): 393-397 (2001).
 - 15 El-Ghawi, U. M., Al-Fakhri, S. M., Al-Sadeq, A. A., Bejey, M. M. and Doubali, K. K., "The Level of Selenium and Some Other Trace Elements in Different Libyan Arable Soils Using Instrumental Neutron Activation Analysis", *Biol. Trace Elem. Res.*, 119(1): 89-96 (2007).
 - 16 Somer, G., Çalışkan, A.C., "Selenium and trace element distribution in astragalus plants: Developing a differential pulse polarographic method for their determination", *Turk. J. Chem.*, 31(4): 411-422 (2007).
 - 17 İnam, R., Somer, G., "Role of acid-base equilibria in the reduction of selenious(IV) acid", *Anal. Lett.*, 33(10): 1975-1989 (2000).
 - 18 İnam, R., Somer, G., "A direct method for the determination of selenium and lead in cow's milk by differential pulse stripping voltammetry", *Food Chem.*, 69(3): 345-350 (2000).
 - 19 Kalaycı, Ş., Somer, G., Ekmekçi, G., "Preparation and application of a new glucose sensor based on iodide ion selective electrode", *Talanta*, 65(1): 87-91 (2005).
 - 20 Ekmekçi, G., Kalaycı, Ş., Somer, G., "A solid-state hydroxide ion selective electrode for the measurement of high pH values", *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 101(1-2): 260-264 (2004).
 - 21 Kalaycı, Ş., Somer, G., "Factors affecting the extraction of fluoride from tea: application to three tea samples", *Fluoride*, 37(3): 238-238 (2004).

-
- 22 Ekmekeçi, G., Uzun, D., Somer, G., “A novel iron(III) selective membrane electrode based on benzo-18-crown-6 crown ether and its applications” *J. Membrane Sci.*, 288(1-2): 36-40 (2007).
 - 23 Dang, H. S., Jaiswal, D. D., Nair, S., “Daily dietary intake of trace elements of radiological and nutritional importance by the adult Indian population”, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 249(1): 95-101 (2001).
 - 24 Rayman, M.P., “The importance of selenium to human health”, *Lancet*, 356: 233-241 (2000).
 - 25 Rose, A. H. And Pilkington, B. J., “Sulphite in mechanisms of action of Food Preservation Procedures”, Ed. Gould, G. W., London and New York: *Elsevier Applied Science*, 201-223 (1989).
 - 26 Chichester, D.F. and Taner, F.W., “Antimicrobial food additives”, *In Handbook of Food Additives* 2nd edn, ed. Furia, T.E., Cleveland, Ohio, CRC Pres., 115-184 (1972).
 - 27 Gardner, W. H., “Acidulants in food processing”, *In Handbook of Food Additives* 2nd edn, ed. Furia, T.E., Cleveland, Ohio, CRC Pres., 225-270 (1972).
 - 28 Bard, A. J., Faulkner L. R., “Electrochemical Methods”, *David Haris*, New York, Chapter 7, (1980).
 - 29 E. Wahlin, “Purification of pyridine for use in polarography” *Radiometer Polarographics* 1-76, (1951).
 - 30 Barek, J., Danhel, I. “Physicochemical methods in the analysis of dyes and dye intermediates. Part IV. Analysis of mixtures of 4-nitrotoluene-2-sulfonic acid and 4,4'-dinitrostilbene-2,2'-disulfonic acid by TAST polarography, differential pulse polarography and thin layer chromatography” *Collect. Czech. Chem. C.*, 50(8): 1673-84 (1985).
 - 31 Meites, L, *Polarographic Techniques, A division of John Wiley & Sons*, New yorke, Chap. 10. L. Meites, *op. cit.* (1965).
 - 32 Wang, J., “Analytical Electrochemistry”, Second Eddition, *A division of John Wiley & Sons*, New York, 67 (2001).
 - 33 Barker, G. C.; Gardner, A. W. “Pulse polarography” *Fresenius'Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 173, 79-83, (1960).
 - 34 Osteryoung, J., “Voltammetry for the future”, *Accts. Chem. Res.*, 26: 77-83 (1993).

-
- 35 Osteryoung, J. and Osteryoung, "Pulse polarographic analysis of toxic heavy metals" *American Laboratory (Shelton, CT, United States)* 4(7): 8-12, 14-16, (1972).
- 36 Siegerman, H. D.; Flato, J. B.; O'Dom, G. W. "Detection and quantitation of antibiotics by differential pulse polarography" *Autom. Microbiol. Immunol.*, [Pap. Symp.] 305-34. Meeting Date 1973, (1975).
- 37 Sanecki, P., "A distinguishing of adsorption-catalyzed and regular part of faradaic current for inorganic cation-organic adsorbate system: probabilistic curves in cyclic voltammetry and normal pulse polarography." *Electrochem. Commun.*, 6(8): 753-756 (2004).
- 38 Ramaley, L. and Krause, M. S., "Theory of square wave voltammetry", *Anal. Chem.*, 41(11): 1362-1365 (1969).
- 39 Whelan, D. P., O'Dea, J. J., Osteryoung, J. and Aoki, K., "Square wave voltammetry at small disk electrodes : Theory and experiment", *J. Electroanal. Chem.*, 202(1-2): 23-36 (1986).
- 40 Osteryoung, R. A. and Osteryoung, J. "Pulse voltammetric methods of analysis", *Philos. T. R. Soc. A*, 302: 315-326 (1981).
- 41 Murphy, M. M., O'Dea, J. J., Osteryoung J., "Pulse voltammetry at microcylinder electrodes" *Anal. Chem.*, 63(23): 2743-50 (1991).
- 42 Breyer B. and . Bauer, H. "Elucidation of electrode processes by the use of A.C. Polarography" *Rev. Polarog. (Kyoto)*, 8: 157-68 (1960).
- 43 Smith D. E., Reinmuth, W. H. "Second harmonic alternating current polarography with a reversible electrode process" *Anal. Chem.* 33: 482-485 (1961).
- 44 Breyer, B. and Bauer, H. H., "Alternating Current Polarography and Tensammetry", *Interscience (Wiley)*, New York, 288-289 (1963).
- 45 Wang, J., "Stripping Analysis: Prenciples, Instrumentation and applications", *VCH publishers*, Deerfield Beach, FL, (1985).
- 46 Copeland, T. R. and Skogerboe, R. K., "Anodic stripping voltammetry" *Anal. Chem.* 46(14): 125 (1974).
- 47 Shain, I., "Treatise on Analytical Chemistry", *Wiley-Interscience*, New York, 50: 2533-2568 (1963)

-
- 48 Barendrecht, E., "Stripping Voltammetry", *Electroanal Chem.*, 2: 53-109 (1967).
 - 49 Neeb, R., "Inverse Polarographie and Voltammetrie", *Akademie-Verlag*, Berlin, 192-193 (1969).
 - 50 M. Tercier and J Buffle, "In-Situ Voltammetric Measurements in Natural Waters: Future Prospects and. Challenges", *Electroanal.*, 5: 187-200 (1993).
 - 51 Florence, T. M., "Electrochemical approaches to trace element speciation in waters. A review", *Analyst*, 111:489-505 (1986).
 - 52 Wang, J., "Decentralized electrochemical monitoring of trace metals: from disposable strips to remote electrodes", *Analyst*, 119: 763-766 (1994).
 - 53 Ostabjzuk, P., "Direct determination of cadmium and lead in whole blood by potentiometric stripping analysis", *Clin. Chem.*, 38: 1995-2001 (1992).
 - 54 Vydra, F., Stulik, K. and Julakova, E., "Electrochemical Stripping Analysis", *Halsted*, New York, 390 (1977).
 - 55 Wang, J., "Voltammetry after nonelectrolytic Proconcentration" in A.J. Bard Ed., *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 16: 1 (1989).
 - 56 Somer, G., Guliyeva G., Ekmekçi G., Şendil O., "Simultaneous determination of copper, lead, cadmium, zinc and selenium in cow liver by differential pulse polarography", *Can. J. Chem.*, 81:31-36 (2003).
 - 57 Lau, C. M., Ure, A. M., West, T. S. "Atom trapping atomic absorption spectrometric determination of some trace elements in soils, natural waters, seawater, and bovine liver" *B. Chem. Soc. Jpn.*, 61(1): 79-85 (1988).
 - 58 Taucins, E., Svilane, A. "Distribution of trace elements in various parts of the liver of cattle and pigs" *Tr. Sektora Fiziol. Zhivotn., Akad. Nauk Latv. SSR, Inst. Biol.* 3, 159-64 (1962).
 - 59 Aydın, H., Somer, G., "Anodic Stripping Voltammetric Determination of Selenium in the Presence of Copper Ion", *Anal. Sci.*, 5: 89-93 (1989).
 - 60 Hasdemir, E., Somer, G., "Polarographic Determination of Selenium in the Presence of Copper Ion", *Analyst*, 115: 297-299 (1990).
 - 61 Zuman, P., Somer, G., "Polarographic and voltammetric behavior of selenious acid and its use analysis", *Talanta*, 51: 645-665 (2000).

-
- 62 İnam, R., Somer, G., "An unusual polarographic behavior of selenite in the presence of some cations", *Anal. Sci.*, 14: 399-403 (1998).
- 63 Adeloju, S. B., Bond, A. M., Briggs, M. H. and Hughes, C.H., "Stripping Voltammetric determination of selenium in biological materials by direct calibration", *Anal. Chem.*, 55: 2076-2082 (1983).
- 64 Batley, G.E., "Differential-pulse polarographic determination of selenium species in contaminated waters", *Anal. Chim. Acta*, 187: 109-116 (1986).
- 65 Komy, Z., Vos, L., Reggers, G., Roekens, E. and Van Grieken, R., "Determination of trace metals in rain water by differential-pulse stripping voltammetry", *Anal. Chim. Acta*, 184: 271-280 (1986).
- 66 İnam, R. and Somer, G., "Simultaneous determination of selenium and lead in whole blood samples by differential pulse polarography", *Talanta*, 46: 1347-1355 (1998).
- 67 Ekmekçi, G., İnam, R., Somer, G., "Determination of Tin(II) in the Presence of Selenium(IV) by Differential Pulse Polarography", *Anal. Sci.*, 16: 1151-1155 (2000).
- 68 Almas, Z., Somer, G., "Differential pulse polarographic determination of trace quantities of arsenic using catalytic hydrogen wave and its application" *J. Electroanal. chem.*, 593: 179-184 (2006).
- 69 İnam, R., Ekmekci, G., Somer, G., "Differential pulse polarographic determination of selenium(IV) in whole blood using the catalytic hydrogen wave" *Talanta*, 51(4):825-830 (2000).
- 70 Somer, G. and Yilmaz, U. T., "Interference between selenium and some trace elements during polarographic studies and its elimination" *Talanta*, 65(2): 598-602 (2005).
- 71 Somer, G., Guliyeva, G., Ekmekçi, G., Şendil, O., "Simultaneous determination of copper, lead, cadmium, zinc and selenium in cow liver by differential pulse polarography" *Canadian J. Chem.*, 81: 31-36 (2003).
- 72 Walker, R., Sulphiting agents in foods: some risk/benefit considerations. *Food Addit. Contam.*, 2: 5-24 (1985).
- 73 Food labelling: declaration of sulphiting agents, *Federal Register*, 51(131): 25012-25020 (1986).

-
- 74 Koksall, N., Hasanoğlu, C. H., Gökırmak, M., Yıldırım, Z., Gultek, A. "Apricot sulfurization: An Occupation that induces an asthma-like syndrome in agricultural environments" *Am. J. Ind. Med.*, 43: 447-453 (2003).
- 75 Fazio, T., Warner, C. R., "A review of sulphites in foods: analytical methodology and reported findings", *Food Addit. Contam.*, 7(4): 433-454 (1990).
- 76 Sadecka, J., Polonsky, J., "Determination of inorganic ions in food and beverages by capillary electrophoresis", *J. Chromatogr. A*, 834: 401-417 (1999).
- 77 Pizzoferrato, L., Lullo, G. D., Quattrucci, E. "Determination of free, bound and total sulphites in foods by indirect photometry-HPLC", *Food Chem.*, 63(2): 275-279 (1998).
- 78 De Marcos, S., Alcubierre, N., Galban, J., Castillo J. R. "Reagentless system for sulphite determination based on polyaniline" *Anal. Chim. Acta*, 502: 7-13 (2004).
- 79 Abdel-Latif, M. S., "New Spectrophotometric Method For Sulfite Determination" *Anal. Lett.*, 27(13): 2601-2614 (1994).
- 80 Decnop-Weever, L. G., Kraak, J. C. 'Determination of sulphite in wines by gas-diffusion flow injection analysis utilizing spectrophotometric pH-detection' *Anal. Chim. Acta*, 337: 125-131 (1997).
- 81 Qin, W., Zhang, Z., Zhang, C., "Reagentless chemiluminescence flow sensor for sulfite", *Anal. Chim. Acta*, 361: 201-203 (1998).
- 82 Garber, R. W., Wilson, C. E. "Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide by Differential Pulse Polarography", *Anal. Chem.*, 44(8): 1357-1360 (1972).
- 83 Somer, G. and Koçak, A., "Determination of Atmospheric Sulphur Dioxide by Differential-pulse Polarography", *Analyst*, 118: 657-660 (1993).
- 84 Anita, I.; Wain, A. J.; Compton, R. G.; Livingstone, C. and Davis, J., "A novel electroreduction strategy for the determination of sulfite" *Analyst*, 130(10): 1343-4 (2005).
- 85 Sid Kalal, H., Ghadiri, M., Miran Beigi, A. A., Seyed Sadjadi, S. A., *Anal. Chim. Acta*, 502: 133-139 (2004).
- 86 Umiker, K. J., Mora, M. J., Cheng, I. F., "Aqueous sulfur species determination using differential pulse polarography", *Microchem. J.*, 73: 287-297 (2002).

-
- 87 Renard, J. J., Kubes, G. and Bolker, H., "Polarographic Determination of Sulfur Compounds in Pulping Liquors", *Anal. Chem.*, 47(8): 1347-1352 (1975).
 - 88 Pournaghi-Azar, M. H., Sabzi, R. E., "Electrocatalytic Oxidation of Sulfite on a Cobalt Pentacyanonitrosylferrate Film Modified Glassy Carbon Electrode" *Electroanal.*, 16(10): 860-865 (2004).
 - 89 Pournaghi-Azar, M. H., Hydarpour, M., Dastangoo, H., "Voltammetric and amperometric determination of sulfite using an aluminum electrode modified by nickel pentacyanonitrosylferrate film Application to the analysis of some real samples" *Anal. Chim. Acta*, 497: 133–141 (2003).
 - 90 Azevedo, C. M. N., Araki, K., Toma, H. E., Anges, L., "Determination of sulfur dioxide in wines by gas-diffusion flowinjection analysis utilizing modified electrodes with electrostatically assembled films of tetraruthenated porphyrin" *Anal. Chim. Acta*, 387: 175-180 (1999).
 - 91 Vahl, J. M., Converse, J. E., "Ripper procedure for determining sulfur dioxide in wine: collaborative study", *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 63(2): 194-199 (1980).
 - 92 Burns, G. H., Gump, B. H., "Beer and Wine Production: Analysis, Characterization and Technological Advances", *ACS Symposium Series*, Washington, 536: 2 (1993).
 - 93 Marian, M., Dankova, M., Ölvecka, E., Stachurova, A., Kaniansky, D., Stanislawski, B., "Determination of total sulfite in wine Zone electrophoresis-isotachophoresis quantitation of sulfate on a chip after an in- sample oxidation of total sulfite", *J. Chromatogr. A*, 1084: 101-107 (2005).
 - 94 Richter, P., Luque de Castro, M. D., Valcarcel, M., "Spectrophotometric flow-through sensor for the determination of sulphur dioxide", *Anal. Chim. Acta.*, 283(1): 408-413 (1993).
 - 95 McLeod, S., Davey, D. E., " Rapid microstill determination of free and total sulfite in wine with conductimetric detection", *Anal. Chim. Acta*, 600: 72-77 (2007).
 - 96 Saldamlı, İ., *Gıda Kimyası*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 527 (1998).
 - 97 Çakmakçı, S., Çelik, İ., *Gıda Katkı Maddeleri*, Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Ofset Tesisi, 2. Baskı, Erzurum, 60 (1995).
 - 98 Yücel, A., Çağış, N., " Et teknolojisinde nitrat ve nitritin rolü ve halk sağlığı yönünden önemi" *Et Balık Endüstri Dergisi*, 7(40): 27-34 (1987).

-
- 99 Beljaars, P. R., Van Dijk, R. and Brands, A., "Determination of p-toluenesulfonamide in ice cream by combination of continuous flow and liquid chromatography: summary of collaborative study" *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 77(3): 672-674 (1994).
- 100 White, J. W., "Relative significance of dietary sources of nitrate and nitrite", *J. Agric. Food Chem.*, 23: 886 – 891(1975).
- 101 Williams, A. E., Lund, L. J., Johnson, J. A., Kubula, Z. J., "Natural and Anthropogenic Nitrate Contamination of Groundwater in a Rural Community, California", *Environ. Sci. Technol.*, 32: 32-39 (1998).
- 102 Aydın, A., Ercan, Ö., Taşcıoğlu, S., "A novel method for the spectrophotometric determination of nitrite in water", *Talanta*, 66: 1181-1186 (2005).
- 103 Miranda, K. M., Espey, M. G. and Wink, D. A., "Rapid, Simple Spectrophotometric Method for Simultaneous Detection of Nitrate and Nitrite", *Nitric Oxide*, 5(1): 62–71 (2001).
- 104 Beda, N. and Nedospasov, A., "A spectrophotometric assay for nitrate in an excess of nitrite", *Nitric Oxide*, 13(2): 93–97 (2005).
- 105 Manzoori, J. L., Sorouraddin, M. H., Haji-Shabani, A. M., "Spectrophotometric determination of nitrite based on its catalytic effect on the oxidation of carminic acid by bromate", *Talanta*, 46: 1379-1386 (1998).
- 106 Isildak, İ. and Asan, A., "Simultaneous detection of monovalent anions and cations using all solid-state contact PVC membrane anion and cation-selective electrodes as detectors in single column ion chromatography", *Talanta*, 48: 967–978 (1999).
- 107 Ferreira, I.M.P.L.V.O, Silva, S., "Quantification of residual nitrite and nitrate in ham by reverse-phase high performance liquid chromatography/diode array detector", *Talanta*, 74: 1598-1602 (2008).
- 108 Cox, R. D., "determination of nitrate and nitrite at the parts per Billion level by Chemiluminescence" *Anal. Chem.*, 52: 332-335 (1980).
- 109 Braman, R. S. and Hendrix, S. A., "Nanogram nitrite and nitrate Determination in Environmental and Biological Materials by Vanadium(III) Reduction with chemiluminescence detection", *Anal. Chem.*, 61: 2715-2718 (1989).

-
- 110 Caetano da Rocha, J. R., Angnes, L., Bertotti, M., Araki, K., Toma, H. E., "Amperometric detection of nitrite and nitrate at tetra-ruthenated porphyrin-modified electrodes in a continuous-flow assembly", *Anal. Chim. Acta*, 452: 23-28 (2002).
 - 111 Wen, Z. and Kang, T. F., "Determination of nitrite using sensors based on nickel phthalocyanine polymer modified electrodes", *Talanta*, 62: 351-355 (2004).
 - 112 Guanghan, L., Hong, J., Dandan, S., "Determination of trace nitrite by anodic stripping voltammetry", *Food Chem.*, 59(4): 583-587 (1997).
 - 113 Pradeep, S. and Rakesh, S., "Sequential trace determination of nitrate and nitrite in natural waters by differential pulse polarography", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 82(1): 7-11 (2002).
 - 114 Holak, W. and Specchio, J. J., "Determination of nitrite and nitrate by Differential Pulse Polarography with Simultaneous Nitrogen Purging", *Anal. Chem.*, 64: 1313-1315 (1992).
 - 115 Sulaiman, S. T. and Akrawi, B. A., "Differential- pulse Polarographic Determination of Nitrite", *Analyst*, 109: 1545-1547 (1984).
 - 116 Sabharwal, S., "Determination of Nitrite Ion by Differential-Pulse polarography Using N-(1-Naphthyl) ethylenediamine", *Analyst*, 115: 1305-1307 (1990).
 - 117 Hassan, S. M., Abdel-Shafi, A. A., Mohammed, H. K., "Flow injection fluorimetric determination of chromium (VI) in electroplating baths by luminescence quenching of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II)", *Talanta*, 67: 696-702 (2005).
 - 118 Carrington, N. A., Yong, L., Xue, Z., "Electrochemical deposition of sol-gel films for enhanced chromium(VI) determination in aqueous solutions", *Anal. Chim. Acta*, 572: 17-24 (2006).
 - 119 Bas, B., "Refreshable mercury film silver based electrode for determination of chromium(VI) using catalytic adsorptive stripping voltammetry", *Anal. Chim. Acta*, 570: 195-201 (2006).
 - 120 Jugade, R. and Joshi, A. P., "Highly Sensitive Adsorptive Stripping Voltammetric Method for the Ultra-trace Determination of Chromium(VI)" *Anal. Sci.*, 22: 571-74 (2006).
 - 121 Mohammed, N., "Diferansiyel puls polarografisi ile kromun türleştirilmesi" Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniv. Fen Bil. Ens.*, Ankara, 115 (2007).

-
- 122 Harzdorf, C., Janser, G., "The Determination of Chromium (VI) in Waste Water and Industrial Effluents by Differential- Pulse Polarography", *Anal. Chim. Acta*, 165: 201-207 (1984).
- 123 Cox, J. A., West, J. L. and Kulesza, P. J., "Determination of Chromium(VI) by Differential-pulse polarography with a Sodium Fluoride Supporting Electrolyte" *Analyst*, July, 109: 927-930 (1984).
- 124 Somer, G., Guliyeva G., Ekmekçi G., Şendil O., "Simultaneous determination of copper, lead, cadmium, zinc and selenium in cow liver by differential pulse polarography", *Can. J. Chem.*, 81:31-36 (2003).
- 125 Lau, C. M., Ure, A. M., West, T. S. "Atom trapping atomic absorption spectrometric determination of some trace elements in soils, natural waters, seawater, and bovine liver" *B. Chem. Soc. Jpn.*, 61(1): 79-85 (1988).
- 126 Taucins, E., Svilane, A. "Distribution of trace elements in various parts of the liver of cattle and pigs" *Tr. Sektora Fiziol. Zhivotn., Akad. Nauk Latv. SSR, Inst. Biol.* 3, 159-64 (1962).
- 127 Somer, G. and Nakışçı Ünlü, A., "The Effect of Acid Digestion on the Recoveries of Trace Elements: Recommended Policies for the Elimination of Losses", *Turk J. Chem.*, 30: 745-753 (2006).
- 128 Taykor, S.L., Higley, N.A., Bush, R.K., "Sulfites in Foods: Uses, Analytical methods, residues, fate, exposure assesment, metabolism, toxicity and hypersensitivity", *Adv. Food Res.*, 30: 1-76 (1986).
- 129 Wedzicha, B. L., "Chemistry of sulphiting agents in food", *Food Addit. Contam.*, 9(5): 449-459 (1992).
- 130 Yilmaz, U. T., Somer, G., "Determination of trace sulfite by direct and indirect methods using differential pulse polarography", *Anal. Chim. Acta*, 603: 30–35 (2007).
- 131 Kolthoff, I. M., Miller, C. S, "The reduction of sulfurous acid (sulfur dioxide) at the dropping-mercury electrode". *J. Am. Chem. Soc.*, 63: 2818-21 (1941).
- 132 Mcleod, S., Davey, D. E., "Rapid microstill determination of free and total sulfite in wine with conductimetric detection", *Anal. Chim. Acta*, 600:72-77 (2007).
- 133 Adams, J. B., "Food additive-additive interactions involving sulphur dioxide and ascorbic and nitrous acids:a review", *Food Chem.*, 59(3), 401-409 (1997).

-
- 134 Wedzicha, B. L., "Chemistry of sulphur Dioxide in Foods", *Elsevier*, Amsterdam (1984).
- 135 Allen, D. H., "Environmental factors in the provocation of asthma and hay fever" *Australian family physician*, 14(3): 172-6 (1985).
- 136 Walker, R., "Sulfiting agents in foods: some risk/benefit considerations" *Food Addit. Contam.*, 2(1): 5-24 (1985).
- 137 Burns, G.H., Gump, B.H., "Beer and Wine Production: Analysis", *ACS Symposium Series*, Washington, 536: 2 (1993).
- 138 Swann, P. F., "Toxicology of nitrate, nitrite, and N-nitroso compounds", *J. Sci. Food Agr.*, 26(11): 1761-70 (1975).
- 139 Choi, K. K.; Fung, K. W., "Determination of nitrate and nitrite in meat products by using a nitrate ion-selective electrode", *Analyst* 105(1248): 241-5 (1980).
- 140 Patty, F. A.; Petty, G. M. "Nitrite field method for the determination of oxides of nitrogen (except N₂O and N₂O₅)" *J. Ind. Hyg. Tox.*, 25: 361-5 (1943).
- 141 Bruning-Fann, C. S., Kaneene, J. B., "The effects of nitrate, nitrite and N-nitroso compounds on human health: a review" *Vet. Hum. Toxicol.*, 35(6), 521-38 (1993).
- 142 Meites, L., "Polarographic Techniques", *A division of John Wiley & Sons*, New York, 624-25 (1965).
- 143 Çakmakçı S, Çelik İ "Gıda Katkı Maddeleri", *Atatürk Üniv. Zir. Fak. Ofset Tesisi*, 2. Baskı, Erzurum, 76 (1995).
- 144 Meites, L., Polarographic Techniques, *A division of John Wiley & Sons*, New York, 628 (1965).
- 145 Tatar, Y., "Bolu İl Gelişme Planı Çevre ve Mekansal Yapı", *Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) Yayını*, 57-58 (2004).
- 146 Zuman, P. "Reducible Anions, Sulfate, and Phosphate" *Polarography in Medicine, Biochemistry, and Pharmacy*, Revised English Edition, New York, 113-121 (1958).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : TAŞKOPARAN YILMAZ, Ümmihan
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 02.06.1978 Ankara
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (312) 202 11 47
 e-mail : taskopar@gazi.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2003
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2000
Lise	Batıkent Lisesi	995

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2001-2008	Gazi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

- 1). Somer, G. and Yilmaz, U. T., “Interference between selenium and some trace elements during polarographic studies and its elimination” *Talanta*, 65(2): 598-602 (2005).
- 2) Yilmaz, U. T., Somer, G., “Determination of trace sulfite by direct and indirect methods using differential pulse polarography”, *Anal. Chim. Acta*, 603: 30–35 (2007).