Gazi Ü.
Merkez

T.C.
GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALAYIN, KURŞUN VE MOLİBDEN YANINDA ELEKTROKİMYASAL YOLLA TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

ALİ ARSLANTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANESİ

EKİM 1993
ANKARA

KALAYIN, KURŞUN VE MOLİBDEN YANINDA ELEKTROKİMYASAL YOLLA TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

ALİ ARSLANTAŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

EKİM 1993

ÖZ

Kalayın, kurşun ve molibden'nin diferansiyel puls polarografisi ile tayininde optimum şartlar araştırıldı. Bu elementlerin tek polarogram vasıtasıyla tayini başarıldı. pH= 3.5 olan EDTA + NaOAc çözeltisinde üç farklı pik vardır ve pH=5.5'de ise kurşun piki kaybolur. pH= 3.5'de bu ortamda tayin sınırları; Pb II ve Mo VI için 5.10^{-7} M. Sn II için ise 3.10^{-7} M'dır. pH=5.5'de aynı ortamda tayin sınırları; Sn II, Sn IV ve Mo VI için 5.10^{-7} M'dir. Tersane sularındaki toplam kalay pH=5.5 de tayin edildi. Aynı metod konserve gıdalarındaki toplam kalayın tayini için de uygulanmıştır.

Bilim Kodu : 405.03.00

Anahtar Kelimeler: Kalay, Kurşun, Molibden, Diferansiyel Puls Polarografisi, Tersane suları.

Sayfa Adedi : 76

Tez Yöneticisi : Prof.Dr.Güler SOMER

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TIN, LEAD AND MOLYBDENUM BY DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHY

(M.Sc. Thesis)

ALİ ARSLANTAŞ
GAZI ÜNIVERSITY
INSTITUE OF SCINECE AND TECHNOLOGY
OCTOBER 1993

ABSTRACT

The optimum conditions for the differential pulse polarographic determination of tin, lead and molybdenum were investigated. The determination of these elements by means of a single polarogram was achieved. In EDTA-NaOAc solution at pH= 3.5 there are three separate peaks and at pH=5.5 lead peak disappeared. At pH=3.5, the limit of detection in this medium, for Pb, Mo is 5.10^{-7} M and Sn II is 3.10^{-7} M. At pH=5.5, the limit of detection in same medium, for Sn II, Sn IV and Mo VI is 5.10^{-7} M. Total tin in shipyard waters is determined at pH=5.5. The same method is also applied for the determination of tin in canned food.

Science Code: 405.03.00
Key Words : Tin, Lead, Molybdenum, Determination, Shipyard Water, Differential Pulse Polarography
Page Numbers: 76
Adviser : Prof.Dr.Güler SOMER

TEŞEKKÜR

Bu çalışma sırasında, benden destek ve yakın ilgisini esirgemeyen ve her konuda bana yardımcı ve örnek olan sayın hocam Prof.Dr. Güler SOMER'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo Sayfa No

Tablo 1. Bazı Destek Elektrolitlerde Girişim Yapan Elementlerin Pik Potansiyelleri..... 67

Tablo 2. Tersane sularında Toplam Kalay Tayini.. 71

Tablo 3. Konserve Domates Salçasında Toplam Kalay Tayini..... 73

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

ŞEKİL — Sayfa No

Şekil 1. Alternatif Akım Polarografisi..... 12

Şekil 2. Kare Dalga Voltajının (a), Faradaik Akımın (b), Kapasitif Akımın (c), Damla Süresince Değişmesi..... 13

Şekil 3. Uygulanan Sabit DC Potansiyeline Artan Genlikli Pulslar Bindirilmesi... 16

Şekil 4. Doğrusal Artan Tarama Potansiyeline Sabit Genlikli Pulslar Bindirilmesi... 18

Şekil 5. Puls Polarografisinde Oluşan Akımların Periyodik Değişimi..... 20

Şekil 6. Pik Akımının Puls Genliğine Bağlılığı.. 22

Şekil 7. DPP ve X-Y Yazıcısı Bağlama Şeması.... 24

Şekil 8. Polarografi Hücresi ve Elektrotlar..... 26

Şekil 9. Özel Damıtılmış Suyun Elde Edildiği Cam Düzenek..... 30

Şekil 10. 0,1 M HNO_3 Ortamında Sn II Tayini.... 36

Şekil 11. 0,1 M HNO_3 Ortamında Kurşun Tayini... 38

Şekil 12. 0,1 M HNO_3 Ortamında Molibden Tayini. 40

Şekil 13. 0,1 M HNO_3 Ortamında Sn IV Tayini.... 42

Şekil 14. 0,1 M HNO_3 Ortamında Sn II ve Mo VI Tayini..... 44

Şekil 15. 0.05 M EDTA+0.2M NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Sn II Tayini..... 46

Şekil 16. 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Molibden Tayini..... 48

Şekil 17. 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Kurşun Tayini..... 50

Şekil 18. 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 5.5) Ortamında Sn II Tayini..... 52
Şekil 19. 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 5.5) Ortamında Molibden Tayini..... 54
Şekil 20. 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 5.5) Ortamında Sn IV Tayini..... 56
Şekil 21. 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 3.60) Ortamında Sn II ve Pb II Tayini..... 58
Şekil 22. 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 3.78) Ortamında Sn IV, Pb II ve Mo VI Tayini. 60
Şekil 23. 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 6.04) Ortamında Sn II ve Sn IV'ün Voltametrik Davranışı..... 62
Şekil 24. 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 5.5, pH= 3.58) Ortamında Sn IV, Pb II ve Mo VI'nin Birlikte Tayini 65
Şekil 25. Tersane Suyundaki Kalay (pH= 5.5) Tayini..... 72
Şekil 26. Domates Salçasındaki (pH= 5.5) Kalay Tayini..... 74

İÇİNDEKİLER

Sayfa no

ÖZ..... i
ABSTRACT..... ii
TEŞEKKÜR..... iii
TABLOLARIN LİSTESİ..... iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ..... v
İÇİNDEKİLER..... vi
GİRİŞ..... 1
1. GENEL BİLGİLER..... 5
1.1. KALAYIN KİMSAYAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ..... 5
1.2. POLAROGRAFİ TEKNİĞİ VE UYGULAMA ALANLARI..... 6
1.2.1. Polarografi Tekniğinde Gelişmeler..... 10
1.2.2. Puls Polarografisi..... 14
2. DENEYSEL KISIM..... 23
2.1. DPP SİSTEMİ..... 23
2.2. HÜCRE VE ELEKROTLAR..... 25
2.3. CIVANIN TEMİZLENMESİ..... 27
2.4. AZOT GAZI VE ARGON GAZI..... 27
2.5. DAMITIK SU CİHAZI..... 29
2.6. REAKTİFLER VE ÖZELLİKLERİ..... 31
2.6.1 Çözeltilerin Özellikleri..... 31
2.6.2 Tersane Suyu Numunesinin Analize Hazırlanması..... 33
2.6.3 Konserve Domates Salçasının Analize Hazırlanması..... 34

Sayfa No

3. DENEY SONUÇLARI..... 35

3.1. Sn, Pb ve Mo İyonlarının Çeşitli Ortamlarda Polarografilerinin İncelenmesi.... 35

3.1.1. HNO_3 Ortamında Sn II Kalayın Tayini..... 35

3.1.2. HNO_3 Ortamında Kurşun Tayini..... 37

3.1.3. HNO_3 Ortamında Molibden Tayini... 39

3.1.4. HNO_3 Ortamında Sn IV Tayini..... 41

3.1.5. HNO_3 Ortamında Kalay ve Molibdenin Birlikte Tayini..... 43

3.1.6. EDTA+NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Sn II Tayini..... 45

3.1.7. EDTA+NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Mo VI Tayini..... 47

3.1.8. EDTA+NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Pb II Tayini..... 49

3.1.9. EDTA+NaOAc (pH= 5.5) Ortamında Sn II Tayini..... 51

3.1.10. EDTA+NaOAc (pH= 5.5) Ortamında Mo VI Tayini..... 53

3.1.11. EDTA+NaOAc (pH= 5.5) Ortamında Sn IV Tayini..... 55

3.1.12. EDTA+NaOAc (pH= 3.60) Ortamında Kalay ve Kurşunun Birlikte Tayini..... 57

3.1.13. EDTA+NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Kalay, Kurşun ve Molibdenin Birlikte Tayini..... 59

Sayfa No

3.1.14.EDTA+NaOAc (pH= 5) Ortamında Sn IV ve SnII Voltametrik Davranışının İncelenmesi..... 61
3.1.15.EDTA-NaOAc (pH= 3.5) Sn IV, Pb II ve Mo VI'nın Birlikte Tayini..... 63
3.2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA..... 66
3.2.1. Tersane Sularında Toplam Kalay Tayini..... 71
3.2.2. Konserve Domates Salçasındaki Toplam Kalay Tayini..... 73
KAYNAKLAR..... 75

GİRİŞ

Tersane sularındaki kalayın tayini çevre açısından çok önemlidir. Bilindiği gibi gemilerin dış yüzeyinde koruyucu olarak tribütil kalay kullanılır. Bunun sularla etrafa dağılması, canlı hayatı için tehlikeli olabilir. Deniz suyunda bulunan inorganik ve alkillenmiş kalay, hidrür sistemli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayin edilebilir (1-2). Bununla beraber bu teknik deniz şartlarında otomatik ölçümler için uygun değildir. Kalay, civa içinde oldukça çok çözünür olmasına rağmen anodik sıyırma Voltametrisi metodu kurşunun girişimi dolayısı ile sınırlanmıştır. Bunun sebebi kurşunun ve kalayın indirgenme potansiyellerinin çok yakın olmasıdır (3-4). Kalay tayini ayrıca, kalay IV'ün hidroliz olması ve polimerleşmeye yatkın olması sebebi ile pek kolay değildir. Asitli ortamda hidroliz engellenebilir, ancak bu defa da kalay ve kurşunun pikleri üst üste çakışır. Bu problemin çözümü için anodik sıyırma voltametrisi çalışması yapılmadan metallerin seçici kompleksleştirmeye tabi tutulması (5-6) önerilmiştir. Bundan başka çeşitli destek elektrolitler denenmiştir. Bunlar arasında 1 M amonyum iyodat/0.5 M hidroklorik asit (7) ve daha yeni olarak da asetiltrimetilamonyum bromür (8) eklenmesi denenmiştir. Ayrıca yüzey aktif maddeler (9), çelatlaşmalar (10) ve ortam değişimi (11) denenmiştir. Weber (12), kalayın tropolen komplekslerinin civa elektrodunda adsorpsiyonu ile polarografik indirgenme pikinin büyüdüğünü göstermiştir. Bu etki, temiz sularda ve meyve sularında bulunan kalayın tayininde

kullanılmıştır. Duyarlılığı etkilemek için asılı civa damlası elektrodunda tropolen kalay kompleksi adsorbe edilerek biriktirilmiş ve daha sonra tarama yapılmıştır (13). Adsorptiv katodik sıyırma voltametrisi olarak adlandırılan bu metodla deniz suyunda Cu(14) Zn(15), Ni, Co(16) ve Pt(17) tayin edilmiştir. Deniz suyunda Subn M seviyesinde kalayın tayini için çeşitli kompleksleştiriciler denenmiştir. Bu bileşiklerin seçilmesinde kalay ile kompleksleşmesi ve asılı civa damlasında adsorbe olması esas alınmıştır. Katechol, Salisilaldoksim, kinolin -8-ol, toluen -3,4-ditiol benzoin oksim ve kupferon ile adsorpsiyonunda artış gözlenmiştir(18). Yine aynı çalışmada ACSV ile tropolenli ortamda kalay tayininde molibdenin önemli ölçüde girişim yaptığı gözlenmiştir. Bilindiği gibi molibden deniz suyunda kalaydan fazla miktarda bulunmaktadır. Molibdenin girişiminin olmadığı yeni önerilen metotla asitlendirilen su örneği önce 3 saat kadar UV ile ışınlandırılmakta pH= 2.1 de tropolen çözeltisi eklenmektedir. -0.8 V da 5-10 dakika bekletmekle adsorpsiyon sağlanır. Potansiyel -0.4 V'a ayarlanıp 25 saniye bekleyip negatif yönde tarama yapılmaktadır. Bu metodla 5 pM tayin sınırı elde edilmiştir.

Bir başka çalışmada kalay tayininde yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Bu tür maddeler elektrot-çözelti ara yüzeyinde adsorbe olarak polarografi ve anodik sıyırma voltametrisinde elektroaktif maddenin davranışında iyileştirmeye sebep olurlar. Surfaktan'n elektrot'daki adsorpsiyonu

yüksekliğinden kurşunun ki çıkarılmıştır. Böylece 10^{-7}M kalay tayini mümkün olmuştur.

Diferansiyel puls polarografi ile yapılan bir çalışmada Hyamin-2389'in HCl ve okzalik asit ortamında kalay ve kurşun pikleri üzerine etkisi incelenmiştir (24). Bu ortamda kurşun piki 400 mV kadar birbirinden ayrılabilmiştir. Kalay için $8.4.10^{-7}$ M, kurşun için $2.4.10^{-8}$ M tayin sınırı elde edilmiştir. Bu metotla lehimdeki ve meyve sularındaki kalay miktarı tayin edilmiş ve üzüm suyunda 70-110 mg kg^{-1} kalay tesbit edilmiştir.

BÖLÜM I

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Kalayın Kimsayal ve Fiziksel Özellikleri

Atom ağırlığı: 118,7; özgül ağırlığı: 7.38; erime noktası: 231°C; kaynama noktası: 227°C; yükselgenme basamakları: +2, +4 dür.

Kalay tabiatta nadiren element halinde bulunur. En önemli filizi SnO_2, kalay taşıdır (kansiterit).

Seyreltik HCl ve H_2SO_4 çok yavaş, nitrik asitde ise çabuk çözünerek kalay-II bileşikeri verir.

$$Sn + 2\,HCl \rightarrow Sn^{+2} + 2Cl^{-} + H_2$$
$$Sn + H_2SO_4 \rightarrow Sn^{+2} + SO_4^{-2} + H_2$$
$$4Sn + 10\,HNO_3 \rightarrow 4Sn^{+2} + 9NO_3^{-} + 3H_2O + NH_4^{+}$$

Derişik H_2SO_4 ve HNO_3 (d=1,2-1,3) ise kalay- IV bileşikleri hâlinde çözünür.

$$Sn + 4H_2SO_4 \rightarrow Sn^{+4} + 2SO_4^{-2} + 2SO_2 + 4H_2O$$
$$3Sn + 4\,HNO_3 + (X-2)\,H_2O \rightarrow 3SnO_2 \cdot XH_2O + 4NO^{-}$$

Polimer kalay- IV hidrokside, stannik asit denir. SnO_2 hidrofil bir madde olduğundan fazla miktarda su

absorbe eder. Kalay-II bileşiklerine stanno, kalay IV bileşiklerine stanni adı verilir. Stanno ve stanni tuzları hidrolize çok yatkındır. $SnCl_2$, pH=2 civarındaki asitli ortamlarda bile hidroliz olarak Sn(OH)Cl'den ibaret beyaz bir çökelek verir. $SnCl_4$ ise düşük pH'lı ortamlarda bile $SnOCl_2$ halinde çöker. Sn^{+4} iyonu ancak derişik kuvvetli asidik ortamlarda serbest olarak bulunabilir. $Sn(OH)_2$ ve $Sn(OH)_4$ amfoterdir. Bazik ortamda stannit ve stannat halinde çözünürler.

$$Sn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow (Sn(OH)_4)^{-2} \quad \text{veya}$$

$$SnO_2 + 2H_2O \text{ (stannit)}$$

$$Sn(OH)_4 + 2OH^- \longrightarrow (Sn(OH)_6)^{-2}$$

veya

$$SnO_3^{-2} + 2H_2O \text{ (Stannat)}$$

1.2. POLAROGRAFİ TEKNİĞİ VE UYGULAMA ALANLARI

1922 yılında Joroslav Hyrovski tarafından bulunan polarografi, elektroanalitik yöntemlerinin ilkidir. Başlangıçta teorik prensiple geliştirilmiş ve uygulama alanları etüt edilmiştir. Alınan iyi sonuçlar sayesinde polarografi, analitik kimyanın en önemli yöntemlerinden biri haline gelmiş, konu üzerindeki teorik çalışmalar, elektrokimya alanına katkılar sağlamıştır.

Polarografik yöntemle, bilinmeyen maddenin kalitatif ve kantitatif analizini yapmak ve elektrod reaksiyonunda transfer olan elektron sayısını belirlemek mümkündür.

Polarografik analizin temelinde; analiz edilecek çözeltideki indirgen veya yükselgen maddelerin, uygulanan gerilim taraması karşısında akım değerlerindeki değişim vardır. Aynı sisteme hem gerilim uygulamak hem de akım ölçmek için üçlü elektrod sistemi kullanılır.

Bunlar; damlayan cıva elektrod (DCE) (çalışma elektrodu), doymuş Kalomel elektrod (DKE) (karşılaştırma elektrodu) ve platin elektrod (karşıt elektrod)'dur.

DCE ile DKE arasına gerilim taraması uygulanırken oluşan akım DCE ile platin elektrod arasında ölçülür. Gerilim taraması, zamanla doğrusal olarak, sabit hızla uygulanır.

Polarografide, elektroda madde aktarımının difüzyonla olması istenir. Difüzyon olayı çözeltideki madde konsantrasyonu ile elektrod yüzeyindeki madde konsantrasyonunun farklı olmasından kaynaklanır. Madde akımı, çözeltiden elektrod yüzeyine doğru olur.

Elektrod yüzeyine gelen madde indirgenme veya yükseltgenme yoluyla tüketildiğinden, çözelti ile elektrod yüzeyi arasındaki konsantrasyon farkı sürekli vardır. Dolayısıla difüzyon olayı sürekli olur. DCE ile DKE arasına gerilim uygulanması sonucu, çözeltide bir elektriksel alan oluşur. Bu alanın etkisiyle çözeltide iyonlar zıt yüklü elektrodlara doğru hareket ederler. Dolayısıyla madde aktarımı difüzyon dışında başka bir

yolla oluşur. Bu da polarografik ölçümlerde hatalara neden olur. Bunu önlemek için ortama elektroaktif olmayan bir destek elektrolit eklenir. Destek elektrolit konsantrasyonu, madde konsant rasyonuna göre çok büyük olduğundan, elektrik akımının hemen hemen tümü destek elektrolit tarafından taşınır. Böylece indergenecek ya da yükselgenecek iyonun taşıma sayısı yaklaşık sıfıra iner.

Polarografi tekniğinde damlayan cıva elektrodu kullanılmakta, böyle bir elektrotdan 2-6 saniye aralıklarla 5-25 mg'lik cıva damlacıkları meydana getirmektedir. Bu elektrodun akım-voltaj eğrisi düşük eğimli olup, çözeltinin konsantrasyonuna göre bir difüzyon akımı bunun üzerine bindirilmiştir. Artık akım genellikle 0,1-0,3 mikroamper kadar olup, difüzyon akımı ise 6 µA/miliesdeğerdir. Böylece, kullanılan çözelti 10^{-5} M kadar seyreltik olabilir. Analiz için 0,2-0,3 ml çözelti bile yeterli olduğundan, 1µg'dan küçük miktarlar analiz edilebilir. Bu özellikler, polarografiyi eser element analizine uygun bir yöntem haline getirmiştir.

Polarografi devrelerinde genellikle 300 µA'e kadar akımlar ölçülebilir. Bu akımın karşıladığı maksimum konsantrasyon 10^{-2}M kadar olup, daha konsantre çözeltilerin seyreltilmesi gerekir.

Polarografi, bir örnekteki konsantrasyonu yüksek olan esas bileşiklere uygulanmamaktadır.

Karakteristik polarografik dalga şekli veren sınır akımını, elektrodu çevreleyen çözeltinin elektrot

yüzeyine maksimum difüzyonu tayin eder. Eletrod yüzeyinde toplanan madde, anında elektroliz edildiğinden, yüzeydeki konsantrasyon sıfır kabul edilebilir. Bu sebeple, sınır akımı I_i'ye difüzyon akımı da denilmektedir. Genellikle sınır akımının şu akımlardan oluştuğu söylenebilir; I_d difüzyon akımı, I_k civa damlası etrafıdaki çift tabakanın yüklenme veya boşalmasından doğan kapasitif akımını, I_f, elektrotdaki önceki elektrolitik proseslere bağlı faraday akımı, I_m elektroliz olabilen maddenin transfer sayısını yeterince büyük olması halinde ilettiği taşıma, I_a çözelti-elektrod ortak yüzeyinde, çözeltinin karıştırılmasından, indirgenebilir maddelerin absorpsiyonundan ve diğer olaylardan meydana gelen akımdır.

Böylece şu eşitlik yazılabilir;

$$I_i = I_d + I_k + I_f + I_a + I_m$$

Difüzyon akımı, sınır akımının konsantrasyona bağlı faktör olup, şu değişkenlere göre değer almaktadır; C, elektroliz olabilen maddelerin konsantrasyonu; n, elektrot reaksiyonunda mol başına elektron sayısı; D, elektroliz olan maddeni difüzyon katsayısı; m, birim zamanda elektrotdan çıkan civa kütlesi; t, elektrodun damla süresi. Bu değişkenlerin I_d'yi nasıl etkilediği konusunda çalışmalar yapılmış ve denklemler teklif edilmiştir. Bu denklemlerin gerçeğe tam uydukları kontrol ettiği koşulların sağlanamamasıdır. Bu sebeple, sadece difüzyon akım denklemlerini kullanarak polarografi analizlerini

yapmak mümkün değildir. Bunun yerine standart çözeltilerle amprik kalibrasyon değerleri elde edip, analizi yapılacak çözelti ile kıyaslayarak sonuca varmak, daha sıhatli ve pratik bir yöntem olmaktadır(25).

1.2.1. Polarografi Tekniğinde Gelişmeler

Normal polarografik yöntemle 10^{-4} - 10^{-5}M konsantrasyonda madde tayini yapılabilmektedir. Bazı değişikliklerle bu sınırın küçültülmesi yoluna gidilmiş, türevsel, alternatif akım, kare dalga, puls polarografisi yöntemleri geliştirilmiştir. Bunlar temelde aynı olmakla beraber, duyarlığı artırmak amacıyla bazı devrelerin eklendiği veya modifiye edildiği yöntemlerdir. Bunlar yapılırken, damlanın büyümesinden olan etkiler, kapasitif akım ve benzeri etkiler azaltılmaya çalışılmıştır.

Birbirine giren iki dalgayı daha iyi ayırabilmek amacıyla türevsel polarografi geliştirilmiş olup,bunda, normal polarografi devresine konulan bir kapasitörün çıkış voltajı, giriş voltajının türevi haline getirilmiştir. Böylece, normal polarografik dalga şekli yerine bir pik akımı gözlenmekte, yarı dalga potansiyelleri birbirinden 50-60 mV kadar farklı olan dalgaların ayrılması sağlanmış olmaktadır.

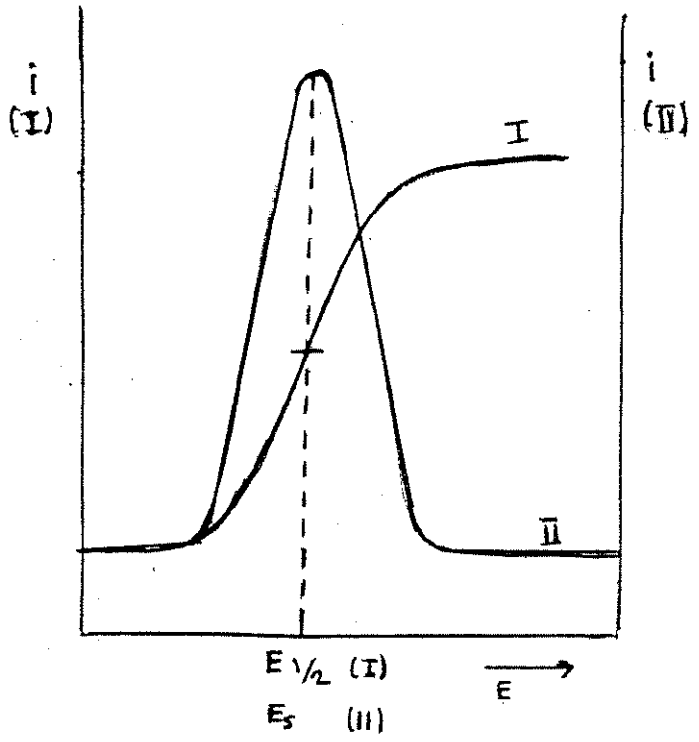
Damlayan cıva elektrodundan cıva yüzeyinin yüklenmesinden oluşan kapasitif akım, duyarlığın çok azalmasına sebep olmaktadır. Depolarize iyon.

konsantrasyonu azaldıkça, Faraday akımı'da azalmakta, kapasitif akım sabit kalmaktadır. Bu koşullarda Faraday akımının okunamadığı dikkate alınarak, bu artık akımı kompanse edecek ters yönde doğrusal değişen bir akım hücreden geçirilmektedir. Buna rağmen, düşük depolarizer konsantrasyonlarında bu tip kompensasyonun yeterli olmadığı bir gerçektir.

Tast (veya strobe) polarografisinde (25) akım sürekli ölçülmeyip, damlanın kopmasından az önce ölçülmektedir. Faraday akımı, damla oluşumu süresinin 1/6 kuvveti ile doğru, kapasitif akımınise 1/3 kuvveti ile ters orantılı olduğundan, difüzyon akımı damlanın kopmasından az önce maksimum değere ulaşmakta, böylece ölçümdeki duyarlılık artmaktadır.

Alternatif akım polarografisinde (25) devamlı artan doğru akım voltajına, sabit ve küçük genlikli (1-50 mV) sinüzoidal bir gerilim bindirilir. Bu alternatif akımın frekansı sabit olup, 1-250 devir/s dir. Doğru akım, indirgenmeyi sağlayacak değere yavaş yavaş çıkarılır. Ancak eklenen alternatif akım etkisiyle, Faraday akımı da alternatif akım karakteri kazanır. Bu akım bir maksimum verir. Bu maksimumun bulunduğu potansiyel, yaklaşık olarak, doğru akım polarogramındaki $E_{1/2}$ değerindendir. Bunun türevsel polarografiden farkı, diğer akımların türevlerinin alınmamış olmasındandır. Plato bölgesinde akım, potansiyel ile değişme göstermediğinden alternatif akım sıfıra iner. Şekil-1'de doğru akım ve alternatif akım polarografisinde elde edilen polarogramlar

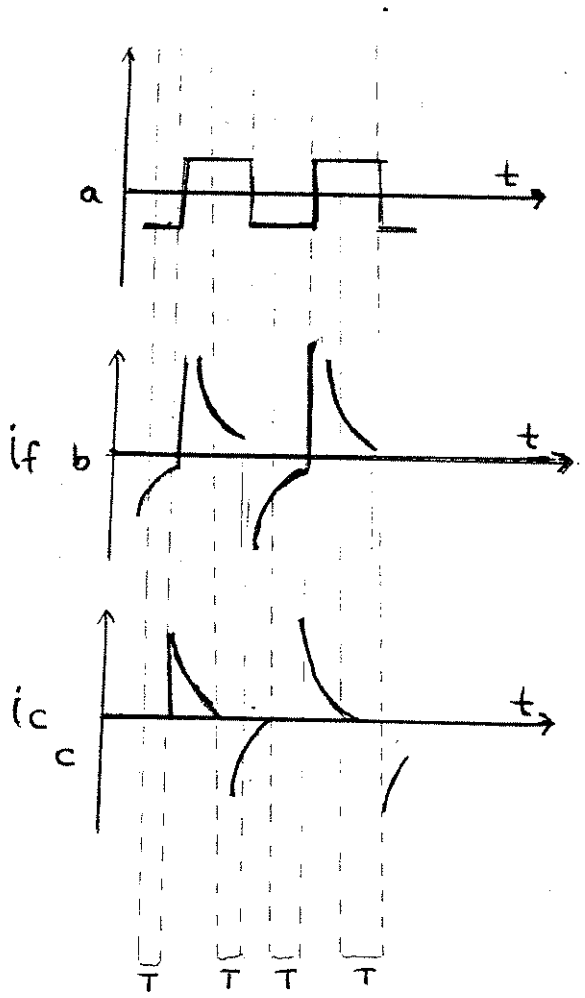
görülmektedir. Bu teknikte akımın DC kısmı bir kondansatörle süzülmekte, AC kısmı ise, şiddetlendirilip (amplifiye edilip) ölçülmektedir.



Şekil -1. Alternatif akım polarografisi.

Doğru akım voltajına sinüzoidal bir dalga yerine kare dalga bindirilmesi halinde, kapasitif ve Faraday akımı değişimleri daha kolay gözlenebilmektedir. Bu prensibin uygulandığı polarografiye kare dalga polarografisi (25) adı verilir. Bunlarda, elektriksel çift tabakanın yükünün periyodik değişmesinden ve damla yüzeyinin büyümesinden iki türlü kapasitif akım oluşur.

Bu teknikte, her iki akımında yok edilmesine çalışılır. Şekil-2'de görüldüğü gibi , Faraday akımından daha yavaş azalır. Bundan yararlanarak akımı, kare dalga impulsunun bütün periyodu boyunca ölçme yerine kadar ufak bir zaman biriminde ölçme yoluna gidilir. Bu anda kapasitif akım sıfıra çok yakın olup, faraday akımı oldukça büyüktür. Yine şekilde görüldüğü gibi, sinüs yerine kare dalga alındığında, kapasitif akım ve reaksiyon akımının keskin dönüş noktaları elde edildiğinde, ölçme daha kolay olmaktadır.



Şekil-2. Kare dalga voltajının, a)Faradaik akımın b)Kapasitif akımın c)damla süresince değişmesi.

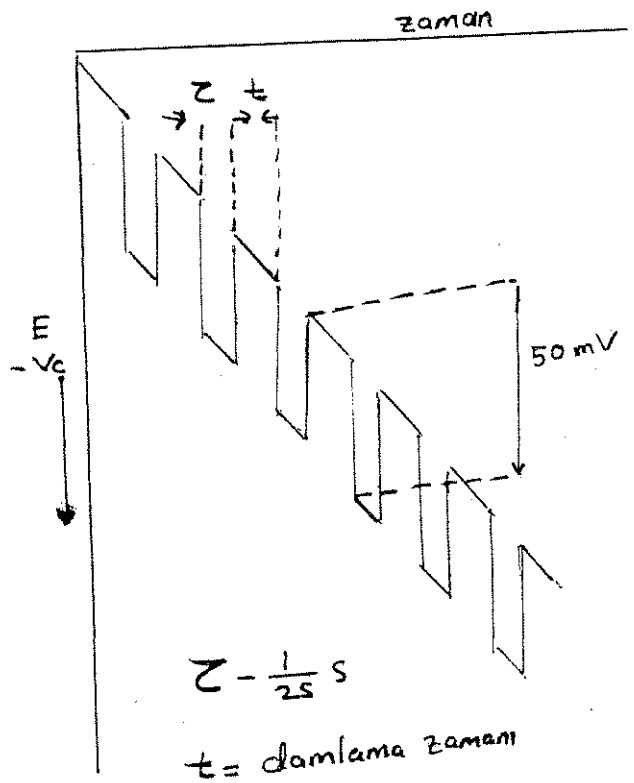
Damlanın büyümesinden oluşan kapasitif akım ise, damla ömrü sonuna kadar oldukça küçük bir değere erişir. Bu sırada yüzey büyümesi azaldığından, kapasitif akım'da azalır. Buna rağmen, bu akım, zıt yönde bir voltaj uygulanarak kompanse edilebilir. Kare dalganın tavan kısmı eğimli yapılarak, karşı bir voltaj sağlanır. Elde edilen polarogram yine pik şeklinde olup, basamaklı bir görünüşü vardır. Pik şeklinde oluşundan dolayı akım, çok az hata ile okunabilir. Duyarlığı yüksek olup, 10^{-3} - 10^{-6} M civarında madde tayin edilebilir. Ayrıca ayırma gücü normal polarografiden yüksektir. Normalde iki pikin ayrılması için $E_{1/2}$, 100-200 mV fark etmesi gerekirken, burada 40 mV fark yeterli olmaktadır. Kare dalga impuls süresi 1/450 s, ölçme süresi ise 1/3600 saniye kadardır.

1.2.2. Puls Polarografisi

Yukarıda belirtildiği gibi, duyarlığın artması için Faraday akımının kapasitif akıma oranı olan i_f/i_k'nin büyümesi gerekmektedir. Kapasitif akımda elektrik miktarı impuls süresine bağlı değildir. Faraday akımında ise, bu miktar süre ile artmakta dolayısıyla i_f/i_k oranı büyümektedir. Kare dalga polarografisinde impuls süresinin 1/450 saniye gibi küçük bir değer olduğu dikkate alınarak, bunun arttırılması yoluna gidilmiş, bundan puls polarografisi fikri doğmuştur. Bu tip polarografide impuls süresi 1/25 s'ye yükselmiş olup, damlaya puls bir kez ve damla kopmadan hemen önce verilmektedir.

İki tür puls polarografisi vardır; birincisi Normal puls polarografisi olup, bunda sabit bir doğru akım potansiyeline zamanla genliği artan impulslar verilir (Şekil-3). Burada elde edilen polarogram, normal polarografide elde edilene benzemekle beraber, basamaklıdır. İmpulsun ikinci yarısındaki hücre akımını farkı amplifiye edilir. Uygulanan polarizasyon akımın ve Faraday akımının toplamıdır. Faraday akımı, ortamda ve impuls anındaki difüzyon akımı değişmesini göstermektedir. Bu akımın voltaja göre değişimi basit DC akımı polarogramına benzer.

Referans akımı, kare dalga polarografisinde olduğu gibi yüksek geçirgen filtre (high pass filter) yardımı ile giderilebilir. Kapasitif akım ., yine kare dalgada olduğu gibi ölçme, impuls sonunda yapılarak giderilmiş olur. Bu arada impuls süresi daha uzun olduğundan, kompensasyon daha uzun olduğundan daha iyi yapılabilir. Kapasitif akımın düşme süresi 1/50 saniye, ölçme periyodu 1/50 saniye olup, kare dalgada bu değerler 1/500 ve 1/3600 saniyedir.

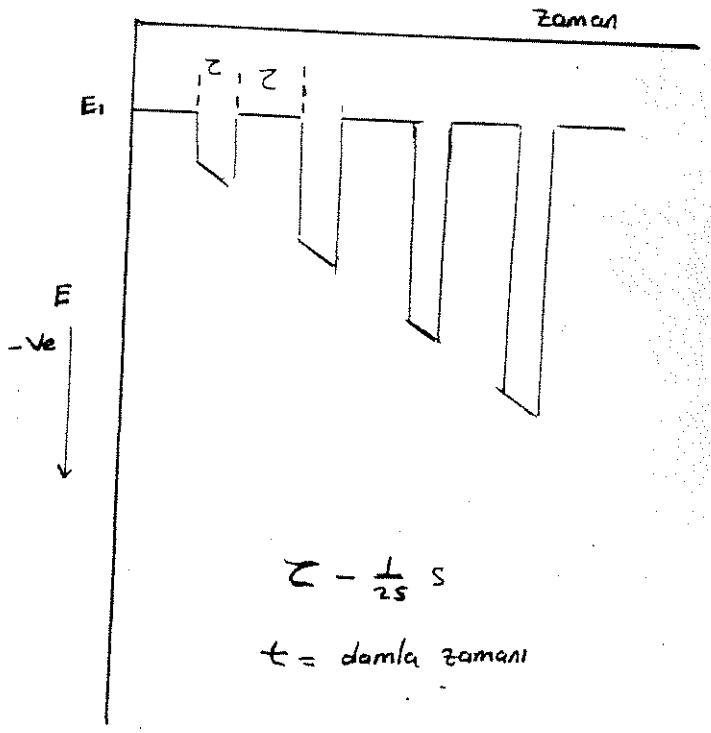


Şekil-3 Uygulanan sabit DC potansiyeline artan genlikle pulslar bindirilmesi.

Böylece, düzgün bir DC potansiyeline, genliği gittikçe artan pulslar verildiğinde normal polarografideki gibi bir şekil elde edilir. Bunun sebebi ise, plato bölgesinde akımın $I=0$ ile $I=I_d$ arasında değişmesi yani AC akımının sabit değerler olmasıdır. Potansiyel, bu bölgede DC potansiyel ile, pulsla verilen potansiyel arasında değiştiğinden ve

uygulanan DC potansiyelinde indirgenme olmadığından, akım sıfır ve I_d değerleri arasında değişir. Ikinci puls polarografisi ise, diferansiyel puls polarografisi olup, bunda negatif yönde artan bir DC potansiyeline sabit genlikli impulslar bindirilir (Şekil-3). Burada da kapasitif akım ve referans akımı yukarıda belirtildiği gibi giderilir. $E_{½}$'de bir pik elde edilmesi, metodun karakteristiğidir.

Pik oluşumunun sebebi, plato bölgesindeki potansiyelin, puls'un alt ve üst sınırında maddeyi indirgeyecek değerde olması, bunun sonucunda puls'tan önce ve sonra $i=I_d$ bağıntısını bulunmasıdır. böylece bir alternatif akım oluşmayacağı için I=0 olur.



Şekil-4 Doğrusal artan tarama potansiyeline sabit genlikli puls bindirilir.

Şekil-5'de potansiyel ve oluşan akımların periyodik değişimi görülmektedir; (a) Potansiyelin, (b) referans akımının, (c) toplam akımın, (d) referans akımı filtreden süzüldükten sonra kalan akımın değişiminí göstermektedir.

Normal puls polarografisinde duyarlık, reaksiyonun tersinir olması halinde, 10^{-7} M'a ulaşır. İki değerlikli bir depolarizer, bu konsantrasyonda aletin en duyar olduğu durumda 30 mm'lik bir dalga yüksekliği verebilir. Bu tip dalga şeklindeki polarogramlar, kinetik reaksiyonların devamlı kontrolünde pik şeklindeki polarogramlardan daha kullanışlıdır.

Diferansiyel puls polarografisinde, tersinir elektrot reaksiyonlarında 10^{-8} M, tersinir olmayanlarda ise 5.10^{-8} M maddenin tayini yapılabilir. Destek elektrolit konsantrasyonu, normal puls polarografisine kıyasla daha az olup, 10^{-2} M yeterlidir. Böylece, elektrolit ve yüzey aktif maddelerden safsızlık gelme olasılığı azalır. Ayırma gücü AC polarografisindeki gibidir.

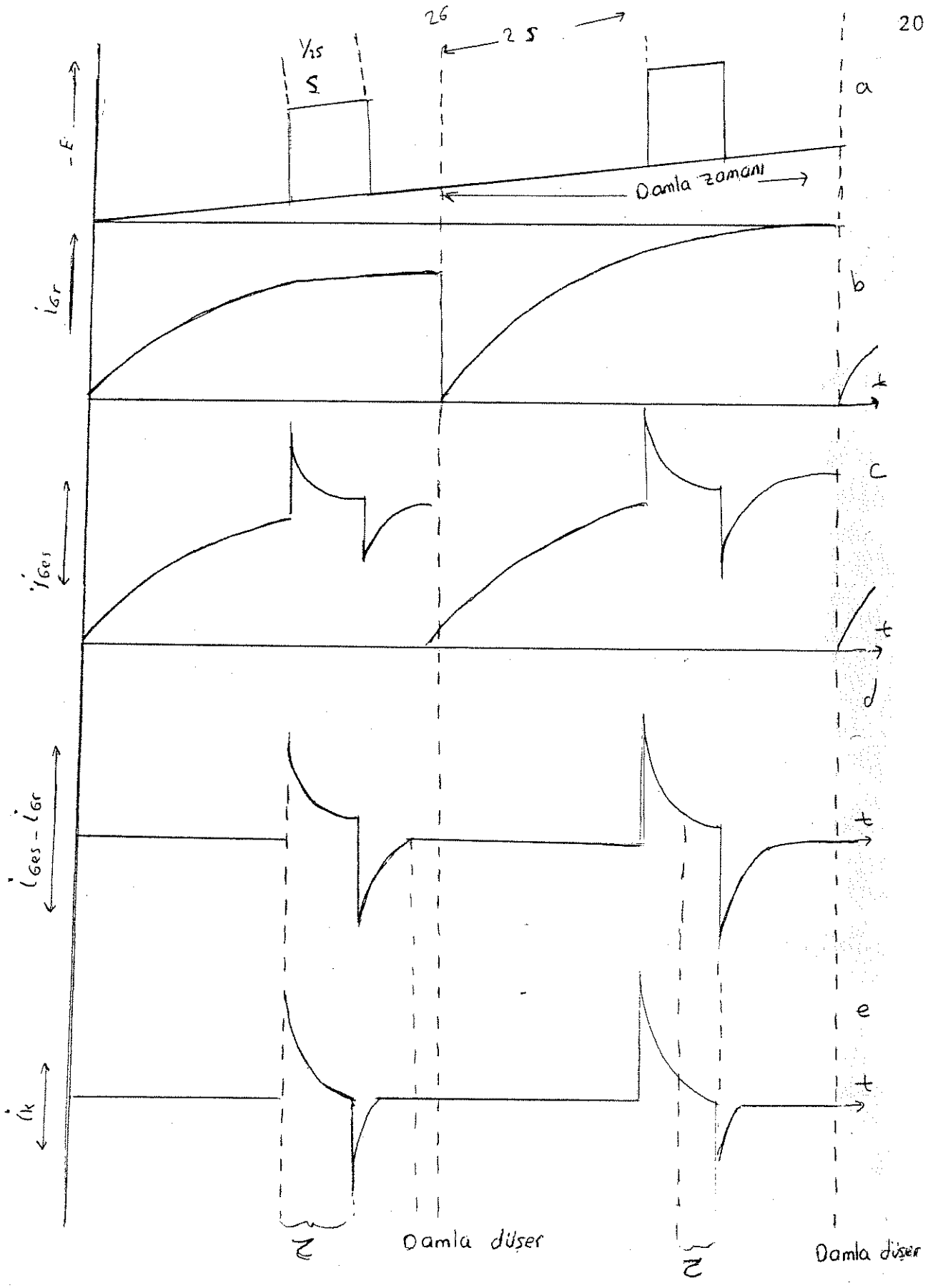
Puls polarografisinde E gibi bir potansiyel pulsu tatbik edildiğinde,

akımdaki maksimum değişiklik, Δi_{max} şu şekilde ifade edilir.

$$\Delta i_{max} = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \left(\frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \right)$$

Burada $\sigma = e * p \left(\frac{E_2 - E_1}{2} \right) \frac{nF}{RT}$

$E_2 - E_1 = \Delta E$, puls genliği



Şekil -6. Puls polarografisinde oluşan akımların periyodik değişimi.

$E_{1/2}$, RT/nF değerinden küçükse $(\sigma - 1)/(\sigma + 1)$ değeri nF E/4RT'ye eşit olur ve denklem.

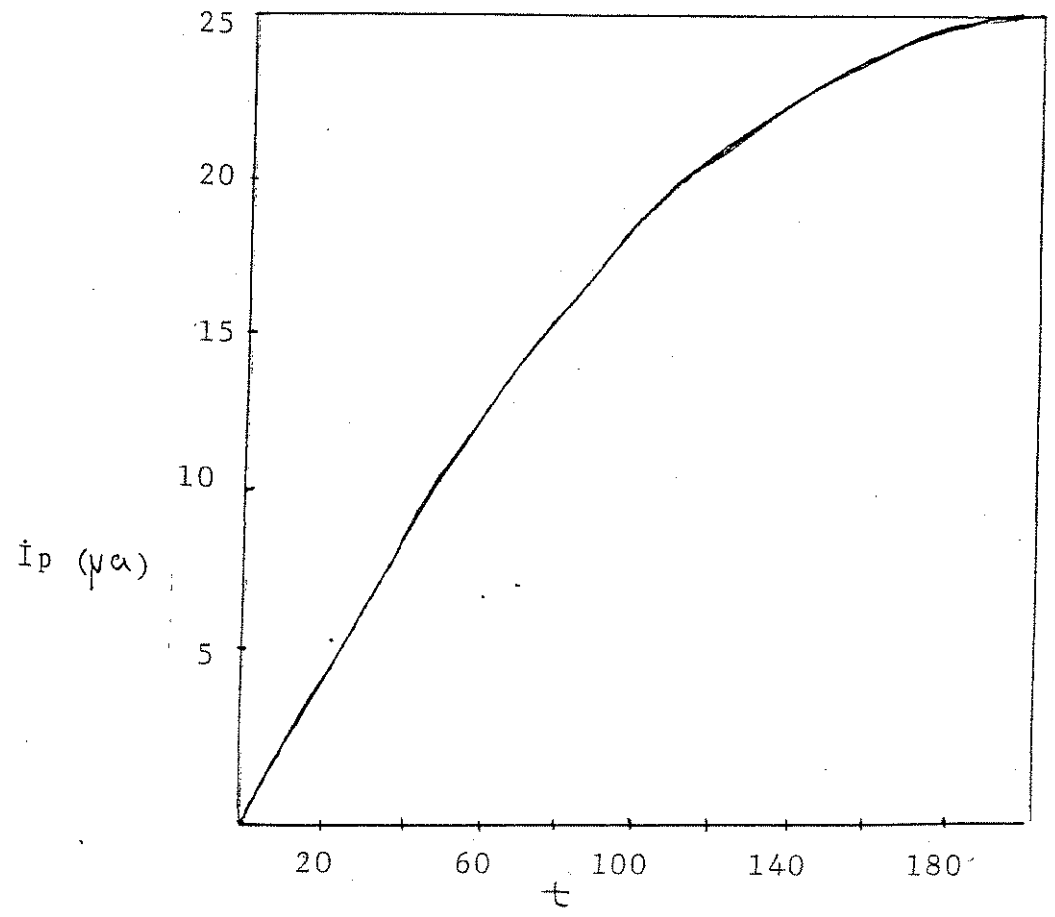
$$\Delta i_{max} = \frac{n^2 F^2}{4RT} AC \sqrt{\Delta E \frac{D}{t}}$$

şeklinde yazılabilir.

Eğer, $\Delta E/2$, RT/nF değerinden çok küçükse, $(O-1)/(O+1)$ değeri bire yaklaşacağından bu denklem, cottrell denklemi şekline dönüşür(25). Şekil-6'da puls genliği ile Δi_{max}'un değişmesi görülmektedir. Böylece, Δi_{max}'u elde edebilmek $E_{1/2}$ değeri RT/nF'den biraz küçük olup, pik potansiyelinin değeri şu şekilde ifade edilebilir.

$$E_{pik} = E_{1/2} \frac{\Delta E}{2}$$

Buna göre, puls potansiyelinin çok küçük olduğu hallerde, E_{pik} polarografik yarı dalga potansiyeline eşit olur.



Şekil -6. Pik akımını puls genliğine bağlılığı.

Puls polarografisi pek çok organik ve inorgonik maddelerin analizinde kullanılmaktadır.

2. DENEYSEL KISIM

Bu çalışma üç aşamada gerçekleştirildi:

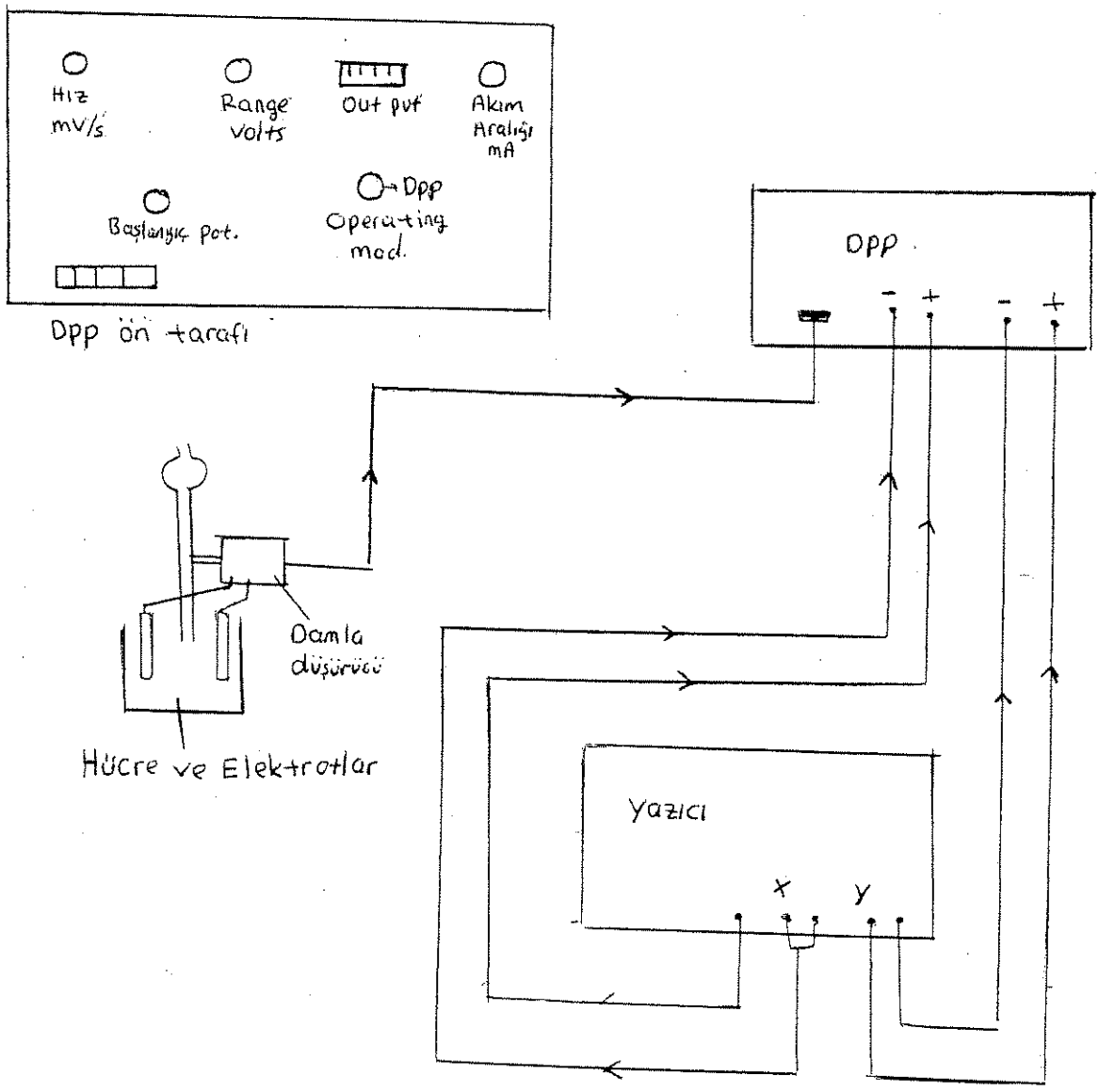
Birinci aşamada kalay, kurşun ve molibdenin değişik ortamlarda polarogramları çekilerek pik yerleri tesbit edildi ve bu ortamlardaki tayin sınırları incelendi. Bu ortamlarda en düşük konsantrasyon tayin edilmesine çalışıldı. Bu üç iyonu aynı anda tayin edebilmemiz için gerekli ortamlar araştırıldı.

İkinci aşamada ise geliştirilen metodların uygulanabilirliği araştırıldı.

Üçüncü aşamada, deniz suyu ve domates sosu numuneleri alınarak, toplam kalay miktarı tayin edildi.

2.1. DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİ SİSTEMİ

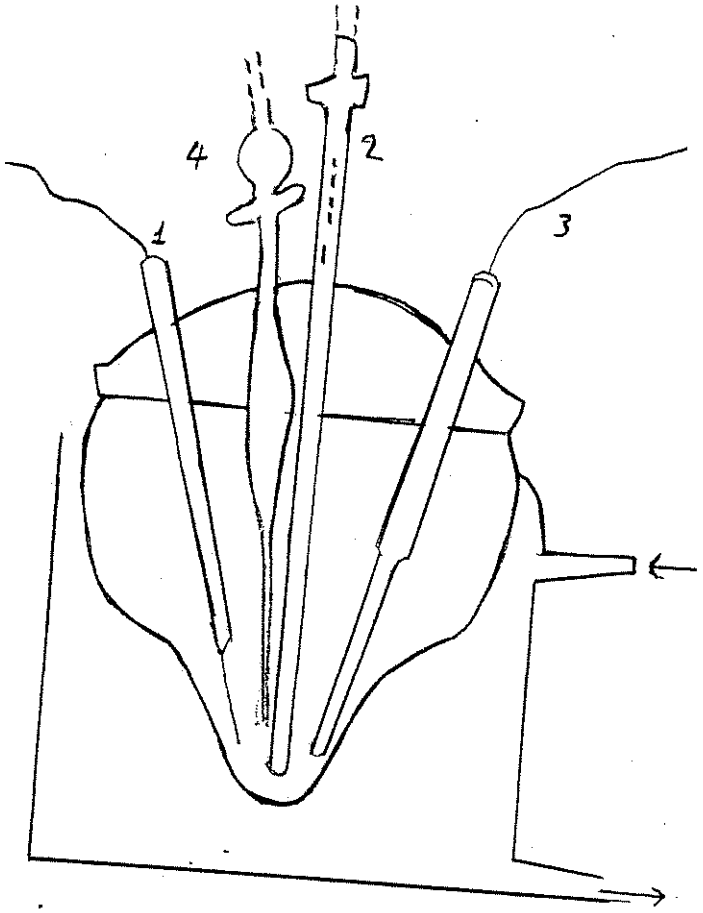
Diferansiyel puls polarografi (DPP) sistemi, yazıcı, hücre, damlayan cıva elektrodu ve zamana ayarlı damla düşürücüden oluşmaktadır. Şekil-7'de görülen DPP sistemi PAR Model 174 Polarographic Analizör şeması esas alınarak Türkiye'de imal edilmiştir. X-Y Yazıcı tipi Linseis LY 1600'dir. DPP ve X-Y yazıcısı bağlanma şekli şemada gösterilmiştir (Şekil-7).



Şekil -7. DPP ve X-Y yazıcısı bağlanma şeması.

2.2. HÜCRE VE ELEKTROTLAR

Çalışmada şekil-8'de görülen hücre kullanılmıştır. Çalışmalar oda sıcaklığında yapıldığından, sıcaklık kontrolü yapılmamıştır. Cam hücrede bulunan delikler kullanılarak elektrotlar çözeltiye daldırılmıştır. Referans elektrod olarak doymuş kalomel, karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Damlayan cıva elektrod sisteminde damla büyüklüğü hazne yüksekliğinin değiştirilmesiyle ve kapiler çapı ile ayarlanmaktadır. Damla hızı drop timer denilen bir mekanik vurucu ile 0.5, 1 ve 2 saniyede bir damla oluşturacak şekilde hazırlanmıştır. Kapilerin tıkanmaması için deney bittikten sonra kapiler boruya takılı durumda iken polarografi hücresine konulan saf su içinde tutulmuştur. Bu şekilde çalışıldığında kapilerin çok nadir tıkandığı görülmüştür. Tıkanan kapiler basınçlı hava verilerek açılmıştır.



1. Platin elektrot
2. Damlayan cıva elektrot
3. Kalomel elektrot
4. Azot musluğu.

Şekil -8. Polarografi hücresi ve elektrotlar.

2.3. CIVANIN TEMİZLENMESİ

Puls polarografi ile 10^{-6} - 10^{-7} M tayin edildiğinden, kullanılan civa safsızlık içermemelidir. Genellikle proanaliz tipi cıva kullanıldı. Bu şekilde kullanılıp kirlenen civanın tekrar temizlenme işlemi şöyle yapıldı:

Bir litrelik bir mezür 1/5 (HNO_3 : H_2O) oranında seyreltilmiş HNO_3 ile dolduruldu. Mezürün en üst kısmına çok ince tel süzgeç konarak bu süzgeçten civanın geçmesi ile çok ince zerrecikler halinde asitli suda yıkanması sağlandı.İyice temizlenen cıva üzerindeki çözelti boşaltılarak alındı. Bu işlem, birkaç kez tekrarlandıktan sonra, bu defa mezür damıtık su ile dolduruldu. Cıva buradan da üç dört kez geçirildi ve daha sonra cıva bir behere alınıp özel hazırlanmış saf su ile iyice yıkandıktan sonra süzgeç kağıdı ile kurutulup özel kabına aktarıldı. Böylece temizlenmiş civa ile çalışma şartlarında hiç bir pik gözlenmedi.

2.4. AZOT GAZI VE ARGON GAZI

Çalışmalarda kullanılan ortamlarda oksijen, doymuş kalomel elektroda karşı yarı dalga potansiyeli yaklaşık -0,1 ve -1,0 volt civarındaki iki katodik pik oluşturmaktadır.

I. dalga; -0.1 V civarında,

$$O_2(g) + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$$

II. dalga; -1.0 V civarında,

$$H_2O_2 + 2H^+ - 2e \rightleftharpoons 2H_2O$$

Bu dalgaların tayin edeceğimiz kalay, kurşun ve molibden ile karışmaması için, oksijenin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla inert gazlar olan azot ve argon gazı kullanılmıştır.

Müher firmasından temin edilen azot gazı saf olmadığı zaman, aşağıdaki şekilde temizlenmiştir.

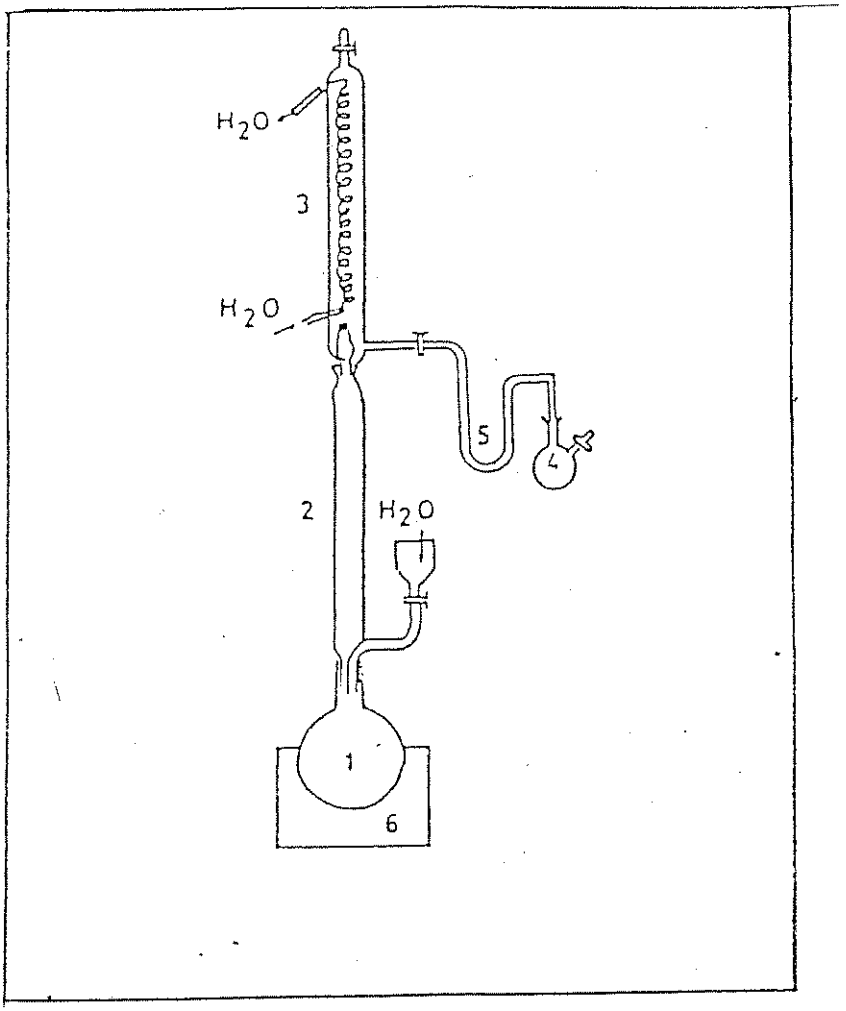
0,5 M $CrCl_3$ çözeltisi derişik HCl de ısıtılarak çözülür ve bir gece bekletildikten sonra aşağıda hazırlanması anlatılan 25 gr çinko amalgamı içeren iki 300 mL'lik yıkama şişesinin her birine bu çözeltiden 20 mL konur ve üzerinde 80 mL su eklenir. Azot gazı hücreye gitmeden önce bu iki şişeden geçirilir. Böylece oksijenin büyük bir kısmı tutulmuş olur.

Çinko amalgamının hazırlanması: 50 gr 20-30 Mesh'lik (granürler) saf çinko üzerine 1 M'lik HCl eklenir ve 1 dakika bekletilir. HCl ile yıkandıktan sonra bu asit dökülür ve 0,25 M'lik $Hg(NO_3)_2$ çözeltisi ile kaplanır. (Bu çözelti, 21,41 gr $Hg(NO_3)_2$ ın 250 mL saf suda çözülmesi ile hazırlanır. Hidrolizden meydana gelen bulanıklık 1 M'lık HCl'den damla damla eklenerek giderilir. Çinko bu çözelti ile kaplandıktan sonra üç dakika sürekli karıştırılır. Sonra $Hg(NO_3)_2$ çözeltisi dökülür. Oluşan parlak renkli amalgam iki üç kez saf su ile iyice yıkanır.

Argon gazı yüksek saflıkta %99.909 da BOS firmasından temin edildi. Argon gazı çok saf olduğundan herhangi bir ön temizleme yapılmadı. Argon gazı doğrudan analizlerde kullanıldı.

2.5. DAMITIK SU CİHAZI

Çalışmalarda, hazırlanan çözeltilerde eser miktarda da olsa bazı safsızlıklar bulunmaması istenir. Bunun için kullanılan suyun çok saf olması gerekmektedir. Bu amaçla normal damıtık su laboratuvarda özel damıtma cihazında tekrar damıtılmıştır. Şekil-9'da görülen cihazda damıtık su bir balonda elektrikli ısı sepeti içinde kaynamakta ve oluşan buhar pyreks cam boru parçacıkları ile doldurulmuş kolondan geçmektedir. Daha sonra soğutucudan yoğunlaşan buharın oluşturduğu sıvı, dolgulu kolona akmakta bu esnada buharla temas etmektedir. Kolonun yaklaşık 8 tablaya eşdeğer olduğu hesaplanmış olup 1/10 geri akma oranında su en az sekiz kez damıtılmaktadır. Elde edilen damıtık suyun iletkenliğinin 1 µmho (µsiemens) dan küçük olduğu belirlenmiştir.



1. Balon.
2. Pyreks cam boru parçacıkları.
3. Yoğunlaştırma kolonu.
4. Toplama balonu.
5. Soğutma borusu.
6. Isı Sepeti.

Şekil -9 Özel damıtılmış suyun elde edidiği cam düzenek.

2.6. REAKTİFLER VE ÖZELLİKLERİ

Kullanılan bütün reaktifler analitik saflık derecesinde idi. Bütün çalışma süresince özel hazırlanmış saf su kullanılmıştır. Damlayan civa elektrodunda kullanılan civa (pro-analiz) Merck firmasından alındı.

Nitrik Asit(HNO_3) : %69-71'ik, d= 1.42 g/mL, Analar, BDH

Perklorik Asit ($HClO_4$) : %60-62'lik, d= 1.54 g/mL, Analar, BDH

Hidroklorik asit (HCl) : %36'lık, d= 1.18 g/mL, BDH, Merck.

Sodyum Asetat ($CH_3COONa.3H_2O$): Analar, BDH %99'lik Merck.

Etilendiamin Tetra Asetik asit Disodyum tuzu:%99.5'luk, Analar,BDH

Kurşun nitrat ($Pb(NO_3)_2$): %99.5'luk Riedel.

Kalay klorür ($SnCl_2.2H_2O$): %95'lik,BDH

Amonyum hepta Molibdat $(NH_4)_6\ Mo_7O_{24}.4H_2O$: %95'lik, BDH.

2.6.1. Çözeltilerin Hazırlanması

0.1 M HCl Çözeltisinin Hazırlanması: 0,83 mL derişik HCl alınarak 100 mL'ye özel hazırlanmış saf suyla seyretildi, bu stok çözeltiden çeşitli miktarlarda alınarak çalışmalar yapıldı.

0.1 M HNO_3 Çözeltisinin Hazırlanması: 0.63 mL derişik HNO_3 alınarak özel hazırlanmış saf suyla 100 mL'ye tamamlandı. Bu stok çözeltiden çeşitli miktarlarda alınarak çalışmalar yapıldı.

1 M $HClO_4$ Çözeltisinin Hazırlanması: 3.93 mL derişik $HClO_4$ alınarak 100 mL'ye özel hazırlanmış saf suyla tamamlandı.

0.1 M KCl Çözeltisi: 0.74 g KCl tartıldı, özel hazırlanmış olan saf suyla çözüldü ve 100 mL'ye tamamlandı.

0.1 M $SnCl_2$ Hazırlanması: 0.56 g $SnCl_2$ tartıldı, üzerinde 10 mL derişik HCl eklendi ve ısıtılarak çözüldü. Çözelti soğuduktan sonra bir balon jojeye alındı. Özel hazırlanmış damıtık su ile 25 mL'ye tamamlandı. Bu stok çözeltiden değişik konsantrasyonlar hazırlanarak çeşitli çalışmalar yapıldı. Kalay çözeltisi çok çabuk bozulduğu için günlük olarak hazırlanmıştır.

0.05 M EDTA Çözeltisi: 1.86 g EDTA tartıldı. Özel hazırlanmış damıtık su ile çözüldü ve beli hacime özel hazırlanmış su ile tamamlandı. Bu stok çözeltiden değişik miktarlarda alınarak çalışmalar yapıldı.

0.2 M Sodyum Asetat Çözeltisi: 2.72 g Sodyum asetat tartıldı. Özel hazırlanmış saf suda çözüldü ve özel hazırlanış saf suyla belli bir hacime tamamlandı.

0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc Tampon Çözeltisi: 1.86 g EDTA tartıldı ve özel hazırlanmış saf suda çözüldükten sonra 100 mL'lik balon jojeye alındı. Sonra 2.72 g NaOAc tartıldı ve özel hazırlanmış saf suda çözüldükten sonra aynı balon jojeye alındı sonra özel hazırlanmış saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Bu tampon çözeltiden değişik hacimler alınarak çalışmalar yapıldı.

0.1 M $Pb(NO_3)_2$ Çözeltisi: 1.34 g $Pb(NO_3)_2$ tartıldı, özel hazırlanmış olan saf su ile çözülerek 50 mL'lik balon jojeye alındı. Özel hazırlanan saf su ile 50 mL'ye tamamlandı. Bu stok çözeltiden değişik konsantrasyonlar hazırlanarak çalışmalar yapıldı.

0,1 M Sn IV Çözeltisi: 0,29 g metalik kalayın 10 mL 6 M HCl'de çözülmesi ve kaynatıldıktan sonra 20 mL %30 H_2O_2 ilavesi ile hazırlandı. Aşırı H_2O_2 'nin uzaklaştırılması için yavaşca kaynatıldı. Daha sonra özel hazırlanmış saf su ile 25 mL seyreltilmesi ile hazırlandı.

0,05 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 10 mL kral suyunda çözülerek özel hazırlanmış saf su ile 25 mL'de seyreltilmesi ile hazırlandı.

2.6.2. Tersane Suyu Numunesinin Analize Hazırlanması

Marmara denizinde, İzmit körfezinde bulunan Gölcük tersanesinden alınan su numuneleri PTFE şişelerinde asitlendirilerek saklandı. Bu stok numunenin 100 mL'si 250 mL'lik bir behere alındı. Numune 5-7 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Numunenin üzerine derişik $HClO_4$ asitden 5 mL eklendi ve bir süre ısıtıldı. Isıtma işlemine 1-2 mL numune kalıncaya kadar devam edildi. Bu işlem sonucunda beherin dibinde beyaz bir çökelek oluştu. Çökeleğin üzerine kral-suyundan 3 mL ilave edildi ve bir süre ısıtıldı. Isıtma işlemine azot oksitleri ortamdan uzaklaşıncaya kadar devam edildi. Bu işlem sonunda çökeleğin rengi iyice beyazlaştı. Çökeleğin üstüne 2 mL

derişik H_2SO_4 ilave edildi ve ısıtma işlemine bütün H_2SO_4 ortamdan uzaklaşana kadar devam edildi. Çökeleğin üzerine 2 mL H_2O_2 ilave edildi ve fazla H_2O_2 yavaşca ortamdan uzaklaştırıldı. Çökeleğin üzerine 10 mL özel hazırlanmış saf su ilave edildi ve çökeleğin bir kısmı çözündü. Bu işlemlerden sonra numune siyah süzgeç kağıdından süzüldü. Bu süzme işlemi bazan yapılmadı. Numune süzüldükten sonra berrak sarı renkli bir çözelti elde edildi. Bu çözelti, 5 mL numune kalıncaya kadar buharlaştırıldı. İstenen pH değerleri elde edilinceye kadar EDTA ve NaOAc maddelerinden ilave edildi.

2.6.3. Konserve Domates Salçasının Analize Hazırlanması

1-1.5 g domates salçası 0.1 mg'a duyarlı bir terazide tartıldı. Üzerine 15 ml derişik HNO_3 ilave edildikten sonra numune çözülünceye kadar ısıtıldı. Isıtma işlemine yaklaşık 1 mL numune kalıncaya kadar devam edildi. Numune soğutulduktan sonra numune üzerine 2 mL H_2O_2 ilave edildi ve ısıtma işlemine devam edildi. Bu ısıtma işlemine kuruluğa kadar devam edildi. Daha sonra numune soğutuldu ve 5 mL özel hazırlanmış saf su ilave edildi ve tekrar buharlaştırıldı. Bunun yapılmasındaki amaç, ortamda bulunan asidi tamamen buharlaştırmaktır. Daha sonra numune 25 mL'lik balon jojeye kondu ve özel hazırlanmış saf su ile 25 mL'ye tamamlandı. Çözme işlemi tamamlandıktan sonra istenen pH değeri elde edilinceye kadar EDTA VE NaOAc ilave edildi.

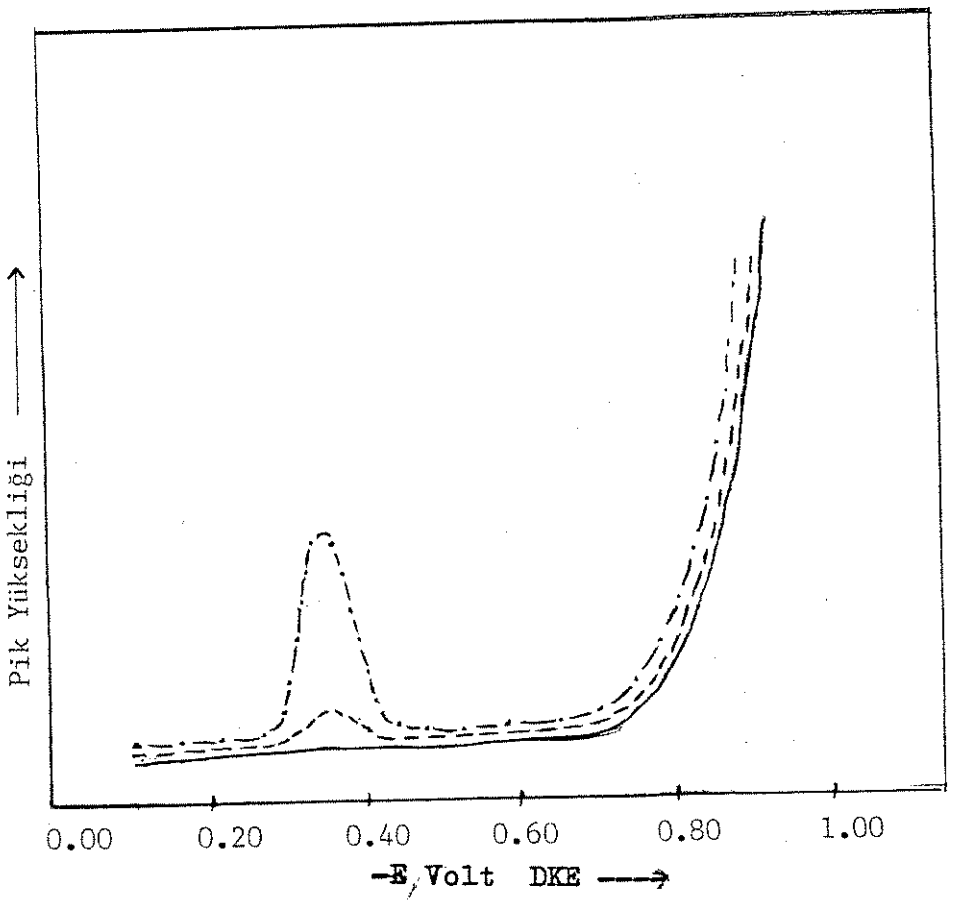
3. DENEY SONUÇLARI

3.1. Sn, Pb ve Mo İYONLARININ ÇEŞİTLİ ORTAMLARDA POLAROGRAFİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Deniz suyu ve konserve gıdalarında bulunan toplam kalayı, kurşun ve molibden yanında tayin edebilmek için belli ortamlarda bu iyonların DPP ile polarografilerinin alınması gerekiyordu. Bu yüzden, kalayın en iyi tayin edilebileceği ortamları tesbit etmek için çeşitli destek elektrolit ortamları ve pH aralıkları incelendi.

3.1.1. HNO_3 Ortamında Sn II'nin Tayini

Bu deneyde önce hücreye destek elektrolit olarak 0.1 HNO_3 çözeltisinden 10 mL kondu. Sonra ortamda bulunan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika argon gazı geçirildikten sonra destek elektrolit çözeltisinin katodik yönde polarogramı alındı. Herhangi bir pik gözlenmedi. Sonra çözeltiye 0.05 mL 2.10^{-4} M Sn II çözeltisinden eklendikten sonra iki dakika argon gazı geçirildi. Sonra çözeltinin polarogramı alındı. -0,35 V civarında bir pik gözlendi(Şekil-10). Aynı şekilde, 2.10^{-4} M Sn II çözeltisinden 0.2 mL ekleme yapıldı ve argon gazı geçirildikten sonra polarogramı alındı. Kalay pikinde uygun artışlar gözlendi. Kalayın bu ortamda tayin sınırı 5.10^{-7}M dır.



Şekil-10. 0,1 M HNO_3 Ortamında Sn II Tayini

1 ——— 0,1 M HNO_3

2 ------- 1+0.05 mL 2.10^{-4} M Sn II

3 -·-·-·- 2+ 0.2 mL 2.10^{-4} M Sn II

Tarama hızı : 5 mV/s

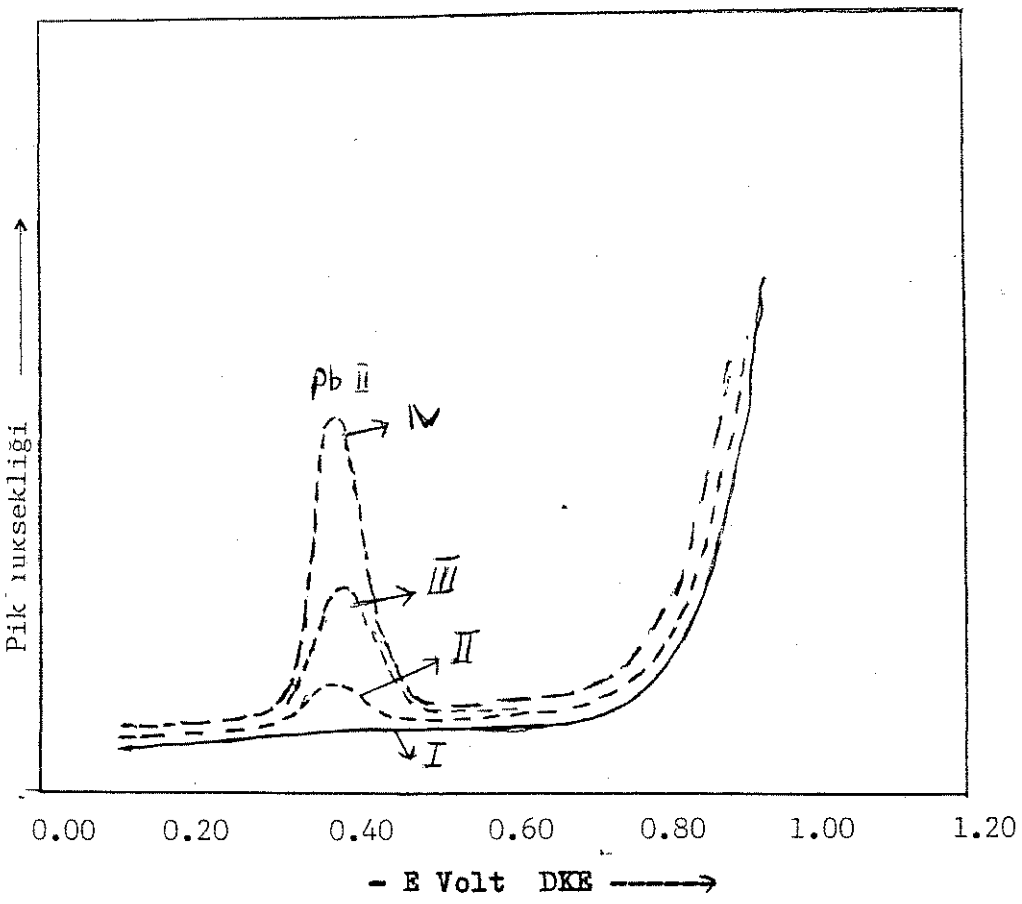
Akım Aralığı : 0,02 mA

Damlama Süresi: 2 s

Mod. Amplitüd : 50 mV

3.1.2. HNO_3 Ortamında Kurşun Tayini

Bu deneyde önce hücreye 0.1 M HNO_3 destek elektrolit çözeltisinden 10 mL konduktan sonra ortamda çözünmüş olarak bulunan oksijen 30 dakika argon gazı geçirilerek ortamdan uzaklaştırıldı. Destek elekrolitin katodik yönde polarogramı alındı ve herhangi bir pik gözlenmedi. Sonra aynı hücreye 2.10^{-4} M Pb II çözeltisinden 0.05 mL eklendi ve iki dakika argon gazı geçirildikten sonra çözeltinin polarogramı alındı. -0,38 V civarında bir pik gözlendi (Şekil-11). Aynı şekilde Pb II çözeltisinden 0.1 ve 0,2 mL eklemeler yapıldı ve ayrı ayrı polarogramları alındı. Pb II pikinde uygun artışlar gözlendi. Kurşunun bu ortamda tayin sınırı 5.10^{-7} M'dır.



Şekil-11. 0,1 M HNO_3 Ortamında Kurşun Tayini

I : 0.1 M HNO_3

II : I+0.05 mL 2.10^{-4} M Pb II

III: II+0.1 mL 2.10^{-4} M Pb II

IV : III+0.2 mL 2.10^{-4} M Pb II

Tarama hızı : 6 mV/s

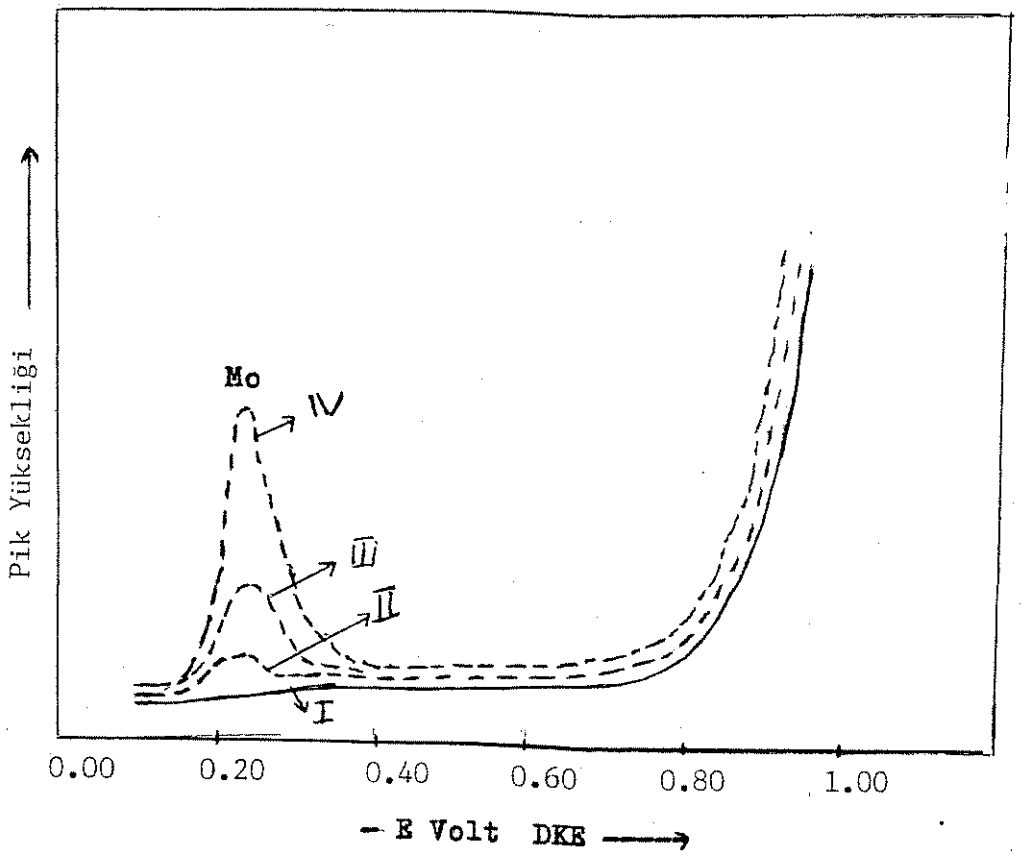
Akım Aralığı : 0,02 mA

Damlama Süresi: 2 s

Mod.Amp. : 50 mV

3.1.3. HNO_3 Ortamında Molibden Tayini

Bu deneyde önce hücrede 0.1 M HNO_3 destek elektrolit çözeltisinden 10 mL kondu. Sonra ortamda bulunan çözünmüş oksijeni ortamdan uzaklaştırmak için argon gazı geçirildi, destek elektrolitin katodik yönde polarogramı alında. Sonra aynı hücreye 2.10^{-4}M Mo VI çözeltisinden 0.02 mL ekleme yapıldı ve iki dakika argon gazı geçirildikten sonra çözeltinin polarogramı alındı. -0,25 V civarında bir pik gözlendi (Şekil-12). Aynı şekilde 2.10^{-4} M Mo VI çözeltisinden 0.05 mL ve 0.1 mL eklemeler yapıldı ve ayrı ayrı polarogramları alındı. Molibden pikinde artışlar gözlendi. Molibdenin bu ortamda tayin sınırı 1.10^{-7} M'dır.



Şekil-12. 0,1 M HNO_3 Ortamında Molibden Tayini

I : 0.1 M HNO_3

II : I+0.02 mL 2.10^{-4} M Mo VI

III: II+0.05 mL 2.10^{-4} M Mo VI

IV : III+0.1 mL 2.10^{-4} M Mo VI

Tarama hızı : 5 mV/s

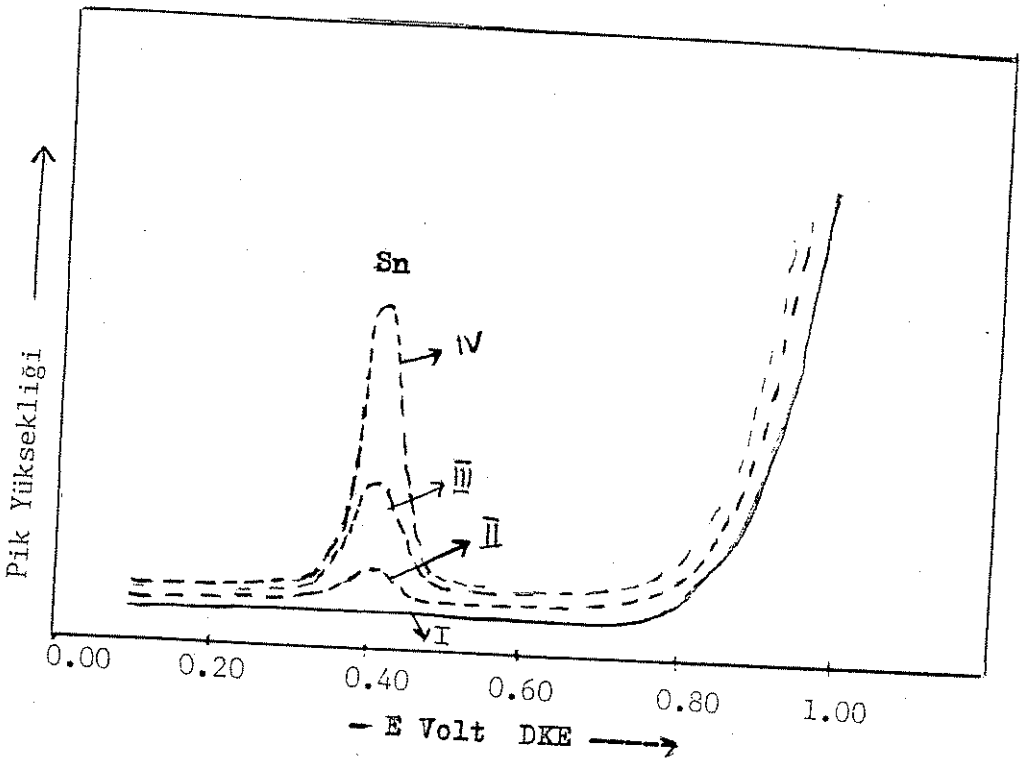
Akım Aralığı : 0,02 mA

Damlama Süresi: 2 saniye

Mod. Amp. : 50 mV

3.1.4. HNO_3 Ortamında Sn IV Tayini

Bu deneyde önce hücrede 0.1 M HNO_3 destek elektrolit çözeltisinden 10 mL kondu. Sonra ortamda bulunan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika argon gazı geçirildikten sonra destek elektrolit çözeltesinin katodik yönde polarogramı alındı. Herhangi bir pik gözlenmedi. Sonra çözeltiye 2.10^{-4}M Sn IV çözeltisinden 0.05 mL eklendi terar argon gazı geçirildikten sonra çözeltinin polarogramı alındı. -0,40 V civarında bir pik gözlendi(Şekil-13). Aynı şekilde 0.1 mL ve 0.2 mL eklemeler yapıldıktan sonra ayrı ayrı polarogramları alındı. Sn IV piklerinde uygun artışlar gözlendi. Sn IV'ün bu ortamdaki tayin sınırı 1.10^{-6} M'dır.



Şekil-13. 0,1 M HNO_3 Ortamında Sn IV Tayini

I : 0.1 M HNO_3

II : I+0.05 mL 2.10^{-4} M Sn IV

III: II+0.1 mL 2.10^{-4} M Sn IV

IV : III+0.2 mL 2.10^{-4} M Sn IV

Tarama hızı : 5 mV/s

Akım Aralığı : 0,02 mA

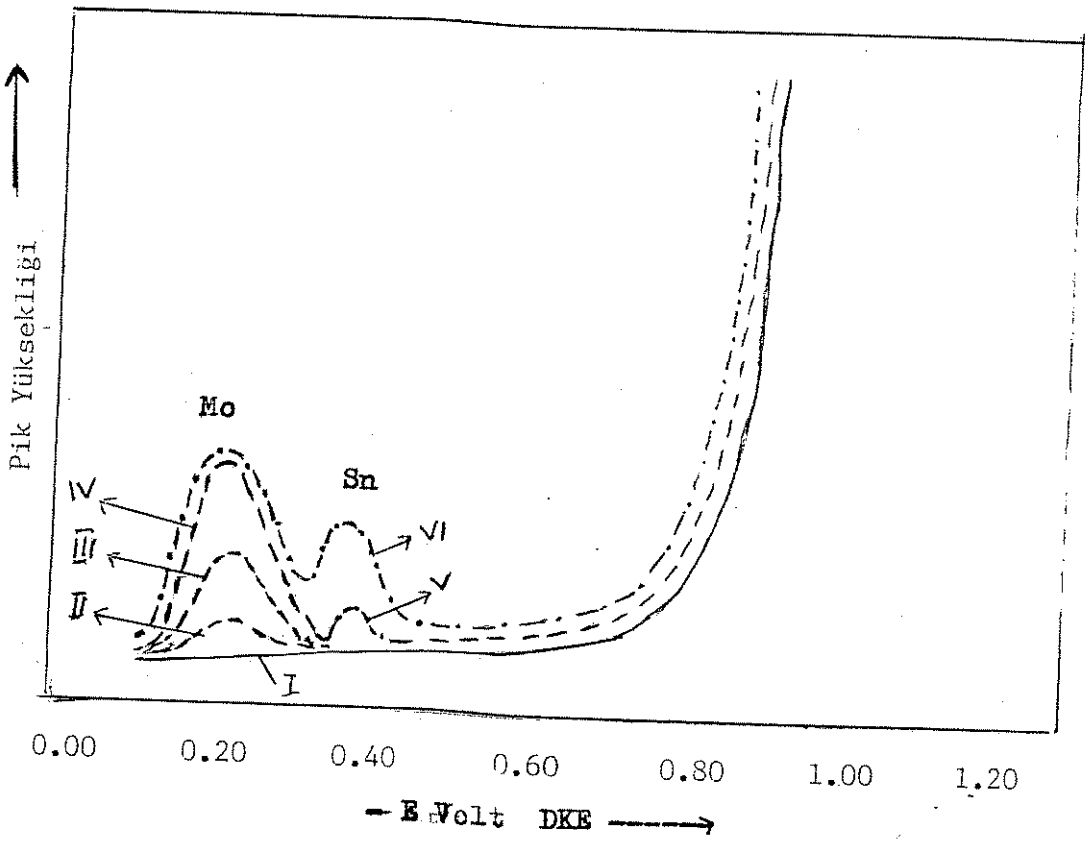
Damlama Süresi: 2 s

Mod. Amp. : 50 mV

3.1.5. HNO_3 Ortamında Kalay ve Molibdenin Birlikte Tayini

Bu deneyde önce hücreye 0,1 M HNO_3 destek elektrolit çözeltisinden hücreye 10 mL kondu. Sonra ortamda bulunan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika argon gazı geçirildikten sonra destek elektrolit çözeltisinin katodik yönde polarogramı alındı. Herhangi bir pik gözlenmedi. Sonra çözeltiye 2.10^{-4}M Mo VI çözeltisinden 0.02 mL eklendi ve iki dakika argon gazı geçirildikten sonra çözeltinin polarogramı alındı. -0.25 V da bir pik gözlendi(Şekil-14). Aynı şekilde 2.10^{-4}M Mo VI çözeltisinden 0.05 mL ve 0,1 mL eklemeler yapıldı ve ayrı ayrı polarogramları alındı. Molibden pikinde uygun artışlar gözlendi.

Aynı hücreye 2.10^{-4}M Sn II çözeltisinden 0.05 mL eklendikten sonra iki dakika argon gazı geçirildikten sonra çözeltinin polarogramı alındı. -0.35 V civarında bir pik gözlendi(Şekil-14). Aynı şekilde 2.10^{-4} M Sn II çözeltisinden 0,1 mL eklemeler yapıldı ve ayrı ayrı polarogramı alındı. Kalay pikinde artışlar gözlendi.



Şekil-14. HNO_3 Ortamında Sn II ve Mo VI Tayini

I : 0.1 M HNO_3

II : I+0.02 mL 2.10^{-4} M Mo VI

III: II+0.05 mL 2.10^{-4} M Mo VI

IV : III+0.1 mL 2.10^{-4} M Mo VI

V : IV+0.05 mL 2.10^{-4} M Sn^{II}

VI : V+0.1 mL 2.10^{-4}

Tarama hızı : 5 mV/s

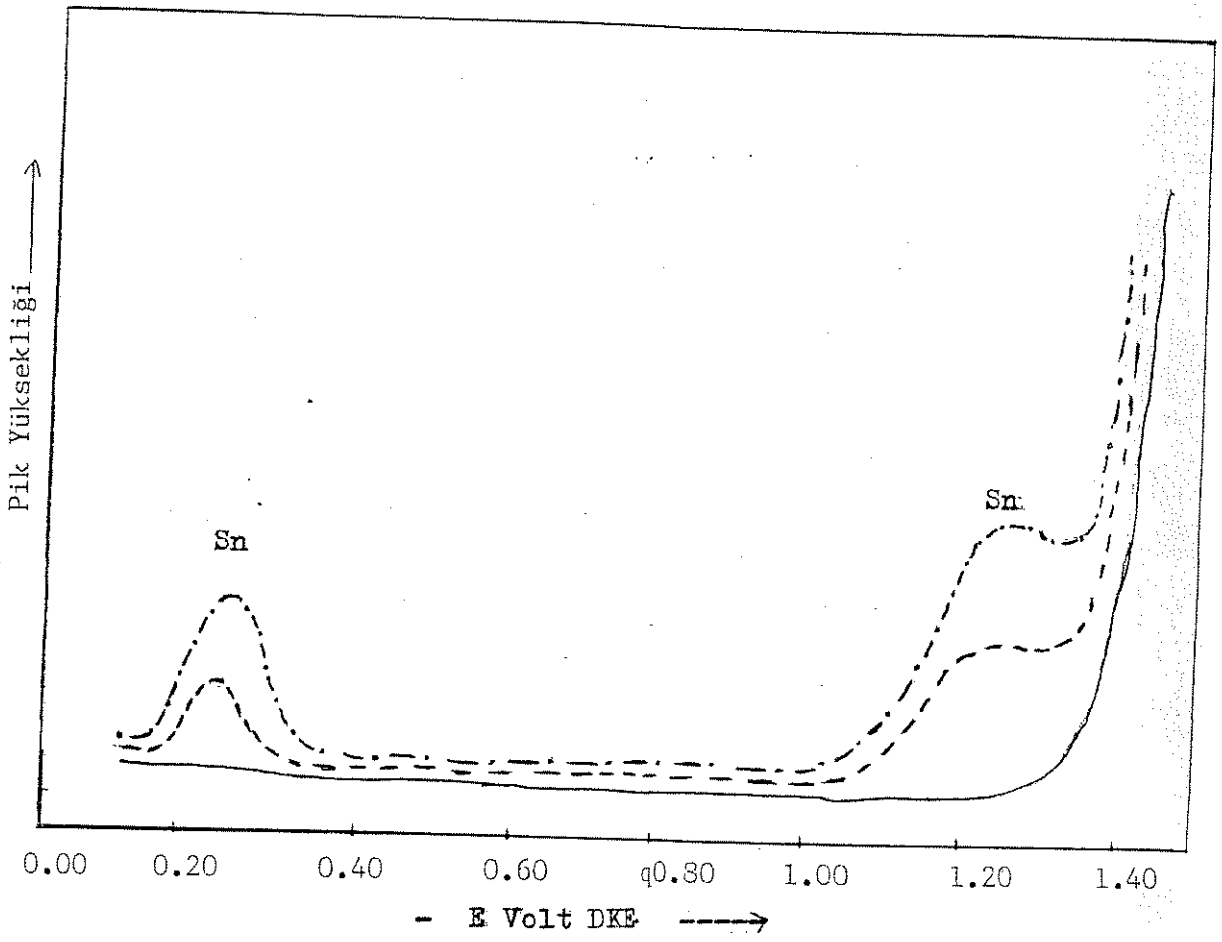
Akım Aralığı : 0,02 mA

Damlama Süresi: 1 s

Mod. Amp. : 50 mV

3.1.6. EDTA+NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Sn II Tayini

Bu deneyde önce hücreye 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 3.5) destek elekrolit çözeltisinden 10 mL kondu. Sonra ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika argon gazı geçirildikten sonra destek elektrolitin katodik yönde polarogramı alındı. Sonra hücreye 0.1 mL 2.10^{-4} M Sn II çözeltisinden ekleme yapıldı ve belli süre argon gazı geçirildi, sonra çözeltinin polarogramı alındı. -0.22 V ve -1.25 V da iki tane pik gözlendi. Aynı şekilde 0.2 ml Sn II çözeltisinden eklendi ve Polarogram alındı. Kalay piklerinde uygun artışlar gözlendi (Şekil-15). Kalayın bu ortamdaki tayin sınırı 3.10^{-7} M'dır.



Şekil-15. PH= 3,5 0,05M EDTA+0,2M NaOAc ortamında Sn II Tayini

1 ——— 0,05M EDTA+0,2 M NaOAc

2 ------- 1+ 0,1 mL 2.10^{-4} M Sn II

3 -·-·-·- 2+ 0,2 mL 2.10^{-4} M Sn II

Tarama hızı : 5 mV/s

Akım Aralığı : 0,02 mA

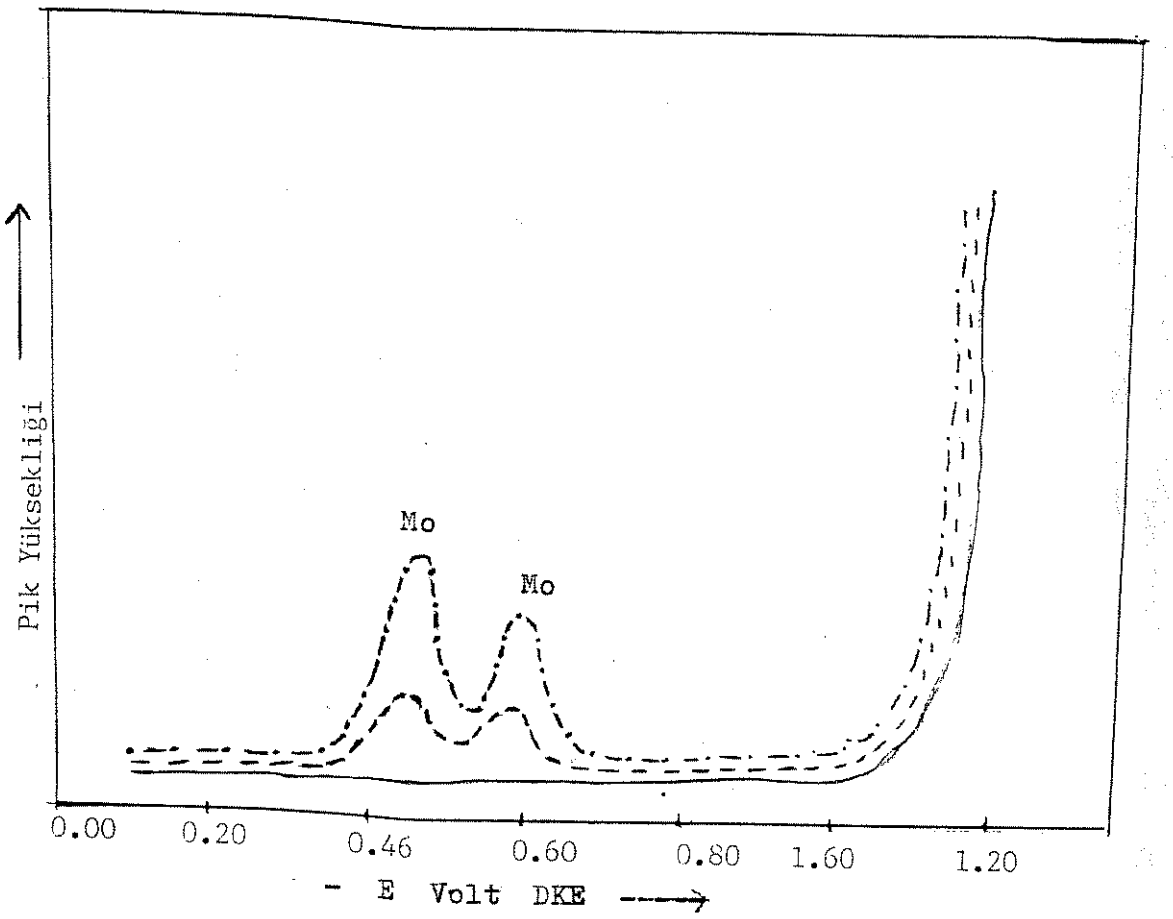
Damlama Süresi: 2 s

Mod. Amp. : 50 mV

3.1.7. EDTA+NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Mo VI Tayini

Bu deneyde önce hücreye 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc çözeltisinden 10 ml kondu. Sonra ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika argon gazı geçirildikten sonra katodik yönde çözeltinin polarogramı alındı.

Aynı hücreye 0.1 mL 2.10^{-4}M Mo VI çözeltisinden 0.1 mL eklendi ve belli süre argon gazı geçirildi. Sonra çözeltinin polarogramı alındı. -0.45 V ve -0.60 V civarında iki tane pik gözlendi(Şekil-16). Aynı şekilde Mo VI çözeltisinden 0.2 mL ekleme yapıldı ve polarogram alındı. Mo VI piklerinde uygun artışlar gözlendi. Molibdenin bu ortamdaki tayin sınırı 5.10^{-7}M'dır.



Şekil-16. 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 3.5) ortamında Molibden Tayini

1 ——— 0.05M EDTA+0.2 M NaOAC

2 ------- 1+ 0.1 mL 2.10^{-4} M Mo VI

3 ·-·-·-· 2+ 0.2 mL 2.10^{-4} M Mo VI

Tarama hızı : 5 mV/s

Akım Aralığı : 0,02 mA

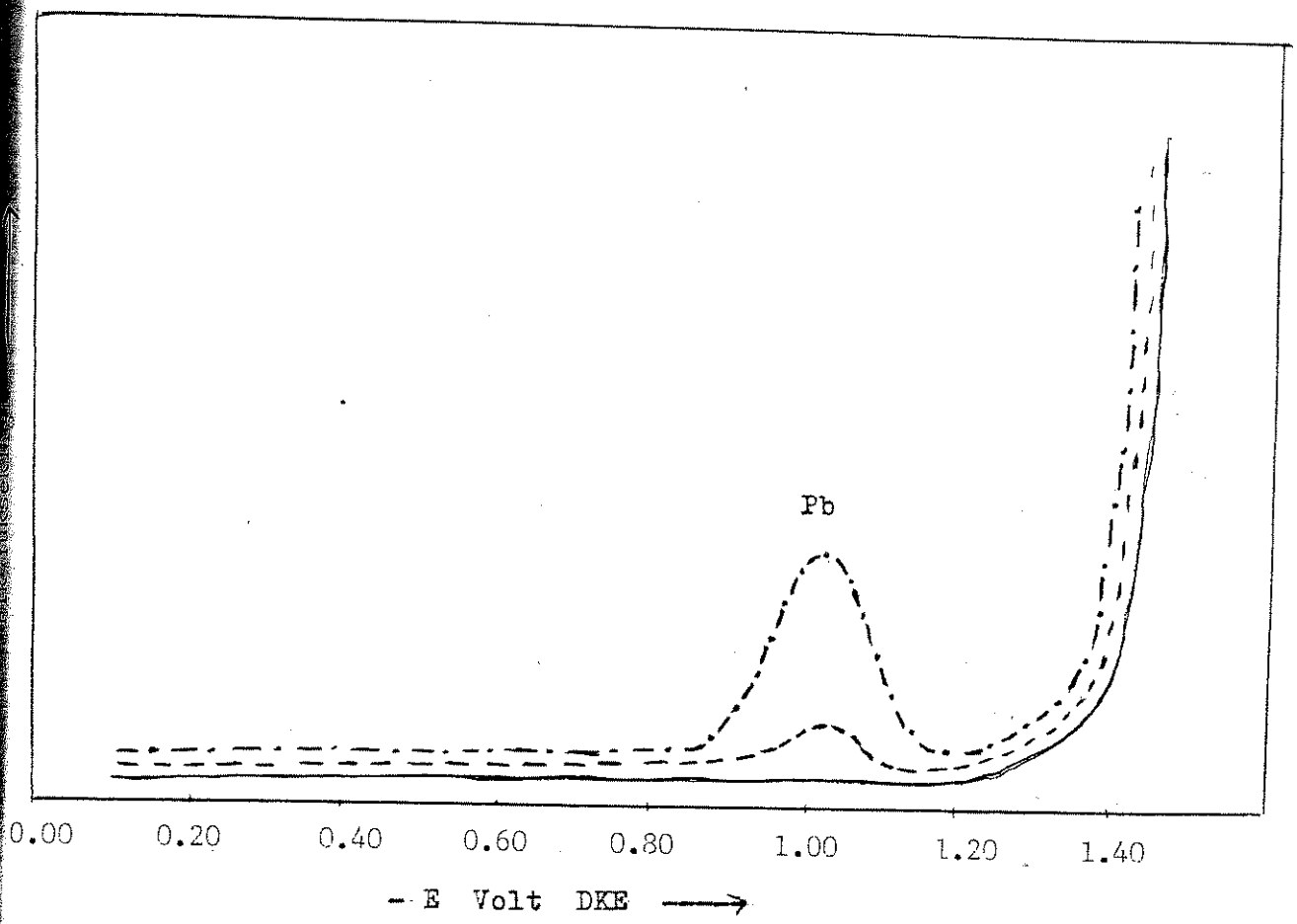
Damlama Süresi: 2 s

Mod. Amp. : 50 mV

3.1.8. EDTA+NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Pb II Tayini

Bu deneyde önce hücreye 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 3.5) çözeltisinden 10 mL kondu. Sonra ortadaki oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika argon gazı geçirildi ve çözeltinin katodik yönde polarogramı alındı. Aynı hücreye 2.10^{-4}M Pb II çözeltisinden 0.05mL eklendi ve belli süre argon gazı geçirildi. Sonra çözeltinin polarogramı alındı. -1.0 V civarında bir pik gözlendi(Şekil-16). Aynı şekilde Pb II çözeltisinde 0.2mL ekleme yapıldı ve polarogram alındı. Kurşun pikinde uygun artışlar gözlendi. Tayin sınırı 5.10^{-7} M'dir.

pH=5.5'da aynı ortamda yapılan deneyde, kurşun piki gözlenmedi.



Şekil-17. 0.05M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 3.5) ortamında Kurşun Tayini

1 ——— 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc

2 ------- 1+ 0.05 mL 2.10^{-4} M Pb II

3 ------- 2+ 0.2 mL 2.10^{-4} M Pb II

Tarama hızı : 5 mV/s

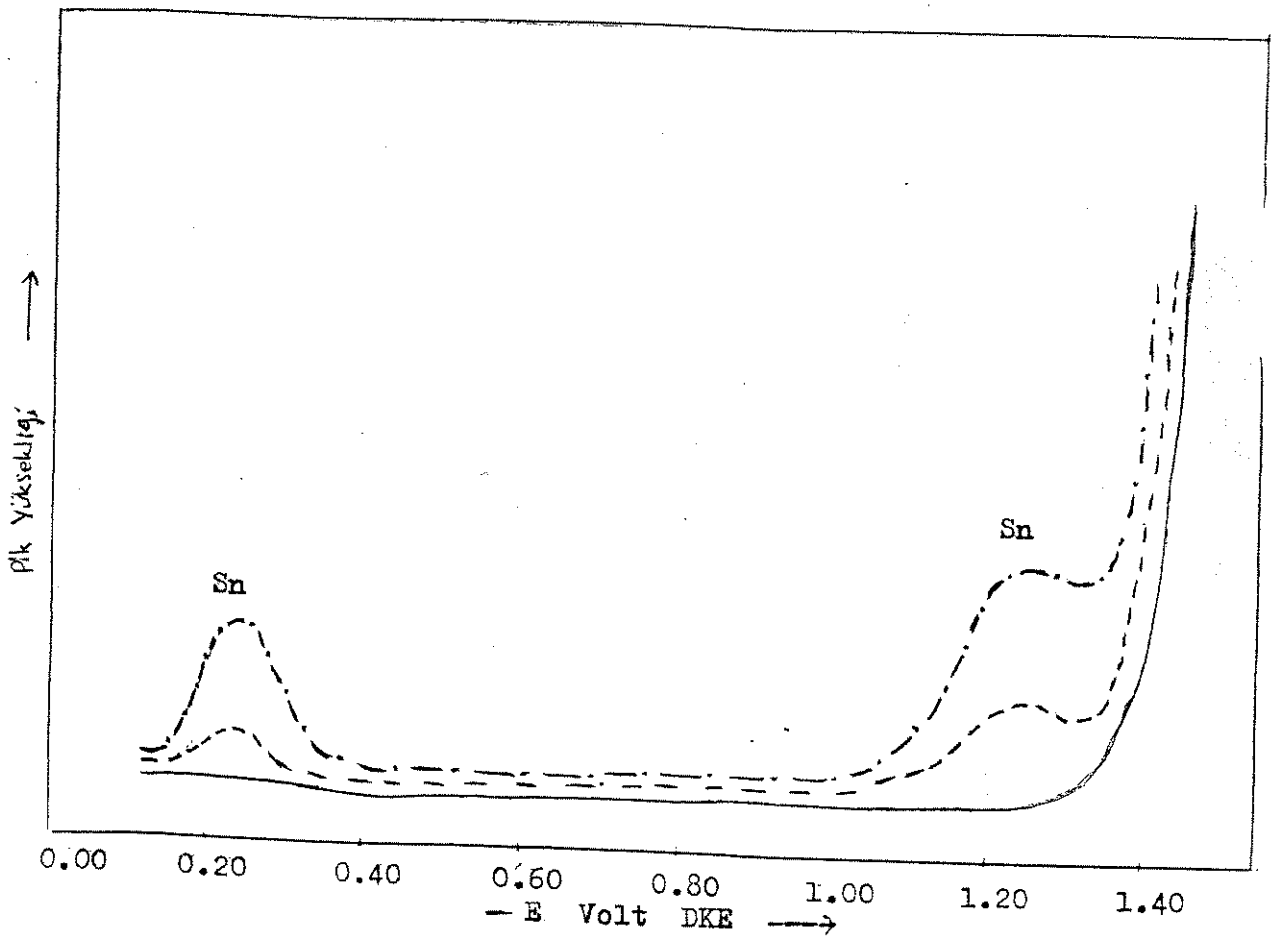
Akım Aralığı : 0,02 mA

Damlama Süresi: 2 s

Mod. Amp. : 50 mV

3.1.9. EDTA+NaOAc (pH= 5.5) Ortamında Sn II Tayini

Bu deneyde önce hücreye 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc çözeltisinden 10 mL kondu ve ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika argon gazı geçirildi. Sonra çözeltinin katodik yönde polarogramı alındı. Aynı hücreye 2.10^{-4}M Sn II çözeltisinden 0.05 mL eklendi ve belli süre argon gazı geçirildikten sonra çözeltinin polarogramı alındı. -1.25 V ve -0.22 V civarında iki pik gözlendi(Şekil-18). Aynı şekilde Sn II çözeltisinden 0.1 mL ekleme yapıldı ve sonra polarogram alındı. Kalay pikinde uygun artışlar gözlendi. Bu ortamdaki Sn II'nin tayin sınırı 5.10^{-7} M'dır.



Şekil-18: 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 5.5) ortamında Sn II Tayini

1 ——— 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc

2 ------- 1+ 0.05 ml 2.10^{-4} M Sn II

3 -·-·-·- 2+ 0.1 ml 2.10^{-4} M Sn II

Tarama hızı : 5 mV/s

Akım Aralığı : 0,02 mA

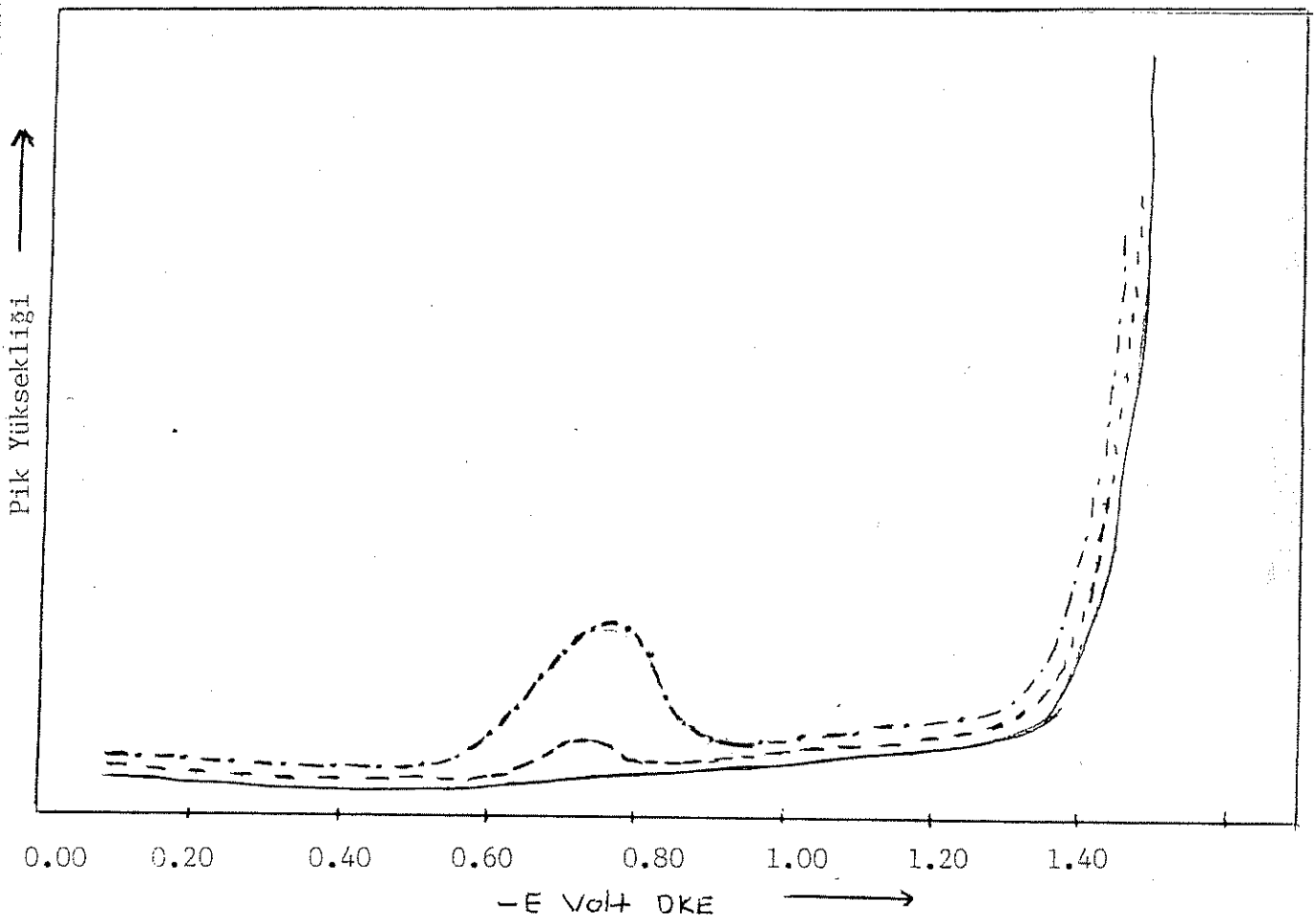
Damlama Süresi: 2 s

Mod. Amp. : 50 mV

3.1.10. EDTA+NaOAc (pH= 5.5) Ortamında Mo VI Tayini

Bu deneyde önce hücreye 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 5.5) çözeltisinden 10 mL kondu. Ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika argon gazı geçirildi. Sonra çözeltinin katodik yönde polarogramı alındı.

Aynı hücreye 2.10^{-4}M Mo VI çözeltisinden 0.05 mL eklendi ve belli süre argon gazı geçirildi. Sonra çözeltinin polarogramı alındı. -0.75 V civarında bir pik gözlendi(Şekil-19). Aynı şekilde Mo VI çözeltisinden 0.1 mL ekleme yapıldı ve Polarogram alındı. Molibden pikinde uygun artışlar gözlendi. Molibdenin bu ortamdaki tayin sınırı 5.10^{-7} M'dır.



Şekil-19 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 5.5) ortamında Molibden Tayini

1 ——— 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc

2 ------- 1+ 0.05 mL 2.10^{-4} M Mo VI

3 -·-·-·- 2+ 0.1 mL 2.10^{-4} M Mo VI

Tarama hızı : 5 mV/s

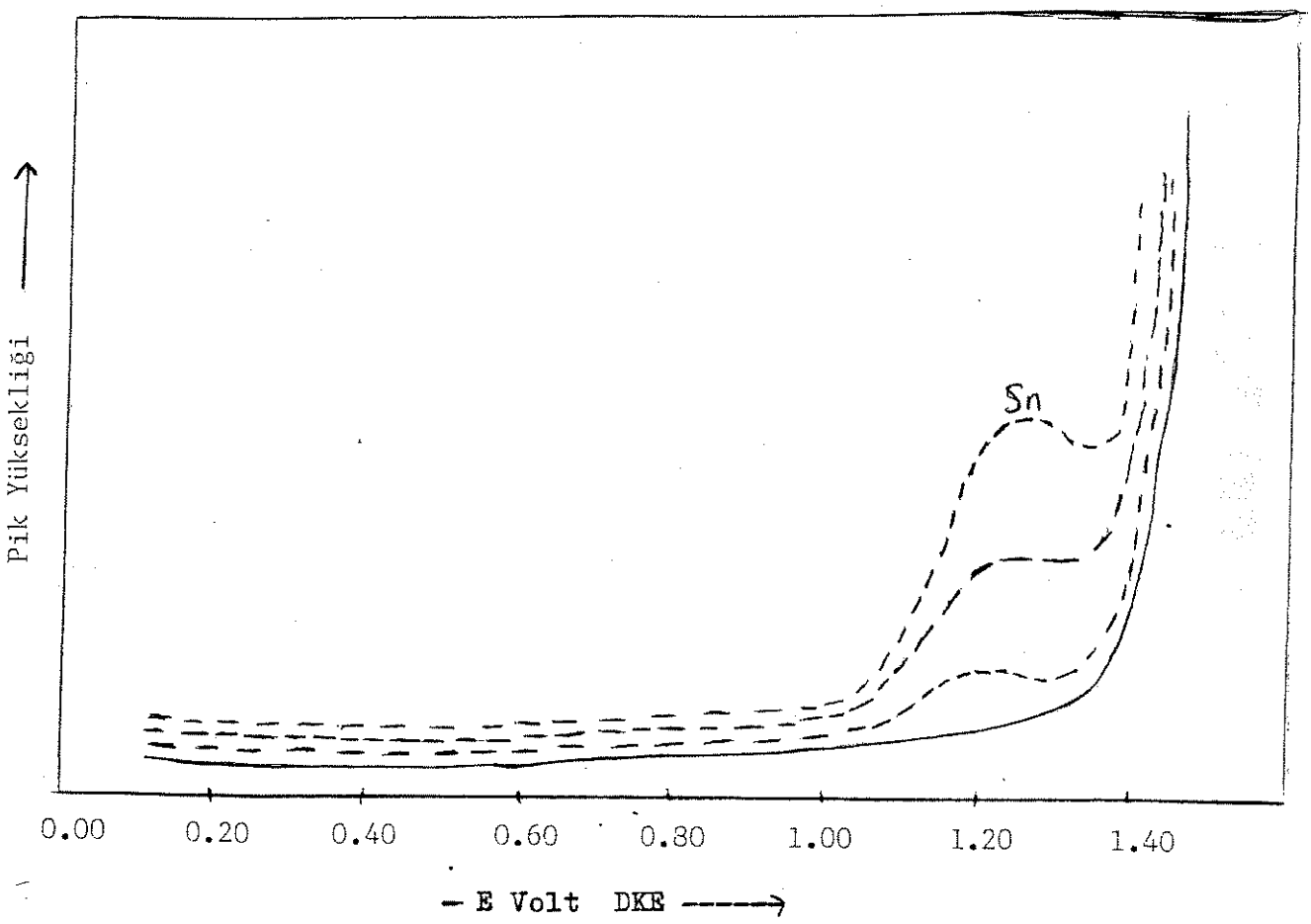
Akım Aralığı : 0,02 mA

Damlama Süresi: 2 s

Mod. Amp. : 50 mV

3.1.11. EDTA+NaOAc (pH= 5.5) Ortamında Sn IV Tayini

Bu deneyde önce hücreye 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc çözeltisinden 10 mL kondu. Sonra ortamdan oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika argon gazı geçirildi ve çözeltinin katodik yönde polarogramı alındı. Aynı hücreye 2.10^{-4}M Sn IV çözeltisinden 0.05 mL eklendi ve belli süre argon gazı geçirildi(Şekil-20). Sonra çözeltinin polarogramı alındı. -1.22 V civarında bir pik gözlendi. Aynı şekilde 2.10^{-4}M Sn IV çözeltisinden 0.1 mL ve 0,2 mL eklemeler yapıldı ve ayrı ayrı polarogramları alındı. Sn IV piklerinde uygun artış gözlendi. Sn IV iyonunun bu ortamdaki tayin sınırı 5.10^{-7} M'dır.



Şekil-20. 0.05M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 5.5) ortamında Sn IV Tayini

I : 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc

II : I+0.05 mL 2.10^{-4} M Sn IV

III: II+0.1 mL 2.10^{-4} M Sn IV

IV : III+0.2 mL 2.10^{-4} M Sn IV

Tarama hızı : 5 mV/s

Akım Aralığı : 0,02 mA

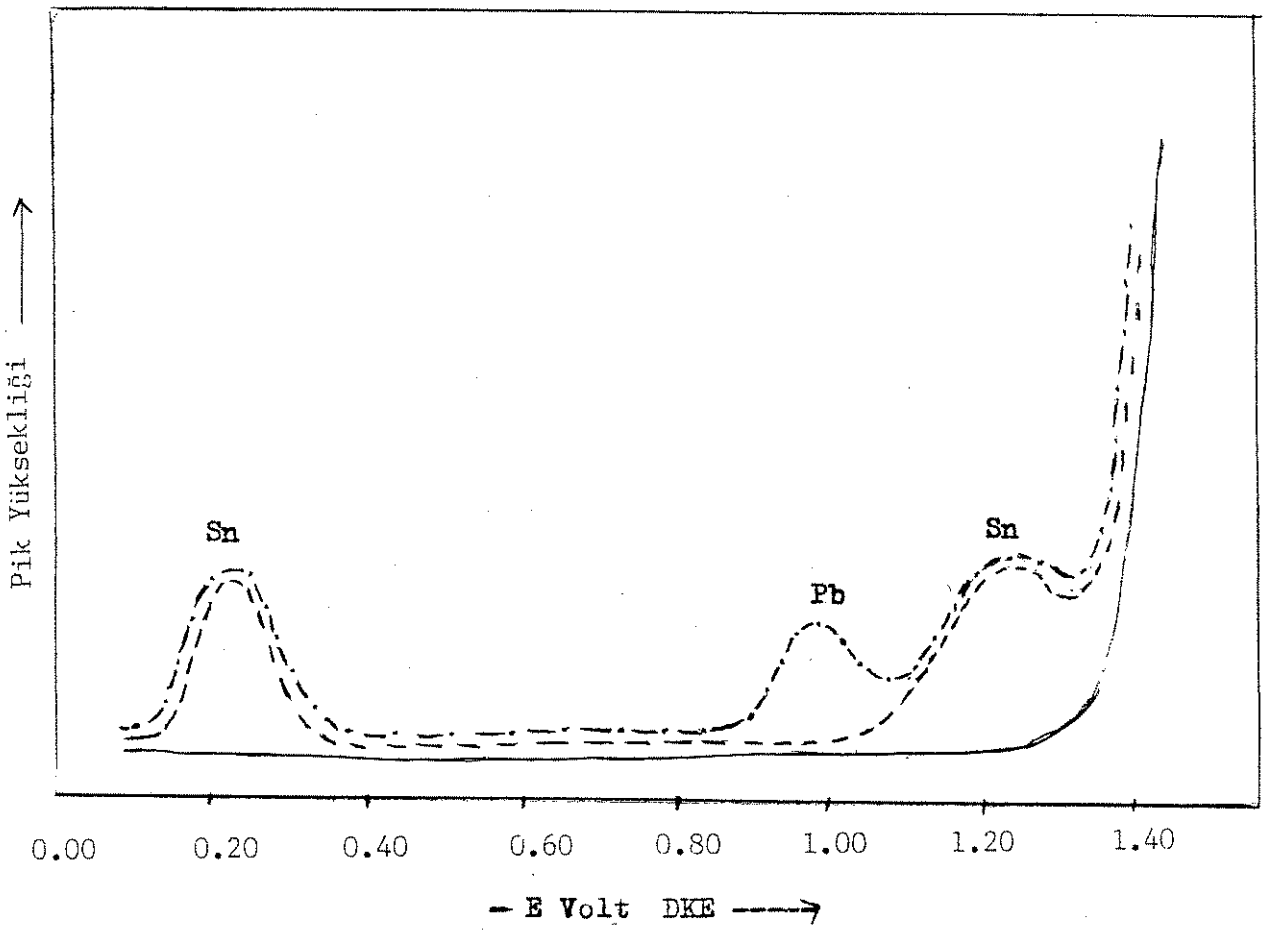
Damlama Süresi: 2 s

Mod. Amp. : 50 mV

3.1.12. EDTA+NaOAc (pH=3.60) Ortamında Kalay ve Kurşunun Birlikte Tayini

Bu deneylerde önce hücreye pH=3.60 olan 0.05 M EDTA/0.2 M NaOAc (pH= 3.60) tampon çözeltisinden hücreye 10 mL kondu. Çözeltiden 30 dakika argon gazı geçirilerek ortamda bulunan çözünmüş oksijen ortamdan uzaklaştırıldı. Destek elektrolitin katodik yönde polarogramı alındı ve herhangi bir pik gözlenmedi. Sonra çözeltiye 2.10^{-3}M Pb II çözeltisinden 0.1 mL eklendi ve iki dakika argon gazı geçirildikten sonra tekrar çözeltinin polarogramı alındı. -1.0 V civarında bir pik gözlendi(Şekil-21). Aynı şekilde 2.10^{-3}M Pb II çözeltisinde 0.1 mL ekleme yapıldı ve iki dakika argon gazı geçirildikten sonra tekrar çözeltinin polarogramı alındı ve pikte uygun artış gözlendi.

Aynı hücreye 2.10^{-3}M Sn II çözeltisinden önce 0.1mL eklendi ve iki dakika argon gazı geçirildikten sonra çözeltinin polarogramı alındı. -1.20 V civarında 0.20 V da iki pik gözlendi(Şekil-21). Aynı şekilde, 2.10^{-3}M Sn II çözeltisinden 0.1 mL ekleme yapıldı ve iki dakika argon gazı geçirildikten sonra tekrar çözeltinin polarogramı alındı. Kalay piklerinde uygun artışlar gözlendi. Kurşun pikinde ise herhangi bir değişiklik olmadı. Aynı şekilde 2.10^{-3}M Sn II çözeltisinden 0.1 mL daha ekleme yapıldıktan sonra argon gazı geçirildi ve çözeltinin polarogramı alındı. Kalay piklerinde uygun artışlar gözlendi. Fakat kurşun pikinde herhangi bir artış gözlenmedi.



Şekil-21. 0.05M EDTA+0.2M NaOAc (pH= 3.60) Ortamında Sn II ve Pb II Tayini

1 ———— 0.05M EDTA+0.2M NaOAc

2 --------- 1+ 0.2 mL 2.10^{-3} M Pb II

3 -·-·-·-·- 2+ 0.2 mL 2.10^{-3} M Sn II

Tarama hızı : 5 mV/s

Akım Aralığı : 0,02 mA

Damlama Süresi: 1 s

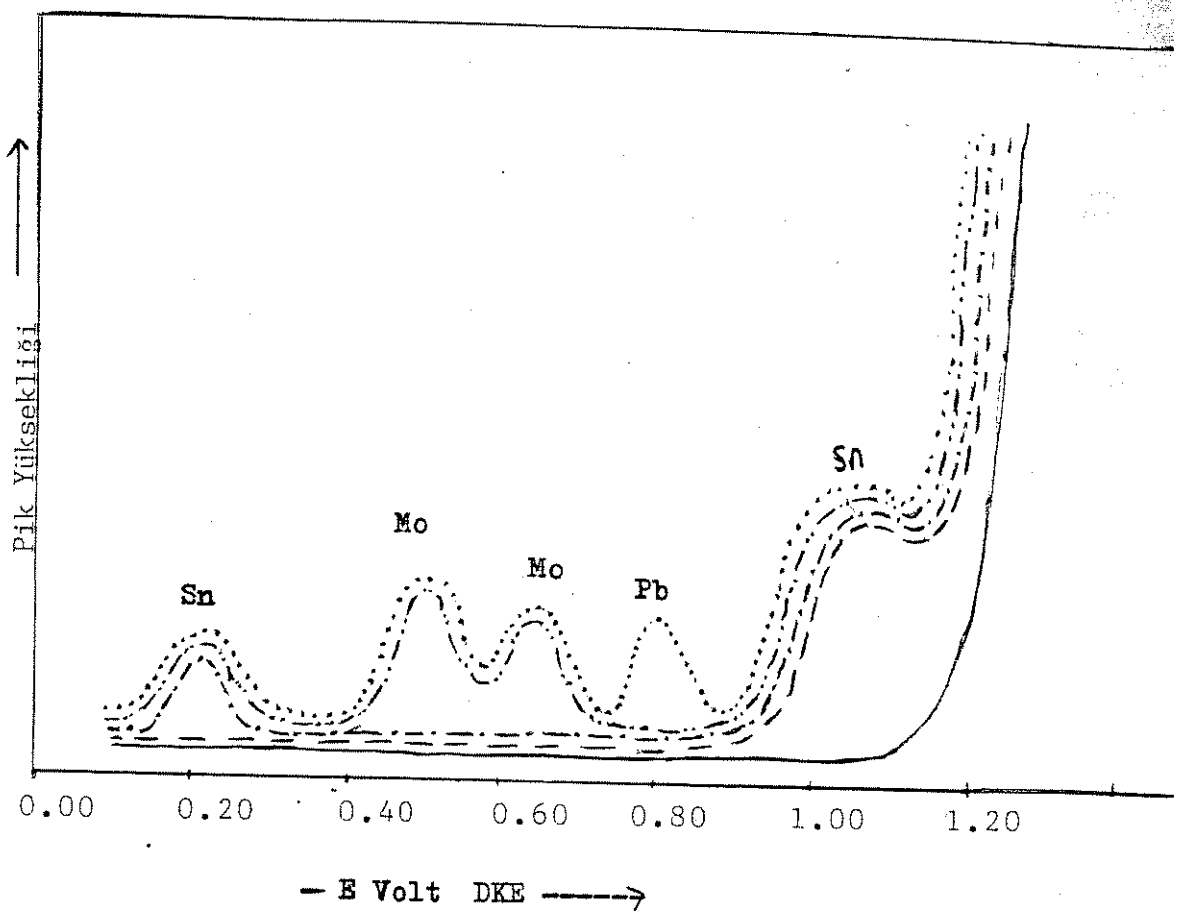
Mod.Amp. : 50 mV

3.1.13. EDTA+NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Kalay, Kurşun ve Molibdenin Birlikte Tayini

Bu deneylerde önce hücreye pH=3.5 olan 0.05 M EDTA/0.2 M NaOAc destek elektrolit çözeltisinden hücreye 10 mL konduktan sonra ortamda bulunan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için 30 dakika argon gazı geçirildi ve destek elektrolitin katodik yönde polarogramı alındı. Sonra çözeltiye 2.10^{-4}M Sn II çözeltisinden 0.05 mL eklendi ve iki dakika argon gazı geçirildikten sonra çözeltinin polarogramı alındı(Şekil-22). -0.20 V ve -1.20 V civarında iki pik gözlendi. Sonra aynı çözeltiye 2.10^{-4}M Sn II çözeltisinden 0.1 mL ve 0,2 mL eklemeler yapıldıktan sonra ayrı ayrı polarogramları alındı ve kalay pikinde uygun artışlar gözlendi.

Aynı hücreye 2.10^{-4}M Pb II çözeltisinden 0.05 mL ekleme yapıldı ve iki dakika argon gazı geçirildikten sonra çözeltinin polarogramı alındı. -1.0 V civarında bir pik gözlendi(Şekil-22). Sonra çözeltiye 0,1 mL ve 0.2 mL eklemeler yapıldı ve ayrı ayrı polarogramları alındı. Kurşun pikinde uygun artışlar gözlendi.

Aynı hücreye 2.10^{-4}M Mo VI çözeltisinden 0.1 mL eklendikten sonra iki dakika argon gazı geçirildi ve çözeltinin polarogramı alındı. -0,45 V ve -0,60 V civarında iki tane pik gözlendi(Şekil-22). Sonra aynı çözeltiye 2.10^{-4}M Mo VI çözeltisinden 0.1 mL ve 0.2 mL eklemeler yapıldı ve ayrı ayrı polarogramı alındı. Molibden piklerinde uygun artışlar gözlendi. Kalay ve kurşun piklerinde artışlar gözlenmedi.



Şekil-22. 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 3.5) Ortamında Sn II, Pb II ve Mo VI'nin Birlikte Tayini.

1 ——— 0.05M EDTA+0.2 M NaOAc

2 -------- 1+ 0.35 mL 2.10^{-4} M Sn II

3 .-.-.-.- 2+ 0.15 mL 2.10^{-4} M Mo VI

4 ..... 3+ 0.25 mL 2.10^{-4} M Pb II

Tarama hızı : 5 mV/s

Akım Aralığı : 0,02 mA

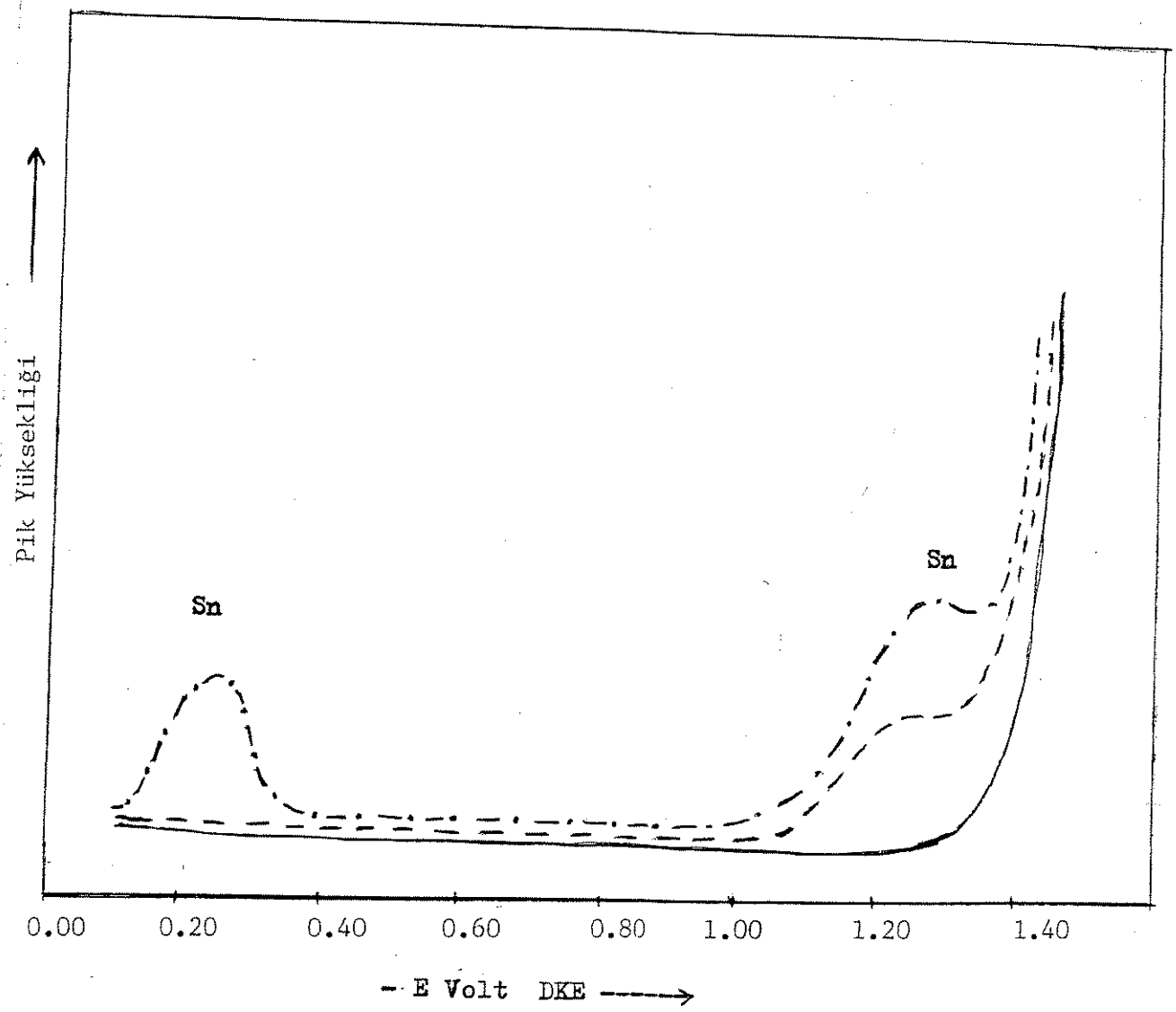
Damlama Süresi: 1 s

Mod. Amp. : 50 mV

3.1.14. EDTA+NaOAc (pH= 6.04) Ortamında Sn IV ve Sn II'nin Voltametrik Davranışının İncelenmesi

Bu deneyde önce hücreye 0.05 M EDTA/0.2 M NaOAc destek elektrolit çözeltisinden hücreye 10 mL konduktan sonra 30 dakika argon gazı geçirildi. Sonra katodik yönde polarogramı alındı. Aynı hücreye 1.10^{-3}M Sn IV çözeltisinden 0.1 mL eklendi ve iki dakika argon gazı geçirildi. Sonra çözeltinin polarogramı alındı. -1.22 V civarında bir pik gözlendi. Aynı şekilde Sn IV'den eklemeler yapıldı. Sn IV pikinde uygun artışlar gözlendi(Şekil-23).

Aynı hücreye 1.10^{-3}M Sn II çözeltisinden 0.1 mL ekleme yapıldı ve iki dakika argon gazı geçirildi ve çözeltinin polarogramı alındı. -0.22 V ve -1,22 V da iki pik gözlendi(Şekil-23). Aynı şekilde eklemeler yapıldı ve ayrı ayrı polarogramı alındı. Kalay piklerinde uygun artışlar gözlendi.



Şekil-23: 0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc (pH= 6.04) Ortamında Sn IV ve Sn II'in Voltametrik Davranışı

1 ———— 0.05M EDTA+0.2 M NaOAc

2 --------- 1+ 0.1 mL 1.10^{-3} M Sn IV

3 -·-·-·-·- 2+ 0.1 mL 2.10^{-3} M Sn II

Tarama hızı : 5 mV/s

Akım Aralığı : 0,02 mA

Damlama Süresi: 2 s

Mod.Amp. : 50 mV

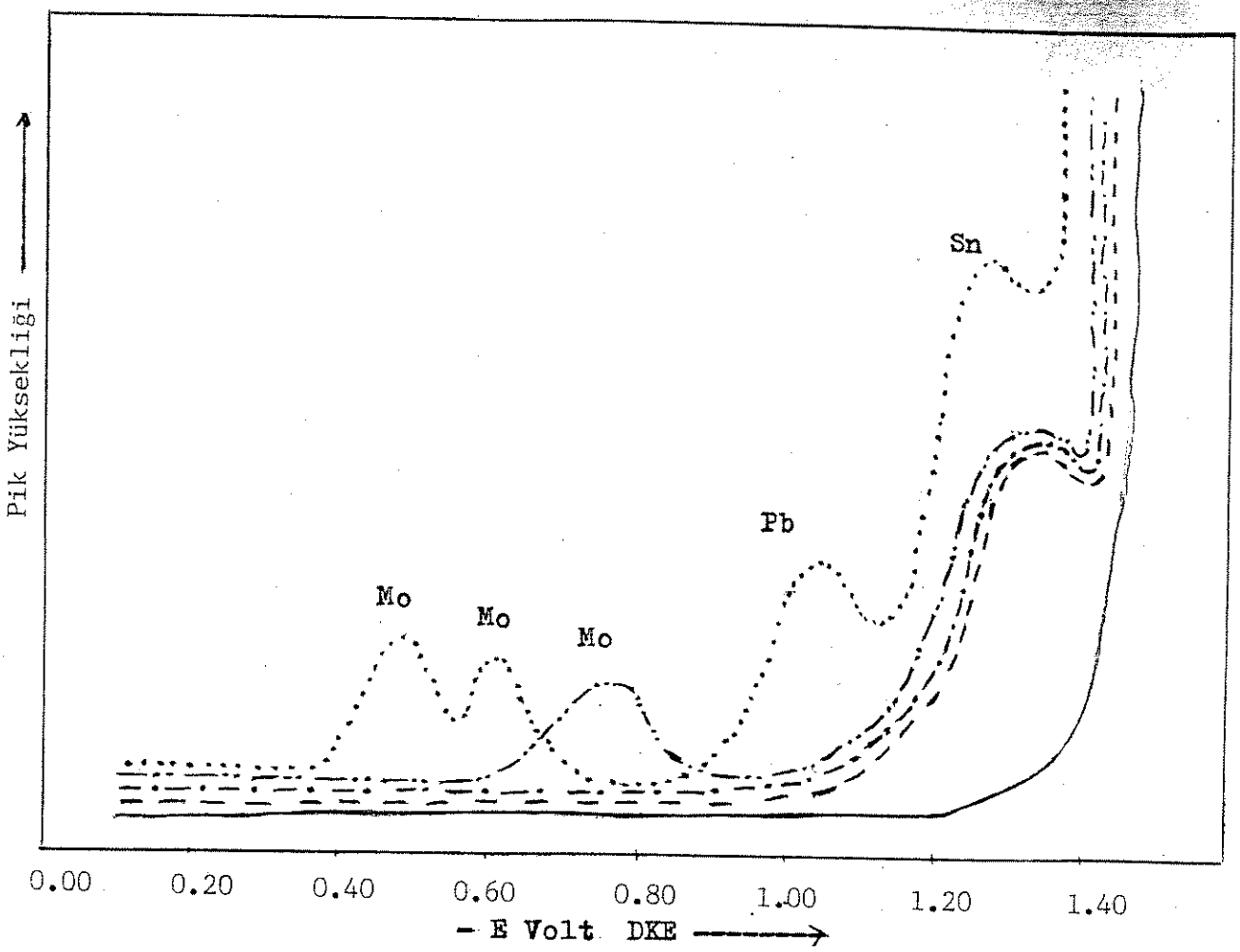
3.1.15. EDTA+NaOAc (pH= 5.5) Ortamında Sn IV, Pb II ve Mo VI'nın Birlikte Tayini

Bu deneylerde önce hücreye 0.05 M EDTA/0.2 M NaOAc destek elektrolit çözeltisinden hücreye 10 mL kondu ve pH=5.5 ayarlandıktan sora 30 dakika argon gazı geçirilerek ortamda çözünmüş olarak bulunan oksijen uzaklaştırıldı. Çözeltinin katodik yönde polarogramı alındı. Sonra çözeltiye 1.10^{-3}M Sn IV çözeltisinden 0.1 mL eklendi ve iki dakika argon gazı geçirildikten sonra çözeltinin polarogramı alındı. -1.22 V civarında bir pik gözlendi(Şekil-24). Sonra aynı çözeltiye 0,2 mL 1.10^{-3}M Sn IV çözeltisinden eklemeler yapılarak polarogram alındı ve kalay pikinde uygun artışlar gözlendi.

Aynı hücreye 1.10^{-3}M Pb II çözeltisinden 0.1 mL eklendi ve iki dakika argon gazı geçirildikten sonra çözeltinin polarogramı alındı. Herhangi bir pik gözlenmedi ve Kalay pikinde değişme olmadı. Aynı şekilde 1.10^{-3}M Pb II çözeltisinden 0,1 mL ekleme yapıldı ve çözeltinin polarogramı alındı herhangi bir değişme olmadı.

Aynı hücreye 1.10^{-4}M Mo VI çözeltisinden 0.05 mL eklendi ve iki dakika argon gazı geçirildi. Sonra çözeltinin polarogramı alındı. -0.75 V da bir pik gözlendi(Şekil-24). Aynı şekilde 1.10^{-4}M Mo VI çözeltisinden 0.1 mL ekleme yapıldı ve çözeltinin polarogramı alındı. Molibden pikinde uygun artış gözlendi.

Bu deneylerden sonra hücre içindeki çözeltinin pH'ı 5.5 dan 3.58'e düşürüldü ve çözeltinin polarogramı alındı. pH=3.5'da kurşun piki tekrar gözlenmiştir. Bunlar Şekil-24'de gösterilmiştir.



Şekil 24. 0.05 M EDTA + 0.2 M NaOAc (pH= 5.5, pH= 3.58) Ortamında Sn IV, Pb II ve Mo VI'nın Birlikte Tayini

1 ———— 0.05M EDTA+0.2 M NaOAc

2 --------- 1+ 0.3 mL 2.10^{-3} M Sn IV

3 .-.-.-.-. 2+ 0.2 mL 2.10^{-3} M Pb II

4 ---------- 3+ 0.15 mL 2.10^{-4} M Mo VI

5 ..... PH= 3.58 Mo VI, Pb II, Sn IV.

Tarama hızı : 5 mV/s

Akım Aralığı : 0,02 mA

Damlama Süresi: 2 s

Mod. Amp. : 50 mV

3.2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tersane suyunda kalayın tayini çevre açısından çok önemli bir konudur. Gemilerin dış yüzeyini, dış etkilerden korumak amacı ile tribütil kalay kullanılır. Bu yüzden tersanelerde kirlenmiş sular özellikle körfez ve nehir ağızları gibi yerlerde kalay miktarını önemli seviyelere çıkarabilirler. Ayrıca gıda maddelerinin ambalaj malzemelerindekullanıldığından kalayın tayini önem kazanmaktadır. İnorganik ve alkillenmiş kalay atomik absorpsiyon cihazı ile hidrür oluşturularak tayin edilmektedir. Ancak bu metod deniz ve nehir gibi sularda otomatik ölçümler için uygun olmadığından elektrokimyasal metodlar daha elverişlidir.Tersane suyunda kalay yanında kurşun ve molibdat iyonları da bulunmaktadır. Kalayın indirgenme potansiyeli; kurşunun indirgenme potansiyeline çok yakın olduğundan kurşun girişim yapar. Bundan dolayı Pb, Mo ve Sn'ın voltametrik davranışı, farklı pH değerlerinde, HNO_3 ve EDTA gibi farklı elektrolitlerle araştırıldı. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo-1'de verilmiştir.

0.1 M HNO_3 çözeltisinde yapılan çalışmada molibdenin -0.25 V da, kurşunun -0.38 V da Sn II'nin -0.35 V ve Sn IV ise -0.40 V da indirgenme pikleri gözlenmiştir. Bu ortamda tayin sınırları; molibdenin 1.10^{-7} M, kurşunun 5.10^{-7} M, Sn II'nin 5.10^{-7} M ve Sn IV'ün 1.10^{-6} M'dir. Molibdenin tayin sınırı diğer iyonlardan daha düşüktür. Bunun nedeni nitrat iyonları varlığındaki katalitik akımdan dolayıdır. Katalitik

Tablo I. Bazı Destek Elektrolitlerde Girişim Yapan Elementlerin Pik Potansiyelleri

Destek Eletrolit	Element	Ep V Vs DKE
0.1 M HNO_3	Sn II	-0.35
"	Sn IV	-0.40
"	Mo VI	-0.25
"	Pb II	-0.38
0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc		
pH= 3.5	Sn II	-1.20 ; -0.20
"	Sn IV	-1.22
"	Mo VI	-0.45 ; -0.60
"	Pb II	-1.0
0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc		
pH= 5.5	Sn II	-1.25 ; -0.22
"	Sn IV	-1.22
"	Mo VI	-0.75
"	Pb II	Pik yok

etki, ortamda bulunan nitrat iyonlarından kaynaklanır. Molibdat iyonu indirgendiğinde ortamda bulunan nitrat iyonları molibdeni tekrar yükselgeyerek molibdat iyonu konsantrasyonunu artırır ve molibden pikinin daha büyük olmasına neden olur.

0.1 M HNO_3 ortamında, kurşunun indirgenme potansiyeli ile kalayın indirgenme potansiyeli birbirlerine çok yakın olduğundan, kurşunun indirgenme piki kalay indirgenme pikini örter ve bu iki iyonun bu ortamda birlikte tayinini imkansız kılar.

Bu sebeple iyonların kompleksleştirilerek tayin edilmesine karar verildi.

Kompleksleştirici olarak EDTA'nın kulanıldığı çözeltilerde pH NaOAc ile ayarlandı. Kurşun, EDTA ile sağlam bir kompleks oluşturmaktadır, kalay ise kurşuna göre EDTA ile daha zayıf kompleks oluşturur. Bu durumdan faydalanarak belli pH değerlerinde kurşun ve kalay piklerinin birbirlerine girişim yapmaları giderilebilir.

Tablo 1'de gösterildiği gibi, 0.05 M EDTA + 0.2 M NaOAc (pH= 3.5) tampon çözeltisinde molibdat iyonu, biri -0.45 V diğeri -0.60 V olmak üzere iki pik verir. Aynı ortamda kurşunun -1.0 V da bir piki, Sn II ve Sn IV'un ise -1.2 V civarında indirgenme pikleri gözlenmiştir. Aynı ortamda -0.7 V'da başlayarak sıfır Volt'a kadar anodik yönde tarama yapıldı. Ve -0.25 V'da Sn II için bir yükselgenme piki gözlendi. Anodik taramada Sn

IV'ün -0.25 V da piki olmadığı halde Sn II bu potansiyelde bir yükselgenme pikine sahiptir. Bu ortamda standart eklemelerin uygun artışlar verdiği gözlenmiştir. Örnek bir polarogram Şekil-22'de verilmiştir. Bu ortamda tayin sınırları, Sn II için 3.10^{-7} M, Pb II için 5.10^{-7} M, Mo VI için 5.10^{-7} M ve Sn VI için ise 5.10^{-7} M dır.

Bundan sonraki denemelerde pH değerleri değiştirilerek pH'ın etkisi incelendi. 0.05 M EDTA ve 0.2 M NaOAc tampon çözeltisinde pH= 5.5 de molibdat iyonunun -0.75 V da indirgenme piki gözlenmiştir. Bu ortamda kurşun EDTA ile sağlam bir kompleks verdiğinden piki gözlenmemiştir. Sn II ve Sn IV'ın voltametrik davranışları bölüm 3'de ayrıca incelenmiştir. Şekil-23'de görüldüğü gibi Sn IV, -1.22 V da bir pik vermekte iken Sn II birisi -0.22 V da diğeri -1.25 V olmak üzere iki pike sahiptir. Polarogram anodik yönde alındığında -0.22 V'daki aynı pik elde edilmiştir. Bu sebeple, bu anodik bir pik olmalıdır. Bütün bu sonuçlar tablo 1'de özetlenmiştir. Bu çözeltideki tayin sınırları, molibdat iyonu için 5.10^{-7} M, Sn II için 5.10^{-7} M ve Sn IV'de ise 5.10^{-7} M'dır. Kurşun bu pH'da gözlenmediği için tayin sınırı yoktur.

Deneylerin birinde, 0.05 M EDTA, 0.2 M NaOAc (pH=5.5)'da molibdat, kurşun ve kalay ihtiva eden bir çözeltinin polarogramı alınmıştır. Beklendiği gibi kurşun herhangi bir pik vermemiştir, sadece kalay ve molibdat pikleri gözlenmiştir. Bu da pH= 5.5'da kurşunun tamamen kompleksleştiğini ve bu pH'da kurşunun girişiminin olmayacağını bize göstermiştir.

Çeşitli konsantrasyonlarda, kurşun, kalay ve molibdat iyonları ihtiva eden sentetik çözeltilerin analizleri kalaydan on defa daha fazla olan kurşun ve molibdat iyonları ihtiva eden çözeltilerde bile bu üç elementin birlikte analizinin mümkün olduğunu göstermiştir. Kurşun konsantrasyonlarının önemli olmadığı hallerde pH= 5.5'daki ölçümler tercih edilmiştir. Çünkü girişim problemi yoktur.

Hakiki numunelerin analizine örnek olmak üzere İzmit körfezinde ki Gölcük tersanesinden alınan sularda bulunan kalayın miktar tayini yapıldı. Sularda kalayın Sn II ve Sn IV şeklinde bulunabileceği, ayrıca bir kısım kalayın organik bir kısmının ise inorganik bileşimde bulunabileceği göz önüne alınarak toplam kalay tayini yoluna gidildi. Organik maddelerin parçalamak için H_2SO_4, $HClO_4$ ve HNO_3 asitleri kullanıldı. Kalayın dört değerli hale çevrilmesi için ayrıca son basamakta H_2O_2 eklendi. Suda bulunan kalayın miktarının az olmasından dolayı suyun önce buharlaştırılması gerekti. Diferansiyel Puls polarografi ile yapılan analizlerde bulunan sonuçlar tekrar edilebilir olmuştur.

Konserve gıdalarda kalay tayini için teneke kutudaki domates salçasında bulunan kalay da aynı metodla tayin edildi. Bu maksatla domates salçası asitlerde parçalandı ve EDTA, NaOAc ortamında Diferansiyel Puls polarografisi ile pH= 5.5 ta kalay tayini yapıldı ve tekrarlanabilir sonuçlar elde edildi. Alevli atomik absorbsiyon spektroskopisi ile yapılan denemede tayin sınırının altında kaldığından kalay için bir absorbans gözlenmedi.

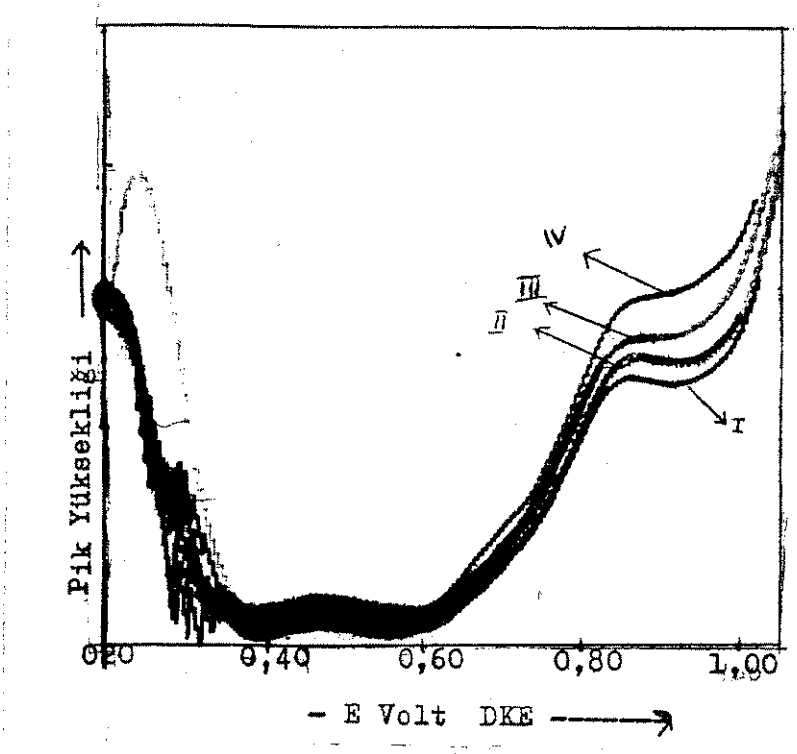
3.2.1. Tersane Sularında Toplam Kalay Tayini

Bölüm 2'de verilen işlemlere göre hazırlanan numuneler için Sn IV miktar tayini pH=5.5 da yapıldı. Çözme işleminde H_2SO_4 organik maddeleri parçalamak, HNO_3 ise Sn II'yi Sn IV'e yükseltgemek için kullanıldı ve buradan toplam kalay tayin edildi. Polarogramlarda (Şekil 25) -1.22 V da beliren bir Sn IV piki olup, Pb ve Mo pikleri gözlenmemiştir. Sn IV miktarı standart ekleme metodu ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılan metoda göre değişiklik göstermiştir. Asitle buharlaştırılma işleminden önce süzülen numuneler, süzülmeyenlerden daha az seviyelerde kalay miktarına sahiptir. Bu sonuç, bazı kalay bileşiklerinin çökmüş olduğunu kanatini uyandırmıştır. Toplam kalay miktarı tayini için numune süzülmemelidir. Elde edilen sonuçlar Tablo-2'de verilmiştir.

Tablo 2. Tersane Sularında Toplam Kalay Tayini

Numune	İlk Hacim mL	Son Hacim mL	Deneylerin Sayısı	Bulunan Kalay M $X \pm ts/\sqrt{N}$
I Süzüldü	100	17	4	$(1.2 \pm 0.2)\ 10^{-6}$
II Süzülmedi	50	10	5	$(3.1 \pm 0.3)\ 10^{-6}$
III Süzülmedi	100	16	5	$(2.1 \pm 0.1)\ 10^{-6}$
IV Süzülmedi	100	15	4	$(5.3 \pm 0.2)\ 10^{-6}$
V Süzülmedi	100	15	3	$(7.5 \pm 0.5)\ 10^{-7}$

* % 90 Güvenirlik Sınırı



Şekil 25. Tersane sularındaki kalay (pH= 5.5) Tayini

I : 15 mL tersane suyu numunesi
0.05 M EDTA+0.2 M NaOAc

II : I+0.1 mL 2.10^{-4} M Sn IV

III: II+ 0.1 mL 2.10^{-4} M Sn IV

IV : III+0.1 mL 2.10^{-4} M Sn IV

Tarama hızı : 5 mV/s

Akım aralığı : 0.05 mA

Damlama süresi: 1 s

Mod. Amp. : 50 mV

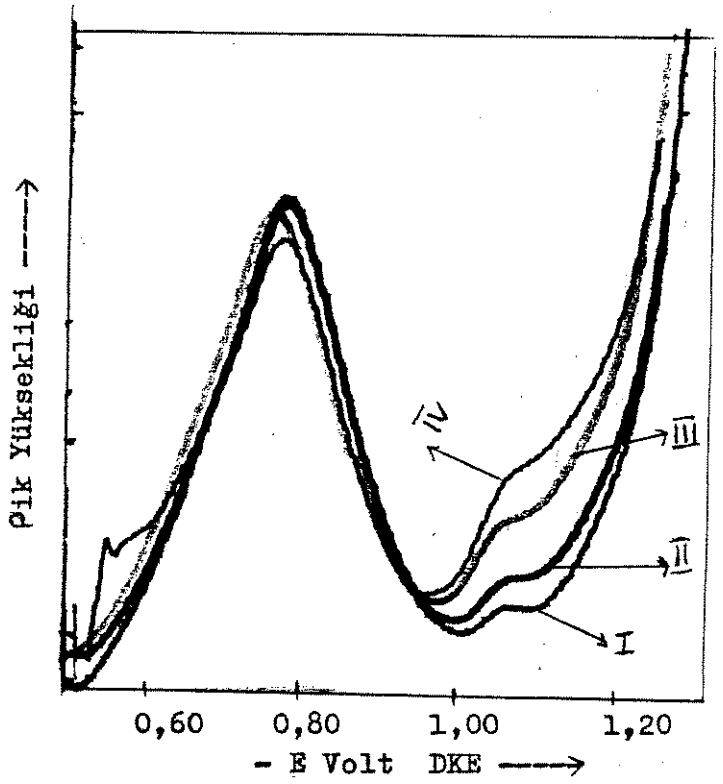
3.2.2. Konserve Domates Salçasındaki Toplam Kalay Tayini

Bölüm 2'de verilen tarzda hazırlanan numuneden yaklaşık olarak 10 mL alınır. pH=5.5'e gelinceye kadar EDTA ve NaOAc ilave edilir. Polarogramlarda (Şekil 26) birisi -0.8 V da diğeri -1,1 V da iki adet pik mevcuttur. -1,1 V'daki pikin Sn IV'e ait olduğu standart ekleme ile teyit edilmiştir. Pb ve Mo pikleri gözlenmemiştir. Dört farklı numune için elde edilen sonuçlar Tablo-3'de verilmiştir. Aynı numunedeki Sn IV, azot oksit/asetilen alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tespit edilememiştir.

Tablo 3. Konserve Domates Salçasında Toplam Kalay Tayini

Numune	Alınan Domates Salçası (g)	Bulunan Kalay mg/kg $\bar{X}\pm t_s/\sqrt{N}$
1	1.0016	36.8±3.4
2	0.7585	22.3±2.6
3	0.8256	21.5±2.5
4	1.5029	23.7±2.6

* % 90 Güvenirlik sınırı



Şekil 26: Domates salçasındaki (pH= 5.5) kalay tayini

I : 12 mL salça numunesi

II : I+0.1 mL 1.10^{-3} M Sn IV

III: II+0.2 mL 1.10^{-3} M Sn IV

IV : III+0.2 mL 1.10^{-3} M Sn IV

Tarama hızı : 5 mV/s

Akım aralığı : 0.02 mA

Damlama süresi : 2 s

Mod. Amp. : 50 mV

KAYNAKLAR

1 M.O. Andreae, in C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg, Trace Metals in sea Water, Plenum, London, 1993, PP. 1-19.

2 A.D' Ulivo, Talanta, 35 (1988) 499.

3 A.M. Bond, Anal. Chem., 42 (1970) 1165.

4 I.M. Kolthoff and J.J. Lingane, Polarography, Interscience, New York, 1952.

5 S. Glodowski and Z. Kublik, Anal. Chim. Acta, 104 (1979) 55.

6 E. Desimoni, F. Palsimano and L. Sabbatini, Anal. Chem., 52 (1980) 1889.

7 A.M. Shafiqul Alam. O. Vittori, H. Tersigni and G. Courtois, Anal. Chim. Acta, 91 (1977) 325.

8 J. Hernandez, Mendez, R. Carabias Martinez and M.E. Gonzales Lopez, Anal. Chim. Acta, 138 (1982) 47.

9 J.H. Mendez, R.C. Martinez and M.E.G. Lopez, Anal. Chim. Acta, 138 (1982) 47.

10 S. Glodowski and Z. Kublik, Anal. Chim. Acta, 104 (1979) 55.

11 E. Desimoni, F. Palsimano and L. Sabbatini, And. Chem, 52 (1980) 1889.

12 G. Weber, Anal. Chim. Acta, 186 (1986) 49.

13 J. Wang and J. Zadeii, Talanta, 34 (1987) 909.

14 C.M.G. Van den Berg, Anal. Chim. Acta, 164 (1984) 195.

15 C.M.G. Van den Berg, Talanta, 31 (1984) 1069.

16 B. Pihlar, P. Valenta and H.W. Nürnberg, Fresenivs' Z. Alan. Chim., 307 (1981) 337.

17 C.M.G. Vander Berg and G.S. Jacinto, Anal. Chim. Acta, 211 (1988) 129.

18 R.W. Collier, Limnol. Oceanogr., 30 (1985) 1351.

19 I.M. Kolthoft and J.J. Lingane, Polarography, Interscience, New York, 1952.

20 D.M. Mohilner, in A.J. Bard, Electroanalytical Chemistry, Vol. 1, M.Dekker, New York, 1966.

21 B. Breyer and H.H. Bader, Alternating Current Polarography and Tensammetry, Interscience-Wiley, New York, 1963.

22 J. Georges, Anal. Chim. Acta, 121 (1980) 29.

23 J. Nader, DEA, University at Lyon I, 1984.

24 J. L. Guinon and J. Garcia-Anton, Anal.Chim. Acta, 177 (1985) 225-229.

25 G. Somer and A. Koçak, Havada Kirlilik Olarak Bulunan SO_2'nin Diferansiyel Puls Polarografisi ile Tayin İçin Yöntem Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi 1991. Gazi Üniversitesi, Ankara.