

**SELENYUMUN ADSORPTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİ VE
DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE TAYİNİ İÇİN
YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

Recai İNAM

**DOKTORA TEZİ
(KİMYA)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ekim 1997
ANKARA**

Recai İNAM tarafından hazırlanan SELENYUMUN ADSORPTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİ VE DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ adlı bu tezin Doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.


Prof. Dr. Güler SOMER
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr.Ural AKBULUT



Üye : Prof.Dr.Güler SOMER



Üye : Prof.Dr.A.Osman SOLAK



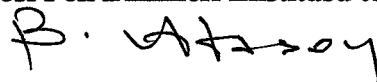
Üye : Prof.Dr.A.Rehber TÜRKER



Üye : Doç.Dr.Erdoğan HASDEMİR



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



**SELENYUMUN ADSORPTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİ VE DİFERANSİYEL
PULS POLAROGRAFİSİ İLE TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ
(Doktora Tezi)**

Recai İNAM

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Ekim 1997

ÖZET

Bu çalışmanın birinci kısmında Se(IV) 'ün tiyoglikolik asit ile asılı civa damla elektrodu üzerinde (HMDE) adsorptif katodik sıyırma voltametri ile (Ads. CSV) tayini amaçlandı. 4 M HCl ortamında -0,10 V 'da 2 dakikalık biriktirme ile -0,46 V 'da (DKE 'ye karşı) elde edilen Se(IV)-TGA kompleksine ait adsorpsiyon pikinden $6,0 \times 10^{-8}$ - $8,5 \times 10^{-7}$ M Se(IV) aralığında doğrusal bir kalibrasyon grafiği elde edildi ve tayin sınırı $2,0 \times 10^{-8}$ M Se(IV) bulundu. Geliştirilen metodla biriktirme süresi artırıldığında daha düşük miktarlarda Se tayin edilebilmekte ve metodun seçiciliği iyi olduğundan bazı katyonların girişimleri önlenabilmektedir. TGA ve Se(IV)-TGA kompleksi daha önce elektrokimyasal tekniklerle incelenmediğinden normal polarografi, dönüşümlü voltametri (CV), sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz), kronoteknikler ile incelendi ve bazı kinetik veriler elde edilerek reaksiyon mekanizmaları önerildi. Se(IV)-TGA kompleksinin spektrofotometrik olarak incelenmesinden metal-ligand oranı ve kompleksin kararlılık sabiti belirlendi.

İkinci kısımda, selenyumun kurşun, kadmiyum ve bakır bulunan ortamda diferansiyel puls polarografisi (DPP) ile tayini amaçlandı ve yeni bir tayin yöntemi geliştirildi. Selenyumun ve bahsedilen iyonların birbiri ile etkileşiminin nedenleri daha önceden bilinmediğinden yapılmış olan tayinlerin doğru olamayacağı anlaşıldı. Selenyum ile bu iyonların birlikte bulunduğu ortamda yeni bir pik oluşumu gözlemlendi. Bu pikin bahsedilen iyonlarla selenyum arasındaki intermetalik bileşik oluşumuna ait olduğu anlaşıldı ve bu oluşuma ait reaksiyon mekanizması önerildi $Pb^{+2} + Se_{(ads)} + 2 \bar{e} \rightleftharpoons PbSe_{(ads)}$.

Geliştirilen Ads. CSV metodu insan kanına uygulandığında 345 ± 45 µg/L Se ve aynı kan numunesine DPP ile geliştirilen metod uygulandığında 328 ± 23 µg/L Se ve 850 ± 62 µg/L Pb % 90 güvenirlilik ile tayin edildi.

Bilim Kodu : 405.03.01

Anahtar Kelimeler :Diferansiyel puls polarografi, adsorptif sıyırma voltammetrisi, kronoteknikler, tiyoglikolik asit, selenyum (IV), kurşun-kadmiyum tayini, kan

Sayfa Adedi : 211

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Güler SOMER

ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRIC AND DIFFERENTIAL PULSE POLAROGRAPHIC DETERMINATION OF SELENIUM

(Ph. D. Thesis)

Recai İNAM

GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

October 1997

ABSTRACT

In the first part of this study, determination of Se(IV) with thioglycolic acid (TGA) by adsorptive stripping voltammetry (Ads. CSV) on hanging mercury drop electrode (HMDE) was aimed. In 4 M HCl solution, by applying -0,10 V deposition potential for 2 min on adsorption peak at -0,46 V (vs. SCE) belonging to Se(IV)-TGA complex was obtained. This peak showed linearity within $6,0 \times 10^{-8}$ - $8,5 \times 10^{-7}$ M Se(IV) concentration range with a detection limit of $2,0 \times 10^{-8}$ M Se(IV). With the developed method, lower quantities of selenium could be determined by increasing the deposition time and because of the good selectivity the interference of some metals could be prevented. Since TGA and Se(IV)-TGA complex have not been studied by electrochemical techniques before, they were investigated by d-c polarography, cyclic voltammetry (CV), constant potential coulometry (bulk electrolysis) and chrono-techniques. New reaction mechanisms were suggested according to the determined kinetic parameters. The metal to ligand ratio and the stability constant of the complex were determined spectrophotometrically.

In the second part, a new determination method for selenium in the presence of lead, cadmium and copper was suggested using differential pulse polarography (DPP). Because of the observed interaction between selenium and the mentioned ions which was not known before, the previous works for the determination of selenium and these ions using DPP would not correct. During the polarographic determination of selenium in the presence of these ions a new peak was observed. This observation was attributed to an intermetallic compound formation and a mechanism for this formation was proposed $\text{Pb}^{+2} + \text{Se}_{(\text{ads})} + 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{PbSe}_{(\text{ads})}$.

Using the Ads. CSV for human blood sample 345 ± 45 µg/L Se and applying DPP for the same blood sample 328 ± 23 µg/L Se and 850 ± 62 µg/L Pb were detected with a %90 confidence level.

Science Code : 405.03.01

Key Words : Differential pulse polarography, adsorptive stripping voltammetry, chrono-techniques thioglycolic acid, selenium (IV), lead-cadmium determination, blood

Page Number : 211

Adviser : Prof. Dr. Güler SOMER

TEŞEKKÜR

Gerek tez konusunun seçiminde, gerekse çalışmaların yürütülmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Güler SOMER 'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarımın kronoteknikler bölümünde kendi laboratuvar imkanlarını bana kullanarak yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ali Osman SOLAK ve Araş. Gör. Zehra DURMUŞ 'a teşekkür ederim.



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. VI A grubunda yer alan bazı elementlerin periyodik özellikleri	6
Çizelge 2.2. Dünyada selenyum üretimi	9
Çizelge 2.3. Elementel selenyum 'da bağ mesafeleri ve açıları	9
Çizelge 2.4. Selenyumun kalitatif tayininde kullanılan reaktifler	15
Çizelge 2.5. Değişik elektrolitlerde selenitin yarıdalga potansiyelleri	27
Çizelge 5.1. $3,35 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın difüzyon akımının ve yarıdalga potansiyelinin pH ile değişimi	105
Çizelge 5.2. pH = 2,5 ve pH = 5,0 'de TGA 'nın konsantrasyonu ile difüzyon akımı değişimi	107
Çizelge 5.3. 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksinin $E_{1/2}$ ve i_d değerlerinin HCl derişimi ile değişimi	111
Çizelge 5.4. SeO_3^{2-} , TGA ve Se(IV)-TGA 'nın değişik pH 'lardaki yarıdalga potansiyelleri	111
Çizelge 5.5. 2 M HCl 'de $3,3 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın damla ömrü ve kolon yüksekliği ile değişimi	112
Çizelge 5.6. 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksi için 1,2,3,4 M HCl 'de sınır akımının damla ömrüne ve kolon yüksekliğine göre değişimi	113
Çizelge 5.7. $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın değişik pH 'lardaki α_n değerleri	120
Çizelge 5.8. 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksi için değişik asit konsantrasyonlarında α_n ve α değerleri	120
Çizelge 5.9. 0.1 M HCl 'de $2,24 \times 10^{-4}$ MTGA 'dan elde edilen CV verileri ...	123
Çizelge 5.10. pH = 7,20 (B-R tamponu) 'dan $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'dan elde edilen CV verileri	123
Çizelge 5.11. pH = 10,3 (B-R Tampon) 'da $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'dan elde edilen CV verileri	123
Çizelge 5.12. 1×10^{-4} M TGA 'nın pH = 1,0 ve pH = 10,0 'da elde edilen i-t verileri	124
Çizelge 5.13. pH = 1,0 'de $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA molekülünün kinetik+difüzyon ortamında uygulanan potansiyeldeki $i-t^{1/2}$ verilerinden elde edilen I_0 ve k_f değerleri	125

Çizelge 5.14. pH = 10 'da (B-R tampon) $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA molekülünün kinetik+difüzyon ortamında uygulanan potansiyellerdeki $i-t^{1/2}$ verilerinden elde edilen I_0 ve k_f değerleri	125
Çizelge 5.15. 4 M HCl 'de 1×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksi için kinetik+difüzyon ortamında uygulanan potansiyellerdeki $i-t^{1/2}$ verilerinden elde edilen I_0 ve k_f değerleri	125
Çizelge 5.16. pH = 1,0 'de (B-R) 1×10^{-4} M TGA 'nın difüzyon bölgesinde uygulanan potansiyellerde $i-t^{1/2}$ grafiklerinden hesaplanan difüzyon katsayıları	129
Çizelge 5.17. pH = 10 'da (B-R) 1×10^{-4} M TGA 'nın difüzyon bölgesinde uygulanan potansiyellerde $i-t^{1/2}$ grafiklerinden hesaplanan difüzyon katsayıları	129
Çizelge 5.18. 4 M HCl 'de $1,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA kompleksinin difüzyon bölgesinde uygulanan potansiyellerde $i-t^{1/2}$ grafiklerinden hesaplanan difüzyon katsayıları	129
Çizelge 5.19. pH = 1,0 'de $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA'nın CC ile elektrodun birim yüzeyine adsorbe olan miktarlarının potansiyele göre değişimi	131
Çizelge 5.20. pH= 10 'da (B-R tamponu) $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın CC ile elektrodun birim yüzeyine adsorbe olan miktarlarının potansiyele göre değişimi	131
Çizelge 5.21. 4 M HCl 'de $1,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA 'nın CC ile elektrodun birim yüzeyine adsorbe olan madde miktarlarının potansiyele göre değişimi	131
Çizelge 5.22. 4 M HCl 'de $1,0 \times 10^{-4}$ M SeO_3^{2-} üzerine TGA ilavesiyle $\lambda = 221$ nm 'de Se(IV)-TGA kompleksinin absorbansındaki değişim	133
Çizelge 5.23. 4 M HCl'de Se(IV)-TGA kompleksinin mol oranını bulmak için sürekli değişim metodu (Job metodu) 'na göre $\lambda = 221$ nm 'de elde edilen veriler	134
Çizelge 5.24. Se(IV)-TGA pik akımı üzerine bazı katyonların girişim etkisi	146

Çizelge 6.1. DPP ile Se, Pb, ve Cd 'un değişik pH 'lardaki pik potansiyelleri	169
Çizelge 6.2. pH 'nın Se, Pb, Cd, Pb-Se, ve Cd-Se pik potansiyellerine etkisi	179
Çizelge 6.3. DPP ile değişik Se ve Pb oranlarındaki sentetik numunelerde yapılan tayinler	188
Çizelge 6.4. DPP ile kurşunun selenyuma eşit veya fazla olduğu değişik Se ve Pb oranlarındaki sentetik numunelerde yapılan tayinler	191
Çizelge 6.5. DPP, ASV, Ads. CSV ile kan numunesinde Se ve Pb tayini	198



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Trigonal selenyum	10
Şekil 2.2. Monoklinik selenyum	10
Şekil 2.3. Selenyum dioksitin kristal yapısı	11
Şekil 2.4. Selenyum trioksitin kristal yapısı	11
Şekil 2.5. Selenik asitin üç boyutlu geometrik yapısı	11
Şekil 2.6. Selenoz asitin üç boyutlu geometrik yapısı	11
Şekil 2.7. $[(n-(C_4H_9)_4N)_2 [Cd_2(NCSe)_6]^{2-}$ 'nın önerilen yapısı	12
Şekil 2.8. Değişik pH 'larda Se(IV) 'ün polagramları	28
Şekil 3.1. Polarografi cihazının basit bir şeması	45
Şekil 3.2. Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi	46
Şekil 3.3. Normal polarografik dalgalarla adsorpsiyon etkisinin gösterilmesi	57
Şekil 3.4. Difüzyon, adsorpsiyon ve katalitik kontrollü sınır akımlarının derişimlerle değişimleri	59
Şekil 3.5. Difüzyon, kinetik ve adsorpsiyon kontrollü sınır akımlarının civa kolon yüksekliği ile değişimleri	60
Şekil 3.6. Normal puls polarografisinde artan genlikteki puls 'ları içeren uygulama potansiyelinin zamanla değişimi ve elde edilen polarogram	67
Şekil 3.7. Diferansiyel puls polarografisinde uygulanan potansiyel, puls 'lar ve elde edilen polarogram	67
Şekil 3.8. Dönüşümlü voltammetride üçgen dalga potansiyelinin uygulanması	71
Şekil 3.9. Fe^{+2} iyonunun 1 M M HCl 'de dönüşümlü voltammogramı ve potansiyel taramasıyla konsantrasyon-mesafe profili değişimi	72
Şekil 3.10. Tersinir elektron aktarımlı bazı elektrod mekanizmalarında CV ile elde edilen anodik pik akımının katodik pik akımına oranlarının tarama hızıyla değişimi	74
Şekil 3.11. Fe^{+3} 'ün CV voltammogramları ve ΔE_p 'nin k_s ve $v^{1/2}$ ile değişimi	75

Şekil 3.12. Kronopotansiyometride sabit akım uygulaması ve kronopotansiyogram	81
Şekil 3.13. Kronopotansiyometride sabit akım uygulamasıyla indirgenme sırasında konsantrasyon-mesafe profilinin değişimi	82
Şekil 3.14. Kronoamperometride sabit potansiyel uygulanması ve elde edilen kronoamperogram	84
Şekil 3.15. Kronoamperometrik çalışmalardan elde edilen $i-t^{-1/2}$ grafiği ...	86
Şekil 3.16. Kronoamperometride çift potansiyel basamaklı, sabit potansiyel uygulanması ve elde edilen kronokulogram ...	87
Şekil 3.17. Elektroaktif türlerin adsorbsiyon etkisinin kronokulometri ile grafiksel gösterimi	88
Şekil 4.1. PAR 174 A polarografi cihazı	95
Şekil 4.2. Kapilar asılı civa damla elektrodu	98
Şekil 4.3. Triple su eldesinde kullanılan damıtma cihazı	99
Şekil 5.1. 0,1 M HCl 'de TGA 'nın polarografik dalgaları	105
Şekil 5.2. $3,34 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın indirgenme yarı dalga potansiyelinin pH ile değişimi	106
Şekil 5.3. pH = 2,5 (B-R tampon) çözeltisi içerisinde TGA molekülünün difüzyon akımının derişim ile değişimi	107
Şekil 5.4. $3,34 \times 10^{-4}$ M TGA'nın indirgenmesinde pH ile difüzyon akımının değişimi	108
Şekil 5.5a. 1,0 M HCl 'de selenyumun polarografik dalgaları	109
Şekil 5.5b. 4 M HCl 'de SeO_3^{2-} üzerine TGA ilaveleri	109
Şekil 5.6. 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksinin HCl derişimi ile yarıdalga potansiyellerinin değişimi	110
Şekil 5.7. 2 M HCl 'de $3,34 \times 10^{-4}$ M TGA için kolon yüksekliği ile sınır akımı değişimi	112
Şekil 5.8. 4 M HCl 'de 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksi için kolon yüksekliği ile difüzyon akımı değişimi	113
Şekil 5.9. Se(IV)-TGA kompleksi için değişik potansiyellerde damla süresinin değişimini gösteren elektrokapiler eğri	114

Şekil 5.10. 0,1 M HCl'de $1,029 \times 10^{-5}$ M Cd^{2+} için a) Elektrolizden önce	
b) Elektrolizden sonra çekilen DPP polarogramları	115
Şekil 5.11. 0,1 M HCl 'de $1,29 \times 10^{-5}$ M Cd^{2+} için yapılan bulk	
elektrolizden elde edilen akım-zaman grafiği	115
Şekil 5.12a. 0,1 M HCl 'de $1,05 \times 10^{-5}$ M TGA için a) Elektrolizden önce	
b)Elektrolizden sonra çekilen DPP polarogramları	118
Şekil 5.12b. -0,1 M HCl 'de $1,05 \times 10^{-5}$ M TGA için yapılan bulk	
elektrolizden elde edilen yapılan akım-zaman grafiği	118
Şekil 5.13. pH = 7,21 'de $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın normal polarogramından	
elde edilen E - $[\log (i_d - i)/i]$ grafiği ve αn 'in hesaplanması	119
Şekil 5.14. pH = 7,20 'de (BR tamponu) $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın	
değişik tarama hızlarındaki CV voltamogramları	121
Şekil 5.15.a. 0,1 M HCl'de $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA'nın CV'si	122
Şekil 5.15.b. pH = 4,51 (BR) tamponunda $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA'nın CV'si	122
Şekil 5.15.c. pH = 7,2 (BR) tamponunda $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA'nın CV'si	122
Şekil 5.15.d. pH=10,2 (BR) tamponunda $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA'nın CV'si	122
Şekil 5.16. 1×10^{-4} M TGA molekülünün pH = 1,0 'de elde edilen	
$i-t^{1/2}$ grafiği	126
Şekil 5.17. 1×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksinin 4 M HCl 'de elde edilen	
$i-t^{1/2}$ grafiği	126
Şekil 5.18. $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA molekülü için pH = 1,0 'de CA tekniğiyle	
elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiği	127
Şekil 5.19. $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA molekülü için pH = 10 'da CA tekniğiyle	
elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiği	128
Şekil 5.20. $1,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA kompleksi için 4 M HCl 'de	
CA tekniğiyle elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiği	128
Şekil 5.21. $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın 0,1 M HCl 'de CC 'den elde edilen	
verilerle $Q-t^{1/2}$ grafiği ve adsorbe olan madde miktarının tayini	130
Şekil 5.22. Se(IV)-TGA kompleksinin $\lambda = 221$ nm 'deki absorbans pikleri ..	132
Şekil 5.23. 4 M HCl 'de Se-TGA kompleksinin $\lambda = 221$ nm 'deki	
absorbansının TGA konsantrasyonlarındaki değişiminden	
Se/TGA mol oranının "mol oranı" yöntemine göre bulunması ..	134

Şekil 5.24. Sürekli değişim metodu ile Se:TGA mol oranının ve kararlılık sabitinin bulunması, $\lambda = 221 \text{ nm}$	135
Şekil 5.25. Se(IV)-TGA kompleksi için kalibrasyon grafiği, molar absorptivitenin hesaplanması	136
Şekil 5.26. $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Se-TGA kompleksinin $\lambda = 221 \text{ nm}$ 'deki absorbansının sıcaklıkla değişimi	137
Şekil 5.27. $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ Se(IV)-TGA kompleksinin 4 M HCl 'de normal polarogramı	139
Şekil 5.28. Se(IV)'ün kendi başına ve TGA ile verdiği kompleksin katodik sıyırma voltammogramları	140
Şekil 5.29. CSV 'de $2,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ Se(IV) + $2,24 \times 10^{-3} \text{ M}$ TGA içeren çözeltinin pik akımının HCl konsantrasyonu ile değişimi	142
Şekil 5.30. 4 M HCl 'de $1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ Se(IV) ve $1,12 \times 10^{-3} \text{ M}$ TGA içeren çözeltinin CSV tekniğiyle elde edilen biriktirme potansiyeline karşı pik akımı değişimi	143
Şekil 5.31. 4 M HCl 'de CSV pik akımına biriktirme süresinin etkisi	144
Şekil 5.32. Se(IV)-TGA kompleksi ve Se(IV) 'ün indirgenme piki üzerinde sıcaklık etkisi	145
Şekil 5.33. $0,1 \text{ M HCl}$ 'de $2,24 \times 10^{-4} \text{ M}$ TGA 'nın CV 'de tarama hızı ile katodik pik potansiyellerindeki değişme	151
Şekil 5.34. $\text{pH} = 10,3$ (BR-tamponu) 'de $2,24 \times 10^{-4} \text{ M}$ TGA 'nın tarama hızı ile pik potansiyellerindeki değişme	151
Şekil 5.35. $2,24 \times 10^{-4} \text{ M}$ TGA 'nın CV voltammogramından elde edilen katodik pik potansiyelinin tarama hızına bağlı olarak değişik pH 'lardaki değişimi	151
Şekil 5.36. $2,24 \times 10^{-4} \text{ M}$ TGA 'nın CV voltammogramından elde edilen katodik pik akımının tarama hızına bağlı olarak değişik pH 'lardaki değişimi	152
Şekil 5.37. $2,24 \times 10^{-4} \text{ M}$ TGA 'nın CV voltammogramlarından elde edilen tarama hızına karşı $i_{pc}/v^{1/2}$ grafiği	153

Şekil 6.1. Selenit derişimi kurşun derişiminden fazla olduğuunda	
Pb ²⁺ ilaveleri	170
Şekil 6.2. Selenit derişimi kurşun derişimine eşit olduğuunda Pb ²⁺ ilaveleri ...	172
Şekil 6.3. Kurşun derişimi selenit derişiminden fazla olduğuunda	
selenit ilaveleri	172
Şekil 6.4. Kurşun pikinin üzerine selenit ilavesinin etkisi	174
Şekil 6.5. Selenit derişimi kadmiyum derişiminden fazla olduğuunda	
Cd ²⁺ ilaveleri	176
Şekil 6.6. Selenit derişimi kadmiyum derişimine eşit olduğuunda	
Cd ²⁺ ilaveleri	176
Şekil 6.7. Kadmiyum derişimi selenit derişiminden fazla olduğuunda	
selenit ilaveleri	176
Şekil 6.8. Selenitin kurşun ile bulunduğu ortamda elde edilen yeni	
pikin (Pb-Se) üzerinde sıcaklık etkisi	178
Şekil 6.9. Selenit derişimi kurşun derişiminden fazla olduğu	
ortamlarda kurşun ve selenitin miktar tayinleri (Metot a).....	187
Şekil 6.10. Selenit derişimi kurşun derişiminden fazla olduğu	
ortamlarda kurşun ve selenitin miktar tayinleri (Metot b)	187
Şekil 6.11. Kurşun derişimi selenit derişiminden fazla olduğu	
ortamlarda kurşun ve selenitin miktar tayinleri	190
Şekil 6.12. Kadmiyum ve selenyumun bir arada bulunduğu çözeltide	
bu iyonların tayini	193
Şekil 6.13. Kan numunesinde DPP ile Se(IV) ve Pb(II) tayini	196

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Elektrot yüzey alanı (cm^2)
$A_{(\text{max})}$	Civa damlasının maksimum alanı (cm^2)
AAS	Atomik absorpsiyon spektroskopisi
Abs	Absorbans
Ads. CSV	Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi
ASV	Anodik sıyırma voltametrisi
BE	Potansiyel kontrollü kulometri (bulk elektroliz)
$C'_{\text{F(E)}}$	Çift tabakanın birim yüzeyi için kapasitansı ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
C^∞	Ana çözeltini derişimi (mol/cm^2)
CA	Kronoamperometri
CC	Kronokulometri
CE	Kimyasal-elektrokimyasal mekanizma
C_j	Bir iyonun derişimi
CR	Akım aralığı
CSV	Katodik sıyırma voltametrisi
CV	Dönüşümlü voltametri
$C_{x=0}$	Elektrot yüzeyindeki elektroaktif türün derişimi (mol/cm^3)
D	Difüzyon katsayısı (cm^2/s)
DCE	Damlayan civa elektrotu
DKE	Doymuş kalomel elektrot
DPP	Diferansiyel puls polarografisi

DT	Damla ömrü (s)
E_p^a	Anodik pik potansiyeli (V)
E_p^c	Katodik pik potansiyeli (V)
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli (V)
EC	Elektrokimyasal-kimyasal mekanizma
ECM	Elektrokapiler ölçüm
E_h	Hücre potansiyeli (V)
E_m	Elektrokapiler maksimum potansiyeli (V)
F	Faraday sabiti (C/eq)
h	Civa kolon yüksekliği (cm)
HMDE	Asılı civa damla elektrodu
i	Damla ömrü sonundaki akım (A)
i_{ads}	Adsorpsiyon akım (A)
i_c	Kapasitif akım (A)
i_d	Difüzyon akımı (A)
i_f	Faraday akımı (A)
i_k	Kinetik akım (A)
i_{kat}	Katalitik akım (A)
i_L	Sınır akımı (A)
i_{pa}	Anodik pik akımı (A)
i_{pc}	Katodik pik akımı (A)
k_f	Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti
k_s	Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti (cm/s)
m	Civa akış hızı (g/s)
n	Deney sayısı
N	Elektrolizlenen maddenin mol sayısı (mol)
P	Proton sayısı

Q	Devreden geçen yük miktarı (C)
q	Elektrik yük miktarı (C)
Q_{ads}	Adsorbe olan yük miktarı (C)
Q_{dl}	Elektriksel çift tabakadan biriken yük miktarı (C)
$r_{(max)}$	Civa damlasının yarıçapı (cm)
s	Standart sapma
SMDE	Statik asılı civa damla elektrotu
t	Damla ömrü (s)
t	Serbestlik derecesine (n-1) karşılık gelen değer
TGA	Tiyoglikolik asit
TH	Tarama hızı (mV/s)
t_j	Bir iyonun taşınma kesri
t_m	Puls uygulaması ile akım ölçülmesi arasında geçen zaman (s)
$W_{1/2}$	Pik yarı genişliği (V)
$\bar{x}$	Ortalama değer
X	Ana çözelti ile elektrot arasındaki mesafe
λ	Dalga boyu (nm)
μ	Doğru değer
α	Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı
ϵ	Molar absorptivite
δ	Nernst difüzyon sınır tabakası
τ	Tranzisyon zamanı (s)
ΔE	Diferansiyel puls genliği (V)
Δi	Diferansiyel puls akımı (A)
λ_j	Bir iyonun iletkenliği
Γ_o	Elektrodun birim yüzeyine adsorbe olan yük miktarı, (mol/cm ²)

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. SELENYUMUN GENEL ÖZELLİKLERİ VE TAYİN YÖNTEMLERİ	6
2.1. Selenyumun Özellikleri, Bulunuşu ve Elde Edilmesi	6
2.2. Organo-Selenyum Bileşikleri	12
2.3. Selenyumun Kalitatif Tayini	15
2.4. Selenyumun Kantitatif Tayini	18
2.4.1. Selenyumun gravimetrik tayini	18
2.4.2. Selenyumun titrimetrik tayini	20
2.4.3. Selenyumun atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini	22
2.4.4. Selenyumun spektrofotometrik tayini	23
2.4.5. Selenyumun elektrokimyasal metodlarla tayini	26
3. ELEKTROKİMYASAL METODLARIN TEORİSİ	43
3.1. Polarografi	43
3.1.1. Normal polarografi (d-c)	43
3.1.2. Sınır akımı	47
3.1.2.1. Artık akım	48
3.1.2.2. Difüzyon kontrollü sınır akımı	51
3.1.2.3. Kinetik kontrollü sınır akımı	53
3.1.2.4. Katalitik kontrollü sınır akımı	54
3.1.2.5. Adsorpsiyon kontrollü sınır akımı	55
3.1.2.6. İyonik göç	60

3.1.3. Akım-potansiyel ilişkileri	61
3.1.4. Puls polarografisi	65
3.2. Dönüşümlü Voltammetri	70
3.2.1. Tersinir reaksiyonlar için kriterler	75
3.2.2. Tersinmez reaksiyon için kriterler	76
3.2.3. CE mekanizması	78
3.2.4. EC mekanizması	79
3.3. Krono-Teknikleri	80
3.3.1. Kronopotansiyometri	80
3.3.2. Kronoamperometri	83
3.3.3. Kronokulometri	87
3.4. Potansiyel Kontrollü Kulometri (Bulk Elektroliz, BE)	88
3.5 Sıyırma Voltammetrisi	89
4. MATERYAL VE METOD	94
4.1. Kullanılan Cihazlar	94
4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler ve Hazırlanışı	99
4.3. Deneysel Çalışma Şartları	102
5. TİYOGLİKOLİK ASİT İLE SELENYUM-TİYOGLİKOLİK ASİT KOMPLEKSİNİN ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTRO- FOTOMETRİK METODLARLA İNCELENMESİ, SELENYUMUN ADSORPTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE TAYİNİ	104
5.1. Tiyoglikolik Asit ve Se(IV)-TGA Kompleksi İçin Yapılan Deneysel Çalışmalar	104
5.1.1. Normal polarografi ile yapılan çalışmalar	104
5.1.2. Sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz) ile yapılan çalışmalar	114
5.1.3. TGA için dönüşümlü voltammetri (CV) ile yapılan çalışmalar	121
5.1.4. TGA molekülü ve Se(IV)-TGA kompleksi için kronoamperometri (CA) ile yapılan çalışmalar	124
5.1.5. TGA ve Se(IV)-TGA için kronokulometri (CC) ile yapılan çalışmalar	130

5.1.6. Se(IV)-TGA kompleksi için yapılan spektrofotometrik çalışmalar .	132
5.1.7. Selenyumun TGA varlığında adsorptif sıyırma voltammetrisi ile tayini ..	138
5.2. Sonuçların Değerlendirilmesi	147
5.3. Sonuçların Derlenmesi	161
 6. SELENİTİN KURŞUN, KADMİYUM VE BAKIR YANINDAKİ DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİK DAVRANIŞI	 166
6.1. Sonuçlar ve Tartışma	168
6.1.1. Selenit piki üzerine kurşun ilavesinin etkisi	169
6.1.2. Kurşun piki üzerine selenit ilavesinin etkisi	173
6.1.3. Selenit ve kadmiyum etkileşimi	174
6.1.4. Selenit ve bakır etkileşimi	177
6.1.5. Sentetik numunelerde selenitin kurşun ve kadmiyum yanında diferansiyel puls polarografisi ile tayini	 183
6.1.6. Kanda selenyum ve kurşun tayini	193
6.2. Sonuçların Derlenmesi	199
 KAYNAKLAR	 204
 ÖZGEÇMİŞ	 211

1. GİRİŞ

Selenyum 1817 yılında J.J. Berzelius tarafından bulunmuştur. Berzelius bakır piritlerini ateşle kızdırdığında kırmızı tozlar oluştuğunu görmüş ve bunun yeni bir element olduğunu tanımlamıştır. Bu elemente Yunanca "ay" anlamına gelen "selene" adı verilmiştir. Selenyum, magma ve volkanik gazların bileşiminde bazı nadir bulunan minerallerle (örneğin Cu_2Se Berzeliannite, PbSe Lerbacite, Hg Tiemanite ... gibi) bakır piritlerinde ve sülfür filizlerinde safsızlık olarak bulunur. Selenyum ticari olarak bakırın elektrolitik zenginleştirilmesi sırasında oluşan anot çamurundan ve pirit fırınlarının baca tozundan elde edilmektedir.

Saf selenyum fotovoltaiik hücrelerde, cam sanayiinde, seramik endüstrisinde plastik, lastik, paslanmaz çelik ve makina yağlarında katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin kadmiyum-sülfoselenit seramik endüstrisinde pigment maddesi olarak kullanılmaktadır. Yine cam sanayiinde camın renklendirilmesinde değişik selenyum bileşikleri pigment olarak kullanılmaktadır. Selenyumun plastik ve lastik endüstrisinde kükürtle beraber vulkanize katkı maddesi olarak kullanımı bu maddelerin dayanıklılığını artırmaktadır. Bir çok selenyum bileşikleri elektronik sanayiinde yarı iletken olarak kullanılmaktadır. Selenyum metalurjide demir ve çeliğin yüzey gerilimini düşürerek onlara şekil kazandırılması için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bu sayede metallere esneklik ve bükülebilirlik özellikleri kazandırılmaktadır. Fotokopi makinalarının dramlarında selenyum bileşiklerinin kullanımı oldukça yaygındır.

Selenyum canlıların yaşamında önemli bir yer tutar. Bu elementin fazlalığı toksik etki gösterirken (Rosenfeld, 1964) eksikliğinde ise bazı hastalıklara

neden olmaktadır (Underwood, 1977). Yetişkin bir insanın günlük selenyum ihtiyacı 60-100 μg kadardır. İnsan kanında yapılan selenyum tayinlerinde, kanda bulunan selenyum yaşanan coğrafi konuma göre değişiklik göstermektedir. Allaway ve arkadaşları (1968) Amerika Birleşik Devletlerinin değişik bölgelerinde yaşayan sağlıklı 210 kişiden aldıkları numunelerde yaptıkları tayinlerde tüm kanda 206-340 $\mu\text{g Se/L}$ bulmuşlardır. Dickson ve Tomlinsom (1967) nötron aktivasyon metoduyla insan vücudunun çeşitli organlarındaki selenyum dağılımını çalışmışlar, buna göre; midede 170-190 $\mu\text{g/kg}$, böbreklerde 630-920 $\mu\text{g/kg}$, kalpde 220-550 $\mu\text{g/kg}$, pankreasda 50-130 $\mu\text{g/kg}$, dalakta 270-370 $\mu\text{g/kg}$, akciğerde 170-210 $\mu\text{g/kg}$, kaslarda 310-400 $\mu\text{g/kg}$, yağ dokularında 90-120 $\mu\text{g/kg}$, troid bezlerinde 640-1240 $\mu\text{g/kg}$, beyinde 160-270 $\mu\text{g/kg}$, Se bulunmaktadır.

Biyolojik numunelerde selenyum tayininde birçok analitik metodlar kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları nötron aktivasyon tekniği, atomik absorpsiyon spektroskopisi, X-ışını floresans spektroskopisi, polarografi, anodik sıyırma voltametresi, katodik sıyırma voltametresi ve son yıllarda kullanılan adsorptif sıyırma voltametrisidir (Ads. SV). Bunlardan nötron aktivasyon cihazı oldukça pahalıdır ve numune doğrudan analiz edildiğinden organik yapıya bağlı bulunan elementler analiz sonuçlarının doğruluğunu etkilemektedir. Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile yapılan tayinlerde numunenin alevle veya grafit fırında atomize edilmesi sırasında kayıplar olabilmektedir. Voltametrik metodlarla yapılan analizlerde tayin limiti oldukça düşük, seçicilik ve duyarlılık yüksektir.

Elektroanalitik tekniklerden biri olan Ads. SV ile eser element tayini son 15-20 yıldır kullanılmakta olup duyarlılığı ve seçiciliği sebebiyle çok iyi bir eser element analiz tekniği olarak bilinmektedir (Wang, 1982; Stara 1988) Ads. SV

iki basamaklı bir tekniktir. Bunlar önderiştirme ve sıyırma basamaklarıdır. Birinci basamakta analiz edilecek olan tür azot ile karıştırılmalı çözeltide uygun bir çalışma elektrodu üzerine belli bir potansiyelde biriktirilir. Önderiştirme, analiz edilecek olan maddenin (genelde metal kompleksleri ve organik moleküller) elektrot yüzeyine adsorbe olmasını sağlar. İkinci basamakta (sıyırma basamağı) ise çalışma elektrodunun potansiyeli pozitif yöne (Adsorptif anodik sıyırma voltametrisi, Ads. ASV) veya negatif yöne (Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi, Ads. CSV) doğru değiştirilerek potansiyel taraması yapılır. Potansiyel, adsorbe olan türün redoks potansiyeline ulaştığında indirgenme veya yükseltgenme sonucunda hücrede akım oluşur. Potansiyel taramasıyla oluşan akım, potansiyel akım grafiği olarak elde edilir. Pik potansiyeli (E_p) kalitatif bilgiler verirken, pik yüksekliği (i_p) numunedeki adsorbe olan türün miktar tayininde kullanılır. Ads. SV 'nin en önemli üstünlüğü ön deriştirme işlemi ile duyarlılığın artması, bu tekniğin hem organik hem de inorganik madde tayinlerinde kullanılabilmesi, ucuz maliyetli cihazlarla yapılabilmesi ve seçiciliğinin tayin edilecek her bir tür için ayarlanabilmesidir. Ads. SV tekniği ile Cu, Cd, Ni, Co, Mo, U, Mn, Sn, As, Al, Se gibi bir çok elementin tayininin yanısıra alkaloidlerin, lokal anestezi maddelerinin, yüzey aktif maddeler gibi bir çok organik moleküllerin tayinleri de yapılabilir. İnorganik madde tayinleri elementlerin değişik ligantlarla kompleksleştirilmesinden sonra elektrot yüzeyinde adsorpsiyonuna dayanmaktadır. Kullanılan ligantın seçimi tayin edilecek elementin seçiciliğini ve duyarlılığını belirlemektedir. Örneğin selenyum tayini için genelde aromatik o-diaminler ve aromatik merkaptantlar kullanılmaktadır.

Tiyoglikolik asit (TGA) ve selenyum (IV)-tiyoglikolik asit [Se(IV)-TGA] kompleksinin elektrokimyasal yöntemlerle ve Ads. SV ile tayinine literatürde rastlanmamıştır. Literatürde TGA ile ilgili tek çalışma Kırkbright (1966)

tarafından yapılan selenyum ve telluryum 'un TGA ile etilasetat fazında spektrofotometrik tayinidir. Bu nedenle TGA 'nın elektrokimyasal özellikleri incelenmiş ve Se tayininde kullanılması amaçlanmıştır.

Yaptığımız çalışmada selenyum ve TGA için bazı elektroanalitik teknikler kullanılmış, selenyumun adsorptif sıyırma voltammometresi ile tayini için yeni bir metod önerilmiştir. Bu metodda selenyumun TGA kompleksi şeklinde cıva elektrodu üzerindeki fiziksel adsorpsiyonundan sonra yapılan sıyırma işlemi ile yapılan tayinlerin hassasiyeti ve seçiciliği üzerinde durulmuştur. Selenyum (IV)-tiyoglikolik asit kompleksi 4 M HCl ortamında asılı cıva damla elektrodu (HMDE) yüzeyinde 2 dakika süreyle -0,1 V biriktirme potansiyelinde biriktirilip negatif yönde potansiyel taraması ile çözeltiye sıyırılmıştır. Bu şekilde yapılan tayin klasik sıyırma voltammetresi ile yapılan tayinlerden daha duyarlı ve seçicidir. Bahsedilen metodla $6,0 \times 10^{-8}$ - $8,5 \times 10^{-7}$ M Se(IV) derişimleri arasında doğrusal bir kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Selenyum elektrot yüzeyinde Se(IV)-TGA kompleksi şeklinde biriktirildiğinden ortamda bulunan birçok katyonun girişim etkisi önlenmiştir. Ayrıca kronoamperometri, kronokulometri ve bulk elektroliz teknikleri kullanılarak adsorbe olan madde miktarları, heterojen hız sabitleri hesaplanmış ve elektrot reaksiyonu için mekanizmaları araştırılmıştır. Bunun için bulk elektroliz (sabit potansiyelli kulometri), dönüşümlü voltametri ve polarografi teknikleri kullanılarak, aktarılan elektron sayıları, reaksiyonların tersinirlikleri ve transfer katsayıları gibi parametreler deneysel olarak bulunmuştur. Kompleksin spektrofotometrik olarak çalışılmasından selenyumun Se(IV)-TGA kompleksi şeklinde sulu fazda tayin edilebileceği gösterilmiş ve kompleksin kararlılık sabiti hesaplanmıştır.

Yapılan bir diğer çalışmada selenyumun kurşun, bakır ve kadmiyum bulunan ortamda diferansiyel puls polarografisi (DPP) ile tayini amaçlanmıştır. Selenit

üzerine bu iyonlardan biri ilave edildiğinde selenit piki azalırken selenitin ve ilave edilen iyonların indirgenme potansiyelinden daha pozitif bir potansiyelde yeni bir pik ortaya çıkmaktadır. Aynı durum bu iyonların üzerine selenit ilave edildiğinde de gözlemlendiğinden, bu pikin, selenyum ile bu iyonların oluşturduğu bir bileşiğe ait olduğu gösterilmekte ve bu yeni pikten selenyum tayinleri yapılmaktadır. Oluşan bu yeni pikin selenyum ile bu iyonlar arasındaki intermetalik bileşik oluşumuna dayandığı yaptığımız değişik çalışmalarla kanıtlanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda da kurşun ilavesi ile selenit pikinin etkileştiği belirtilmiş (Aydın, 1991; Arslan, 1995) ancak bu etkileşimin sebepleri, etkileşime rağmen tayinlerin nasıl yapılabileceği ve oluşan yeni pike ait elektrot reaksiyonu mekanizması açıklanmamıştır. Selenyumun beklenmeyen bu polarografik davranışının sebebi ilk kez bizim yaptığımız çalışmayla açıklığa kavuşmakta ve reaksiyon mekanizması önerilmektedir. Sentetik numunelerde yapılan çalışmalarda gözlenen bu yeni pikten selenyumun doğru bir şekilde tayin edilebileceği gösterilmektedir. Birçok biyolojik numunelerde selenyum, kurşun, bakır, kadmiyum beraber bulunduklarından polarografi ile daha önce yapılan selenyumun ve bahsedilen iyonların tayinlerinin bu girişim etkisi ve intermetalik bileşik oluşumu bilinmediğinden doğru olamayacağı anlaşılmaktadır. Bu metod kan numunesine uygulanarak insan kanında selenyum ve kurşun tayinleri yapılmıştır. Geliştirilen metodun geçerliliğini göstermek amacıyla kan numunesindeki selenyum ve kurşun ASV ve Ads. CSV teknikleri ile de tayin edilmiştir. Bulunan sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu ve metodun geçerliliği anlaşılmaktadır.

2. SELENYUMUN GENEL ÖZELLİKLERİ VE TAYİN YÖNTEMLERİ

Bu bölümde selenyumun özellikleri, tabiatta bulunuşu, elde edilmesi, organo-selenyum bileşikleri, selenyumun kalitatif ve kantitatif tayinleri üzerinde durulacaktır.

2.1. Selenyumun Özellikleri, Bulunuşu ve Elde Edilmesi

Periyodik tablonun VI A grubunda yer alan Se 1817 yılında Berzelius tarafından keşfedilmiştir. Atom ağırlığı $78,96 \pm 3$, Atom numarası 34, erime sıcaklığı (gri) 217°C , kaynama sıcaklığı $684,9^\circ\text{C}$ ve yoğunluğu $4,79\text{ g cm}^{-3}$ olan selenyumun değerliği -2, 0, +4 veya +6 olabilmektedir. Selenyum geçmişte bakır sülfür filizlerinden elde edilirken, bu gün dünyada selenyum üretiminin çok büyük bir kısmı bakırın elektrolizinden kalan anot çamurundan elde edilmektedir. Selenyumla aynı grupta bulunan kükürt ve telluryum ile bir çok yönden benzer özellikler göstermektedir. VI A grubunda yer alan oksijen ve kükürt ametalik özellikler gösterirken, atom numarası arttıkça, selenyum ve telluryum yarı metalik özellikler göstermekte ve bu grubun en alt kısmında yer alan polonyum ise metalik özellikler göstermektedir. Çizelge 2.1 'de bu grupta yer alan elementlerin bazı periyodik özellikleri görülmektedir.

Çizelge 2.1. VI A grubunda yer alan bazı elementlerin periyodik özellikleri

	Oksijen	Kükürt	Selenyum	Telluryum
Elektron dağılımı	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$
Kovalent yarı çapı, nm	0,074	0,104	0,117	0,137
Elektronegatiflikleri (Pauli skalası)	3,5	2,5	2,4	2,1
Bağ enerjisi (x-x) (kcal/mol)	33,2	50,9	44,0	33,0

Selenyumun yeryüzündeki dağılımı kütlece 7×10^{-5} oranında olup, bu miktar kadmiyum ve antimonun bulunuş oranlarına yakındır (Fleischer, 1954). Bu gün doğada bulunan selenyumun minerallere, meteroitlere, volkanik maddelere, toprağa, bitkilere, fosil yakıtlarına ve değişik sulara dağılımı oldukça duyarlı analizlerin yapılabildiği metodlarla belirlenebilmektedir. Berzelius'un selenyumun keşfinden ve onun selenyum minerallerini Berzelianite (Cu_2Se) ve Eucairite (AgCuSe) olarak isimlendirmesinden bu yana 40 farklı selenyum minerali analiz edilmiştir. Bunlar intermetalik bileşikleri (TeSe gibi), selenürleri, sulfotuzları ve oksitleri olarak gruplandırılabilir. Meteroit ve volkanik maddelerdeki Se'un genetik kaynağı; mağmatik, volkanik ve hidrotermal tipi olarak gruplandırılabilir. Toprakta bulunan selenyum ise doğrudan canlıların yaşamıyla ilgili olduğundan oldukça önemlidir. Rosenfeld ve Beath (1964) topraktaki selenyumun;

- (1) Kayaların oluşumlarından
- (2) Toprak altındaki katmanların oluşumundan
- (3) Selenyumun rüzgar veya yüzey suları ile transferlerinden
- (4) İndikatör bitkilerin selenyum depolamasından
- (5) Madenlerin işlenmesi sonucu toprağın selenyumca zenginleşmesinden
- (6) Fosil yakıtlarının kullanımından

geldiğini belirtmektedirler.

Swaine (1955), bir çok toprak numunesinde yaptığı analizde topraktaki selenyumu 0,1 ppm ile 0,2 ppm arasında bulmuştur. Topraktaki selenyum selenit, selenat, elementel selenyum, pirit ve diğer mineral biçimlerinde bulunmaktadır.

Rosenfeld ve Beath (1964), 24 çeşit *Astragalus* bitkisinin selenyum depoladığını ve bu tür bitkilerin selenyum indikatör bitkileri olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmada bulunan sonuçlar şöyledir;

<i>Astragalus bisulcatus</i>	: 5530 ppm Se
<i>Stanleya pinnata</i>	: 1190 ppm Se
<i>Atriplex nuttalli</i>	: 300 ppm Se
Grasses	: 23 ppm Se

Pilay (1969), fosil yakıtlarında nötron aktivasyon analiz metoduyla yaptığı çalışmada kömürde ortalama 3,2 ppm Se, ham petrol ise ortalama 0,17 ppm Se bulmuştur. Değişik sularda yapılan analizlerde selenyumun 0,1 µg/L ile 100 µg/L 'ye kadar değiştiği ancak içme sularında en yüksek kabul edilebilir değerin 10 µg/L olduğu belirtilmektedir.

Selenyum genel olarak elektrolitik bakır rafineri işleminde yan ürün olarak oluştuğundan, Se eldesi bakır üretimiyle birlikte düşünülmelidir (E.Hasdemir, 1988). Anot çamurunda ortalama %10-27 Cu, %3-11 Pb ve %3-14 Se bulunmaktadır. Selenyum ticari saflıkta (%99,5, Se) veya analitik saflıkta (99,99 %Se) satışa sunulmaktadır. Yüksek saflıktaki selenyum fotosel yapımında, elektronikte doğrultmaç (diyot; transistör vs.) imalatında ve fotokopi makinalarının dramlarında kullanılmaktadır. Çizelge 2.2 'de Dünya 'da Se üretiminin ülkelere göre dağılımı görülmektedir.

Elementel selenyumun 5 değişik yapısal şekli ve parametreleri Çizelge 2.3 'de görülmektedir. Burada bu değişik formların bağ açıları ve bağ mesafeleri karşılaştırılmıştır.

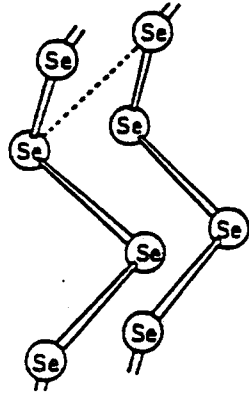
Çizelge 2.2. Dünyada selenyum üretimi (Ton)

Ülke	1967	1968	1969
Belçika-Lüksemburg	37,2	24,5	24,9
Kanada	328,8	288,0	322,1
Finlandiya	6,8	7,3	6,79
Japonya	191,4	180,7	197,1
Meksika	2,3	0,91	19,0
Peru	4,9	5,9	6,8
İsveç	59,8	79,7	79,7
A.B.D.	271,5	286,7	588,4
Yugoslavya	4,5	9,9	9,1
Zambia	25,8	25,8	25,8
Toplam	929,1	911,4	1249,8

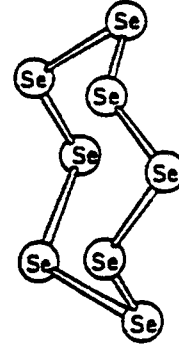
Çizelge 2.3. Elementel selenyum da bağ mesafeleri ve açıları

	Se-Se(nm)	Se-Se-Se
Üçgen selenyum(gri, spiral zincir) (trigonal selenium)	0,2373	103,1°
α -Monoklinik selenyum (kırmızı Se ₈ halka)	0,2340	105°
β -Monoklinik selenyum (kırmızı Se ₈ halka)	0,2340	105,7°
Camsı selenyum (glassy selenium)	0,2360	104°
Gaz selenyum (gaseous selenium)	0,2190	105°

Bunlardan yalnız gri selenyum standart koşullarda kararlı olarak bulunur ve en genel allotropik formudur. Gri selenyum trigonal kristal yapıdadır. Selenyum atomları spiral zincir şeklinde dizilmiştir (Bu yapı hekzagonal yapı olarakta isimlendirilmektedir). Şekil 2.1 'de trigonal yapı görülmektedir.



Şekil 2.1. Trigonal selenyum



Şekil 2.2. Monoklinik selenyum

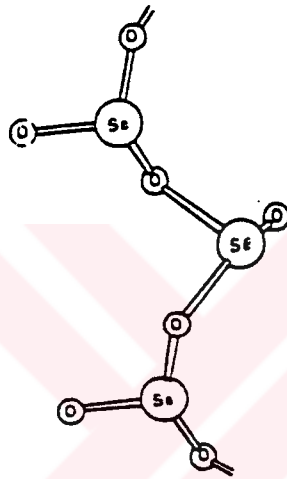
Selenyumun diğer iki yarı kararlı formu monoklinik kristal (α, β) S_8 molekül yapısındadır (Şekil 2.2). Taç biçimindeki bu yapı elementel kükürtün yapısına benzerdir. Selenyumun camısı formu oldukça kararsız ve az bulunur. Se_2 molekülü ise selenyum gazlarının elektron difraksiyonu ile 750 °C 'de gözlemlenmektedir. Çizelge 2.3 'den görüldüğü gibi selenyumun bütün allotropik formlarında bağ açıları fazla değişim göstermemektedir.

Katı selenyumdioksit (SeO_2) polimerik yapıdadır ve oksijen köprüsü ile bağlanmış zincir şeklindedir (Şekil 2.3). Burada SeO_2 zincir yapısının istiflenmesi (packing) her bir selenyum atomunda bozunmuş oktahedral çevre oluşturmaktadır.

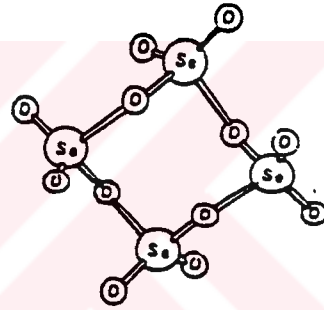
Katı selenyumtrioksit (SeO_3)₄ yapısı halkalı tetramer trioksit yapısındadır (Şekil 2.4). Burada oksijenler arasındaki bağ açısı 120° 'den çok az fazladır (SeO_2 'de olduğu gibi) ve oksijen sp^2 hibritleşmesine uğramıştır. Bu tetramerde ortalama S-O mesafesi 0,158 nm 'dur.

Selenyum oksiasitlerine ve oksiiyonlarına bakacak olursak, selenik asit ve selenat iyonlarının (Se^{+6}) S-O bağ mesafeleri (~0,157 nm), selenoz asit ve selenit (Se^{4+}) iyonlarının bağ mesafelerinden (~0,171 nm) daha kısadır. Bunlardan selenat

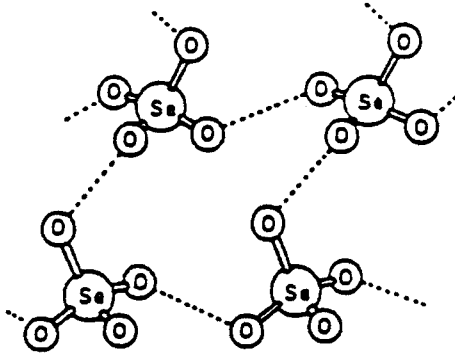
yaklaşık tetrahedral açılar oluştururken, selenit'deki açılar tetrahedral yapıdan daha azdır(93° - 104°). Hidrojen içeren bütün yapılarında hidrojen bağı önemli rol oynar. Gerek selenik asit gerekse selenoz asit her ikisi de etkili hidrojen bağı içeren moleküllerdir. Selenik asitte her bir SeO_4 tetrahedronu diğer 4 tetrahedrona üç boyutlu yayılım göstererek bağlanır (Şekil 2.5). Selenoz asitte ise her bir üçgen piramit iyon 4 hidrojen bağı yaparak çift tabaka yapısını oluşturur (Şekil 2.6). Bu yapıda selenyum bozuk tetrahedral çevrelidir.



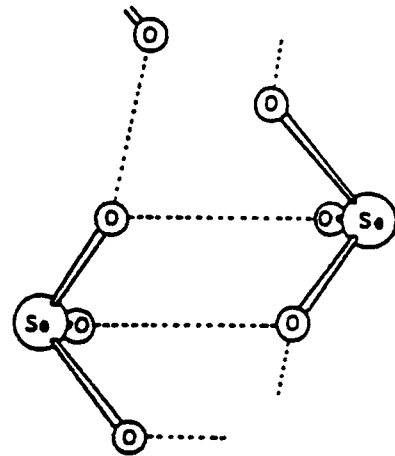
Şekil 2.3. Selenyum dioksitin
kristal yapısı



Şekil 2.4. Selenyum trioksitin
kristal yapısı



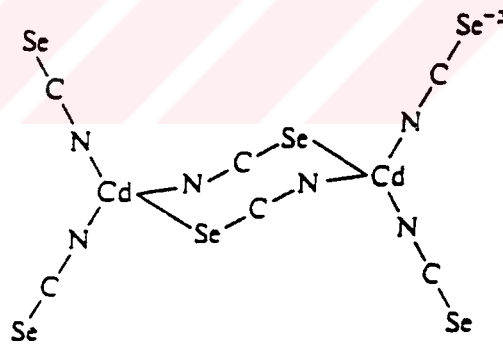
Şekil 2.5. Selenik asitin üç boyutlu
geometrik yapısı (kırık çizgiler
hidrojen bağlarıdır)



Şekil 2.6. Selenoz asitin üç boyutlu
geometrik yapısı (kırık çizgiler
hidrojen bağlarıdır)

Son yıllarda inorganik kimyacılar düşük elektronegativiteye sahip ağır donör atomların koordinasyon kimyasına ilgi duymaktadır. Bunlardan metal-kükürt bağları en bilinenleridir. Kükürt ve selenyumun donör özellikleri birbirine benzemektedir.

Se bağlanmış kompleksler veya selenosiyanalardan $\text{Hg}(\text{SeCN})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{SeCN})_4^{2-}$, $\text{Ag}(\text{SeCN})_3^{2-}$ ve $\text{Pb}(\text{SeCN})_6^{4-}$ 'in kararlılık sabitleri belirlenmiştir. Bütün bu komplekslerde Se-bağlı selenosiyanalardan kararlılığı S-bağlı tiyosiyonatlardan kararlılığından büyüktür. $\text{CuCl}(\text{SeCN})$, $\text{Cu}(\text{SeCN})_2$, $\text{Cu}(\text{SeSeCN})_3^{2-}$ ve $\text{Cu}(\text{NCSe})_4^{3-}$ kompleksleri sulu ortamda kararlıdır (Golub, 1961). Yukarıda bahsedilen bütün elementler d^{10} konfigürasyonuna sahiptir ve seleniyumu bağlamaktadır. Burmeister (1966), ilginç bir kadmiyum bileşiğini izole etmiştir ve bunun yapısı; $[\text{Cd}_2(\text{NCSe})_6]^{2-}$ 'dir (Şekil 2.7).

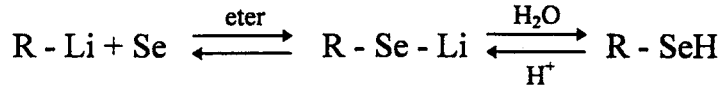


Şekil 2.7. $[(n-(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_2 [\text{Cd}_2(\text{NCSe})_6]^{2-}$ 'nin önerilen yapısı

2.2. Organo-Selenyum Bileşikleri

Son yıllarda organo-selenyum bileşiklerinin kimyası önemli hale gelmiş özellikle, selenokarbonhidradlar, selenoaminoasitler, selenopeptitler ve diğer selenyum içeren organik moleküller üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmıştır.

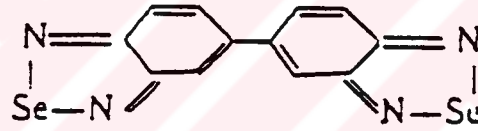
Elementel selenyumdan organillityum bileşikleri ile selenoller elde edilebilmektedir (Gould, 1951).



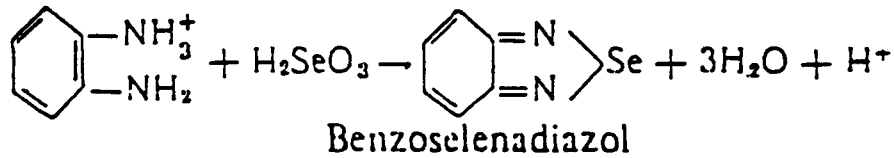
(R = 3-bromobifenil, 4-bromobifenil, 4-bromofenoksifenil)

Sodyumhidrojen selenitin alkaneselenollere alkilasyonu, alkilbromür, iyodür veya potasyumalkil sülfatlarla yapılmıştır (Rheinholdt, 1955).

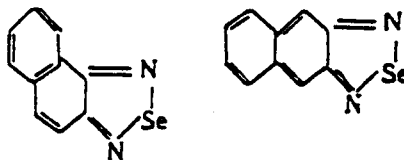
HCl çözeltisi içerisinde selenoz asit, 3-3'-diaminobenzidin ile reaksiyona girerek sarı kristal çökelek vermekte ve oluşan bu ürün asidik ve bazik çözeltilerde çözünmemektedir. Asidik çözeltide ve aşırı selenoz asit ortamında dipiazselenol (m.p.292-314 °C) oluşmaktadır (Hoste, 1948).



Aromatik o-diaminler, özellikle o-fenilendiamin selenyum ile 3,3'-diaminobenzidin'den daha seçici ve duyarlı reaksiyonlar vermektedir (Throop, 1960). Bu yapı X-ışını metoduyla aydınlatılmıştır.



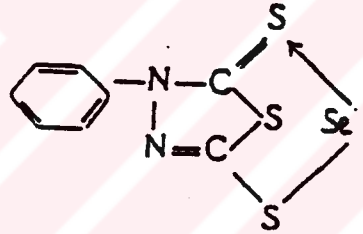
Selenyumun 1,2-diaminonaftalin ve 2,3 diaminonaftalin ile oluşturdukları bileşikler de diğer aromatik o-diaminlerde olduğu gibi selenyumun spektrofotometrik tayinlerinde kullanılmaktadır (Parker, 1962).



Asitli çözeltilerde Se(IV) tiyosülfat tarafından Se(II)'ye indirgenmekte oluşan sarı çözelti $[\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ kompleks varlığını göstermektedir. Burada pentatyonat aşağıdaki reaksiyona göre oluşmaktadır.

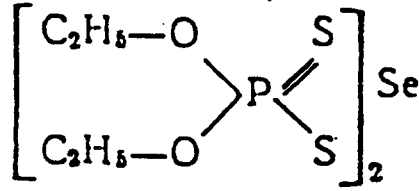


Selenyum, Bismutiol II ve diğer azot ve kükürt içeren organik reaktiflerle de kompleksler oluşturmaktadır (Stantscheff, 1966). Renkli ve kararlı bir yapıda olan bu bileşikte selenyum kükürt atomlarına bağlanarak 6'lı bir heterosiklik yapıya girmektedir. Bu kompleks bütün Se-tiyo komplekslerinde olduğu gibi kuvvetli asidik ortamda kararlıdır ($\geq 2 \text{ M HCl}$)



2-Merkaptobenzoimidazol, Se(IV) ile sarı bir kompleks vermekte ve bu kompleks 3 M HCl ortamında sarı kristal çökelek oluşturmaktadır $(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2\text{Se}$. Bu bileşik 1:5 n-bütanol:kloroform ile ekstrakte edilebilmekte ve 330 nm 'de absorbans piki vermektedir ($\epsilon = 10,500$). Selenyum ve 2-merkaptobenzoimidazol 1:4 oranında reaksiyon vermekte ve selenyumun spektrofotometrik tayini yapılabilmektedir.

Dietilditiyofosforik asit selenoz asitle dietilditiyofosfat kompleksi vermektedir. Bu kompleks sarı kristaller halinde çökmekte, suda çözünmeyen kompleks organik çözücülerde çözünmektedir. Kompleksin absorpsiyon piki 315-320 nm 'de gözlenmektedir ($\epsilon = 1900$) (Busev, 1963).



2.3. Selenyumun Kalitatif Tayini

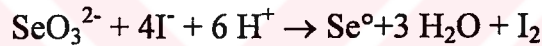
Selenyumun kalitatif tayinine dayanan metotların çoğunda elemental hale indirgenmesi yer alır. Çizelge 2.4 'de selenyum tayininde kullanılan reaksiyonlar özetlenmiştir.

Çizelge 2.4 Selenyumun kalitatif tayininde kullanılan reaktifler

Reaktifler	Değerlik	Reaksiyon Sonucu	Tayin limiti, $\mu\text{g/L}$	Girişim yapan elementler
Tiyoüre	Se(IV)	pembe renk veya kırmızı çökelek	5	Te, NO_2^- , Cu, Hg, Bi, Au, Pt, Pd
Hidroksilamin hidroklorür	Se(IV)	pembe renk veya kırmızı çökelek	5	Te, hariç birçok element
İyodür	Se(IV)	Kırmızı-kahve rengi çökelek	40	As(III), Ge(IV), Mo(VI)
Tiyosiyanik asit	Se(IV)	kırmızı kahve rengi çökelek	2	As, Sb, Sn, Fe(II), MoO_4^{2-}
Pirol	Se(IV)	pirol mavisi	0,5	yükseltgenler, Se(IV), Te(IV)
Asimetrik difenil hidrazin	Se(IV)	kırmızı renk	2	Yükseltgenler (Te, hariç)
Metilen mavisi ve Na_2S	Se(0)	Metilen mavisinin renginin kaybolması	3	yükseltgenler
Amonyummolibdat	Se(IV)	Molibden-selen mavisi	3	PO_4^{3-} , SO_4^{2-}
3,3'-diaminobenzidin	Se(IV)	sarı veya kırmızı floresans	2	yükseltgenler Fe(III), Cu(II)
2,3-diaminonaftalin	Se(IV)	sarı veya kırmızı floresans	2	yükseltgenler

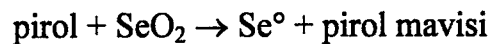
Selenitler için en iyi indirgen hidroksilaminhidroklorürdür. Selenit tiyoüre ile muamele edildiğinde selenyum miktarına bağlı olarak ya kırmızı elementel selenyum çöker veya pembe bir çözelti oluşur. Filizlerde veya minerallerde selenyum tayininde öncelikle girişim yapan elementler uzaklaştırılmalıdır. Bunun için çözelti NaOH ile muamele edilmelidir. Bu sırada girişim yapan elementler çöker selenyum çözeltide kalır.

İyodürle selenyum tayininde, selenoz asit iyodür ile asidik çözeltide indirgenir. Selenit elementel selenyuma indirgenirken iyodür iyota yükseltgenir.

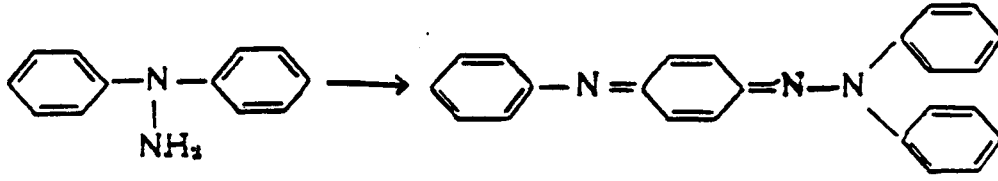


Çözeltiye tiyosülfat ilave edildiğinde iyotun rengi kaybolur ve selenyum kırmızı-kahverengi çökelek olarak kalır.

Pirol ile selenoz asit tayininde, selenoz asit pirolü yükseltger ve pirol mavisi oluşur. Selenik, tellurik ve telluroz asit pirol ile girişim etkisi göstermediğinden bu metod selenoz asit tayininde kullanılabilir. Eğer bu reaksiyon derişik H_3PO_4 ortamında gerçekleşir ve Fe(III) tuzu ilave edilirse duyarlılığı 25 kat artar. Çünkü bu koşullarda $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ kompleksi pirola bağlanarak dengeyi sağa kaydırır ve selenoz asitin yükseltgenme potansiyeli artar.



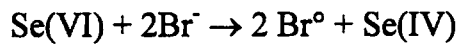
Asimetrik difenil hidrazin ile selenoz asit tayininde selenoz asit selenyuma indirgenir ve difenilhidrazin kinonanildifenilhidrazon 'a yükseltgenir.



Oksijen içeren telluryum bileşikleri difenil hidrazinle reaksiyona girmez.

Selenoz asitin metilen mavisi ile tayininde, alkali sülfürler tarafından metilen mavisinin renksiz leuko bileşiğine indirgenmesine, selenyum katalitik etki eder. Başka bir deyişle ortamda selenyum varsa metilen mavisinin renginin kaybolma hızı artar. Sodyumhipofosfit, sodyumfosfit gibi kuvvetli indirgenler girişim yapmazlar. Bu metodla selenyumun kalitatif tayini şöyle yapılır; bir damla bazik numune çözeltisi ve bir damla su iki ayrı cam saati üzerine konur. Her iki çözeltiye birer damla 0,2 M Na₂S ilavesinden sonra, hem tanık çözelti hem numune çözeltisine birer damla metilen mavisi eklenir. Eğer numune çözeltisi selenyum içeriyorsa renk değişimi çok daha hızlı olur. Selenyum için spesifik olan bu reaksiyon Feigl ve West (1947) tarafından bulunmuştur.

Selenatın selenit varlığında kalitatif olarak tayini selenat ve selenitin kuvvetli asit bromür çözeltisinde farklı redoks potansiyellerine sahip olmasına dayanır. Selenat bromürle aşağıdaki eşitliğe göre indirgenir.



Hassasiyeti ve seçiciliği nedeniyle selenyum tayininde en çok kullanılan metod 3,3'-diaminobenzidin veya diğer o-diaminlerle piazselenol oluşumuna dayanır. En çok kullanılan diğer diaminler 1,8-naftalenediamin, 4-dimetilamino-1,2-fenilendiamin, 4-metiltiyo- 1,2-fenilendiamin ve 2,3-diaminonaftalendir. Eğer

selenit miktarı fazla ise zayıf asit çözeltilerde kahverengi-kırmızı piarselenol çöker. Selenyum düzeyi düşükse sarı renk gözlenir. Eğer selenyum kompleksi organik çözücülerle (toluen, bezen vs.) ekstrakte edilirse reaksiyonun hassasiyeti artar.

2.4. Selenyumun Kantitatif Tayini

Selenyumun kantitatif tayini genelde organik reaktiflerle selenyum bileşiklerinin oluşturulmasına dayanır. Bunlardan en bilinenleri aromatik orto diaminlerin selenyum ile verdikleri bileşiklerin fotometrik, florometrik veya gravimetrik olarak tayin edilmesidir. Aromatik ortodiaminler kullanılan diğer reaktiflere göre daha seçici, duyarlı ve doğru sonuçlar vermektedirler. Bunlardan 3,3'-diaminonaftalin, 2,3-diaminonaftalin ve o-fenilendiamin selenyum tayininde geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Selenyumun kantitatif tayini:

- 1)Gravimetrik
- 2)Titrimetrik
- 3)Spektroskopik
- 4)Spektrofotometrik
- 5)Elektrokimyasal

metodlarla yapılabilmektedir.

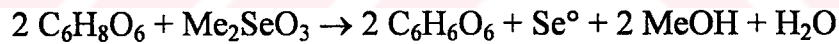
2.4.1. Selenyumun gravimetrik tayini

Selenyumun gravimetrik tayinlerinde inorganik indirgen maddeler selenyumun indirgenmesinde kullanılırlar. Bu indirgeyici maddeler başlıca kükürt dioksit, hidrazin, hidroksilamin, sodyumhipofosfit ve kalay(II) klorürdür.

İndirgeyici olarak SO₂ kullanıldığında, derişik HCl (8,8 M) ortamında selenit ve selenat, selenyuma indirgenerek çökmektedir. Selenoz asitin hidrazin ile indirgenmesi iyotmonoklorür (ICl) tarafından katalizlenmektedir. Ortamda ICl yokken reaksiyon %30-%50 verimle 2 saatte olurken, ICl ve %5 HCl ortamında reaksiyon 30 dakikada tamamlanmaktadır. %17 HCl ortamında selenyum ve telluryum birlikte bulunduğunda, hidroksilamin selenyumunu seçici olarak çöktürmektedir (Lenher, 1925). Selenyum Fe²⁺, Sn²⁺, Cr²⁺ ve V²⁺ gibi reaktiflerle de indirgenerek tayin edilebilmektedir. Aynı zamanda, organik indirgeyiciler de selenyumun kantitatif tayininde kullanılmaktadır. 3,5 M HCl ortamında (40 °C) selenit, 1-amidino-2-tiyöüre tarafından elementel selenyuma indirgenerek tayin edilebilmektedir (Tanaka, 1969).



Bu metodda gümüş girişim yapmaktadır. L-askorbik asit selenyumun çöktürülmesinde ve gravimetrik tayininde kullanılabilmektedir (Fogg, 1956).



Glukoz ve laktoz zayıf alkali ortamda selenit ve selenatı indirgemektedir. Çökelek etanolda yıkanıp kurutularak gravimetrik olarak tayin edilebilmektedir (Filder 1952). Selenyumun 2,3-diaminonaftalin ile kantitatif olarak kırmızı piazselenol (C₄H₆N₂Se) şeklinde çöktürülmesiyle yapılan tayinde telluryum girişim yapmakta, eğer ortama EDTA, sodyum florür, sodyum okzalat gibi maskeleyici reaktifler eklenirse Fe, Cu, Zn ve Al girişimi önlenmektedir (Lotte, 1963).

Selenyum elektrogravimetrik olarak da Cu-Pt elektrot çifti kullanılarak tayin edilebilmektedir. Bu metod H₂SeO₃ ve Cu²⁺ 'nin bakır metali tarafından Cu₂Se 'ne

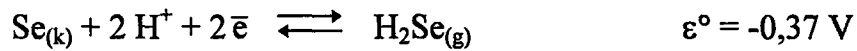
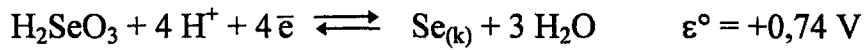
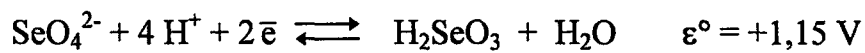
indirgenmesine dayanır. Bu bileşiğin tartılmasıyla selenyum tayini yapılabilmekte ve ticari SeO_2 'deki selenyum tayini böyle gerçekleştirilmektedir (Trifonov, 1962).

2.4.2. Selenyumun titrimetrik tayini

Birçok titrasyon metodları redoks reaksiyonlarına dayanmaktadır. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Ti^{3+} tuzları selenyum titrasyonunda indirgen olarak kullanılmaktadır. Se(IV) 'ün yükseltgenmesi için ise KMnO_4 ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gibi yükseltgeyici reaktifler kullanılmaktadır. Selenyumun redoks titrasyonu 4 grupta sınıflandırılabilir.

- 1) Se(IV) 'ün elementel selenyuma indirgenmesi
- 2) Elementel selenyumun Se(IV) 'e yükseltgenmesi
- 3) Se(IV) 'ün Se(VI) 'ya yükseltgenmesi
- 4) Se(VI) 'nın Se(IV) 'e indirgenmesi

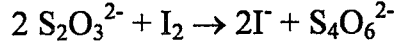
selenyumun redoks potansiyelleri;



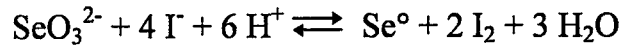
Tiyosülfatla selenyumun titrimetrik tayininde selenoz asit zayıf asidik ortamda indirgenmekte, tiyosülfatın aşırısı iyot ile geri titre edilmektedir.



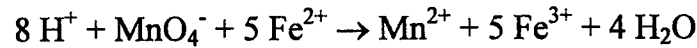
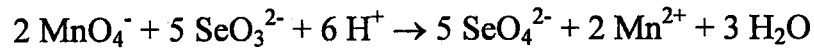
$$\varepsilon^\circ(\text{S}_2\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = +0,08\text{V}$$



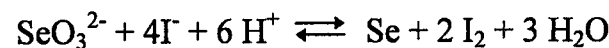
Selenyumun iyodometrik tayini selenitin veya selenatin iyodür ile indirgenmesinden sonra açığa çıkan iyotun tiyosülfat ile titre edilmesine dayanır. Se(IV) veya Se(VI) potasyum iyodür tarafından elementel selenyuma indirgenir ve açığa çıkan iyot tiyosülfat ile titre edilir.



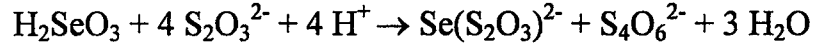
Selenyumun permanganat ile yükseltgenmesiyle yapılan tayinde elementel selenyum veya Se(IV) aşırı KMnO_4 ile muamele edilir ve artan permanganat Fe^{2+} ile geri titre edilir (Barabas, 1956). Ancak burada selenitin yükseltgenme reaksiyonu oldukça yavaş olduğundan çözeltinin su banyosunda ısıtılması gerekir. Bu işlem KMnO_4 'ın termal bozunması sonucu MnO_2 'in çökmesiyle sonuçlanacağından ortama Na_2HPO_4 ilave edilerek çökme önlenir.



Selenyum amperometrik titrasyonla da tayin edilebilmektedir. Örneğin selenyumun amperometrik titrasyonu ilave edilen aşırı iyodürün +0,1 V 'da döner platin elektrot üzerindeki yükseltgenme akımından yapılabilir (Songina, 1958). Burada ilave edilen aşırı iyodür doğrudan dönel platinium elektrot üzerinde titre edilebilmektedir.



Selenoz asit ile tiyosülfat arasındaki reaksiyon da düşük miktarlarda selenyum tayininde kullanılabilmektedir.



Bu metotta ortama aşırı ilave edilen tiyosülfat fazlası iyot ile geri titre edilmektedir. Titrasyonun dönüm noktası iyotun platin elektrot üzerindeki indirgenme akımından belirlenebilmektedir.

2.4.3. Selenyumun atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayini

Selenyumun oldukça yüksek iyonlaşma potansiyeli (-9,75 eV) ve uyarılma potansiyeli olduğundan doğrudan spektral metodlarla tayininde hassasiyeti oldukça düşüktür. Selenyumun atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile tayininde 196,1, 204,0 ve 206,3 nm 'de spektral hatlar görülmektedir. Bunlardan 196,1 nm 'de gözlenen hat hava-hidrojen ve hava-asetilen alevlerinde en duyarlı olanıdır. 196,1 nm 'deki hat ile yapılan tayinde selenyum tayinindeki duyarlılık 1 µg/mL olarak bulunmuştur (Kirkbright, 1969).

Yugun ve arkadaşları (1993), hidrür sistemi kullanarak atomik emisyon spektroskopisi ile biyolojik numunelerde Se tayini yapmışlardır. Bunun için biyolojik numuneler HClO₄ - HNO₃ (1:5) ile parçalanmış ve Se için tayin limiti 0,3 ng/mL olarak bulunmuştur.

Gardier ve arkadaşları (1995), insan kan serumu ve plazmasında elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi ile doğrudan Se tayini yapmışlardır. Numuneler paladiyum nitrat ve Triton X-100 içeren modifier ile (1+2)

seyreltilmiş ve elektrografit tüpte atomize edildikten sonra elde edilen pik alanı sinyalleri ölçülmüştür. Metodun doğruluğu referans standart maddelerle test edilmiş ve kabul edilen $96 \mu\text{gL}^{-1}$ değeri yerine $97 \pm 3 \mu\text{gL}^{-1}$ selenyum bulunmuştur.

2.4.4. Selenyumun spektrofotometrik tayini

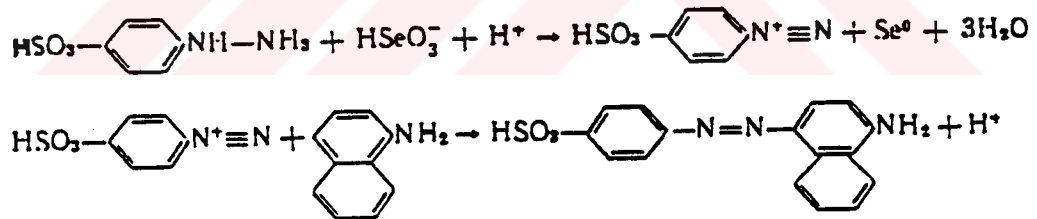
Selenyumun spektrofotometrik tayininde kullanılan reaksiyonlardan başlıcaları;

1. Piazselenol veya o-diaminlerle selenyum bileşiklerinin fotometrik veya florimetrik metodlarla tayini
2. Kükürt içeren organik reaktiflerin selenyum komplekslerinin tayini
3. Organik bileşiklerin Se(IV) tarafından diazonyum tuzlarına yükseltgenmesine dayanan metodlar
4. Fenil bağlanmış semikarbazidlerin ve tiyokarbazitlerin Se(-II) komplekslerinin oluşumuna dayanan metodlardır.

Selenyumun aromatik diaminlerle verdiği reaksiyonlar oldukça seçici ve hassastır. Bu reaksiyon ilk defa 1889 yılında Hinsberg tarafından açıklanmıştır (Hinsberg, 1889). 3,3'-diaminobenzidin selenoz asitle sarı renkte kararlı bir kompleks oluşturmaktadır. Bu kompleks nötral veya bazik çözeltide toluen veya benzen ile ekstrakte edilebilmektedir. Sulu çözeltide bu kompleks 340 nm ve 420 nm 'de absorpsiyon pikleri vermektedir. Bu metodla 10 mL toluen içerisinde $1,0 \mu\text{g}$ selenyum tayin edilebilmektedir. EDTA içerisinde Hg, As, MoO_4^{2-} , Cr^{3+} , Ni^{2+} ve Co girişim etkisi göstermemektedir. O-fenilen diamin ile selenyumun verdiği komplekslerin hepsi görünür bölgede absorpsiyon pikleri vermekte ve kantitatif olarak tayin edilebilmektedirler. Örneğin selenyumun o-fenilen diamin kompleksinin sulu ortamda 480 nm 'de absorpsiyon piki gözlenirken, floresans piki 570 nm 'de gözlenmektedir.

Selenyumun dietilditiyokarbonat, dietilditiyofosforikasit, toluen-3,4-ditiyol, ditizon, 2-Merkaptobenzimidazol ile fotometrik tayinleri yapılmıştır. Örneğin, ditizon'un 1-13 M H₂SO₄ içerisinde selenyum ile verdiği selenyum ditizonat CCl₄ ile ekstrakte edilip spektrofotometrik olarak tayin edilebilmektedir (Ivanchev, 1961). Selenyumun 405 nm 'de verdiği absorpsiyon spektrumundan molar absorptivitesi 7,55×10⁴ bulunmaktadır ve 1-12 µg Se için kalibrasyon grafiği elde edilebilmektedir.

Selenoz asit, aril hidrazinleri (fenil hidrazin, fenil hidrazin-p-sulfonik asit vs.) yükseltgeyerek diazonyum tuzlarına çevirir, bu tuzlar aromatik aminlerle reaksiyona girerek oldukça renkli azo-bileşiklerini oluştururlar (Kirkbright, 1963). Selenoz asitin difenilhidrazin-p-sulfonik asitle reaksiyonu şöyle gösterilebilir;

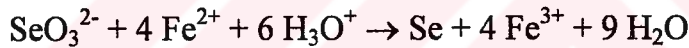


oluşan ürünün 520 nm 'de verdiği absorpsiyon piki için Beer kanunu kullanılarak 2-40 µg Se derişim aralığında elde edilen kalibrasyon grafiğinden tayinler yapılabilmektedir.

Difenilkarbazit, difenilditiokarbazit ve feniltiosemikarbazit (IV), 4 - 4,5 M HCl çözeltisinde Se(IV) 'ü Se(-II) 'ye indirgeyerek Se(-II) ile renkli kompleksler oluşturmaktadır. Bu reaktiflerle oluşan kompleksler CCl₄, CHCl₃,

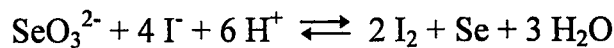
C₆H₆ gibi çözücülerle ekstrakte edilebilmekte fakat sulu fazda kararsızdırlar. Örneğin difenilditiyosemikarbazit kompleksinin CHCl₃ 'deki ekstraktı 390 nm 'de absorbands vermekte ve selenyumun kantitatif tayini yapılabilir (Shcherbov, 1968). Kloroform fazındaki bu kompleksin molar absorptivitesi 390 nm 'de 44000 ve hassasiyeti 0,04 µg Se/mL 'dir.

Anot çamurundaki selenyumun bakır ve telluryum bulunan ortamda spektrofotometrik tayini yapılmıştır (Somer, 1993). Bu çalışmada selenit iyonu Fe(II) ile indirgenmiş, oluşan Fe(III), KSCN ile komplekse alınmıştır. Anot çamuru HCl+HNO₃ 'de çözülürken ortamdaki selenit ve telluritten yalnızca selenit Fe(II) ile indirgenmekte ve Fe(III) oluşmaktadır. Bu reaksiyon selenit tayininde spesifik reaksiyon olarak kullanılabilir. Ortamdaki Fe(III) miktarı KSCN ilavesiyle oluşan Fe(III)-SCN kompleksinin absorbandsından tayin edilebilir.



Selenitin spektrofotometrik olarak dolaylı tayininde yukarıdaki reaksiyonun kullanılabilmesi için reaksiyonu etkileyen hidrojen iyonu derişimi, Fe(II) derişimi, sıcaklık ve reaksiyon zamanı gibi değişkenler incelenmiş ve reaksiyon koşulları belirlenmiştir. 480 nm 'de Fe(III)-SCN kompleksinin absorbandsından dolaylı olarak yapılan tayinde 10⁻³-10⁻² M selenyumun tayini bakır ve telluryum bulunan ortamda yapılmıştır.

Selenit'in iyodürle reaksiyonu sonucu açığa çıkan iyotun kloroform fazına alınıp spektrofotometrik olarak tayini ile dolaylı yoldan selenyum tayini yapılabilir (Somer, 1997).



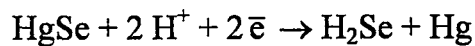
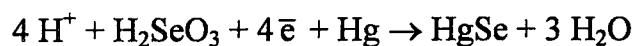
Bu metotta Cu ve Te bulunan ortamda 1×10^{-2} - 5×10^{-6} M selenyum %1 - %4 bağıl hata ile tayin edilebilmektedir. Ortamdaki bakır pH = 6 - 6,5 'da bakırhidroksit çökeleği şeklinde uzaklaştırılmaktadır. Kloroform fazındaki iyot 509 nm'de absorbands vermekte ve molar absorptivite $\epsilon = 870 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 'dir.

2.4.5. Selenyumun elektrokimyasal metodlarla tayini

Elektroanalitik çalışmalar analiz edilecek maddenin elektriksel özelliklerinden faydalanılarak yapılır ve üç ana başlık altında incelenir. Bunlardan birincisi, analiz edilecek türün derişimi ile çözeltideki elektriksel değişimler arasındaki bağıntıdır. Örneğin elektroaktif türün derişimi ile akımın, potansiyelin, direncin, elektriksel yükün değişiminden kantitatif tayinler yapılabilir. İkincisinde, tayin edilecek olan türün titarasyonu sonucunda dönüm noktasındaki elektriksel değişimlerden tayinler yapılabilir (Bölüm 2.4.2). Üçüncüsünde ise uygulanan elektrik akımı, analiz edilecek olan türün elektrot yüzeyinde birikmesini sağlar ve gravimetrik olarak tayini yapılır (Bölüm 2.4.1).

Bu bölümde yukarıda bahsedilen elektrokimyasal metodlardan birincisi üzerinde ayrıntılı olarak durulacaktır. Özellikle akım potansiyel bağıntısına dayanan voltametrik metodlarla selenyum tayininden bahsedilecektir. Polarografi de voltametrik metodlardan bir tanesidir (Bölüm 3).

Selenyumun polarografik yöntemlerle tayini için bir çok araştırmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar selenyumun asidik ortamda bazik ortama göre daha duyarlı polarografik dalgalar veya pikler verdiğini göstermektedir. Speranskaya 'ya göre (1962), asidik çözeltiilerde Se(IV) iki basamakta indirgenmektedir. Bunlardan birincisi selenitin elementel selenyuma indirgenmesi, ikincisi ise selenyumun selenüre indirgenmesidir.

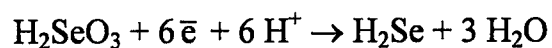


Se(IV) 'ün H_2SO_4 , HCl veya HClO_4 ortamında damlayan cıva elektrodu üzerindeki indirgenme yarıdalga potansiyelleri, ortamın asitliği arttıkça pozitif potansiyellere kaymakta, başka bir deyişle indirgenme kolaylaşmaktadır. Çizelge 2.5 'de bu yarıdalga potansiyelleri görülmektedir.

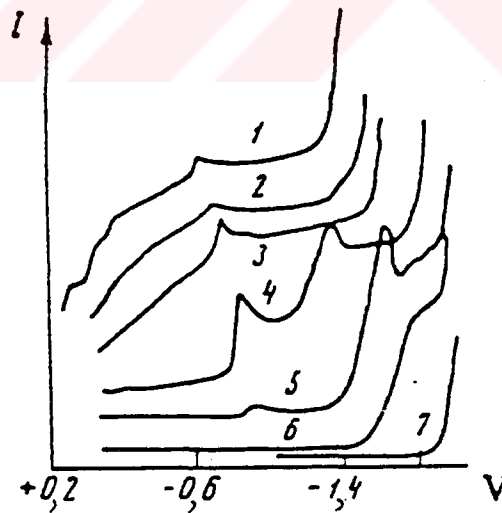
Çizelge 2.5. Değişik elektrolitlerde selenitin yarıdalga potansiyelleri

Elektrolit	I. Dalga (V)	II. Dalga (V)
0,1 M HNO_3	+0,083	-0,561
1 M HNO_3	+0,021	-0,411
1 M KNO_3	-0,185	-0,681
0,1 M HCl	-0,011	-0,541
1 M HCl	-0,101	-0,511
0,1 M HClO_4	+0,089	-0,541

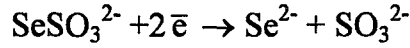
Lingane (1948), Se(IV) 'ün damlayan cıva elektrodu üzerindeki polarografik yarıdalgalarını ve difüzyon katsayılarını geniş bir pH aralığında çalışmış ve bunları çizelge halinde sıralamıştır. Selenyumun indirgenmesine ait değişik basamaklar ve değerlikler sabit potansiyelli kulometrik çalışmalarla gösterilmiş ve kuvvetli asidik ortamda toplam difüzyon akımının aşağıdaki elektrot reaksiyonuna göre oluştuğu gösterilmiştir.



Kuvvetli asidik çözeltilerde ve pH 'nın 8 'den büyük olduğu tampon çözeltilerde selenyum her zaman Se^{2-} 'ye indirgenirken pH = 3-7 tampon çözeltilerinde elementel selenyuma kadar indirgenmektedir. pH = 4,85-5,90 olan çözeltilerde Se(IV) üç tane polarografik pik verirken (Lingane, 1949) daha yüksek pH 'larda (8-9) Se(IV) 'ün elementel selenyuma indirgenmesine ait olan sadece tek bir pik görülmektedir (Şekil 2.8). Selenyumun Se^{2+} formunun varlığı savunulmuş (Schwaer, 1935) fakat bu Lingane tarafından kabul edilmemiştir. Selenür iyonu tıpkı S^{2-} gibi damlayan cıva elektrodu üzerinde bir anodik pik vermektedir. 0,1 M NaOH ortamında selenür ve sülfür bir arada bulunduğu takdirde tayin edilebilmektedir. Çünkü selenürün potansiyeli sülfürünkünden 0,2 V daha negatiftir. Elementel selenyum bazik bir sülfid çözeltilinde çözündüğünde selenosülfat iyonu oluşmaktadır (SeSO_3^{2-}). Bu iyon damlayan cıva elektrodunda çözünmekte ve kesin bir polarografik dalga vermektedir. Burada SeSO_3^{2-} , selenür iyonuna indirgenmektedir.



Şekil 2.8. Değişik pH 'larda Se(IV) 'ün polagramları 1) 1,63, 2) 2,70, 3) 3,60, 4) 5,90, 5) 7,80, 6) 8,90, 7) 10,7

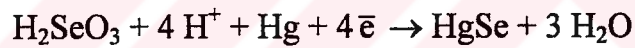


Selenyumun puls-polarografik tayininin selenosülfat şeklinde yapılmasıyla 5×10^{-8} M'a kadar selenyum tayini mümkün olmuştur. Se(IV)'ün tayini 3,3-diaminobenzidin ile verdiği piarselenol polarografik dalgası kullanılarak da yapılmıştır (Le Peintre, 1961). Burada, kompleks benzen ile ekstrakte edilmiş ve ekstraktdan polarografik tayin yapılmıştır.

Howard ve arkadaşları (1980), selenyum(IV) 'ün tayinini 4-kloro-o-fenilendiamin piarselenol (4-Cl-O-PDA) kompleksi oluşumuyla diferansiyel puls polarografisi ile yapmışlardır. pH 'sı 2,5 olan format tamponu içerisinde piarselenol kompleksi -0,11 V 'da ve -0,63 V 'da (DKE 'ye karşı) iki pik vermektedir. -0,11 V 'daki pikten yapılan Se tayininde tayin limiti $0,4 \text{ ng mL}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden -0,11 V 'daki pikin $1-200 \text{ ng SemL}^{-1}$ derişim aralığında doğrusallık gösterdiği görülmüş ve 80 ng SemL^{-1} ile 1 ng SemL^{-1} çözelti için yapılan çalışmalarda bu miktarlar % 1,9 ve % 6,8 bağıl standart sapmalar ile tayin edilmiştir.

Hasdemir ve Somer (1990), anot çamurunda Se tayinini polarografik metodla yapmışlar, bu amaçla bazı destek elektrolit çözeltileri denenerek anot çamurunda bulunan bazı elementlerin selenyum tayinine girişim etkisinden dolayı dolaylı bir tayin yöntemi önermişlerdir. HClO_4 çözeltisinde (pH = 2-3) Cu ve Se 'un polarografik dalgaları örtüştüğünden, bu dalganın toplam difüzyon akımı ölçülmüş, Cu tayini amonyak tamponunda (pH = 8-9) yapılarak difüzyon akımı toplam difüzyon akımından çıkarılmış ve selenyum dolaylı yoldan tayin edilmiştir.

Selenyumun voltametrik tekniklerle de bir çok tayini yapılmıştır. Bunlardan en önemlisi çok düşük miktarlarda madde tayinine imkan veren ve durgun elektrot üzerinde maddenin elektrolizlenerek biriktirilip potansiyel taraması ile çözeltiye sıyrılması sırasındaki indirgenme (katodik sıyırma voltametrisi, CSV) veya yükseltgenme (anodik sıyırma voltametrisi, ASV) akımlarından yapılan tayinlerdir. Bu teknikte çalışma elektrodu olarak başlıca asılı cıva damlası veya cıva filmi elektrodları kullanılır. ASV tekniğiyle elektroaktif türün indirgenmesini sağlayacak sabit bir potansiyel hidrodinamik koşullarda karıştırılan çözeltide belli bir biriktirme süresinde uygulanır. Asılı cıva veya cıva filmi elektrodu üzerinde amalgam oluşturarak biriken elektroaktif tür pozitif yönde potansiyel taraması yapılarak çözeltiye yükseltgenir. Adelejo (1983), HMDE üzerinde Se(IV) için -0,05 V 'dan daha negatif potansiyelde biriktirme yapıldığında, biriktirme aşamasında cıva selenür oluştuğunu belirtmektedir.



Biriktirme basamağından sonra eğer anodik yönde potansiyel taraması yapılırsa HgSe 'ye ait yükseltgenme piki gözlenir (ASV). Tarama yönü negatif potansiyele doğru yapıldığında cıvanın indirgenmesine ait pik gözlenir. Her iki metodunda duyarlılığı $1 \mu\text{g L}^{-1}$ Se 'den daha azdır.

Sıyırma voltametrisi tekniği ile Se tayininde bazı elementlerin girişim etkilerinden dolayı doğrudan tayin yapılamamaktadır. Özellikle ortamda Cu ve Se birlikte bulunduğu intermetalik bileşik oluşumundan dolayı dolaylı tayin yöntemlerine başvurulmaktadır. Bu konuda yapılan bazı çalışmalar şunlardır;

Adeloju ve Bond (1983), aynı numune çözeltisinde bulunan selenyum, bakır, kurşun ve kadmiyum tayinlerini diferansiyel puls sıyırma voltametri ile HMDE çalışma elektrodu üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Bu metodda selenyum tayini DPCSV ile, diğer üç element ise DPASV ile yapılmıştır. -0,3 V 'da (DKE 'ye karşı) 0,1 M HCl çözeltisinde yapılan biriktirme ile diğer üç iyonun 1000 kat fazlasında selenyum tayini yapılmış, Se(IV) 'ün elektroaktif Se(VI) 'ya yükseltgenmesiyle de diğer üç iyonun tayini aynı çözeltide yapılmıştır. Bu metod NBS balık numunelerine uygulanmıştır. Selenyum için tayin limiti $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ iken bakır için $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, kurşun ve kadmiyum için $0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ bulunmuştur. -0,3 V 'daki biriktirme potansiyelinde önce cıva (II) selenür oluşumu; $\text{Se(IV)} + \text{Hg} + 4\bar{e} \rightarrow \text{HgSe}$, daha sonraki sıyırma basamağında ise -0,54 V 'da cıvanın indirgenmesi gözlenmiştir; $\text{HgSe} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} + \text{Hg}$. -0,54 V 'daki pik fazla oranda Cu, Pb ve Cd ortamda bulunduğu daha negatif potansiyele kaymaktadır. Özellikle Cu ilavesinin -0,54 V 'daki piki artırması, bu iyonlarında elektrot işleminde yer aldığını ve seçilen biriktirme potansiyelinde Se(IV) ile bu iyonların (örneğin Cu^{2+}) birlikte birikmesinin olduğunu göstermektedir; $\text{M}^{+n} + \text{Se}^{4+} + \text{Hg} + (4+n)\bar{e} \rightarrow \text{M(Hg)Se}$. Pik potansiyelinin negatif yönde kayması selenyum ile bu iyonların intermetalik bieşik oluşturmalarından kaynaklanmaktadır.

Mattsson ve Nyholm (1994), Cu_2Se 'nin HMDE üzerindeki katodik sıyırma voltamogramlarından selenyum tayini yapmışlardır. Se(IV) ve Cu^{2+} 'nin HMDE üzerinde (0,1 M HClO_4 veya HCl çözeltisi içerisinde) birlikte birikmesinin elektrokimyasal açıklamaları bu çalışmada yer almaktadır. Cu_2Se içeren filmin oluşumu ve bu filmin katodik sıyırma işlemi sonucunda selenyum tayinine imkan veren düzgün yeni bir pik verdiği gözlenmiştir. Cu_2Se oluşumu daha çok HgSe veya Se(Hg) ile Cu amalgamı arasında bir değişim reaksiyonu ile olmaktadır.

Cu_2Se 'nin sıyırılmasına dayanan bu teknik, doğrudan voltametrik teknikteki $\text{Se}(\text{Hg})$ ve HgSe ile duyarlılık açısından karşılaştırılmıştır.

Aydın ve Somer(1989), çözeltide bakır olduğu halde selenyumun doğrudan tayinini anodik sıyırma voltametrisi ile grafit-wax cıva filmi elektrodu üzerinde gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada 2×10^{-9} M Se tayini %3,7 ($n = 6$) bağıl standart sapma ile selenyum derişiminden %10 fazla bakır bulunan ortamda doğrudan yapılmıştır. Ortamdaki Cu ve Se'nin intermetalik bir bileşik oluşturduğu ve bu intermetalik Cu-Se pikinden selenyum tayininin yapılabileceği gösterilmiştir.

Sıyırma voltametrisi tekniklerinden birisi olan "adsorptif sıyırma voltametrisi" seçiciliğinin ve duyarlılığının klasik sıyırma tekniklerinden daha iyi olması sebebiyle, son yıllarda birçok elementin tayinlerinde kullanılmaktadır. Bu teknikte analiz edilecek olan tür metal kompleksleri şeklinde elektrot yüzeyinde biriktirilmekte ve katodik yönde (adsorptif katodik sıyırma voltametrisi) veya anodik yönde (adsorptif anodik sıyırma voltametrisi) potansiyel taraması ile elde edilen pik akımlarından tayinler yapılmaktadır. Komplekleştirici olarak kullanılan ligandın seçimi ile seçicilik ve duyarlık artırılmaktadır. Ads.SV ile selenyum tayinine ait literatürde rastlanan çalışmalar şunlardır;

Batley (1986), diferansiyel puls polarografisi ile atık sularda selenyum tayinini adsorpsiyon kontrollü pikden faydalanarak yapmıştır. Seyretilik asitli ortamda girişim etkisi gösteren ağır metaller Chelex-100 reçinesi üzerine toplanmış, elektroinaktif olan $\text{Se}(\text{VI})$ ise fotokatalitik indirgemeyle oksijensiz ortamda $\text{Se}(\text{IV})$ 'e indirgedikten sonra yapılmıştır. Bu yolla atık sularda $2-100 \mu\text{g L}^{-1}$ derişim aralığında $\text{Se}(\text{IV})$ tayini gerçekleştirilmiştir.

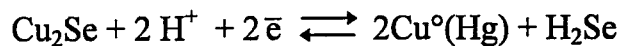
Breyer ve Gilbert (1987) deniz suyundaki eser selenyum tayinini Se(IV)/2,3-diaminobenzidin (Se(IV)/DAB) kompleksini toluen fazına olarak diferansiyel puls adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile gerçekleştirmişlerdir. Asetik asit/asetat tamponu ile pH 'sı 4,5 'a ayarlanmış çözeltide -0,45 V 'luk biriktirme potansiyeli 10 dakika süreyle uygulanmış ve Se(IV) miktarı standart ilavelerle hesaplanmıştır. Cıva elektrodu üzerinde piarsenol indirgenmesi iki basamakta gerçekleşmektedir. Birincisi elektrot yüzeyindeki indirgenmenin Hg(II) selenürü oluşturması ve ikinci aşamada ise bunun çözünür selenüre (Se-II) 'e indirgenmesidir. DAB 'ın kendisinin güçlü bir adsorpsiyonu olduğundan piarselenol 'un elektrot yüzeyindeki kuvvetli adsorpsiyonu selenyum tayinindeki hassasiyeti artırmamaktadır (Vydra, 1977). Bundan dolayı birinci basamakta HgSe elektrot yüzeyinde toplanıp, katodik potansiyel taramasıyla sıyırılmasından elde edilen -0,68 V 'daki pik selenyum tayininde kullanılmıştır. 30 dakikalık biriktirme süresinde tayin limiti $0,005 \mu\text{g L}^{-1}$ Se bulunmuştur.

Stara ve Kopanica (1988) Selenyum (IV)/3,3-diamino benzidin kompleksini (Se(IV)/DAB) HMDE üzerinde adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile tayin etmişlerdir. 0,1 M HCl ortamında selenyum (IV), CSV ile 10^{-9} - 10^{-8} M derişim aralığında doğrusal olmayan bir kalibrasyon grafiğı verirken, aynı derişim aralığında selenyum (IV)/DAB kompleksi +0,05 V biriktirme potansiyeli uygulandığında (DKE'ye karşı) doğrusal bir kalibrasyon grafiğı vermektedir. Bu metodla 3×10^{-9} - 3×10^{-8} M selenyum derişimi aralığında doğrusal bir kalibrasyon grafiğı 300 s 'lik bir biriktirme süresi ile elde edilmektedir.

Li Chiang ve arkadaşları (1989), biyolojik materyallerde nikel, arsenik, alüminyum ve selenyum 'un 2,5-dimerkapto -1,3,4-tiadiazol (DMTD) ligantını kullanarak adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Tayinlerde

-0,5 V 'da nikel, -0,9 V 'da alüminyum, -0,5 V 'da selenyum, -0,3 V 'da arsenik HMDE üzerinde biriktirilmiş ve 5 mVs⁻¹ tarama hızıyla negatif yönde potansiyel taraması yapılmış Ni, Al, Se ve As için sırasıyla (0,05 M NaNO₃ destek elektrolit içinde) -0,88 V, -1,20 V, -0,68 V ve -0,48 V 'da gözlenen piklerden tayinler yapılmıştır. Bu elementler için sırasıyla tayin limitleri 0,1 ng mL⁻¹, 0,2 ng mL⁻¹, 0,1 ng mL⁻¹, 0,3 ng mL⁻¹ dir. Bu metodun doğruluğu sertifikalı biyolojik numunelere uygulanarak test edilmiştir.

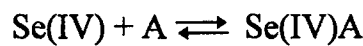
Van Den Berg ve Khan (1990), deniz suyundaki selenyum tayinini adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile dışarıdan ilave edilen bakır ortamında yapmışlardır. Dönüşümlü voltametri ile yapılan deneyler önderiştirme aşamasında Cu(I₂) Se'un asılı cıva damla elektrodu yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir. Optimize edilen koşullarda bakır derişimi pH = 1,6 'da 40 µM alınmıştır. Doğal sularda bulunan organik yüzey aktif maddelerinin girişimleri numunenin UV fotolizi ile giderilmiştir. pH ≅ 8 'de UV fotolizi yapılarak Se(VI), Se(IV)'e indirgenerek elektroaktif hale getirilmiştir. 0-200 nM selenyum için lineer bir kalibrasyon grafiği elde edilmiş ve 15 dakikalık biriktirme süresiyle tayin limiti 0,01 nM Se olarak bulunmuştur. Deniz suyuna bakır ilave edilmeden CV 'si kaydedildiğinde -0,54 V 'da, cıva (II) selenür 'deki Hg(II) 'nin indirgenmesine ait pik görölmektedir. Bu çözeltiye bakır ilave edildiğinde bu pik bastırılmakta ve daha negatif bir potansiyelde daha kararlı olan CuSe veya Cu₂Se 'nin indirgenmesinden dolayı bir pik görölmektedir. -0,3 V 'daki biriktirme işleminden sonraki katodik sıyırmada -0,73 V 'da gözlenen indirgenme reaksiyonu;



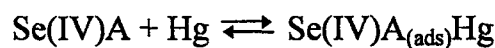
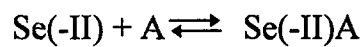
şeklinde önerilmektedir.

Qiantao ve arkadaşları (1990), değişik asidik ortamlarda Se(IV)'ün 3,5-dibromo-o-diaminobenzen ile reaksiyonundan oluşan 4,6-dibromopia-selenol (4,6-diBr-PIS) 'un adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayinini yapmışlardır. 4,6-diBr-PIS, -0,73 V 'da (Ag/AgCl 'ye karşı) HMDE üzerinde oldukça duyarlı bir adsorptif katodik sıyırma piki vermektedir. 0,05-100 ppb derişim aralığında Se(IV) için düzgün bir kalibrasyon doğrusu elde edilmiştir. Metodun referans standart buğday numunesine uygulanmasıyla sonuçların sertifikalı numunelerle uyumlu olduğu görülmüştür, ve tayin sınırı 5×10^{-3} ppb bulunmuştur.

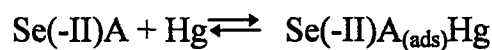
Wang ve arkadaşları (1990), Se(IV) 'ün o-fenilendiamin (o-PDA) varlığında asılı cıva damlası üzerinde adsorptif voltametrik davranışını incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar Se(IV)'ün o-PDA kompleksinin HMDE üzerinde Britton-Robinson tampon çözeltisinde (B-R çözeltisi) adsorbe olduğunu göstermektedir. Bu ortamda Se(IV), o-PDA kompleksi -0,62 V'da (DKE'a karşı) yeni bir adsorpsiyon piki vermekte ve bu pik eser selenyum tayininde kullanılmaktadır. Biriktirme potansiyeli 20 dakikalık süreyle uygulanarak tayin limiti 4×10^{-10} mol L⁻¹ 'ye kadar düşürülebilmektedir. Bu tayin metodu insan saçında eser selenyum tayini için uygulanmıştır. Se(IV) 'ün o-PDA ile oluşturduğu kompleksin iki ayrı formülle belirtmektedirler. Bu kompleksler sırasıyla 4 ve 2 elektronlu indirgenmeye uğramaktadırlar. Burada kimyasal, fiziksel ve elektrokimyasal basamaklar şöyle verilmektedir;

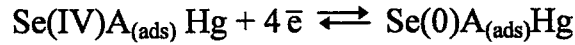


Kimyasal basamak

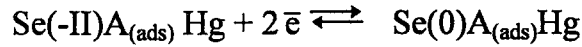


Fiziksel basamak



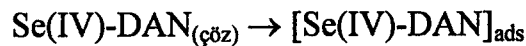


Elektrokimyasal basamak

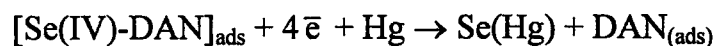


burada A = o-PDA 'ni göstermektedir.

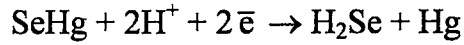
Tanaka ve arkadaşları (1990) bir başka aromatik diamini; 2,3-diaminonafthalin (2,3-diaminonaphthalene; DAN) 'ligantını kullanarak selenyum 2,3-diaminoneftalin kompleksini adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayin etmişlerdir. 0,1 M HCl ortamında DAN ve Se(IV)-DAN kompleksi için +0,05 V biriktirme potansiyeli 2 dakika süreyle uyguladıktan sonra potansiyel taraması yapıldığında, 1×10^{-3} M DAN içeren destek elektrolite ait bir pik gözlenmezken bu çözeltiye 3×10^{-7} M selenyum(IV) ilave edilip işlem tekrar edildiğinde -0,06 V'da bir indirgenme piki gözlenmiştir. 4,5-benzopiaselenol 'a ait olan bu pik biriktirme süresi ve selenyum derişimi ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Oldukça büyük olan bu pik selenyum tayini için kullanılmış ve elde edilen kalibrasyon grafiğı (Diferansiyel puls adsorptif katodik sıyırma voltametrisi) 5×10^{-8} M- 1×10^{-6} M Se(IV) derişim aralığında 0,998 korelasyon katsayısı ile doğrusallık göstermektedir. 3×10^{-7} M Se(IV) için yapılan beş denemeden bağıl standart sapma %2,1 olarak bulunmuştur. Reaksiyon mekanizması +0,05 V'daki biriktirme potansiyelinde Se(IV) 'ün, selenyum (IV)-DAN kompleksi şeklinde elektrot yüzeyinde biriktiğı;



ve kompleksteki Se(IV)'ün -0,06 V 'da metalik selenyuma indirgendiğı;



ve -0,56 V 'da ise metalik selenyumun tekrar hidrojen selenür oluşturmak üzere indirgendiği şeklinde açıklanmıştır.



Qiantao ve arkadaşları (1991), selenyumun adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayinini bakır iyonunun dibromopiaselenol sistemi üzerindeki hassaslaştırıcı etkisini inceleyerek yapmışlardır. Seyreltik nitrik asit oratmında 4,6-diBr-PIS, -0,67 V (Ag/AgCl 'ye karşı) 'da bir adsorptif katodik sıyırma piki vermektedir (HMDE elektrodunda). Bu çözeltiye Cu^{2+} iyonu ilavesi pik akımını artırmakta ve indirgeme potansiyelini negatif yöne kaydırmaktadır. Bu şekilde selenyum tayini Cu^{2+} iyonu ile hassaslaştırılarak yapılabilmekte, 0,02-50 ng/mL Se(IV) derişimleri aralığında -0,45 V 'da 6 dakika biriktirmeyle pik yüksekliği ile derişimler arasında selenyum tayinine imkan veren kalibrasyon grafiği elde edilmektedir. Bu metod sertifikalı standart maddelere uygulanmış ve doğruluğu gösterilmiştir. Dibromopiaselenol sistemi üzerinde Cu^{2+} 'nin hassaslaştırıcı etkisinin mekanizması araştırılmıştır.

Tommaso ve arkadaşları (1994), geliştirdikleri bir metodla selenyum tayinini Se(IV) ile 2,3-diaminonaftalin (2,3 DAN) kompleksinin karbon pasta elektrot (CPE) üzerindeki adsorptif katodik sıyırma pikinden gerçekleştirmişlerdir. pH = 2 (0,01 mol L⁻¹ HCl + 0,1 mol L⁻¹ KCl) ortamında CPE üzerinde biriktirilen kompleks, ortam değiştirme işlemi uygulanarak çalışma elektrodu 0,01 mol L⁻¹ HNO₃ + 0,1 mol L⁻¹ KNO₃ çözeltisine alınmış ve kompleks çözeltiye sıyırılarak tayin yapılmıştır. Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlarda kesinlik %8 ve tayin limiti 1,25×10⁻⁷ mol L⁻¹ olarak bulunmuştur.

Selenyum (IV)-tiyoglikolik asit kompleksinin (4 M HCl 'de) HMDE üzerinde Ads.CSV ile tayini bizim çalışmamızda yer almaktadır (İnam ve Somer, 1997). -0,1 V 'da 2 dakika biriktirme süresinden sonra katodik sıyırma ile -0,46 V'da elde edilen kompleksin adsorptif indirgenme pikinden $6,0 \times 10^{-8}$ M - $8,5 \times 10^{-7}$ M Se(IV) derişimleri arasında doğrusal bir kalibrasyon grafiği elde edilmiş ve $9,3 \times 10^{-8}$ M Se(IV) 'un, %5,4 (n = 5) bağıl standart sapma ile tayini yapılmıştır. 2 dakika biriktirme süresinde tayin limiti $2,0 \times 10^{-8}$ M Se(IV)'dür.

Adsorptif sıyırma voltametrisi ile selenyumdan başka bir çok organik moleküllerin ve elementlerin tayinleri de yapılabilmektedir. Literatürde bununla ilgili rastlanan çalışmalar şunlardır;

Kalvoda (1982), adsorptif sıyırma voltametrisi ile statik cıva damla elektrodu üzerinde bazı alkolidlerin, lokal anestezi maddelerinin, yüzey aktif maddelerinin ve inorganik iyonların tayinlerini gerçekleştirmiştir.

Kalvoda (1984), birçok elektroaktif organik bileşiğin asılı cıva damlası üzerindeki adsorptif birikmesini çalışmıştır. Bu metodla diazepam, nitrazepam, papaverin ve aromatik nitro bileşikler 1×10^{-9} ile 1×10^{-6} M aralığında %5 ile %7 bağıl hatalarla tayin edilmiştir. Biriktirme potansiyelinin ve biriktirme süresinin etkileri araştırılmıştır. Doğrudan voltametrik ölçümlere göre adsorpsiyon tekniğinin hassasiyeti 1-1,5 kat artırdığı belirtilmektedir.

Naumann ve arkadaşları (1992), yüksek saflıktaki maddelerde (suprapur) Cd, Tl, Cu, ve Bi tayinlerini asılı cıva damla elektrodu ve cıva filmi elektrodu üzerinde adsorptif sıyırma voltametrisi ile gerçekleştirmişlerdir. Alkali ve toprak alkali metal tuzlarında yapılan tayinlerde bulunan eser elementlerin

miktarları (ng/g düzeyinde) daha önceki literatür değerleriyle ve değişik voltametrik tekniklerle bulunan sonuçlarla karşılaştırılmaktadır.

Han ve arkadaşları (1993), kobalt(II)/1-nitroso-2-naftol şelatını sitrat (pH = 8,6) tamponu çözeltisinde, SMDE üzerindeki adsorptif sıyırma voltametrisinden tayin etmişlerdir. -0,2 V biriktirme potansiyeli 10 dakika süreyle uygulanmış ve adsorbe şelat -0,51 V 'da eser kobalt tayininde kullanılabilecek keskin bir pik vermiştir. Pik akımının 10^{-8} ile 10^{-9} M Co(II) derişim aralığında orantılı olarak arttığı, $2,2 \times 10^{-8}$ M Co(II) tayini için bağıl standart sapmanın %2,6 (n = 7) ve tayin limitinin 2 dakikalık biriktirme süresinde için 0,05 ppb olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bazı iyonların girişim etkileri de incelenmiştir.

Karakaplan ve Henze (1993), bitki numunelerinde molibden(VI) tayinini, Mo(VI)-kloranilik asit kompleksinin HMDE üzerinde adsorptif biriktirmesinden sonra, adsorbe kompleksi indirgeyerek yapmışlardır. DPAdsSV metoduyla $0,02 \text{ ng mL}^{-1}$ ($2,1 \times 10^{-10}$ M) Mo(VI) tayini pH = 2-3 'de -0,2 V biriktirme potansiyelinde, 1 dakika biriktirme süresi uygulanarak, -0,60 V civarında elde edilen indirgenme pikinden yapılmıştır.

Wang ve arkadaşları (1993), adsorptif sıyırma voltametrisi ile çilek numunesinde mangan tayini yapmışlardır. %0,03 askorbik asit ve %0,001 jelatin içeren 0,005 M borat ortamında (pH $\cong$ 8 'de, -1,30 V biriktirme potansiyeli 1 dakika uygulanıp negatif yönde potansiyel taraması yapıldığında) -1,53 V 'da mangana ait oldukça duyarlı bir adsorptif indirgeme piki gözlenmektedir (HMDE elektrodu üzerinde). Bu pik akımı $1,0 \times 10^{-8}$ M ile 2×10^{-6} M Mn derişimi için doğrusallık göstermekte ve bu aralıkta tayin yapılabilir. Tayin limiti 3×10^{-9} M 'dır. Burada jelatin ve askorbik asitin

Mn ile ternary kompleks oluşturabileceği ve bunun pik akımını kuvvetlendirebileceği belirtilmektedir. Bu metod $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) karışımında parçalanmış çilek numunesine uygulanmış çilekte ortalama 5,4 mg/kg Mn tayini yapılmıştır.

Nimmo ve Fones (1994), adsorptif katodik sıyırma voltametrisi tekniğini atmosferik numunelerde Cu, Cd, Ni ve Co tayinleri için uygulamışlardır. Asit karışımlarında parçalanmış standart referans numunelerde AdsCSV ile Cu, Cd, Ni ve Co tayinleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi ve indüktif kapıl plazma- kütle spektroskopisi ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanarak metodun doğruluğu tartışılmıştır. Referans standart numunelerde AdsCSV ile Ni ve Co tayinleri numunenin UV-ile ışınlanmasıyla ve ışınlanmaksızın yapıldığında farklılık göstermezken, Cu ve Cd tayinlerinde farklılık göstermektedir. Bu da çözünürleştirilen hava numunesinde çözünmüş bulunan organik bileşenin Cu ve Cd ile kompleks oluşturmasından kaynaklanmaktadır.

Melian ve arkadaşları (1994), yüksek hızlı adsorptif katodik sıyırma voltametrisi (high speed adsorptif cathodic stripping voltametry, HSACSV) ile deniz suyunda doğrudan kobalt tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu metod Co(II)-dimetilglioksimin indirgenme akımının nitrit katalitik etkisiyle ve yüksek tarama hızlı voltametrinin birleştirilmesiyle güçlendirilmesine dayanmaktadır. Ayrıca çalışmada tampon etkisi, pH etkisi, nitrit derişimi etkisi ve tarama hızının etkisi incelenmiştir. -0,9 V 'luk adsorptif biriktirme potansiyeli 30 s 'lik süreyle uygulanmakta ve -1,25 V 'da gözlenen pikten kobalt tayini yapılmaktadır. Deniz suyunda kobalt tayininde tayin limiti 5,9 pM Co olarak bulunmuştur.

Economou ve arkadaşları (1994), uranyum(VI) tayinini kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile döner disk cıva film elektrodu üzerinde 8-hidrosikinolin ile kompleksleştirerek yapmışlardır. Bu metod sertifikalı deniz suyu numunesine uygulanmış ve U(IV) tayini %7,2 doğrulukta ve %7,8 bağıl standart sapma ile tayin edilmiştir.

Gao ve Siow (1996), biyolojik numunelerde kalay tayinini diferansiyel puls adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile gerçekleştirmişlerdir. Bu metodda kalayın 8-hidroksikinolin ile kompleksi pH = 3 asetat tamponu içerisinde, -0,25 V biriktirme potansiyeli uygulanarak 5 dakika karıştırılmış ve HMDE üzerinde biriktirilmiştir. 50 nM kalay tayini için bağıl standart sapma %1,4 'dür. Bu metod kan numunesine uygulanmış ve kanda 730 µg/L kalay tayini yapılmış, kan numunesine kalay ilavesiyle aynı işlem tekrar edildiğinde % geri kazanma %104 olarak gerçekleştirilmiştir.

Selenyum insan vücudunda belli sınırlar altında veya üstünde bulunduğunda bazı hastalıklara yol açmakta veya toksik etki göstermektedir (Underwood, 1977). Bundan dolayı insan kanında selenyum tayini bir çok elektroanalitik teknikle yapılmıştır. Bununla ilgili olarak literatürde rastlanan bazı çalışmalar şunlardır;

Bi-Xia ve arkadaşları (1985), DPCSV ile bütün kanda ve kan serumunda selenyum tayini yapmışlardır. 0,5 mL kan numunesi HNO₃-HClO₄ asit karışımında parçalanmış, 0,15-0,24 N HClO₄ ortamında -0,2 V biriktirme potansiyeli 120 s 'lik süreyle uygulandıktan sonra, negatif yönde potansiyel taraması yapılmıştır. -0,50 V 'da (Ag/AgCl 'ye karşı) gözlenen sıyırma pikinden, standart Se(IV) ilavesiyle selenyum tayini yapılmıştır. 0,1-12 ppb aralığında doğrusal kalibrasyon grafiği elde edilmiş ve tayin sınırı 0,1 ppb Se bulunmuştur. Sağlıklı insanlardan alınan tüm kanda yapılan çalışmalarda ortalama 200 ppb Se bulunurken kan serumunda 97 ppb Se bulunmuştur.

Dabuo ve Jinghao (1987), katodik diferansiyel puls polarografisi ile tüm kanda selenyum tayini yapmışlardır. 2 mL kan numunesi kroze içerisinde 480 C°'lik fırında beyaz kalıntıya dönüşüncüye kadar ısıtılmıştır. Kalıntı 1:1 H₂SO₄ ile çözülmüş; birkaç damla HClO₄ ilavesinden sonra beyaz dumanlar çıkıncaya kadar hot-plate üzerinde yaklaşık kuruluğa kadar ısıtılmıştır. 10 mL 'ye tamamlanan numunenin -0,15 V ile -0,25 V (DKE'ye karşı) arasında DPP polarogramı alınmıştır. Yedi farklı insan kanında yapılan tayinlerde bulunan Se miktarı bağıl standart sapmalarıyla birlikte şöyledir.; 0,300 (%2,6), 0,295 (%1,2), 0,303 (%1,0), 0,300 (%0,5), 0,317 (%6,4), 0,243 (%0,7) ve 0,257 µg mL⁻¹ Se (%3,5). Kül etme yöntemiyle parçalanmış numunelerde selenyum kaybı %3 olarak bulunmuştur.

Somer ve Karacan (1997), anodik sıyırma voltametrisi ile insan kanında Se tayinini cıva filmi elektrodu kullanarak yapmışlardır.

Searle ve arkadaşları (1973), ASV ile kanda ve ürede kurşun tayini yapmışlardır. İnsan parmağından alınan 0,05 mL kan numunesi 0,2 mL %70 HClO₄ içerisine alınarak metal ısıtma bloklarına konmuş ve hot-plate üzerinde 30 dakika yaklaşık kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Soğutulan numune su ile 4 mL 'ye tamamlanmış ve ASV hücrelerine konarak -800 mV 'da 20 dakika süreyle biriktirme potansiyeli uygulanmıştır. Anodik yönde yapılan potansiyel taramasından elde edilen pikten Pb tayinleri yapılmıştır.

3. ELEKTROKİMYASAL METODLARIN TEORİSİ

Bu bölümde elektrokimyasal analizlerin ve kinetik çalışmaların yapıldığı polarografi, dönüşümlü voltametri, kronopotansiyometri, kronoamperometri, kronokulometri ve sıyırma voltametrisinin teorik açıklamaları ve çalışma prensipleri yer almaktadır.

3.1. Polarografi

Bu kısımda polarografinin temel prensipleri, normal polarografi ve puls polarografideki akım-potansiyel ilişkileri açıklanacaktır.

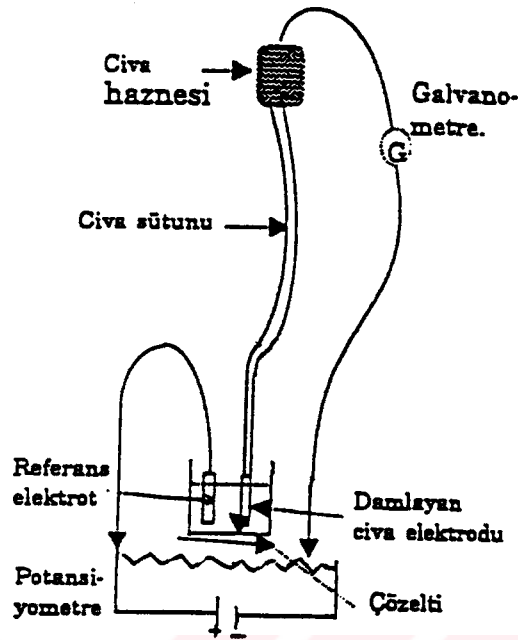
3.1.1. Normal polarografi (dc)

1927 yılında Çekoslovak bilim adamı Jaroslav Heyrovsky polarografiyi ilk geliştiren bilim adamıdır. Polarografinin ilk kullanımı dc polarografi (normal polarografi) olmasına rağmen bugün bu teknik oldukça geliştirilmiştir, fakat temel prensipleri hep aynıdır. Genellikle eser elementlerin analizlerinde kullanılan polarografi tekniği, kinetik çalışmalarda da önemli bir yer tutmaktadır. Bu teknikle bir çok elementin yanı sıra yükseltgenebilir veya indirgenbilir fonksiyonel grubu bulunan organik bileşiklerin de analizi yapılabilmektedir.

Polarografi iki elektrot arasındaki elektroliz sırasında oluşan akım-potansiyel eğrileri ile ilgilidir. Burada indikatör elektrot olarak bir mikroelettrod olan damlayan cıva elektrodu kullanılır. Cıva elektrodu polarize olabilen ve üzerindeki hidrojen aşırı gerilimi oldukça yüksek olan bir elektroddur. Polarize elektrot uygulanan potansiyeli elektrot reaksiyonu hızında bir değişiklik olmadan takip

eder. Polarize olmayan elektrodun 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 elktrot arasına sabit bir hızla artan potansiyel uygulanırken, elektroaktif türün indirgenme potansiyelinde (veya yükseltgenme) oluşan akım ölçülür. Ölçülen bu akım elektroaktif türün derişimi ile orantılı olduğundan kantitatif tayine imkan verir.

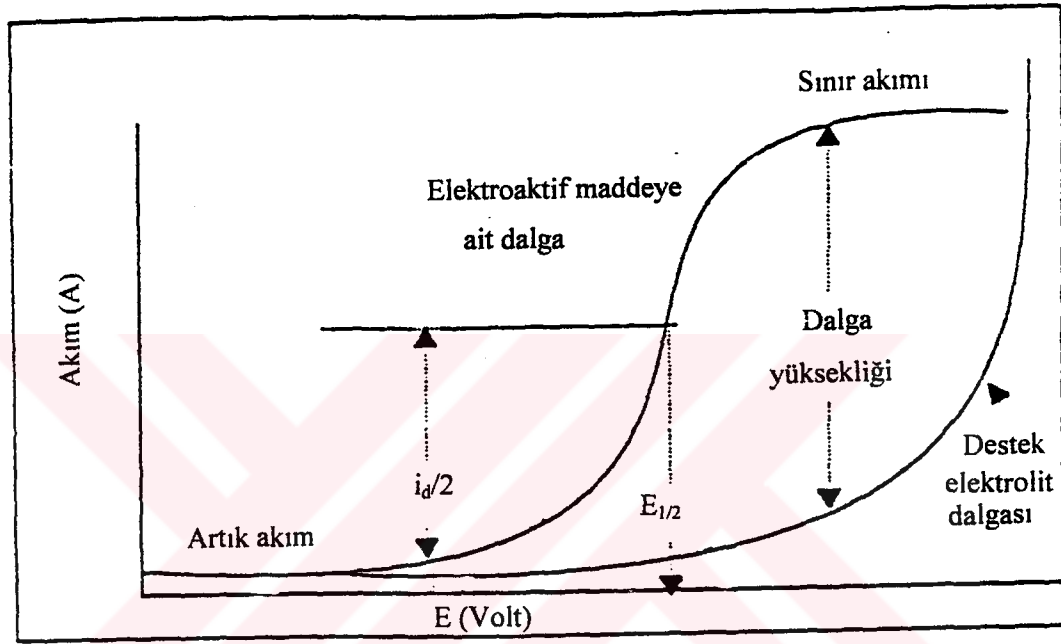
Voltametri elektrod potansiyelinin değişmesiyle elektrolitik hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanan elektroanalitik metodların genel adıdır. Polarografi voltametrik metodlardan biridir. Voltametrinde çalışma (indikatör) elektrotu ile referans elektrot arasına potansiyel uygulanır, indirgenme veya yükseltgenme sonucunda olan akım ise karşıt elektrot ile çalışma elektrodu arasında ölçülür. Çalışma elektrodu olarak ise cıva, altın, platin, grafit v.b. elektrodlar kullanılır. Polarografide çalışma elektrodu olarak kullanılan damlayan cıva elektrodu (DCE) belli bir 40-90 cm yükseklikteki cıva haznesinden teflon hortumla polarografi hücresine gelen cıvanın, çözelti içerisine 0,05-0,08 mm iç çaplı kılcal bir cam borudan düşmesiyle oluşur. Damla büyüklüğü kılcal borunun iç yarıçapına ve hidrostatik basınca (cıva kolon yüksekliğine) bağlı olarak değişir. Damlayan cıvaya uygulanan potansiyel bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot olarak genelde Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılır. Uygulanan potansiyele karşı ölçülen akımın grafiğe çevrilmesiyle elde edilen şekle "Polarogram" adı verilir. Şekil 3.1 de polarografi cihazının basit bir şeması ve Şekil 3.2 'de ise normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi görülmektedir.



Şekil 3.1. Polarografi cihazının basit bir şeması

Polarografide çalışma elektroduna uygulanan potansiyel sabit bir hızla negatif potansiyel yönünde veya pozitif potansiyel yönünde uygulanabilir. Potansiyel taraması sırasında oluşan akım elektroaktif türün indirgenmesinden veya yükseltgenmesinden dolayı olabilir. Yükseltgenmeden dolayı olan akıma "anodik akım" indirgenmeden dolayı olan akıma ise "katodik akım" adı verilir. Şekil 3.2. 'de görüldüğü gibi normal polarogramda S-eğrisi gözlenir ve belli bir potansiyelden sonra akım sabit kalır. Ortamda henüz ölçülecek elektroaktif tür yokken destek elektrolitin polarogramı alındığında çok küçük de olsa bir akım gözlenir ve bu akıma "artık akım" denir. Artık akım ile elektroaktif türün akımının sabit kaldığı plato bölgesindeki (sınır akımı) akımın farkı "difüzyon akımıdır". Bu akım elektroaktif türün derişimi ile orantılı olduğundan kantitatif tayinde kullanılır. 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 akımından) faydalanarak da kantitatif analiz yapılır.



Şekil 3.2. Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi

Damlayan cıva elektrodunun üstünlüğü ve eksikliği şöyle özetlenebilir;

Üstünlükleri;

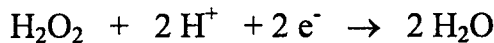
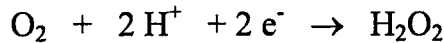
- Cıva elektrodu üzerinde hidrojenin aşırı gerilimi diğer metallere göre daha yüksektir. Yani H^+ oldukça negatif potansiyellerde indirgenir, bu da normalde hidrojenden daha zor indirgenen bir çok elektroaktif türün H^+ 'dan daha pozitif potansiyellerde indirgenmesini ve tayinini mümkün kılar.

- b) Civanın sürekli damlamasından dolayı her zaman taze ve temiz bir elektrot oluşur. Elektrot yüzeyinin kirlenmesi hemen hemen söz konusu değildir.
- c) Elektrot yüzeyi pratikçe her zaman aynı kalır. Bazı iyonlar (Cu^{2+} , Zn^{2+} gibi) cıva damlasında indirgenip cıva ile malgama verirler, fakat indirgenme çok az olup cıva elektrot yüzeyini değiştirmez.

Eksiklikleri;

- a) Cıva toksik bir elementtir. Polarografide çok saf ve temiz cıva kullanılması gerektiğinden temizlenmesi esnasında cıva buharından kaçınmak gerekir.
- b) Cıva elektrodu +0,4 V 'dan daha yüksek potansiyellerde yükseltgendiğinden bu potansiyelden daha pozitif potansiyellerde çalışamaz.

Suda çözünmüş oksijen bulunduğundan polarografik çalışmalarda çözelti içerisinde inert bir gaz (N_2 , Ar vs.) geçirilerek çözünmüş oksijen uzaklaştırılır. Çünkü çözünmüş oksijen cıva üzerinde indirgenir ve oluşan indirgenme dalgaları analiz edilecek olan maddenin dalgalarını örter veya girişim yapar. Ortam pH 'sına göre değişen oksijen indirgenme potansiyelleri asidik ortamda -0,05 V 'da peroksit ve -0,9 V civarında suya indirgenme şeklinde gözlenir.



3.1.2. Sınır akımı

Bir polarografik dalgaının plato bölgesindeki toplam akım veya sınır akımı birkaç akımın bileşimidir. Ortamda elektroaktif tür yokken aynı koşullarda destek elektrolitin verdiği akım "artık akım" dır. Elektroaktif türün indirgenmesinden veya yükseltgenmesinden dolayı olan akım toplam akım ile artık akım arasındaki fark kadardır. Eğer incelenecek olan elektroaktif madde iyonik yapıda ise bu

iyonlarla elektrot arasında elektrostatik bir etkileşim mevcuttur. Herhangi bir elektrostatik etkinin olmadığı koşullarda ölçülen sınır akımı ile bu koşullarda elde edilen sınır akımı arasındaki farka "göç akımı" denir. Polarografide elektroaktif türün göç akımı istenmediğinden ortama yüksek derişimde destek elektrolit eklenerek, incelenecek türün göç akımı önlenir. Bu durumda incelenecek türün taşıma sayısı minumuma düşürülerek , elektrostatik göç elektroinaktif olan destek elektrolit tarafından sağlanır. Polarografik dalga yüksekliğinin en önemli bileşeni difüzyon akımıdır. Polarografik şartlar dalga yüksekliğinin sadece difüzyon akımından dolayı olması için ayarlanır. Plato bölgesinde elektroaktif tür elektrot yüzeyine gelir gelmez indirgenir (veya yükseltgenir). Bu durumda elektrot yüzeyinin hemen yanındaki tabakada derişimi sıfır olur. Elektrod yüzeyiyle ana çözelti arasında konsantrasyon farkı olacağından difüzyon kuvveti oluşur. Polarografide elektroaktif türün sadece bu konsantrasyon farkından (konsantrasyon gradyanı) dolayı elektrot yüzeyine gelmesi istenir ve bu şekilde oluşan akıma "difüzyon akımı" denir. Bununla beraber elektroaktif türün elektrot yüzeyine ulaşması bazı durumlardan dolayı etkilenebilir. Örneğin elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürün çözeltideki başka bir türle yeni bir elektroaktif tür oluşturabilir ve bu durumda ölçülen dalga yüksekliğinde bunun da katkısı bulunur. Bazen elektroaktif türün elektrot yüzeyinde aşırı olmasından veya elektrot reaksiyonu sonucu oluşan üründen kaynaklanan adsorpsiyon filmi oluşabilir. Sınır akımının değişik bileşenlerini ve bunların kaynaklarını açıklamak gerekir.

3.1.2.1. Artık akım

Polorogramda plato bölgesinde ölçülen sınır akımının faradayik akım ve artık akım olmak üzere iki bileşeni vardır. Bu akımlar arasındaki fark elektroaktif türün indirgenmesine (veya yükseltgenmesine) ait olan akımdır.

Eğer damlayan cıva elektrodu herhangi bir potansiyel uygulamaksızın KCl çözeltisine daldırılırsa cıva yüzeyinde Cl^- iyonları adsorblanarak cıva negatif yükle yüklenir. Cıva yüzeyine adsorbe olan Cl^- iyonlarını itmek için elektrot negatif elektrik ile yüklenmelidir. Bu amaçla elektroda uygulanan potansiyele "elektrokapiler maksimum potansiyeli" denir ve E_m ile gösterilir. E_m değeri 0,1 M KCl için -0,461 V, 0,1 KBr için -0,589 V ve 0,1 F KSCN için ise -0,589 V 'dur. Bu değerlerden Br^- iyonlarının Cl^- iyonlarından daha kuvvetli adsorbe oldukları anlaşılmaktadır. Eğer 0,1 F KCl çözeltisi içerisindeki cıva elektrodu tuz köprüsüyle bir DKE 'ye bağlanıp hücreye -0,461 V potansiyel uygulanırsa bu potansiyelde Cl^- iyonları itilebilir.

$$E_h = -0,461 \text{ V}$$

$$E_h = E_{\text{DCE}} - E_{\text{DKE}}$$

$$E_{\text{DCE}} = E_h + E_{\text{DKE}} = -0,461 + 0,244 = -0,217 \text{ V}$$

Hesaplanan bu potansiyelde DCE yüzeyine yakın bölgede K^+ ve Cl^- konsantrasyonları ana çözeltide olduğu gibi birbirine eşittir. Eğer hücreye E_m değerinden daha negatif (örneğin -1,0 V) bir potansiyel uygulanırsa elektroda yakın bölgede Cl^- iyonları itilir ve K^+ iyonları yüzeye gelir. Bu durumda çözeltiye yakın bölgede K^+ iyonları daha fazla olur. Negatif yüklü elektrodla hemen çevresindeki pozitif yük arasında elektriksel çift tabaka oluşur. Bu durumda E potansiyeli uygulanmış bir çift tabakanın biriktirdiği yük miktarı

$$q = C'_{\text{F}(E)} A (E_m - E) \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanır.

Bu eşitlikte;

q = Elektrik yük miktarı (μC)

$C'_{F(E)}$ = Çift tabakanın birim yüzey için kapasitansı ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)

A = Elektrot yüzey alanı (cm^2)

E_m = Elektrokapiler maksimum potansiyeli (Volt)

Tek bir cıva damlası ömrü boyunca dc polarografideki potansiyel değişimi çok küçük olduğundan ihmal edilebilir. $i = dq/dt$ olduğundan t anındaki kapasitif akım;

$$i_c = C'_{F(E)} \frac{dA_{\max}}{dt} (E_m - E) \quad (3.2)$$

Burada $A_{\max}$ damlanın en büyük alanıdır ve m ve t cinsinden ifadesi

$A_{\max} = 4\pi r_{\max}^2$ 'dır ve bu Eş. 3.2 'de yerine konursa

$$i_c = 0,00853 C'_{F(E)} (E_m - E) m^{2/3} t^{2/3} \quad (3.3.a)$$

eşitliği elde edilir.

Bu eşitlikten E değeri E_m 'den daha negatif olduğunda i_c 'nin pozitif olduğu $E = E_m$ olduğunda ise i_c 'nin sıfır olduğu görülür. $C'_{F(E)}$ değeri potansiyelden bağımsız ve i_c 'ye karşı E grafiği doğrusal bir grafik göstermektedir.

Yukarıdaki Eş. 3.3.a 'da belli bir çözelti için belli bir potansiyelde,

$$i_c = [C'_{F(E)} t^{-1/2}] m^{2/3} t^{1/6} \quad (3.3.b)$$

şeklinde yazılabilir. Difüzyon akımının $m^{2/3} t^{1/6}$ ile orantılı olduğu İlkoviç eşitliğinden bilindiğine göre i_d/i_c değeri $t^{1/2}$ ile orantılıdır. Yani damla ömrü azaldıkça i_d/i_c oranı düşer ve duyarlılık azalır. Bir damla ömrü boyunca kapasitif akımın değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$i_c = 0,00569 C_{F(E)}' (E_m - E) m^{2/3} t^{2/3} \quad (3.4)$$

3.1.2.2. Difüzyon kontrollü sınır akımı

Eğer DCE 'na uygulanan potansiyel durgun çözeltide destek elektrolitli ortamda ve sınır akımı bölgesinde ise, elektrot yüzeyine ulaşan elektroaktif tür hemen indirgeniyor veya yükseltgeniyorsa sınır akımının difüzyon akımı tarafından kontrol edildiği söylenebilir. Bu durumda sınır akımının elektron transfer basamağının kinetiği veya homojen çözelti kinetiği tarafından kontrol edilmesi söz konusu değildir. 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 difüzlenme olacaktır. Çözeltiden geçen akım, elektrot yüzeyine difüzlenip burada elektrolizlenen madde miktarıyla orantılıdır. Bu koşullarda sınır akımı "difüzyon kontrollü sınır akımı" olarak adlandırılabilir (i_d).

Difüzyon akımı elektrot yüzeyinde konsantrasyon gradyanı ile tayin edilir ve $(\partial c / \partial x)_{x=0}$ şeklinde gösterilir. Fick 'in 1. kanununa göre birim yüzeye difüzlenen madde miktarı;

$$i = n F A D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.5)$$

şeklindedir. Burada n = Yük transfer basamağındaki elektron sayısı, F = Faraday, A = Elektrot yüzey alanı, D = Difüzyon katsayısı 'dır.

Lineer difüzyon için Fick 'in 2. kanunu;

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.6)$$

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

$$i = n F A q(0,t) \quad (3.7)$$

$q(0,t)$ elektrodun birim yüzeyine t anında gelen madde miktarıdır. Fick kanunlarında gösterilen diferansiyel denklemlerin büyüyen küresel elektrot için çözülüp q değerinin Eş. 3.7 'de yerine konmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$i = 0,732 n F (C - C_{x=0}) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (3.8)$$

Bu eşitlikteki terimler;

i = Damla ömrü sonundaki akım (A)

n = Aktarılan 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 = Difüzyon katsayısı, (cm²/s)

m = Civanın akış hızı, (g/s)

t = Damla ömrü, (s)

Eş. 3.8, polarogramın her bölgesinde geçerli olup sınır akımı bölgesinde $C_{x=0}$ sıfır olduğundan aşağıdaki eşitliğe indirgenir

$$i = 0,732 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (3.9)$$

Eş. 3.9 "İlkoviç 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.

$$i_d = 0,627 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (3.10)$$

Eğer polarografi sisteminde kolon yüksekliği sabit tutulur, cıva akış hızı (m) ve damla ömrü (t) 'de sabit kalırsa, deney sabit sıcaklıkta yapıldığında difüzyon katsayısı da sabit kalacağından

$$i_d = k C \quad (3.11)$$

olur. Eş. 3.11 'de C ana çözeltideki elektroaktif türün derişimi olduğundan ve bu derişimle difüzyon akımı doğru orantılı olarak arttığından polarografi, kantitatif analizlerde kullanılabilir.

3.1.2.3. Kinetik kontrollü sınır akımı

Polarografinin analitik uygulaması sınır akımının difüzyon kontrollu olması temeline dayanır. Ancak birçok durumlarda dalga yüksekliği elektroaktif türün çözelti içerisinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulmasıyla kontrol edilir. Bu

şekilde sınır akımının kinetik kontrollü olması durumunda polarografinin analitik uygulaması güçleşir. Aşağıda verilen CE mekanizmasıyla yürüyen elektrot reaksiyonunu düşünelim;



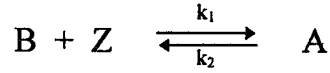
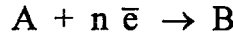
yukarıda verilen kinetik kontrollü elektrot reaksiyonunda sınır akımı ana çözeltideki Y ve A 'nın derişimi ile k_1 ve k_2 hız sabitlerine bağlıdır. Eğer A 'nın derişimi düşük ve k_1 yavaş ise sınır akımı tamamen kinetik kontrollüdür ve $i_L = i_k$ 'dir. Eğer A 'nın denge derişimi yüksek ve k_1 hızlı ise sınır akımının difüzyon kontrollü olduğu açıkça görülür, $i_L = i_d$ 'dir. k_1 orta hızda ise bu durumda sınır akımı difüzyon ve kinetik kontrollü (karışık kontrollü) olacaktır. Eğer CE mekanizması tamamen kinetik kontrollü ise eşitlik şöyle verilebilir.

$$i_L = i_k = 0,493 n D^{1/2} [Y] m^{2/3} t^{2/3} k_1/(k_2^{1/2}) \quad (3.12)$$

kinetik kontrollü sınır akımı cıva kolon yüksekliği ile değişmeyeceğinden bir elektrot reaksiyonunun kinetik veya difüzyon kontrollü olup olmadığı kolaylıkla anlaşılabilir. Zira difüzyon kontrollü sınır akımının $h^{1/2}$ ile değişimi orijinden geçen doğruyu verir.

3.1.2.4. Katalitik kontrollü sınır akımı

Eğer ortamda katalitik etki gösteren Z maddesi varsa ve derişimi yeterince yüksek ise katalitik basamağın hız ifadesi $k_1[Z]_{x=0}$ şeklinde yazılabilir.



Bu durumda $k_1[Z]_{x=0}$ küçükse (B 'nin A 'ya dönüşüm hızı) çok az B tekrar A 'ya yükseltgenir ve dalga yüksekliği sanki Z yokmuş gibi sadece A 'ya bağımlı difüzyon akımı olur. Buna karşın $k_1[Z]_{x=0}$ artarsa kimyasal reaksiyon sonucu elektrot yüzeyinde oluşan indirgenecek olan A miktarı artar ve katalitik akım difüzyon akımından büyük olur ($i_{kat} \gg i_d$). Katalitik akım şöyle ifade edilir;

$$i_{kat} = 0,493 n D^{1/2} [A] m^{2/3} t^{2/3} \left[(k_1 + k_2) [Z]_{x=0} \right]^{1/2} \quad (3.13)$$

Aynen kinetik akım gibi katalitik akım da cıva kolon yüksekliği ile değişmez.

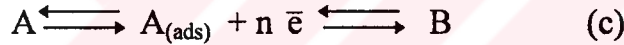
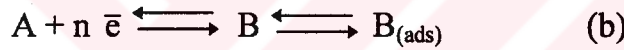
3.1.2.5. Adsorpsiyon kontrollü sınır akımı

Daha önce Bölüm 3.1.2.1 'de bahsedildiği gibi damlayan cıva elektrodu yüzeyindeki adsorpsiyon kapasitif akımda değişikliğe neden olur. Bu durum faradayik akımı birçok yönden olumsuz etkiler. Polarografik akımların adsorpsiyon tarafından etkilenmesi iki şekilde olur.

1. Elektroaktif türler veya elektrot reaksiyonunun ürünü adsorbe olabilir. Bu durumda ayrı bir dalga olan "adsorpsiyon dalgası" gözlenir. Adsorpsiyon dalgasına ilaveten sınır akımı üzerinde maksimal, minimal veya diğer düzensizlikler gözlenebilir.
2. Çözeltinin başka bir bileşeni adsorbe olabilir. Elektrot yüzeyinde böyle bir olay elektrot işlemini etkiler ve polarografik dalgayı kaydırabilir, deforme edebilir veya bölebilir.

Adsorpsiyona benzer başka bir etki ise elektrot üzerinde çözünmeyen ürünlerin film oluşturmastandır. Örneğin cıvanın sülfür içeren çözeltideki yükseltgenmesiyle ($\text{Hg} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{HgS} + 2\bar{e}$) en az üç dalğanın birden oluşması çözünmeyen cıva sülfür filminin elektrot yüzeyindeki oluşumundandır.

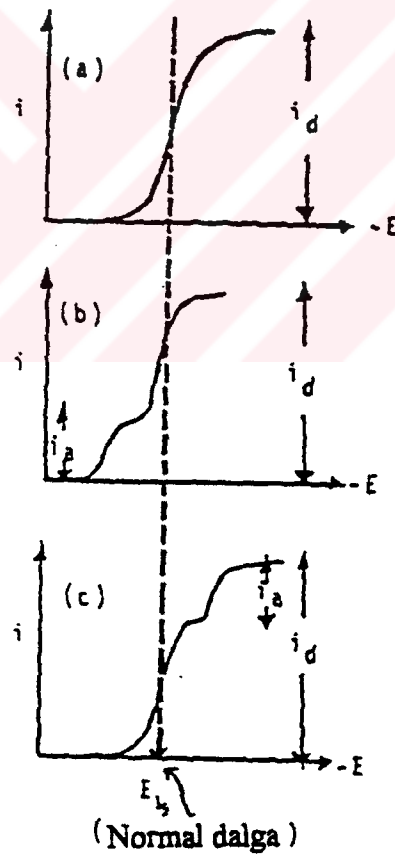
Adsorpsiyon olayının teorik açıklaması, gerek adsorpsiyon izoterminin tabiatından gerekse adsorpsiyonun ve adsorpsiyonu takip eden elektron transferinin kinetiğinden dolayı oldukça komplekstir (Barker, 1960). Buradaki amaç bütün teorik bilgileri vermek yerine basit teorik bilgilerle adsorpsiyonu açıklamaktır. Aşağıdaki elektrot reaksiyonlarını düşünelim;



Yukarıdaki reaksiyon (b) 'de gösterildiği gibi elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürünün adsorpsiyonu sistemin serbest enerjisini artırır ve A 'nın indirgenmesini kolaylaştırır. (c) ile gösterilen reaksiyonda ise A 'nın adsorpsiyonu sistemin serbest enerjisini düşürerek $\text{A}_{(\text{ads})}$ 'nın indirgenmesini adsorpsiyon olmayan duruma göre güçleştirir ve indirgenme negatif potansiyele kayar. İndirgenmenin güçleşmesi polarografik dalğanın yarıdalga potansiyelinin ($E_{1/2}$) negatif yönde kayması demektir, (b) denkleminde gösterilen reaksiyonun $E_{1/2}$ 'si (a) 'da gösterilen normal dalgaya göre daha pozitifdir. Şekil 3.3 'de (a), (b) ve (c) reaksiyonlarına ait polarogramlar görülmektedir.

Eğer ürünün adsorbe olduğu durumu (b) düşünürsek, çok düşük A derişiminde tek bir dalga gözlenir ve bu dalğanın sınır akımı difüzyon kontrollüdür

($i \propto h^{1/2}$). A 'nın derişimi arttıkça ulaşılan bir noktada yeterince B damla ömrü boyunca cıva yüzeyine adsorbe olup tüm yüzeyi kaplar. Daha fazla A 'nın ilavesiyle A 'nın çözünmüş B 'ye indirgenmesi adsorbe B 'ye indirgenmesinden daha zor olduğundan, fazla ilave edilen A 'nın indirgenmesi daha negatif potansiyelde ikinci bir dalga oluşturur. Düşük A derişiminde elde edilen orijinal dalga difüzyon kontrolünden ziyade adsorpsiyon kontrollü olduğundan bu dalganın sınır akımı, i_a , ikinci veya normal dalganın elde edildiği A derişiminden (aşırı A) bağımsız olur.



Şekil 3.3. Normal polarografik dalgalarla adsorpsiyon etkisinin gösterilmesi

- a) Adsorpsiyon etkisi olmadan normal polarografik dalga
- b) Ürün adsorbe olduğunda normal polarografik dalga
- c) Reaktant adsorbe olduğunda normal polarografik dalga

Bu iki dalganın toplam yüksekliği elektrot yüzeyine difüzyonla gelen toplam A 'nın indirgenmesine karşılık gelir ve difüzyon kontrollüdür (Her iki dalgadaki $i \propto h^{1/2}$). Bununla beraber bu dalgalardan hiçbiri kendi başına difüzyon kontrollü değildir. Yukarıda ürünün adsorpsiyonu (B_{ads}) için yapılan açıklamalara benzer şekilde reaktantın (A_{ads}) adsorpsiyonu da açıklanabilir. Ancak reaktantın adsorpsiyonunda (c) düşük A derişiminde elde edilen adsorpsiyon dalgası yüksek derişimdeki A 'nın normal dalgasından daha negatif potansiyeldedir. a, b ve c ile gösterilen denklemlere ait adsorpsiyon dalgaları Şekil 3.3 'de görölmektedir.

Eğer tersinir indirgenmeye giden yükseltgenmiş madde (reaktant) adsorbe olmuşsa (c), "Langmuir izotermi" aşağıdaki sonuçları vermektedir.

$$a = \frac{z w[0]}{1 + w[0]_{x=0}} \quad (3.14)$$

a = DCE 'nin birim yüzey alanına adsorbe olmuş molekül sayısı

w = Adsorpsiyon katsayısı

$[0]_{x=0}$ = Yükseltgenmiş türün elektrot yüzeyindeki denge derişimi

Eğer adsorpsiyon dengesi çok hızlı kurulmuşsa ve elektrot yüzey alanı (Lingane, 1948) $A = 0,85 \text{ m}^{2/3} t^{2/3}$ ise Faraday kanunundan;

$$i = n F a \frac{dA}{dt} = n F \frac{dA}{dt} \frac{z w[0]}{1 + w[0]_{x=0}} \quad (3.15)$$

eğer cıva damlası oluşur oluşmaz yüzey, adsorptif tür tarafından kaplanırsa, (yani $w[0]_{x=0} \gg 1$) bu durumda $i = i_a$ olur ve adsorpsiyon akımı,

$$i_a = n F z (2/3) 0,85 \text{ m}^{2/3} t^{-1/3} \quad (3.16)$$

ve ortalama adsorpsiyon akımı,

$$(i_a)_{ortalama} = n F z 0,85 m^{2/3} t^{-1/3} \quad (3.17)$$

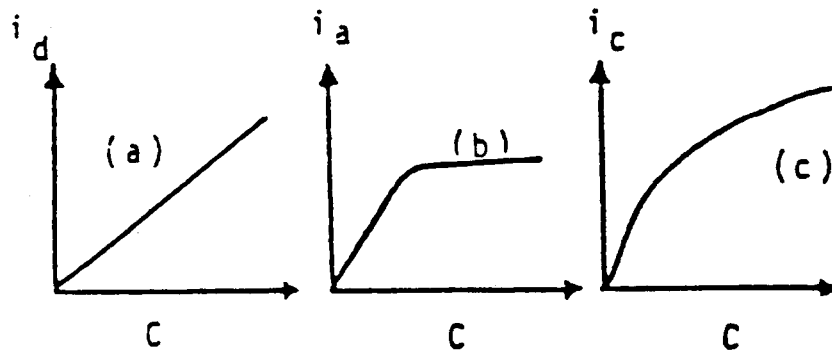
Eş. 3.17 'den sınır akımı

$$i_a = \text{Sabit} \times h \quad (3.18)$$

olur.

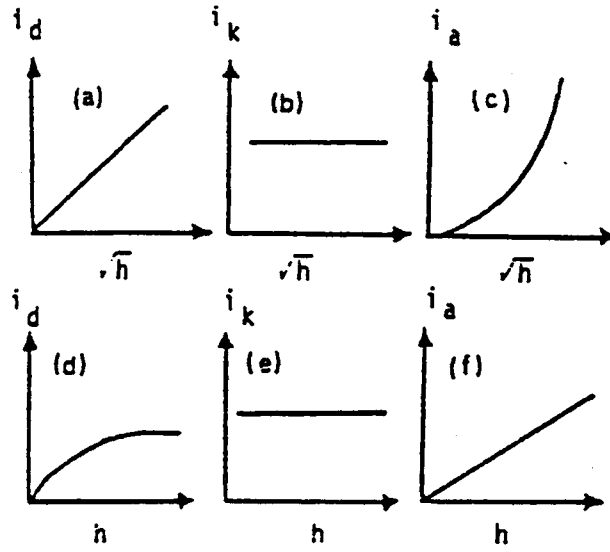
Adsorpsiyon dalgasının en karakteristik özellikleri dalga yüksekliğinin cıva kolon yüksekliği ile lineer değişimi ve akımın belli bir derişimden sonra değişmeyip sabit kalmasıdır.

Yukarıdaki eşitlikler benzer şekilde indirgenmiş türün (B_{ads}) adsorpsiyonu veya çözünmeyen tuzların elektrot yüzeyinde film oluşturması durumunda türetilebilir. Analitik çalışmalarda bütün dalgaların toplam yüksekliği derişime lineer olarak bağlıdır ve adsorpsiyon dalgasından ziyade bu yükseklik kalibrasyon grafiği hazırlanmasında kullanılabilir. Sınır akımının derişimlerle değişimi, difüzyon, kinetik ve adsorpsiyon kontrollü dalgalar için Şekil 3.4 'de verilmiştir. Şekil 3.5 'de ise bu dalgaların cıva kolon yüksekliği ile değişimleri görülmektedir.



Şekil 3.4. Difüzyon, adsorpsiyon ve katalitik kontrollü sınır akımlarının konsantrasyonla değişimleri

- a) Difüzyon ve kinetik kontrollü sınır akımı
- b) adsorpsiyon kontrollü sınır akımı
- c) Katalitik kontrollü sınır akımı



Şekil 3.5. Difüzyon, kinetik ve adsorpsiyon kontrollü sınır akımlarının cıva kolon yüksekliği ile değişimleri ("a, b, c" $h^{1/2}$ ile sınır akımı değişimi; "d, e, f" h ile sınır akımı değişimi)

- a ve d difüzyon kontrollü sınır akımları
- b ve e kinetik kontrollü sınır akımları
- c ve f adsorpsiyon kontrollü sınır akımları

3.1.2.6. İyonik göç

İyonik göç iyonların elektriksel alan etkisiyle hareket etmesine denir. Akım çözeltide iyonlarla taşınır ve her iyonun elektriksel alandaki hızı farklıdır. Akımın bir iyon tarafından taşınan kesri o iyonun mobilitesi (iyonik iletkenliği) ile belirlenir. Eğer bir iyonun konsantrasyonu C_j , iyonik iletkenliği λ_j ise akımın bu iyonlar tarafından taşınma kesri t_j ,

$$t_j = \frac{C_j \lambda_j}{\sum C_j \lambda_j} \quad (3.19)$$

çözeltideki katyonlar katoda doğru elektriksel alan etkisiyle hareket ederler. Bu durumda elektroaktif tür elektroda difüzyonun yanı sıra iyonik göçle de

hareket eder. Polarografide maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla gelmesi istendiğinde, elektroaktif türün taşıma sayısını düşürmek gerekir. Bunun için çözeltiye yüksek derişimde destek elektrolit ilave edilir. örneğin 10^{-3} M PbCl_2 çözeltisinde Pb^{2+} 'nin taşıma katsayısı

$$t_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-}} = 0,48 \quad (3.20)$$

şeklinde yazılabilir.

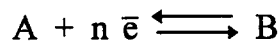
Eğer bu çözeltiye 0,002 M KCl ilave edilirse Eş. 3.20 'nin paydası değişir ve Pb^{2+} 'nin taşıma sayısı düşer.

$$t_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-} + 0,002 \lambda_{\text{KT}} + 0,002 \lambda_{\text{Cl}^-}} = 0,25$$

olur. KCl derişimi Pb^{2+} 'den 100 kat fazla tutulursa Pb^{2+} 'nin taşıma sayısı sıfıra yaklaşır.

3.1.3. Akım-potansiyel ilişkileri

Şekil 3.2 'de akım potansiyel ilişkisine bağlı olarak dc polarogramı verilmiştir. Plato bölgesinde akım potansiyelden bağımsızdır ve bu bölgede tam bir konsantrasyon polarizasyonu vardır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için bütün potansiyellerde E-i eğrisinin şekli Nernst ve İlkoviç eşitliğinin birleştirilmesiyle ortaya konulabilir. Eğer A tersinir olarak B 'ye indirgenirse (örneğin $\text{Cd}^{2+} + 2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{amalgam})}$)



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A]_{x=0}}{[B]_{x=0}} \quad (3.21)$$

A, elektrot yüzeyine doğru difüzlennmektedir. İlkoviç eşitliğinden;

$$i = 0,732 n F ([A] - [A]_{x=0}) D_A^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

$$i = i_d - 0,732 n F ([A]_{x=0}) D_A^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

ve

$$[A]_{x=0} = \frac{i_d - i}{0.732 n F D_A^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}} \quad (3.22)$$

Elektroliz sonucu oluşan B hem çözeltiyeye difüzlennir ve hem de cıva içerisinde difüzlennerek amalgam oluşturur. Her iki durumda;

$$i = 0,732 n F ([B]_{x=0} - [B]) D_B^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

fakat $[B] = 0$ 'dır ve,

$$[B]_{x=0} = \frac{i}{0.732 n F D_B^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}} \quad (3.23)$$

Eş. 3.22 ve Eş. 3.23 'ü Eş. 3.21 'de yerine koyarsak

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \left(\frac{D_B}{D_A} \right)^{1/2} \quad (3.24)$$

elde edilir.

Yükseltgenmiş ve indirgenmiş türün difüzyon sabitleri birbirine çok yakın olduğundan D_B/D_A oranı $\cong 1$ olur ve Eş. 3.24;

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (3.25)$$

şeklinde yazılabilir.

$I = i_d/2$ olduğundan $E = E_{1/2}$ ve $E_{1/2} = E^\circ$ 'dir. Bunları Eş. 3.25 'de yerine koyarsak;

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (3.26)$$

eşitliği elde edilir. Bir indirgenme dalgasının akım potansiyel ilişkisi ilk kez Heyrovsky ve İlkoviç tarafından türetilmiştir ve Eş. 3.26 "Heyrovsky-İlkoviç Eşitliği" olarak bilinir.

Eş. 3.26 kullanılarak E 'ye karşı $\log (i_d - i)/i$ grafiğe geçirilirse eğimi $2,303 RT/nF$ olan lineer bir grafik elde edilir. $i = i_d/2$ alındığında $\log [(i_d - i)/i] = 0$ 'dır ve $E = E_{1/2}$ bulunur. Bu şekilde çizilen grafikten reaksiyonun tersinir olup olmadığı ve $E_{1/2}$ 'nin değeri hesaplanabilir. $E_{1/2}$ elektroaktif tür için karakteristiktir ve derişimden bağımsızdır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için çizilen lineer grafiğin eğiminden transfer edilen elektron sayısı hesaplanabilir. Ancak bu işlem zaman alıcı olduğundan alternatif olarak polarogramın $E_{1/4} - E_{3/4}$ farkından da transfer edilen elektron sayısı bulunabilir. $E_{1/4}$ ve $E_{3/4}$ değerleri $(1/4)i_d$ ve $(3/4)i_d$ değerlerinden ölçüldüğünden;

$$E = E_{1/2} + 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_d - i}{i} \text{ 'de;}$$

$E = 1/4$ ve $3/4$, $i = (1/4)i_d$ ve $i = (3/4)i_d$ yerlerine konursa,

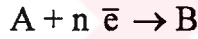
$$E_{1/4} = E_{1/2} + 2,303 \frac{RT}{nF} \log 3$$

$$E_{3/4} = E_{1/2} + 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{1}{3}$$

$$E_{1/4} - E_{3/4} = 2,303 \frac{RT}{nF} \log 9 = 0,95 \left(2,303 \frac{RT}{nF} \right) \quad (3.27)$$

elde edilir.

Tersinmez bir reaksiyon için Nernst eşitliği geçersizdir ve hız teorisi kullanılmalıdır. Bir tersinmez indirgenme için;



$$E = E^\circ + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_d - i}{i} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln 0.886 k_s \left[\frac{t}{D} \right]^{1/2} \quad (3.28)$$

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{\alpha nF} \ln 0.886 k_s \left[\frac{t}{D} \right]^{1/2} \quad (3.29)$$

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (3.30)$$

burada k_s standart hız sabiti, α transfer katsayısı ve t damla ömrüdür. Eş. 3.30 'daki α değeri potansiyelden bağımsızdır ve 0 ile 1 arasında değişir. E 'ye karşı $\log (i_d - i)/i$ 'nin eğimi tersinir reaksiyona göre daha büyüktür. Çünkü α , 0 ile 1 arasında değişir. Aynı şekilde $E_{1/4} - E_{3/4}$ değeride tersinir durumdan daha büyüktür. Tersinmez indirgenmede $E_{1/2}$, tersinir durumdakinin aksine damla süresine ve hız sabitine bağlıdır. Bir reaksiyonun tersinirliği dalga şeklinden, pozisyonundan ve damla ömrüne bağlılığından anlaşılabilir.

3.1.4. Puls polarografisi

Puls polarografisi metodları Barker tarafından geliştirilmiştir (Barker, 1960). dc polarografide hücreye sabit bir potansiyel uygulayıp oluşan akım ölçülürken, puls polarografisinde potansiyel periyodik olarak kısa zaman aralıklarında uygulanmaktadır. Normal puls polarografisinde elektroda uygulanan potansiyel pulsları faradayik akımın olmadığı başlangıç potansiyelinden itibaren artan genliklerle uygulanır. Uygulanan potansiyel puls 'ları yaklaşık 40-60 s süreyle sınırlıdır, fakat puls 'lar arasındaki potansiyel daima başlangıç değerine döner. Damlayan cıva elektrodunda elektrot yüzeyi damla süresince değişmesine rağmen puls 'lar daima sabit süreyle uygulandığından, sabit elektrot yüzeyi korunmuş olur. Akım ölçümü herbir puls süresinin sonuna doğru yapıldığından kapasitif akımın etkisi minimumdur. Normal puls polarografisinde iki tip teknik vardır.

1. Uygulanan puls süresinden sonra akımın ölçüldüğü teknik
2. Pulsun uygulanmasından hemen önce ve puls süresinin sonundaki akımın farkının alındığı teknik (elektrot bu süre zarfında sabit potansiyeldedir)

Normal puls polarografisinde $A + n e \rightleftharpoons B$ tersinir reaksiyonunun i-E eşitliği şöyledir;

$$i = n F C A \left(\frac{D}{\pi t_m} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{1 + P} \right) \quad (3.31)$$

burada t_m puls uygulaması ile akım ölçülmesi arasında geçen zaman, P ise $P = \exp(n F/RT) (E - E'_{1/2})$ eşitliği ile verilir. Puls potansiyeli $E'_{1/2}$ 'den daha negatif olurken P sifıra yaklaşır. Bu durumda sınır akımı Cotrell eşitliği ile verilir.

$$i_L = n F C A \left(\frac{D}{\pi t_m} \right)^{1/2} \quad (3.32)$$

Normal puls polarografisi için verilen bu Cotrell eşitliği d-c polarografisindeki İlkoviç eşitliğine karşılık gelir ve hem tersinir hem tersinmez sistemler için geçerlidir. Normal puls polarografisinde akım-potansiyel ilişkisi Heyrovsky-İlkoviç eşitliği gibidir.

$$E = E_{1/2} + 2,303 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_d - i}{i} \quad (3.33)$$

Cotrell eşitliği İlkoviç eşitliğine bölüldüğünde;

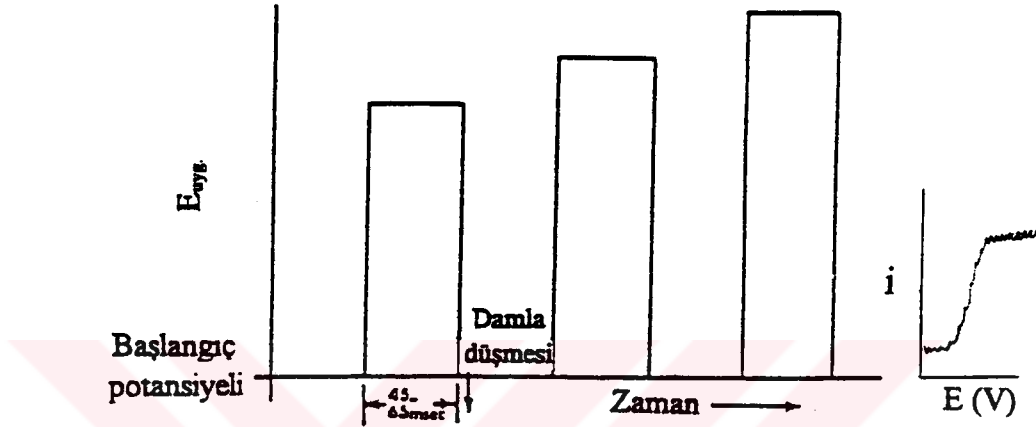
$$\frac{i_L (\text{normal puls})}{i_d (d - c \text{ polarog.})} = \frac{t^{1/6}}{(7/3)^{1/2} t_m^{1/2}} \quad (3.34)$$

eşitliği elde edilir. Burada t damla ömrü, t_m ise puls süresidir. t 'nin ve t_m 'in genel değerlerinde i_L/i_d oranı 6-7 arasındadır. Başka bir deyişle puls polarografisi d-c polarografisinden 6-7 kez daha duyarlıdır. Puls polarografisinde puls süresi uzun tutulduğunda daha tersinir dalgalarda elde edilir. Tersinmez bir reaksiyon için aşağıdaki eşitlik geçerlidir.

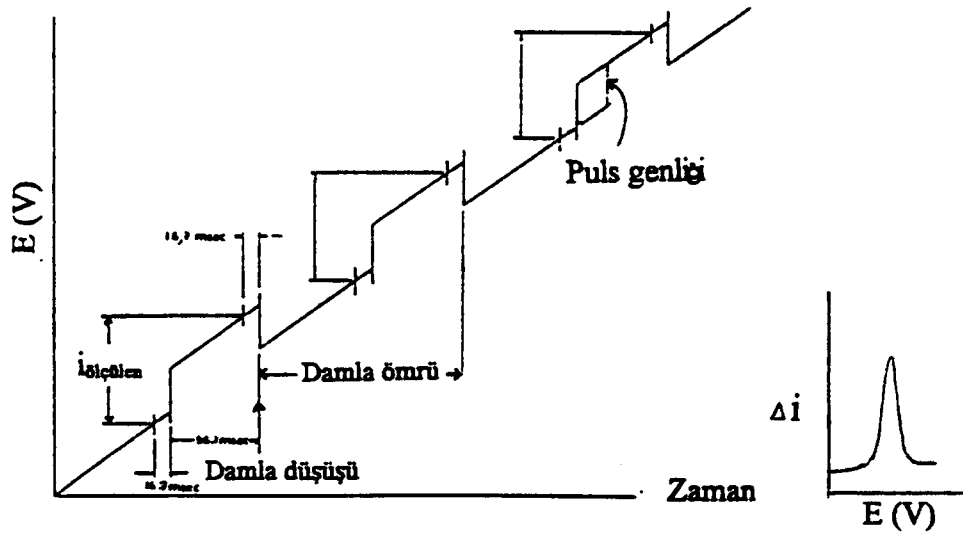
$$E_{1/2} = E^r_{1/2} + \frac{2.303 RT}{\alpha nF} \log 2.31 k_s \left[\frac{t_m}{D} \right]^{1/2} \quad (3.35)$$

Diferansiyel puls polarografisinde (DPP) dc-polarografisindeki artan d-c ramp 'ına damla sonralarına doğru sabit genlikte pulslar bindirilir. Akım, puls uygulamadan önce ve puls sonuna doğru ölçülüp ikisi arasındaki fark

potansiyele karşı grafiğe geçirildiğinden polarogram pik şeklindedir. Elde edilen pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir (E_p) ve dc polarografisindeki $E_{1/2}$ civarındadır. Şekil 3.6 ve Şekil 3.7 'de $E_{1/2}$ ve E_p potansiyelleri polarogramlar üzerindeki gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Normal puls polarografisinde artan genlikteki pulsarı içeren uygulama potansiyelinin zamanla değişimi ve elde edilen polarogram



Şekil 3.7. Diferansiyel puls polarografisinde uygulanan potansiyel, pulsar ve elde edilen polarogram

DPP 'de akım potansiyel ilişkisini bulmak için Eş. 3.32 'nin türevi alınıp difüzyon kontrollü sınır akımı için Cotrell eşitliği ile birleştirilirse

$$\Delta i = \frac{n^2 F^2}{RT} AC(-\Delta E) \left(\frac{D}{\pi t_m} \right)^{1/2} \frac{P}{(P+1)^2} \quad (3.36)$$

elde edilir. Burada Δi = diferansiyel puls akımı ΔE = puls genliğidir. Türevi alındığından bu eşitlik küçük puls genlikleri için geçerlidir. Pik akımı veya maksimum akım aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$(\Delta i)_{\max} = n F A C \left(\frac{D}{\pi t_m} \right)^{1/2} \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \quad (3.37)$$

bu eşitlikte $\sigma = \exp \frac{nF}{RT} \left(\frac{E_1 + E_2}{2} \right)$ 'dir. $E_2 - E_1 = \Delta E$ puls genliğidir. E_2 puls 'dan sonraki i_2 akımının ölçüldüğü potansiyel, E_1 ise puls 'dan önceki i_1 akımının ölçüldüğü potansiyeldir. P nin eşitliği;

$$P = \exp \frac{nF}{RT} \left(\frac{E_1 + E_2}{2} - E_{1/2} \right) \quad (3.38)$$

Eğer $\Delta E/2$ değeri RT/nF 'den küçükse Eş. 3.36 düşük genlikteki puls için ($P=1$)

$$\Delta i_{\max} = \left(\frac{n^2 F^2}{4RT} \right) AC(-\Delta E) - \left[\frac{D}{\pi t_m} \right]^{1/2} \quad (3.39)$$

olur. Eğer $-\Delta E/2$ çok büyükse $(\sigma - 1)/(\sigma + 1)$ değeri 1 'e yaklaşır ve Eş. 3.36 Cotrell eşitliğine indirgenir. Eş. 3.36 'den $-\Delta E$ 'nin büyümesiyle $i_{\max}$ 'ında büyüyeceği görülmektedir. Fakat puls genliğinin artırılması pikleri geniş yapar ve ayrılabilirliğini azaltır. Pik akımının yarısındaki pik genişliği pik yarı genişliğidir ($W_{1/2}$) DPP 'de $W_{1/2} = 3,52 RT/nF$ 'dir. $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de $W_{1/2} = (90,4/n)$ mV 'dur. $-\Delta E$ 'nin büyümesiyle $W_{1/2}$, $-\Delta E$ 'ye yaklaşır. Pratik olarak ΔE değeri 10 ile 100 mV arasında alınır bu da $\Delta i_{\max}$ 'ın ayrılabilirliği açısından iyidir.

Pik potansiyeli ile $E_{1/2}$ arasındaki bağıntı

$$E_p = E'_{1/2} - \Delta E/2 \quad (3.40)$$

şeklinde yazılır. Bir indirgenme reaksiyonu için puls genliği arttıkça pik potansiyeli pozitif yöne kayar (indirgenme için ΔE negatiftir).

Normal polarografideki damla ömrü (t) 'nin DPP 'deki karşılığı t_m 'dir. NPP 'de tersinirlik testi, önce indirgenme yönünde potansiyel taraması yapıp dalganın plato bölgesinden aksi yönde (yükseltgenme) tarama yapılarak anodik bir dalga daha elde edilmesiyle yapılabilir. Cotrell eşitliğinden indirgenme sınır akımının yükseltgenme sınır akımına oranı;

$$\frac{i_{L(\text{ind})}}{i_{L(\text{yük})}} = \frac{nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}}}{-nFAC \sqrt{\frac{7D}{3\pi t}}} = \sqrt{\frac{3t}{7t_m}} \quad (3.41)$$

burada $t =$ damla ömrü t_m ise puls uygulaması ile akımın ölçülmesi arasında geçen zamandır. Eğer t , t_m 'den 100 defa büyükse Eş. 3.41 oranı 7 'ye eşittir. Tamamen tersinir durumlarda bu oran 1 'dir.

Tersinir durumda;

$$(E_{1/2})_{\text{ind}} = (E_{1/2})_{\text{yük}} = E^r_{1/2} + \frac{nF}{RT} \ln \frac{D_{\text{yük}}}{D_{\text{ind}}} \quad (3.42)$$

Tersinmez durumda ise bu eşitlik;

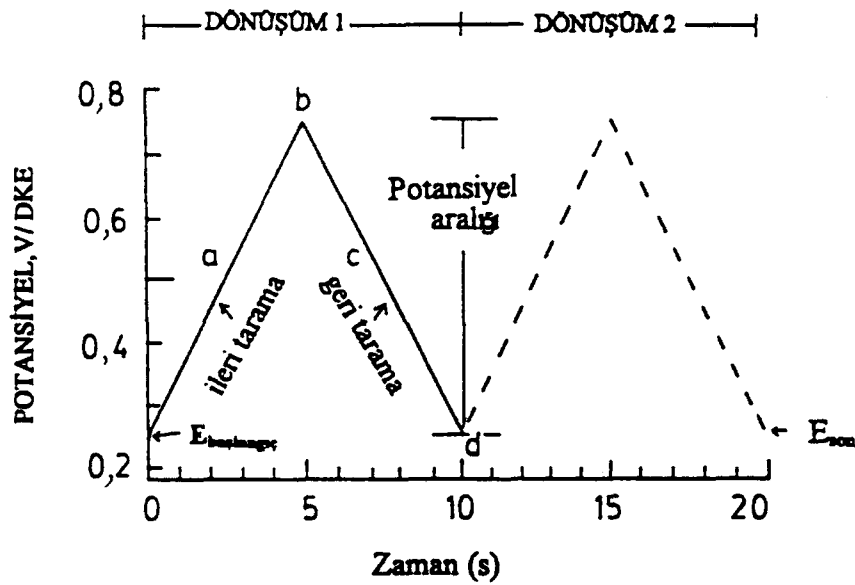
$$(E_{1/2})_{\text{ind}} - (E_{1/2})_{\text{yük}} \approx \frac{RT}{\alpha nF} \left[0.574 + \frac{1.49t_m}{t} \right] \quad (3.43)$$

şeklinde yazılır. DPP 'de karışım halindeki maddelerin pikleri ayrı ayrı görülebildiğinden ayırma gücü fazladır ve kantitatif analizler için normal polarografiye göre daha çok kullanılır. Buna karşılık normal polarografinin teorik esasları daha açıktır ve özellikle kinetik amaçlı çalışmalarda daha kullanışlıdır.

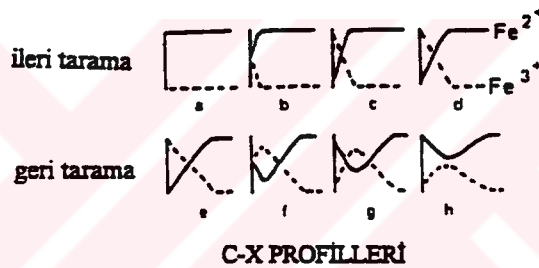
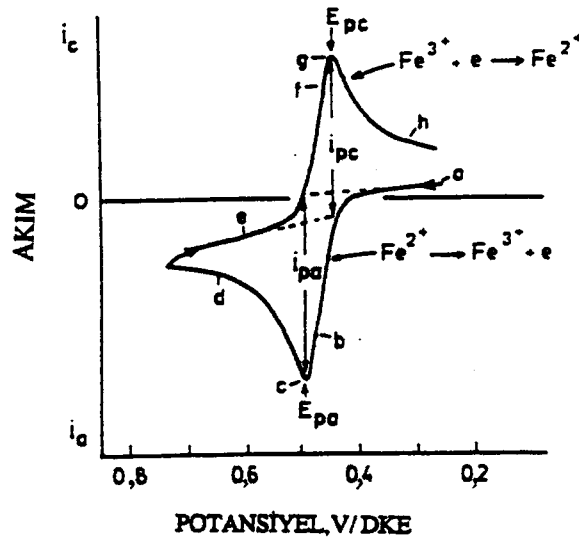
3.2. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri redoks sistemlerinin mekanizma çalışmasında etkili elektroanalitik tekniklerden biridir. Bu teknikte sabit bir elektroda (asılı cıva damla; cıva filmi, platin, karbon elektrodları gibi) çok hızlı potansiyel taramaları uygulanır. Elektroda uygulanan potansiyel üçgen dalga şeklinde ise buna dönüşümlü voltametri denir. Şekil 3.8 'de CV 'de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi görülmektedir. Potansiyel taraması başlangıç potansiyelinden (b) 'ye kadar yapılırsa metodun adı doğrusal taramalı voltametri (LSV) adını alır. Eğer potansiyel taraması (b) 'den itibaren ters yönde yapıp başlangıç potansiyeline getirilirse metodun adı dönüşümlü voltametri (CV) olur.

CV 'de veya LSV 'de akım potansiyele karşı grafiğe geçirilir. CV 'de potansiyel tarama hızı genelde oldukça yüksektir (birkaç yüz mV/s). Şekil 3.9 'da karbon elektrodu üzerinde 1,0 mM Fe^{2+} 'nin 1 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen CV 'si görülmektedir. Şekil 3.8 'deki (a) ile gösterilen (+0,25 V 'dan +0,75 V) bölge Şekil 3.9 'da Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'e yükseltgenmesi pikini, (c) ile gösterilen bölge ise (+0,75 V 'dan +0,25 V 'a) Fe^{3+} 'ün Fe^{2+} 'ye indirgenme pikini göstermektedir. +0,25 V 'dan itibaren pozitif yönde potansiyel taraması yapıldığında +0,4 V civarına gelindiğinde Fe^{2+} iyonu Fe^{3+} 'e yükseltgenmekte ve anodik pik bu potansiyelde maksimuma ulaşmaktadır. Fe^{2+} 'nin yüzey konsantrasyonu (c) noktasında sıfıra ulaşır. (b) noktasından itibaren pozitif yönde taramaya devam edildikçe elektrot yüzeyinden Fe^{2+} uzaklaştıkça Fe^{3+} iyonları yaklaşmaya başlar. Bu durum Şekil 3.9 'da konsantrasyon-mesafe profilinin a-e kısmında görülmektedir. +0,75 V 'dan negatif yöne tarama çevrildiğinde yükseltgenme olayı uygulanan potansiyel Fe^{3+} 'ün indirgenmesini sağlayıncaya kadar devam eder. Fe^{3+} 'ün indirgenmesi (g) noktasında katodik pik ile ortaya çıkar. Fe^{2+} 'nin yükseltgenmesi için anlatılan olaylar Fe^{3+} 'ün indirgenmesi için de benzer şekilde açıklanabilir.



Şekil 3.8. Dönüşümlü voltametri üçgen dalga potansiyelinin uygulanması



Şekil 3.9. Fe^{2+} iyonunun 1 M HCl 'de dönüşümlü voltamogramı ve potansiyel taramasıyla konsantrasyon-mesafe profili değişimi

Özet olarak ileri taramada Fe^{3+} elektrokimyasal olarak oluşturulurken, geri taramada oluşan bu Fe^{3+} tekrar Fe^{2+} 'ye indirgenmektedir. CV deneyleri CSV veya ASV 'den bu bakımdan farklıdır. CV 'nin en önemli parametreleri i_{pa} , i_{pc} ve bunlara ait E_{pa} ve E_{pc} potansiyelleridir. Bu parametreler Şekil 3.9 'daki CV voltamogramında gösterilmiştir. Pik akımlarının ölçülmesinde temel çizginin (base line) ekstrapole edilmesi ölçümün doğruluğu açısından önemlidir. Çalışma elektrodu üzerinde elektronların yükseltgenme ve indirgenmeyle hızlı bir şekilde değişimi elektrokimyasal tersinirlik açısından önemlidir. Bu tür değişim CV deneylerinde indirgenme ve yükseltgenme pik

potansiyelleri arasındaki farkla karakterize edilir. Eğer bir sistem tersinir ise aşağıdaki eşitlik geçerlidir,

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} \approx \frac{0.059}{n} \quad (3.44)$$

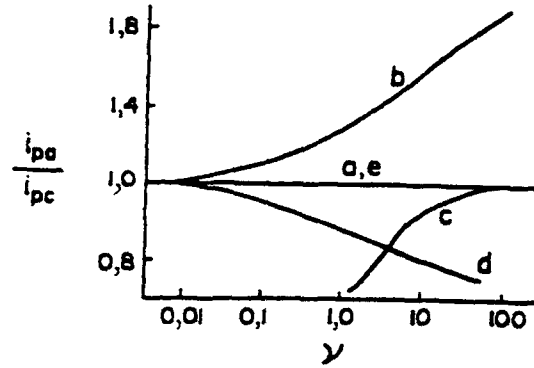
burada n aktarılan elektron sayısını E_{p_a} ve E_{p_c} anodik ve katodik pik potansiyellerinin Volt cinsinden değerini gösterir. ΔE_p tersinir bir sistemde tarama hızından bağımsızdır. İki pik potansiyelinin ortalaması ise "formal elektrot potansiyeli" dir.

$$E^o = \frac{E_{p_a} + E_{p_c}}{2} \quad (3.45)$$

Potansiyel tarama hızı (v) artırıldığında i_{p_a} ve i_{p_c} akımları $v^{1/2}$ ile orantılı olarak artar. Tersinir bir sistem için i_{p_a} ve i_{p_c} akımlarının $v^{1/2}$ ile grafiği orijinden geçen bir doğruyu verir. Kinetik komplikasyonların olmadığı durumda tersinir bir sistemde i_{p_a} ve i_{p_c} akımları yaklaşık esittir;

$$\frac{i_{p_a}}{i_{p_c}} \cong 1 \quad (3.46)$$

Pik akımları oranı elektrot reaksiyonuna bir kimyasal reaksiyonun iştirak etmesiyle değişir. Şekil 3.10 'da i_{p_a}/i_{p_c} oranının tarama hızıyla değişimi bazı elektrot mekanizmaları için verilmektedir (Nicholson). CV 'nin pik akımlarının bu gibi karakteristik özellikleri elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının çalışılmasında çok kullanılır.

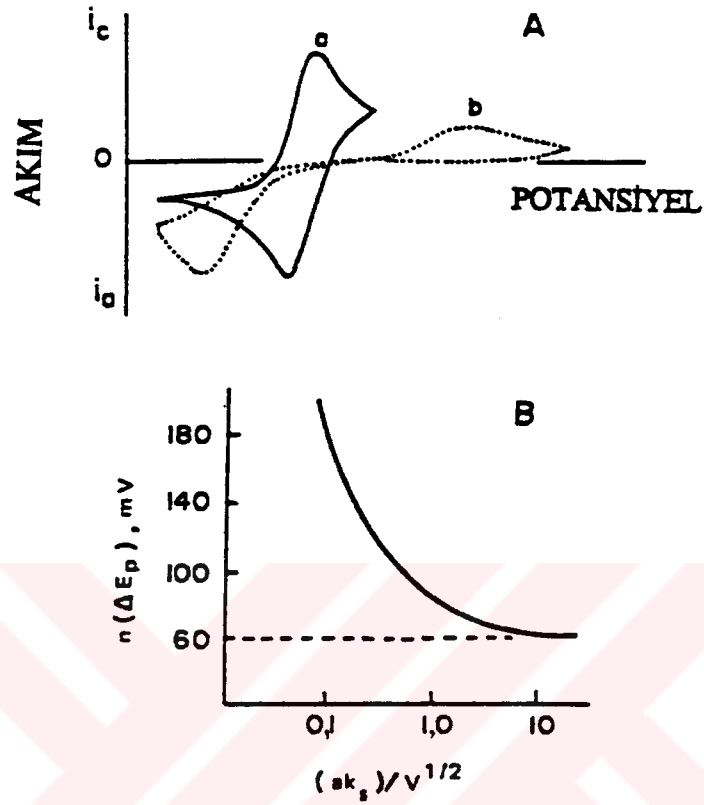


a. Tersinir elektron transferi	E: $O + e \rightleftharpoons R$
b. CE mekanizması	C: $Z \rightleftharpoons O$
	E: $O + e \rightleftharpoons R$
c. EC mekanizması	E: $O + e \rightleftharpoons R$
	C: $R \rightarrow Z$
d. EC mekanizması	E: $O + e \rightleftharpoons R$
	C: $R \rightleftharpoons Z$
e. katalitik mekanizma	E: $O + e \rightleftharpoons R$
	C: $R + Z \rightarrow O$

Şekil 3.10. Tersinir elektron aktarımlı bazı elektrot mekanizmalarında CV ile elde edilen anodik pik akımının katodik pik akımına oranlarının tarama hızıyla değişimi

Elektrokimyasal tersinmezlik pik potansiyelleri arasındaki farkın $0,059/n$ Volt 'dan büyük olması ve tarama hızının pik potansiyellerine bağlı olmasıyla anlaşılır.

ΔE_p 'nin heterojen hız sabitine (k_s) ve tarama hızına bağlılığı Şekil 3.11 'de görülmektedir. Belli bir tarama hızında ΔE_p heterojen hız sabiti artışıyla azalmaktadır. Belli bir hız sabitinde tarama hızı artışıyla pikler birbirinden ayrılmaktadır. k_s 'nin değeri Şekil 3.11 B 'deki grafikten elde edilebilir. Bu şekil aynı zamanda, yavaş tarama hızlarında tersinir gibi görünen bir sistemin hızlı taramada tersinmez görülebileceğini de göstermektedir.



Şekil 3.11. Fe^{3+} 'ün CV voltamogramları ve ΔE_p 'nin k_s ve $v^{1/2}$ ile değişimi

(A) a) Tersinir 1,00 mM Fe^{3+} , 1 F HCl, 1 F $CaCl_2$ karbon elektrot b) Tersinmez, 1 mM Fe^{3+} , 1 M H_2SO_4 , karbon elektrot

(B) ΔE_p 'nin k_s ve $v^{1/2}$ 'ye bağlılığı

3.2.1. Tersinir reaksiyonlar için kriterler

Bölüm 3.2 'de tersinir reaksiyonlar hakkında bilgiler verildi. CV 'de pik akımının değeri (i_p) sınır durumları ve tarama hızı gözönüne alınarak $D_O = D_R = D$ kabul edilerek Fick 'in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$i_p = -0,4463 \text{ nFA} \left[\frac{nF}{RT} \right]^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (3.47)$$

bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir ve 25 °C 'de aşağıdaki eşitliğe indirgenir;

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (3.48)$$

bu eşitlikteki terimler;

i_p = Akım yoğunluğu, A/cm²

D = Difüzyon katsayısı, cm²/s

v = Tarama hızı, V/s

C_o^∞ = O ' nun ana çözeltideki derişimi

Eş. 3.48 'den görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif türün derişimiyle ve tarama hızının karaköküyle doğru orantılıdır. Bir sistemin tersinir olabilmesi için kriterler şunlardır;

$$1) \Delta E_p = E_p^A - E_p^C = 59/n, \text{ mV}$$

$$2) (E_p - E_{p/2}) = 59/n, \text{ mV}$$

$$3) (i_{pA} / i_{pC}) = 1$$

$$4) i_p \propto v^{1/2}$$

$$5) E_p, v \text{ 'den bağımsızdır}$$

Bir sistemin tersinir olabilmesi yukarıdaki kriterlerin hepsinin geçerli olması gerekir.

3.2.2. Tersinmez reaksiyon için kriterler

Tersinir bir elektrot reaksiyonunda taranan bütün potansiyellerde elektron akıtarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür ve elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerlidir. Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeterince büyük olmadığından Nernst eşitliği geçerli değildir.

Fick 'in ikinci kanunu sınır değerlerinde çözülürse tersinmez bir reaksiyonun 25 °C 'de pik akımı şöyle ifade edilir;

$$i_p = (2,99 \times 10^5) n (\alpha_c n_\alpha)^{1/2} C_o^\infty D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (3.49)$$

burada n_α aktarılan toplam elektron sayısıdır. Pik akımı derişim ve tarama hızının karaköktüyle orantılıdır. Eğer ters tarama piki (anodik pik) gözlenmezse sistem tersinmezdir. Ancak bunun tersi her zaman doğru değildir. Tersinir durumda E_p^C tarama hızıyla değişmezken tersinmez durumda aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$E_p^C = K - \frac{2.303RT}{2\alpha_c n_\alpha F} \log v \quad (3.50)$$

$$\text{burada } K = E_e^\circ - \frac{RT}{\alpha_c n_\alpha F} \left(0.78 - \frac{2.303}{2} \log \frac{\alpha_c n_\alpha FD}{k_s^2 RT} \right) \text{ 'dir.}$$

Eş. 3.50 'den tarama hızı arttıkça potansiyelin negatif yönde kayacağı görülmektedir. Dalganın şeklindeki değişim aşağıdaki eşitlikle ifade edilir;

$$[E_p - E_{p/2}] = 48/\alpha_c n_\alpha \text{ (25 C}^\circ \text{ 'de)} \quad (3.51)$$

E_p^C ve $E_p - E_{p/2}$ kaymalarından $\alpha_c n_\alpha$, D ve k_s sabitleri hesaplanabilir. Tersinmez bir reaksiyonun kriterleri şöyledir;

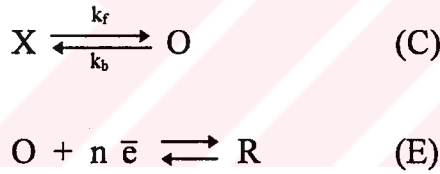
- 1) Ters tarama piki görülmez
- 2) $i_{pC} \propto v^{1/2}$
- 3) E_p^C kayması 25 °C 'de 10 birimlik tarama hızı artışında $30/\alpha_c n_c$ 'dir.
- 4) Tarama hızı 10 kat artarsa, $[E_p - E_{p/2}] = 48/\alpha_c n_c$ mV 'dur (25 °C 'de)

Eğer sistem yarı tersinir ise oluşan akım hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin etkisiyle oluşur ve k_s değeri $0,3 v^{1/2} \geq k_s \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2}$, cm/s aralığındadır. Yarı tersinir bir sistem için aşağıdaki kriterler geçerlidir.

- 1) i_p , $v^{1/2}$ ile artar fakat doğrusal değildir.
- 2) $[i_{pa} / i_{pc}] = 1$ 'dir. (Eğer $\alpha_C = \alpha_A = 0,5$ ise)
- 3) $\Delta E_p > 59/n$, mV ve ΔE_p , v ile artar
- 4) E_p^C , v 'nin artmasıyla negatif değere kayar.

3.2.3. CE mekanizması

CE mekanizmasında elektron aktarım basamağından önce elektroaktif tür oluşturan bir kimyasal reaksiyon yer alır.



Yukarıda verilen CE mekanizmasında C basamağı çok yavaş ve E basamağı tersinir ise akım sadece kinetik kontrollü olur. Böyle bir durumda CV 'de herhangi bir pik gözlenmez. Bunun yerine dc polarogramına benzer bir akım potansiyel eğrisi gözlenir. Yani akım değişen potansiyelle bir sınır değerine ulaşır. Bu sınır akımdan kimyasal reaksiyonun hız sabiti hesaplanabilir.

$$i_L = -nF C_x^\infty D^{1/2} K (k_f + k_b)^{1/2} \quad (3.52)$$

Yukarıdaki eşitlikte K kimyasal reaksiyonun denge sabitidir. Kimyasal reaksiyonun hızı çok yüksek ise CV voltamogramı difüzyon kontrollü elektron aktarım reaksiyonundaki ile aynı olur. Eğer kimyasal reaksiyonun hızı orta

derecede ise CV voltamogramı (E) basamağı tersinir olsa bile tersinir çıkmaz. CE mekanizmasına göre yürüyen bir elektrot reaksiyonu için

- 1) Tarama hızıyla $i_p^C/v^{1/2}$ azalır.
- 2) i_p^A/i_p^C oranı v ile artar bu oran ≥ 1 'dir.

Eğer E basamağı tersinir ise;

$$i_p^k/i_p^d = \frac{1}{1.02 + 0.471/K\lambda^{1/2}} \quad (3.53)$$

i_p^k = kinetik akım i_p^d = difüzyon akımı, $\lambda = \left(\frac{k_f + k_b}{v} \right) \frac{RT}{nF}$ 'dir. Eğer (E) basamağı tersinmez ise;

$$i_p^k/i_p^d = \frac{1}{1.02 + 0.531/K\lambda_i^{1/2}} \quad (3.54)$$

Burada $\lambda_i = \left(\frac{k_f + k_b}{v} \right) \frac{RT}{\alpha_c n_\alpha F}$ 'dir. Bu eşitliklerden kinetik parametreler bulunabilir.

3.2.4. EC mekanizması

EC mekanizmasında elektron aktarım basamağından sonra oluşan ürün kimyasal bir reaksiyon sonucu başka bir türe dönüşür.



EC mekanizmasında E basamağı tamamen tersinmez ise kimyasal basamağın CV üzerinde etkisi yoktur ve kimyasal basamağın kinetik verileri incelenemez.

Bu durumda $O + n\bar{e} \rightarrow R$ reaksiyonu sadece tersinmez bir reaksiyon gibi incelenir. Bu durumda, 25 °C 'de;

- 1) Anodik pik gözlenmez
- 2) i_p^C , $v^{1/2}$ ile doğrusal artar
- 3) Tarama hızındaki 10 kat artışta $\Delta E_p^C = 30/\alpha_c n_\alpha$ mV olur.
- 4) $|E_p - E_{p/2}| = 48/\alpha_c n_\alpha$ mV 'dur.

(E) basamağının hızlı ve tersinir, (C) basamağının k_f değerinin büyük olması durumunda elektrot reaksiyonu sadece (E) basamağından ibaret olur. Bu durumda tersinir CV kriterleri geçerli olur.

(E) basamağının tersinir (C) basamağının yavaş olması durumunda anodik pik gözlenir ve bu pikin büyüklüğü kimyasal reaksiyonun hızına bağlıdır. Eğer kimyasal reaksiyon hızlıysa düşük tarama hızlarında (R) çözeltiliye hızla difüzenir ve anodik pik gözlenmez. Tarama hızının artırılması durumunda tersinir reaksiyon izlenebilir ve anodik pik gözlenir. (EC) mekanizmasının tersinirlik kriterleri şöyledir;

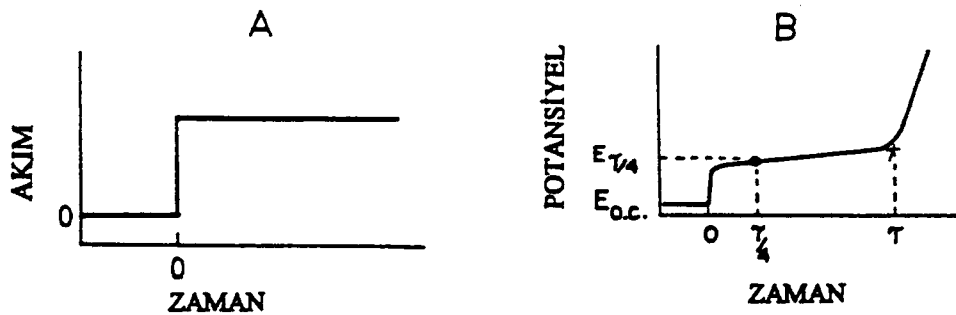
- 1) $i_p^A / i_p^C < 1$ ve v arttıkça 1 'e yaklaşır
- 2) $i_p^C / v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok azda olsa azalır.
- 3) E_p^C , tersinir duruma göre daha pozitifdir.
- 4) Tarama hızıyla E_p^C negatif potansiyele kayar.

3.3. Krono-Teknikleri

3.3.1. Kronopotansiyometri

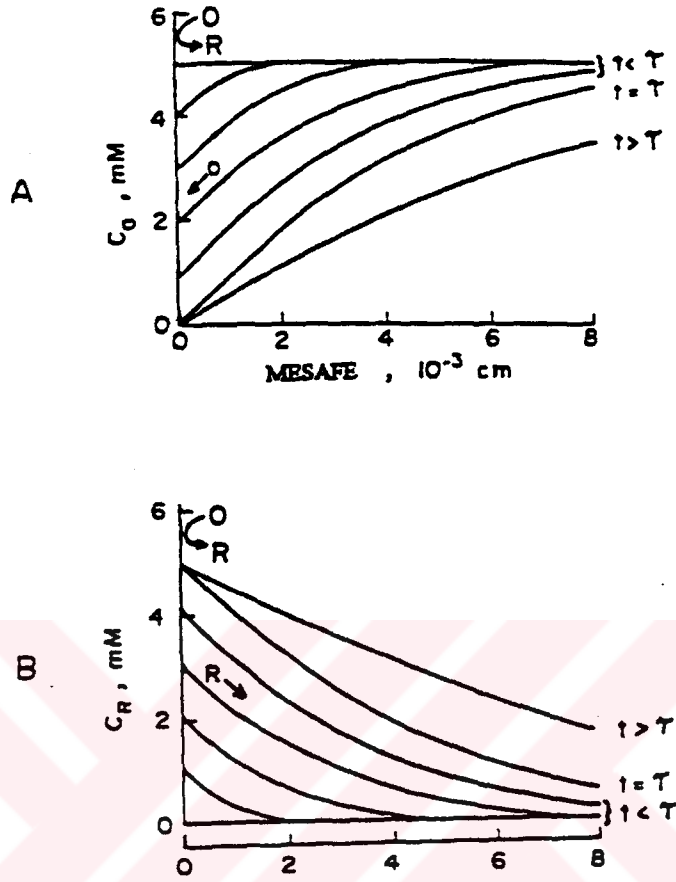
Kronopotansiyometri çalışma elektroduna (sabit elektrot HMDE vs.) uygulanan sabit akım altında potansiyel sinyalinin gözlemlendiği elektroanalitik bir tekniktir. Potansiyel sinyali zamana karşı ölçülür. Şekil 3.12 'de akım

basamağı ve elde edilen kronopotansiyogram görülmektedir. Potansiyel-zaman sinyalinin şekli elektroliz sırasında O ve R 'nin elektrot yüzeyindeki değişimine bağlıdır. Potansiyel tersinir bir sistem için Nernst eşitliğindeki C_O^s / C_R^s ile ilişkilidir. Akım uygulamadan önceki başlangıç potansiyelinde ($E_{b,p}$) 'de çözeltideki derişimler C_O^s ve C_R^s 'dir. Akımın uygulandığı anda C_O/C_R oranı düşer ve potansiyel Nernst eşitliğine uygun olarak değişir. Elektroliz süresince potansiyeldeki bu değişimle C_O^s / C_R^s oranı düşer. Bu durum Şekil 3.13 'de görülmektedir. Elektrot yüzeyinde C_O sıfıra ulaştığındaki potansiyel tranzisyon zamanı (τ) olarak adlandırılır. Tranzisyon süresinde O 'nun indirgenme hızı uygulanan akımdan (i) bağımsız olur ve potansiyel O 'nun elektrot yüzeyine difüzyon hızına bağlı olur. Tranzisyon süresince O 'nun yüzey konsantrasyonu sıfıra ulaşır ve bu durumda potansiyel uygulanan sabit akımı karşılamak üzere hızlıca negatif yönde kayarak ortamdaki diğer elektroaktif türlerin elektrolizini sağlar. Eğer ortamda ikinci bir indirgenebilir tür varsa ikinci bir kronopotansiyometrik dalga, elektroaktif tür yoksa çözücü veya destek elektrolit indirgeninceye kadar potansiyel de negatif yönde kayma gözlenir.



Şekil 3.12. Kronopotansiyometride sabit akım uygulaması ve kronopotansiyogram

A) Sabit akım uygulama basamağı B) Potansiyel cevap sinyali (kronopotansiyogram)



Şekil 3.13. Kronopotansiyometride sabit akım uygulamasıyla indirgenme sırasında konsantrasyon-uzaklık profilinin değişimi
a) O için C-X profili b) R için C-X profili

Tersinir bir sistem için elektroaktif türlerin yüzey konsantrasyonları Nernst eşitliğinde yerine konursa potansiyel-zaman ilişkisini veren aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E = E_{\tau/4} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2} - t^{1/2}} \quad (3.55)$$

Şekil 3.13 'de konsantrasyon-uzaklık profilinde görüldüğü gibi $x = 0$ 'da C_O^s / C_R^s zamanla ilişkilendirilirse, $(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}$ olur. Yukarıdaki eşitlikte t zamanı (s), τ tranzisyon zamanını (s), $E_{\tau/4}$ ise kronopotansiyogramdaki $E_{1/2}$ 'ye karşılık gelir.

$$E_{\tau/4} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_O^{1/2}}{D_R^{1/2}} \quad (3.56)$$

Burada D difüzyon katsayısıdır. $E_{\tau/4}$ ise redoks çiftlerinin yüzey konsantrasyonlarının eşit olduğu yerdeki potansiyeldir ($C_O^s = C_R^s$).

Kinetik komplikasyonların olmadığı lineer difüzyon koşullarında uygulanan akım ile tranzisyon süresi arasındaki bağıntı "Sand eşitliği" ile verilir;

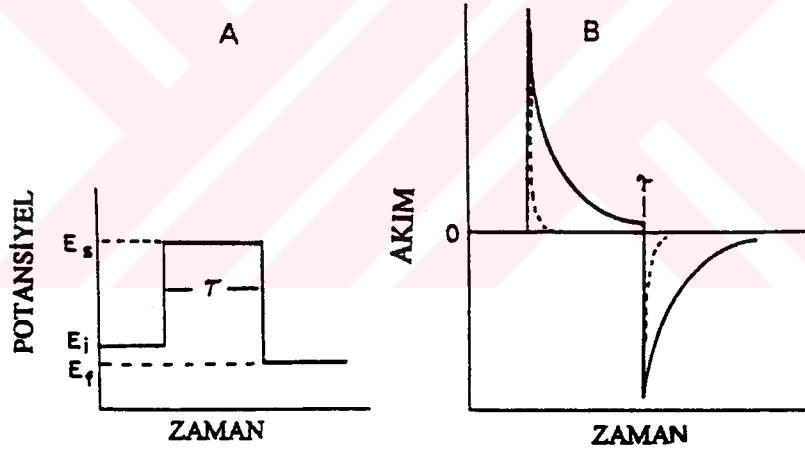
$$i \tau^{1/2} = \frac{nFA\pi^{1/2}D^{1/2}C^o}{2} \quad (3.57)$$

Burada i = Uygulanan sabit akım (A), τ = Tranzisyon süresi (s), A = Elektrot yüzey alanı (cm^2), D = Elektroaktif türlerin difüzyon katsayıları (cm^2/s), C^o = Ana çözeltideki konsantrasyon (mol/cm^3), n = Transfer edilen elektron sayısı, F = Faraday sabiti (96485 C/eq) 'dir. Sand eşitliğinde $i\tau^{1/2}$ konsantrasyona bağlı olarak değiştiğinden analitik amaçlı kullanılabilir. Buna karşılık kronoamperometri daha çok kinetik amaçlı kullanılır. Uygulanan sabit akım yapılan farklı deneylerde değiştirilerek $i\tau^{1/2}$ grafiklerinden reaksiyonların tersinirliği, EC veya CE mekanizmaları, katalitik mekanizmalar, adsorpsiyon olayları takip edilebilmektedir.

3.3.2. Kronoamperometri

Kronoamperometri, çalışma elektrodunun potansiyelinin ani olarak değiştirilip, uygulanan sabit potansiyelde (dc 'deki plato bölgesinde) akım değişiminin zamana karşı ölçüldüğü ve akım zaman ilişkisinin gözlendiği bir elektroanalitik tekniktir. Şekil 3.14 'de çalışma elektroduna uygulanan kare-

dalga potansiyeli ve elde edilen kronoamperogram görülmektedir. Burada E_i faradayik akımın olmadığı başlangıç potansiyeli, E_s elektroaktif türün yüzey konsantrasyonunun sıfıra ulaştığı potansiyeldir. E_s potansiyeli deneyin sonuna kadar sabit tutulabileceği gibi deney sırasında (τ) başka bir E_f potansiyeline taşınabilir (Çift potansiyel basamaklı kronoamperometri). Potansiyel basamağı $O + n\bar{e} \rightarrow R$ indirgenmesinden dolayı ani bir akım artışını sağlar ve bu akım elektroliz süresince azalır. Arayüzeyden geçen yük miktarı (Q) indirgenen türün miktarı ile, akım (i) ise bu dönüşümün hızıyla orantılıdır. Akım fiziksel olarak yük-akım hızı olarak tanımlanır ve



Şekil 3.14. Kronoamperometride sabit potansiyel uygulanması ve elde edilen kronoamperogram A) Çift potansiyel basamağı ile sabit potansiyel uygulaması B) Akım-zaman cevap sinyali (kronoamperogram)

$$Q = n F N \quad (3.58)$$

burada N dönüşen mol sayısıdır. t zamanındaki ani akım;

$$i_t = \left(\frac{dQ}{dt} \right)_t = nF \left(\frac{dN}{dt} \right)_t \quad (3.59)$$

burada dN/dt dönüşüm hızıdır ve elektrot yüzey alanı ile maddenin elektrot yüzeyindeki akımına (flux) doğrudan bağlıdır.

$$i_t = n F A D_o \left(\frac{\partial C_o}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.60)$$

Yukarıdaki eşitlikte

i_t = t zamanındaki akım, (A)

n = Aktarılan elektron sayısı (mol, e)

F = Faraday sabiti, (96485 C/eq.)

A = Elektrot yüzey alanı, (cm²)

C = O 'nun derişimi, (mol/cm³)

D = Difüzyon sabiti, (cm²/s)

t = Zaman, (s)

x = Elektroddan çözeltiye olan uzaklık, (cm)

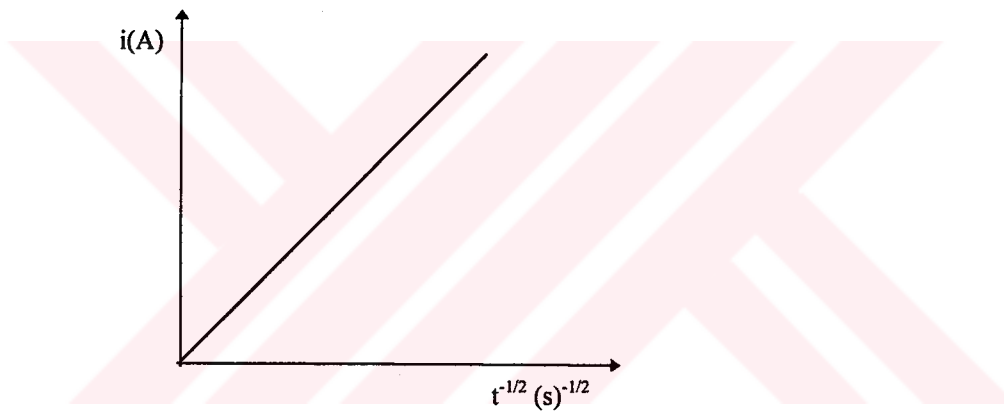
O 'nun $x = 0$ 'daki profili eğimin zamanla azaldığını, yani akımın sıfıra ulaştığını göstermektedir. Akımın zamanla değişimi "Cotrell" eşitliği ile verilmektedir;

$$i_t = \frac{nFAC_o^0 D_o^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = K t^{-1/2} \quad (3.61)$$

buradaki parametreler Eş. 3.60 'da açıklandığı gibidir. Görüldüğü gibi akım zamanın karaköküyle ters orantılıdır. Cotrell eşitliği $i t^{1/2}$ çarpımının düzlem bir elektrodta difüzyon kontrollü bir reaksiyon için sabit olacağını (K), bundan sapmanın ise düzlem olmayan difüzyon, çözeltinin karıştırılması, potansiyel

basamağında elektrodun yüklenmesi veya elektrot reaksiyonuna bir kimyasal reaksiyonun eşlik etmesinden kayanaktanabileceğini ortaya koymaktadır (HMDE 'de 1 s 'den daha kısa süredeki potansiyel uygulamasında bu elektrot düzlem elektrot gibi davranır).

Cotrell eşitliğine göre akım $t^{-1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse orijinden geçen bir doğru elde edilir (Şekil 3.15). Bu grafiğin eğiminden difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı bulunabilir. Kronoamperometride 100-300 ms 'lik bir uygulama yeterlidir.



Şekil 3.15. Kronoamperometrik çalışmalardan elde edilen $i-t^{-1/2}$ grafiği

Eğer hem difüzyon hem de elektron aktarım hızı aynı anda etkili ise akım karışık kontrollüdür (difüzyon+kinetik). Böyle bir durumda Fick 'in 2. Kanunu çözülürse, t 'nin küçük değerlerinde $i-t^{1/2}$ grafiği doğrusaldır ve doğrunun ordinatı kestiği noktadaki akım

$$i_{t=0} = -n F k_f C_o^\infty \quad (3.62)$$

bu eşitlikten k_f hesaplanabilir.

3.3.3. Kronokulometri

Kronokulometri, konoamperometri tekniğiyle aynıdır. Ancak kronokulometride akımın integrali alınarak elde edilen yük zamana karşı grafiğe geçirilir. Şekil 3.16 'da çalışma elektroduna uygulanan (dc 'deki plato bölgesinde) potansiyel ve elde edilen kronokulogram görülmektedir. Kronokulometride toplam yük üç kaynaktan gelebilir.

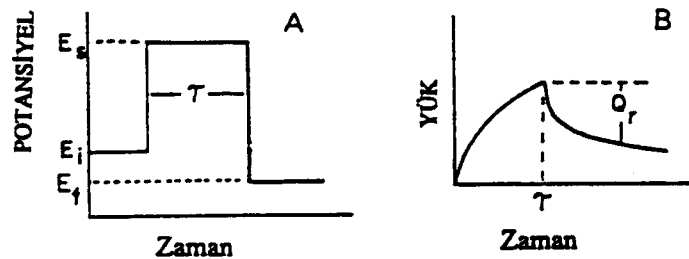
1. Elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü olarak gelen elektroaktif türün elektrolizinden
2. Elektrot yüzeyine adsorbe olan elektroaktif türün elektrolizinden
3. Elektrot-elektrolit çift tabaka yüklenmesinden

Bu üç kaynaktan gelen yük toplamı toplam yükü verir.

$$\text{Toplam yük} = \text{Difüzyon bileşeni} + \text{Adsorpsiyon bileşeni} + \text{Çift tabaka yüklenmesi}$$

$$Q_{\text{toplam}} = Q_{\text{diff}} + Q_{\text{ads}} + Q_{\text{dL}}$$

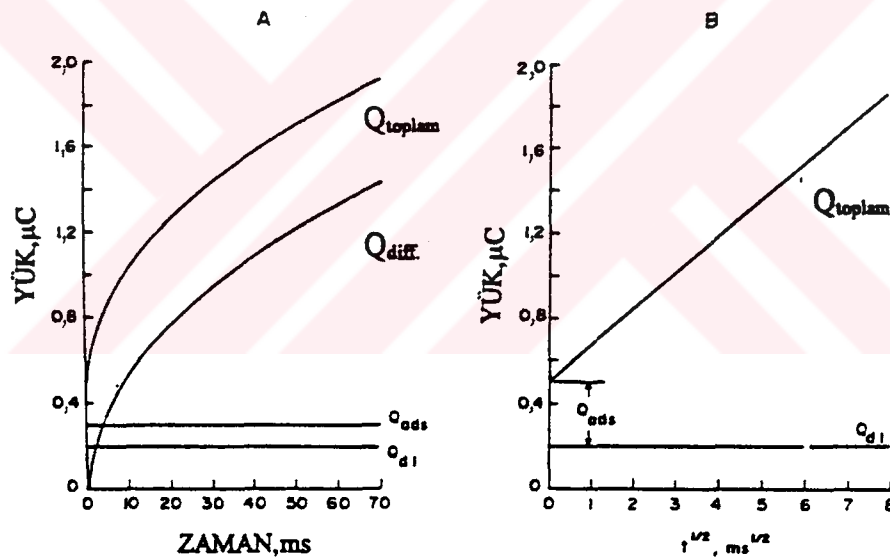
$$Q_{\text{toplam}} = \int_0^t i \, dt = \frac{2nFAC_0^0 D_0^{1/2} t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + nFA\Gamma_0 + Q_{\text{dL}} \quad (3.63)$$



Şekil 3.16. Konoamperometride çift potansiyel basamaklı, sabit potansiyel uygulanması ve elde edilen kronokulogram

- a) Çift basamaklı potansiyel uygulanması
- b) Yük-zaman sinyali (kronokulogram)

Eş. 3.63 'de Q_{toplam} ve Q_{dL} 'nin birimi kulon cinsinden adsorbe olan reaktant miktarı ise mol/cm^2 cinsinden verilmiştir. Toplam yükün difüzyon bileşeni ise Cottrell eşitliğinin (3.61) zamana göre integralinden ibarettir. Şekil 3.17 'de Eş. 3.63 'de verilen yük bileşenlerinin dağılımı ve $Q-t^{1/2}$ grafiği görülmektedir. Şekil 3.17.b 'de görüldüğü gibi $Q-t^{1/2}$ grafiği ordinatın kesim noktası $nFA\Gamma_0 + Q_{\text{dL}}$ olan doğrusal bir çizgidir. Önce ortamda elektroaktif madde yokken yalnız elektrolitin $Q-t^{1/2}$ grafiği çizilerek çift tabakanın yük miktarı bulunur. Daha sonra elektroaktif maddenin $Q-t^{1/2}$ grafiği çizilir. İki eğrinin $t = 0$ anında kestiği noktadaki farkından elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine adsorbe olan konsantrasyonu hesaplanır.



Şekil 3.17. Elektroaktif türlerin adsorbsiyon etkisinin kronokulometri ile grafiksel gösterimi
a) Yük-zaman grafiği
b) $Q_{\text{toplam}} - t^{1/2}$ grafiğinden adsorbe yük miktarının bulunması

3.4. Potansiyel Kontrollü Kulometri (Bulk Elektroliz, BE)

Bulk elektroliz, sabit bir potansiyel uygulanarak yapılan elektroliz sırasında elektrokimyasal hücreden geçen yük miktarından elektrolizlenen madde miktarının tayin edildiği bir elektrokimyasal tekniktir.

$A + n \bar{e} \rightarrow B$ şeklinde basit bir reaksiyon için aktarılan elektron sayısı bu teknikle bulunabilir. Önce maddenin indirgendiği potansiyel normal polarografi, CV gibi tekniklerle belirlenir. Uygulanacak olan potansiyel sınır akımı bölgesinde seçilir ve elektroliz süresince sabit tutulur. Burada elektroliz süresi elektroaktif türün büyük bir kısmını (~ %50 'den fazla) elektrolizlemek için oldukça uzun tutulur (30-60 dakika). Sabit potansiyelli kulometride çalışma elektrodu olarak kullanılan cıva havuzunun yüzey alanı oldukça geniştir (15-20 cm² gibi) ve çözelti elektroliz süresince karıştırılır. Bir çözeltide bulunan N mol maddenin elektrolizi sonunda hücreden geçen yük miktarı Q kulon ise Faraday kanununa göre N ile Q arasındaki bağıntı

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (3.64)$$

olarak ifade edilir. Burada N elektrolizlenen maddenin mol miktarı, Q elektroliz süresince devreden geçen yük miktarı, n aktarılan elektron sayısı, F Faraday sabiti (96485 C/eq) 'dir.

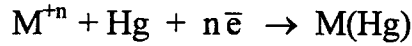
Bu teknikle elektroliz süresince akımdaki azalma zamana göre grafiğe geçirilir (x-t yazıcısıyla yapılabilir) ve grafiğin altında kalan alandan geçen toplam yük miktarı bulunur. Elektrolizlenen madde miktarı elektroliz olayı başlamadan ve bittikten sonra alınacak DPP polarogramından kolayca bulunabilir. Bulunan bu değerler Eş. 3.64 'de yerine konularak aktarılan elektron sayısı bulunur.

3.5 Sıyırma Voltametrisi

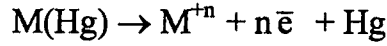
Elektroanalitik yöntemlerin duyarlılıklarının artırılması için yapılan çalışmalar sıyırma voltametrisinin gelişmesini sağlamıştır. Sıyırma voltametrisinde ilk işlem deriştirme (ön elektroliz) işlemidir. Bu işlemde metal iyonları kontrollü elektroliz

potansiyeli ile ya katı mikro elektrot üzerinde metal şeklinde kaplanır veya cıva ile amalgam yaparak indirgenir. Anodik sıyırma voltametrisinde (ASV) indirgenen bu metal iyonları pozitif yönde potansiyel taraması yapılarak çözeltiye yükseltgenir. Katodik sıyırma voltametrisinde (CSV) ise elektrot yüzeyinde biriktirilen madde negatif yönde potansiyel taramasıyla çözeltiye indirgenir. Deriştirme işlemi belli bir zaman periyodunda yapılır ve sıyırma işleminde aynı voltametrik şartlarda yapılır. Biriktirme süresince çözelti azot veya argon gazı gibi inert gaz akımında karıştırılarak elektroaktif türün elektrot yüzeyine hem difüzyonla hemde kütle transferiyle gelmesi sağlanır. Sıyırmada elde edilen akım madde konsantrasyonu ile orantılı olduğundan kantitatif tayinde kullanılır. Elde edilen pik potansiyelleri polarografideki yarı dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$) ile aynı kalitatif anlama sahiptir. Sıyırma voltametrisinde Faradayik/kapasitif akım oranı ön deriştirme işlemi yapıldığından oldukça yüksektir. Polarografide kullanılan damlayan cıva elektrodunda i_d 'yi büyütmek imkansızdır. Ancak damlanın kopmasına yakın i_c ve i_d ölçüldüğünde i_d maksimum i_c minimum değeri alındığından faradayik akım bileşeninin oranı artar. Onun için polarografide tayin sınırı 10^{-6} - 10^{-7} M iken sıyırma voltametrilerinde 10^{-10} M 'dan daha düşük tayinler yapılabilir. Sıyırma voltamertisinde biriktirme potansiyeli dc polarografideki sınır akımı bölgesinde seçilerek elektroaktif türün elektrot üzerinde indirgenerek biriktirilmesi sağlanır. Eğer ortamda birden fazla elektroaktif tür varsa ve bunların her ikisi birden elektrot üzerinde toplanmak isteniyorsa, biriktirme potansiyeli her iki türün $E_{1/2}$ 'lerinden daha negatif bir potansiyelde tutulur. Ancak bu iki türün sıyırma pikleri bazen örtüşebilir veya girişim yapabilir. Bu durumda seçici olarak bu türlerden sadece birinin indirgenmesi için biriktirme potansiyeli uygulanabilir.

ASV 'de elektroaktif tür belli bir süre uygulanan biriktirme potansiyeli ile cıva içerisinde amalgam oluşturur.



Karıştırma işlemi durdurulur ve potansiyel pozitif yönde taranarak cıva içerisinde çözünen metal atomları tekrar çözeltiye yükseltgenir.

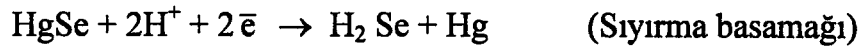


Sıyırma sırasında oluşan anodik pik incelenen maddenin tayininde kullanılır.

CSV tekniği çözünmeyen cıva tuzlarının elektrot yüzeyinde belli bir biriktirme potansiyelinde biriktirilmesi ve negatif yönde potansiyel taraması ile elde edilecek indirgenme piklerinden bazı anyonların tayininde kullanılır.



Biriktirme basamağından sonra negatif potansiyel taraması, Hg_2X_2 tuzunun Hg 'ye indirgenmesini sağlar ve elde edilen pikten dolaylı olarak X^- tayini yapılır. CSV ile en az iki basamaklı indirgenmeye sahip bazı metal iyonlarının da tayini yapılabilir. Örneğin Se(IV) biriktirme basamağında elementel selenyuma katodik sıyırmayla tekrar H_2Se 'ye indirgenir.



Belli bir biriktirme süresinden sonra cıva içerisindeki metal derişimi aşağıdaki eşitlikle verilir (Vydra, 1976).

$$C_{Hg} = \frac{i_L t}{V n F} \quad (3.65)$$

Burada i_L = Biriktirme süresince sınır akımı (A), t = Biriktirme süresi (s),
 V = Elektrodun hacmi(cm^3). Sınır akımı;

$$i_L = \frac{nFAD}{\delta} C^0 \quad (3.66)$$

şeklinde yazılabilir. A = Elektrot yüzey alanı (cm^2), D = Elektroaktif türün difüzyon sabiti (cm^2/s), C^0 = Elektroaktif türün derişimi, δ = Nernst difüzyon sınır tabakası 'dır.

Diferansiyel puls sıyırma voltametrisi (DPSV) son yıllarda oldukça popüler bir tekniktir. Daha önce puls polarografisinin teorisinde bu teknikle faradayik akım bileşenin puls uygulamasıyla artırıldığından bahsedilmişti. Sıyırma sinyalinin kapasitif bileşeni puls uygulanmasıyla azaltılarak duyarlılık daha da artırılmaktadır. Diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisinde (DPASV) aynen ASV 'de olduğu gibi biriktirme potansiyeli karıştırmalı çözeltide belli bir süre uygulanır, potansiyel taraması pozitif yöne doğru yapılırken belli bir genlikte ve sürede puls uygulamaları yapılır. DPCSV 'de puls uygulaması dışında CSV 'de bahsedildiği gibidir.

Adsorptif sıyırma voltametrisi (AdsSV) maddenin çalışma elektrodu üzerinde adsorbe olması temeline dayanır. Adsorbe olan maddenin derişimine bağlı adsorpsiyon pikleri elde edilir. AdsSV 'de biriktirme süresinde madde herhangi bir kimyasal değışime uğramaz. Bu teknikle özellikle farmokolojide kullanılan bir çok organik maddenin (Kolvoda, 1984; Kolvoda, 1982) ve çok düşük derişimlerde inorganik katyonların tayini yapılabilmektedir (Stara, 1988; Wang, 1990). Genellikle inorganik katyonlar yüzey aktif özelliğı olan bir ligand ile (o-fenilen diomin, dimetilglioksim vs.) kompleksleştirildikten sonra çalışılmaktadır. Bu tür teknikte tayin sınırı 10^{-11} M 'a kadar düşürülebilmektedir

(Wang, 1990). AdsSV 'si katodik ve anodik olmak üzere iki şekildedir fakat daha çok AdsCSV kullanılmaktadır. AdsCSV 'de madde elektrot yüzeyine iyonik veya moleküler halde birikebilir ve akım indirgenen türlerin difüzyonundan bağımsızdır. Genellikle adsorbe olan kompleksteki metalin indirgenmesi ile tayin yapılır. Bu teknikle yapılan çalışmalarda duyarlılık klasik sıyırma voltametrisine göre oldukça fazladır (Constant, 1991).

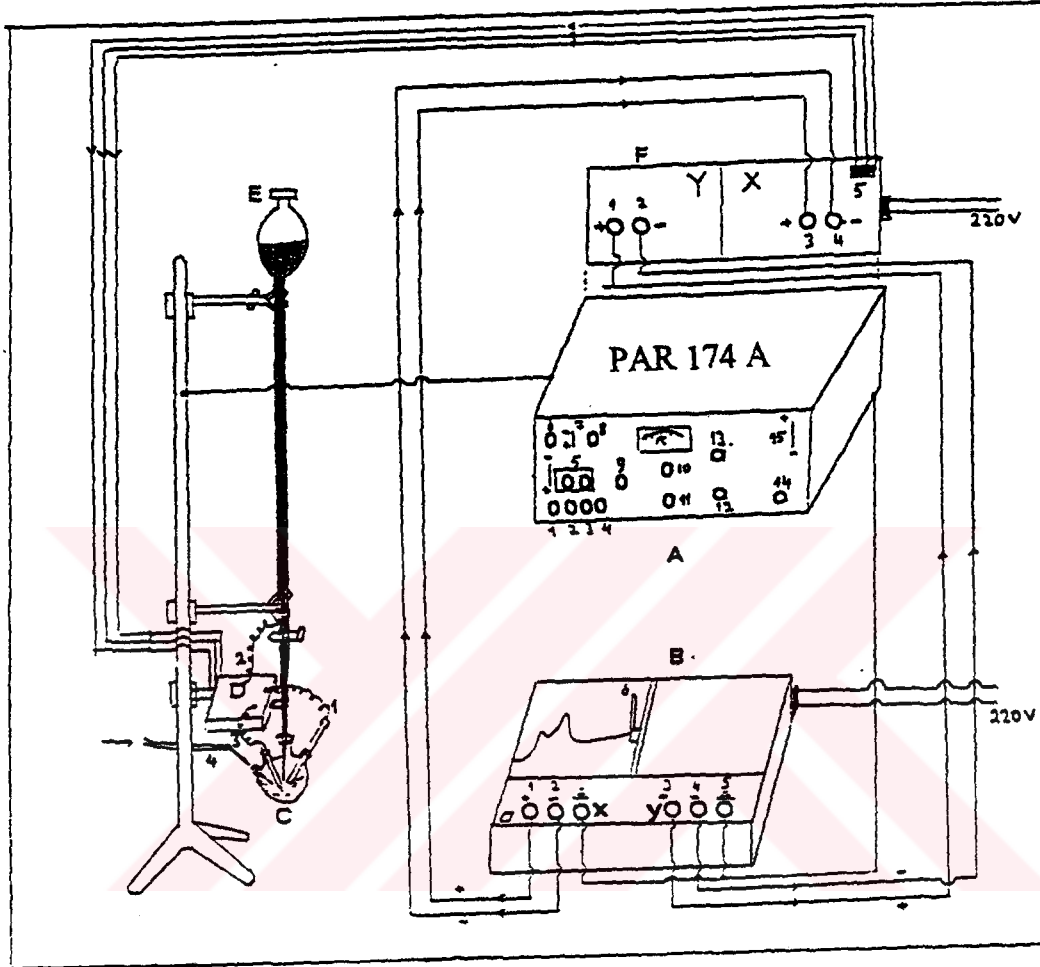


4. MATERİYAL VE METOD

Deneylerde kullanılan cihazlar şunlardır; polarografik çalışmalarda "PAR 174 A polarografik analizör", "dönüşümlü voltametri", "adsorptif sıyırma voltametrisi" ve bulk elektroliz deneylerinde özel yaptırılmış "potansiyometrik Galvano-scan" cihazı, kronotekniklerin çalışılmasında "BAS model 100 B" elektrokimyasal analizör, bu deneyler için kendi yaptığımız asılı cıva damla elektrodu, Se(IV)-TGA kompleksinin spektrofotometrik olarak incelenmesinde "UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE spektrofotometrisi".

4.1. Kullanılan Cihazlar

A) Polarografik çalışmalarda "PAR Model 174A Polarographic analyzer" cihazı kullanılmıştır. (Şekil 4.1) Bu cihaza damla süresini ayarlayan "PAR mercury drop timer" bağlıdır. Cıva elektrodun damla ömrü yaklaşık 2-3 s ($2,75 \text{ mg s}^{-1}$) 'dir. Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (Hanna HI 5412), karşıt elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Bu 3 elektrot polarografi hücresinde bulunan 10 mL 'lik çözeltiye daldırılarak çalışmalar yapılmıştır. Çalışmaya başlamadan önce destek elektrolit ve numune çözeltisini içeren çözeltiden 5 dakika azot gazı geçirilmiş ve başlangıç potansiyeli seçilerek negatif potansiyel yönünde belli bir hızla tarama yapılmıştır. Potansiyel çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında (DKE) uygulanıp, akım çalışma elektrotu ile karşıt elektrot (Pt) arasında ölçülmüştür. Polarogramlar Linseis LY 1600 X-Y kaydedicisi (Linseis, Selb, Germany) ile kaydedilmiştir. Diferansiyel puls polarogramları damla ömrü 1-2 s, tarama hızı $1-5 \text{ mV s}^{-1}$ ve puls genliği 25, 50, 100 mV 'a ayarlanarak kaydedilmiştir.



Şekil 4.1. PAR 174 A polarografi cihazı

- A) Polarografi cihazı: 1) Başlangıç potansiyeli, 2) Durudurucu (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 elektrodu 3) Karşıt elektrot, Pt 4) Azot gazı girişi D) Mekanik damla düşürücü E) Cıva haznesi F) Cihazın arka görünüşü 1) +y 2) -y 3) +x 4) -y 5) Referans, çalışma ve karşıt elektroda çıkış

B) Dönüşümlü voltametri (CV), adsorptif sıyırma voltametrisi (Ads. SV) ve sabit potansiyelli voltametri (Bulk elektrolizi) için yapılan çalışmalarda özel olarak yaptırılmış "Potansiyo-Galvano-Scan" cihazı kullanılmış ve voltamogramlar "Linseis LY 1600" kaydedici ile kaydedilmiştir. Bu cihazla 5000 mV s^{-1} tarama hızına kadar pozitif ve negatif potansiyel yönünde tarama yapılabilmekte ve ayrıca digital göstergeden potansiyel değerleri okunabilmektedir. CV deneyleri için çözeltiye daldırılan asılı cıva damla elektrotu ile DKE arasına belli bir hızda potansiyel taraması önce negatif sonra pozitif yönde uygulanarak elde edilen katodik ve anodik pik akımları asılı cıva damla elektrotu ile karşıt elektrot (Pt) arasında ölçülmektedir. Uygulanan potansiyele karşı pik akımları CV voltamogramı olarak kaydedilmektedir.

Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi (Ads. CSV) ile yapılan deneylerde çözeltiye daldırılan asılı cıva damla elektrodu ile DKE arasına sabit bir biriktirme potansiyeli azot ile karıştırılan ortamda belirli bir biriktirme süresince uygulandıktan sonra, durgun ortamda negatif yönde belli bir hızla potansiyel taraması yapılarak elde edilen akım çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında ölçülmektedir. Elde edilen voltamogram potansiyele karşı akım grafiğidir.

Sabit potansiyelli kulometri (Bulk elektroliz) deneyleri için özel bir hücre dizayn edilmiştir. Düz bir tabana sahip camdan yapılmış olan bu hücreye, tabanı ($16,7 \text{ cm}^2$) örtecek şekilde cıva doldurulmuştur. Hücre tabanından bir platin tel geçirilerek çalışma elektrodu olarak kullanılacak olan cıva havuzu ile bağlantı sağlanmıştır. Cıva yüzeyinde bulunan çözeltiye referans elektrot olarak DKE ve karşıt elektrot olarak ise spiral şekline getirilmiş olan 10 cm uzunluğunda Pt tel daldırılmıştır. Deney süresince cıva havuzu elektrodu ile DKE arasına elektroliz edilecek olan maddenin difüzyon

bölgesinde sabit bir potansiyel azot ile karıştırılmalı ortamda uygulanırken, elde edilen akım zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Bunun için bir "Linseis LY 1600" x-t yazıcısı kullanılmıştır.

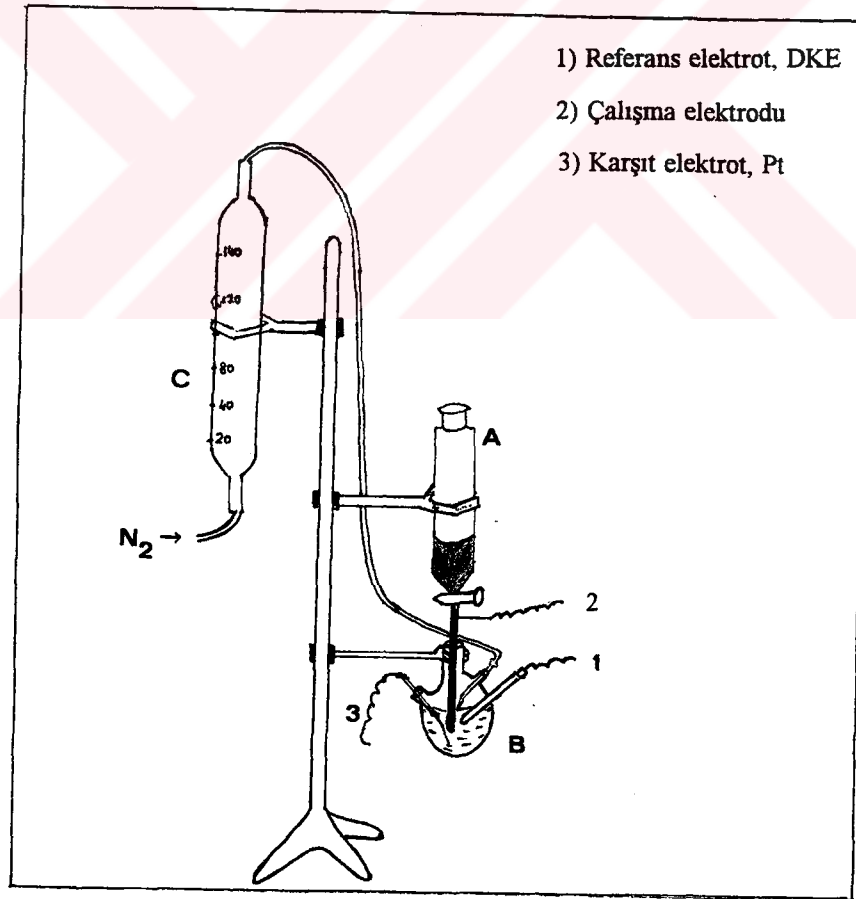
C) Kronoamperometri ve kronokulometri için yapılan çalışmalarda "Bioanalytical Systems (BAS) Model 100B Electrochemical Analyzer" cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz 7 bölümden oluşmaktadır.

1. Güç kaynağı
2. BAS Model C2 ve PAR Model 303 A SMDE (Static Mercury Drop Electrode) Hücre sistemleri.
3. EG & G Model 305 stirrer
4. BAS 100B model Bilgisayar
5. Panasonic Model KxP1180 dot matrix printer.
6. Panasonic Model FPG - 310 Color Plotter
7. PC - 286 Bilgisayar

BAS 100 B elektrokimyasal analizör cihazı mikroprosesör kontrollü olup birçok elektroanalitik teknikleri kullanabilecek özelliğe sahiptir. Hücre içerisindeki çözelti azot gazı geçirilerek otomatik olarak karıştırılabilmekte, elde edilen veriler bilgisayar ekranında gözlenip grafikleri çizdirilebilmektedir. Hücre sistemi BAS model C2 ve PAR model 303A SMDE (Static Mercury Drop Elektrode) 'den oluşmaktadır. Çalışma elektrodu olarak SMDE, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmaktadır.

D) Çalışma elektrodu olarak ilk defa bizim çalışmamız için geliştirdiğimiz kapiler asılı cıva damla elektrodu kullanılmıştır. Bunun için bir büret musluğuna benzer cam malzemenin , musluğunun üst kısmı cıva haznesi olarak kullanıldı. Musluğun alt kısmı ise çok ince bir kapiler boru şeklinde ısı

ile inceltiştir (0,1 mm iç çapında). Alt kısma, yani kapiler cam borunun uç kısmına yakın bir yerden platin tel ısı ile geçirilecek cıva damlası ile platin tel arasında akım bağlantısı sağlanmıştır. Yaptığımız asılı cıva damla elektrodu Şekil 4.2 'de görülmektedir. Her bir deneyden önce musluk çevirilerek çözelti içerisinde taze cıva damlası oluşturulabilmektedir. Dönüşümlü voltametri, anodik sıyırma voltametrisi veya katodik sıyırma voltametrisi dizayn ettiğimiz asılı cıva damla yüzeyinde oldukça çabuk olmakta, zira daha önceki tekniklerde platin tele cıva damlasını tutturmak hem zaman alıcı hem de her deney için oldukça zahmetlidir. Dönüşümlü voltametri veya adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile yapılan çalışmalarda referans elektrot olarak DKE, karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.



Şekil 4.2. Kapilar asılı cıva damla elektrodu

A) Cıva haznesi B) Hücre C) Gaz akışı ölçer

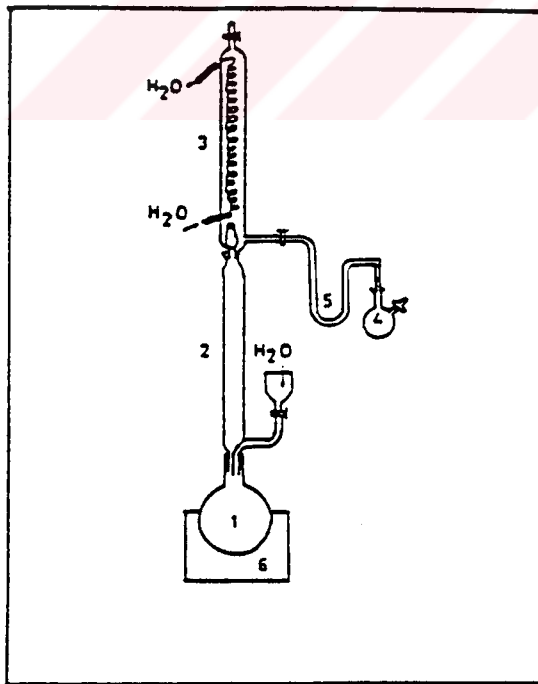
E) Kompleksin spektrofotometrik çalışması UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE spektrofotometrisi ile yapılmıştır. Bu cihazla 200-800 nm arasında dalga boyu taraması yapılabilmektedir.

Bütün pH ölçümlerinde "Hanna HI 8521" model pH-metre kullanılmıştır. Referans elektrot (DKE) ise Hanna HI 5412 modeldir.

4.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler ve Hazırlanışı

Saf su;

Katodik sıyırma voltametrisi (CSV) veya diferansiyel puls polarografiği (DPP) ile gerçekleştirilen deneylerde eser miktarda madde tayinleri yapılacağından çözeltilerin hazırlanmasında kullanılacak olan suyun çok saf olması gerekir. Bu nedenle özel şekilde dizayn edilmiş damıtma cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.3).



Özel damıtılmış suyun elde edildiği cam düzenek

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

Şekil 4.3. Triple su eldesinde kullanılan damıtma cihazı

Cihazın haznesine konulan damıtık suyun elektrikli ısıtıcı ceket içinde kaynaması sonucunda oluşan buhar, içi pyreks cam boru parçacıkları ile doldurulmuş 60 cm lik bir kolondan geçtikten sonra soğutucuda yoğunlaştırılmaktadır. Fakat yoğunlaşan sıvı, dolgu kolona akarak ters akım prensibine göre buharla temas ettiğinden elde edilen su çok saftır ve çözeltilerin hazırlanmasında kullanılabilir.

Cıva;

Asılı cıva damla elektrodunda veya damlayan cıva elektrodunda kullanılan cıva (proanalsi) Merck (Darmstadt) 'den sağlandı. Kirlenen cıva 600 mL 'lik beher içerisine konulduktan sonra yaklaşık 10 dakika bağıt ile karıştırılarak çeşme suyu akımından geçirildi. Cıva üzerindeki çeşme suyu uzaklaştırıldıktan sonra, saf sudan geçirilen cıva üzerine 3 M HNO_3 (yıkama suyu) çözeltisinden 30-40 mL ilave edilip bağıt ile 3-5 dakika sürekli karıştırıldıktan sonra asit içerisindeki cıva bir beherden diğerine sürekli olarak aktarılıp çözelti ile cıva yüzeyinin teması sağlandı. Yıkama çözeltisi uzaklaştırıldıktan sonra tekrar 30-40 mL seyreltik HNO_3 ilave edilerek bu işlem 3 kez tekrarlandı. Üçüncü yıkamadan sonra ince gözenekli platin elek ile 30 cm yüksekliğindeki yıkama suyu kolonundan geçirilerek süzüldü. Seyreltik nitrik asit içerisindeki cıva 3-4 kez platin elekten kolon boyunca ince zerrecikler halinde süzüldükten sonra yıkama suyu atıldı. Temizlenen cıva içinde, triple su bulunduran kolon içerisinde tekrar platin elek ile süzüldü. Bu işleme cıvanın asitliği giderilene kadar devam edildi. Beher içerisine alınan temiz cıvanın üzerindeki su süzgeç kağıdı ile tamamen kurutuldu. Cıva haznesine alınan cıvanın herhangi bir safsızlık içerip içermediği polarogramı veya voltamogramı kaydedilerek kontrol edildi.

Çözeltiler;

0,1 M stok selenit çözeltisi: 1,1177 g SeO_2 (Merck, %99,99) 'nin 100 cm³ sıcak suda çözülmesiyle elde edildi. 1×10^{-3} , 1×10^{-4} ve 1×10^{-5} M selenit çözeltileri her çalışmadan önce taze olarak hazırlandı.

0,1 M stok tiyoglikolik asit (TGA) çözeltisi (Merck): derişik TGA'dan (1 L = 1,33 kg, M = 92,12 g mol⁻¹, 97 %) hazırlandı. 0,72 mL derişik TGA çözeltisi 100 mL 'ye tamamlandı ve hazırlanan stok çözeltiden alınan çalışma çözeltileri deneylerde kullanıldı.

0,1 M.stok kadmiyum çözeltisi: 3,084 g $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın 100 cm³ suda çözülmesiyle hazırlandı. $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ M kadmiyum çözeltileri her çalışmadan önce taze olarak hazırlandı.

0,1 M stok kurşun çözeltisi: 3,312 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 'nin 100 cm³ suda çözülmesiyle hazırlandı. $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ M kurşun çözeltileri her çalışmadan önce taze olarak hazırlandı.

Se (IV)-TGA kompleksi: 1:3 mol oranında selenit ve tiyoglikolik asit çözeltilerini içeren 10 mL 4 M HCl ortamında hazırlanmıştır. Örneğin 5×10^{-4} M Se (IV)-TGA kompleksi; 4 M HCl 'de hazırlanan 0,5 mL 1×10^{-2} M selenit çözeltisi ile yine 4 M HCl 'de hazırlanan 0,15 mL 0,1 M TGA çözeltisinin 4 M HCl ile 10,0 mL 'ye tamamlanan çözeltisinin içerisinde bir kaç dakika azot gazı akımı ile karıştırılmasıyla hazırlanmıştır.

Britton-Rabinson tampon çözeltisi: Çözeltinin hazırlanması için 2,3 mL saf asetik asit, 2,7 mL %85 'lik fosforik asit ve 2,5 g borik asit karıştırılıp triple distille su ile 1 L 'ye tamamlandı. Hazırlanan stok tampon çözeltiden alınan 50 mL 'lik kısımlar üzerine 2 M NaOH (Merck, extra pure) çözeltisinden damla damla ilave edilerek pH 'sı istenilen değere ayarlandı (Otto, 1951). Bu şekilde

pH = 2,30 - 11,35 arası BR tampon çözeltileri elde edilerek bu aralıktaki pH'larda çalışmalar yapıldı.

Çalışmalarda kullanılan diğer bütün kimyasal maddeler "Merck" firmasındandır.

4.3. Deneysel Çalışma Şartları

Normal polarografi

Gaz geçirme süresi	5 dakika
Damla ömrü	2-3 s ($2,7 \text{ mgs}^{-1}$)
Tarama hızı	$1-5 \text{ mV s}^{-1}$
Akım aralığı	0,3-1,0 mA
Azot gazı akış hızı	$100 \text{ mLdakika}^{-1}$

Diferansiyel puls polarografisi

Gaz geçirme süresi	5 dakika
Damla ömrü	1-2 s
Tarama hızı	$1-5 \text{ mVs}^{-1}$
Akım aralığı	0,1-1,0 mA
Puls genliği	$25-100 \text{ mVs}^{-1}$

Dönüşümlü voltametri

Gaz geçirme süresi	5 dakika
Azot gazı akış hızı	$100 \text{ mLdakika}^{-1}$
Tarama hızı	$20 - 500 \text{ mVs}^{-1}$
Akım aralığı	0,3-1,0 mA

Sabit potansiyelli kulometri

(Bulk Elektroliz BE)

Gaz geçirme süresi	
(Elektroliz)	30 dakika
Akım aralığı	0,3 mA
Tarama hızı	1 mVs^{-1}
Biriktirme potansiyeli	-0,4 V
	-0,9 V

Elektrokapiler ölçümleri (ECM)

Gaz geçirme süresi	5 dakika
Azot gazı akış hızı	$100 \text{ mLdakika}^{-1}$
Potansiyel aralığı	-0,1; -1,0 V
Akım aralığı	1,0 mA

Adsorptif Katodik sıyırma

voltametrisi (Ads. CSV)

Gaz geçirme süresi	
(Biriktirme süresi)	2 dakika
Tarama hızı	50 mVs^{-1}
Akım aralığı	0,1-0,3 mA
Biriktirme potansiyeli	-0,1 V
Azot gazı akış hızı	$100 \text{ mLdakika}^{-1}$
Durulma süresi	15 s

Anodik sıyırma voltametrisi (ASV)

Gaz geçirme süresi 3 dakika

Tarama hızı 50 mVs⁻¹

Akım aralığı 0,03-0,1 mA

Biriktirme potansiyeli -0,9 V

Azot gazı akış hızı 100 mLdakika⁻¹

Durulma süresi 15 s

Kronoamperometri (CA)

Gaz geçirme süresi 4 dakika

Damla büyüklüğü s, küçük

Duyarlılık 10⁻⁶ A/VE₂ (TGA) = (-50) - (-100) mVE₂ (Se(IV)-TGA) = (-450) - (-475) mV*Kronokulometri (CC)*

Gaz geçirme süresi 4 dakika

Damla büyüklüğü s, küçük

Duyarlılık 10⁻⁶ A/VE₂ (TGA) = (-200) - (-275) mVE₂ (Se(IV)-TGA) = (-650) - (-675) mV

5. TİYOGLİKOLİK ASİT İLE SELENYUM-TİYOGLİKOLİK ASİT KOMPLEKSİNİN ELEKTROKİMYASAL VE SPEKTROFOTOMETRİK METODLARLA İNCELENMESİ, SELENYUMUN ADSORPTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİ İLE TAYİNİ

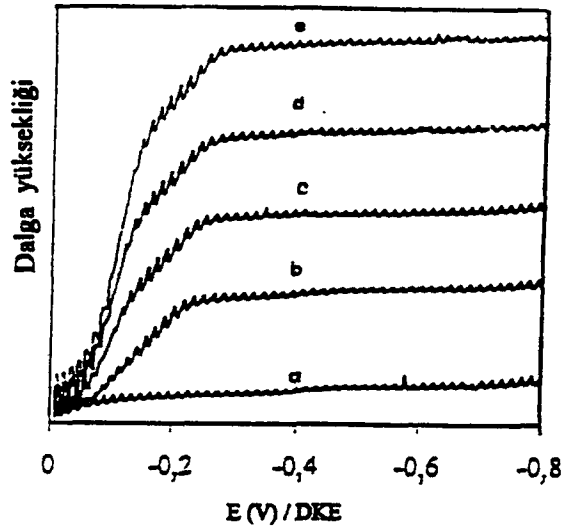
Bu çalışmada selenyumun tiyoglikolik asit (TGA) ile verdiği kompleksten faydalanarak Ads. CSV ile tayini amaçlanmıştır. Ancak daha önce TGA molekülü elektrokimyasal olarak incelenmediğinden, bu molekül bir çok elektrokimyasal teknikle incelenmiştir. Ayrıca, daha önce Se(IV)-TGA kompleksi sulu fazda spektrofotometrik olarak çalışılmadığından kompleksin spektrofotometrik çalışmaları da yapılmıştır.

Bu bölümde tiyoglikolik asit (TGA) ve Se(IV)-TGA kompleksi iki kısımda incelenmiştir. Önce Se, TGA ve Se(IV)-TGA elektrokimyasal ve spektrofotometrik metodlarla incelenmiş, daha sonra da selenyumun adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini üzerine çalışmalar yapılmıştır.

5.1. Tiyoglikolik Asit ve Se(IV)-TGA Kompleksi İçin Yapılan Deneysel Çalışmalar

5.1.1. Normal polarografi ile yapılan çalışmalar

Tiyoglikolik asitin normal polarografik dalgaları geniş bir pH aralığında incelenmiş ve yarıdalga potansiyeli pH ile negatif potansiyellere kayan tek bir polarografik dalga gözlenmiştir. Şekil 5.1' de 0,1 M HCl ortamında değişik derişimlerde TGA 'ya ait polarografik dalgalar görülmektedir. Pik yüksekliği TGA derişimi ile doğrusal artış göstermektedir.



Şekil 5.1. 0,1 M HCl 'de TGA 'nın polarografik dalgaları a) 0,1 M HCl b) 1×10^{-5} M TGA c) 2×10^{-5} M TGA d) 3×10^{-5} M TGA e) 4×10^{-5} M TGA

$3,35 \times 10^{-4}$ M TGA'nın yarıdalga potansiyellerinin ve difüzyon akımlarının pH ile değişimi Çizelge 5.1 'de verilmiştir.

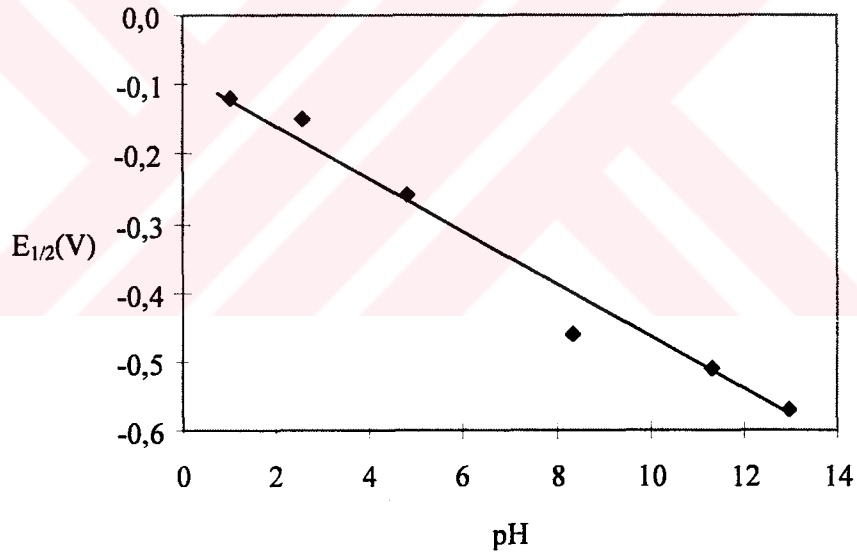
Çizelge 5.1. $3,35 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın difüzyon akımının ve yarıdalga potansiyelinin pH ile değişimi

pH	$E_{1/2}$ (V)	$\bar{I}_d$ (mA)
2 M HCl	-0,05	105
1,00 (HCl)	-0,12	97,5
2,56*	-0,15	84,0
4,82*	-0,26	70,5
8,35*	-0,46	55,5
11,35*	-0,51	54,0
13.00 (NaOH)	-0,57	49,5

*: Britton-Rabinson (BR tampon çözelti)

Tarama hızı = 5 mV s^{-1} , Damla ömrü = 2,7 s

2 M HCl ile 0,1 M NaOH arasında değişik pH larda (BR tamponu) incelenen pH ile yarıdalga potansiyelinin değişimi Şekil 5.2 'de görölmektedir. Buna göre 2 M HCl 'de -0,05 V olan yarı dalga potansiyelleri bazik bölgeye doğru pH = 13 'de -0,57 V 'a kadar kaymıştır. Yani bazik bölgeye doğru gidildikçe TGA indirgenmesi zorlaşmakta, asidik pH 'larda ise kolaylaşmaktadır. Şekil 5.2 'de göröldüğü gibi $E_{1/2}$ - pH değişimi doğrusaldır ve bu doğru $E_{1/2} = -0,039 \text{ pH} - 0,075$ doğru denklemi ile ifade edilebilmektedir. $E_{1/2}$ ile pH arasındaki doğrunun korelasyon katsayısı 0,9884 gibi yüksek bir değer bulunmuştur. $E_{1/2}$ 'de birim pH ile negatif potansiyel yönüne kayma 19,23 mV 'dur.



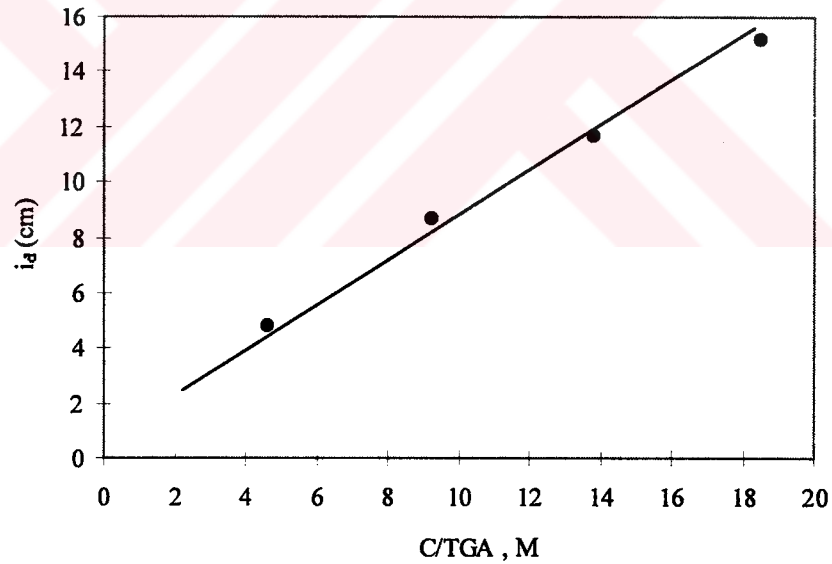
Şekil 5.2. $3,34 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın indirgenme yarı dalga potansiyelinin pH ile değişimi

TGA 'nın 2 M HCl ile 0,1 M NaOH arasında geniş bir pH aralığında polarografik dalgaları çalışılmış bunlardan pH = 2,5 ve pH = 5,0 (BR tamponu) 'de konsantrasyonla difüzyon akımının değişimine ait sonuçlar Çizelge 5.2 'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. pH = 2,5 ve pH = 5,0 'de TGA 'nın konsantrasyonu ile difüzyon akımı değişimi

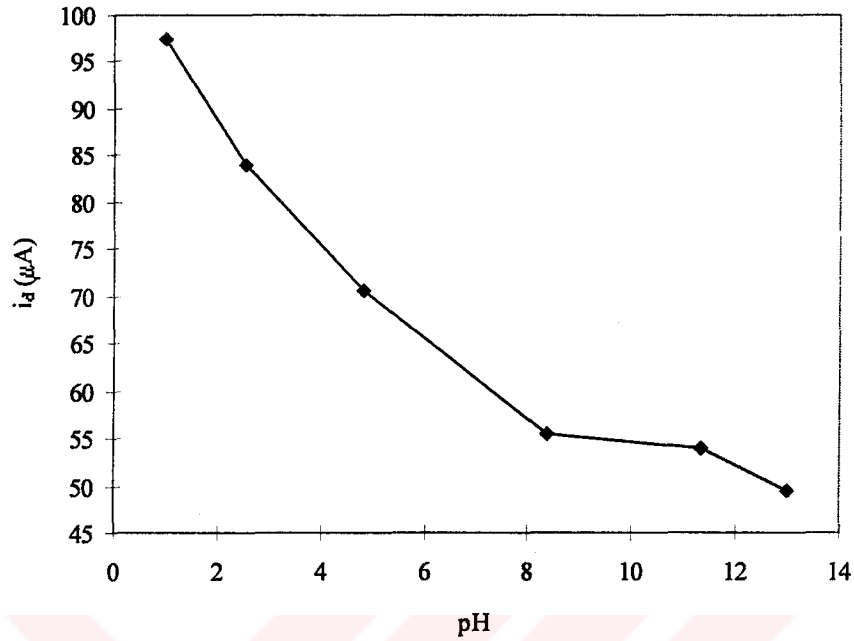
pH = 2,5		pH = 5,0	
C_{TGA} , (M)	i_d (cm)	C_{TGA} , (M)	i_d (cm)
$4,6 \times 10^{-4}$	4,8	$3,2 \times 10^{-4}$	1,5
$9,3 \times 10^{-4}$	8,7	$6,4 \times 10^{-4}$	2,8
$13,8 \times 10^{-4}$	11,7	$9,6 \times 10^{-4}$	3,5
$18,5 \times 10^{-4}$	14,3	$12,8 \times 10^{-4}$	4,4

pH = 2,5 (BR tamponu) 'da TGA 'nın derişimine bağı olarak difüzyon akımının doğrusal artması elektroaktif olan bu molekülün tayininin normal polarografi ile yapılabileceğini göstermektedir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. pH = 2,5 (BR tampon) çözeltisi içerisinde TGA molekülünün difüzyon akımının derişim ile değişimi

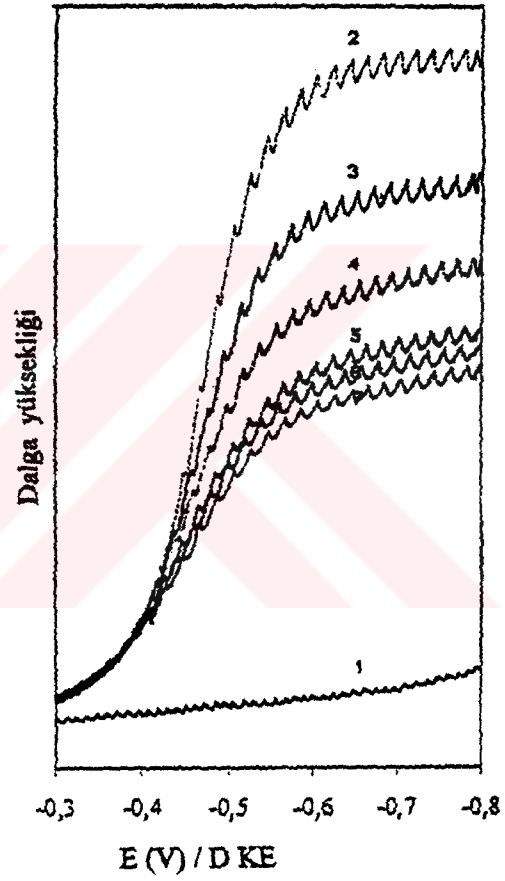
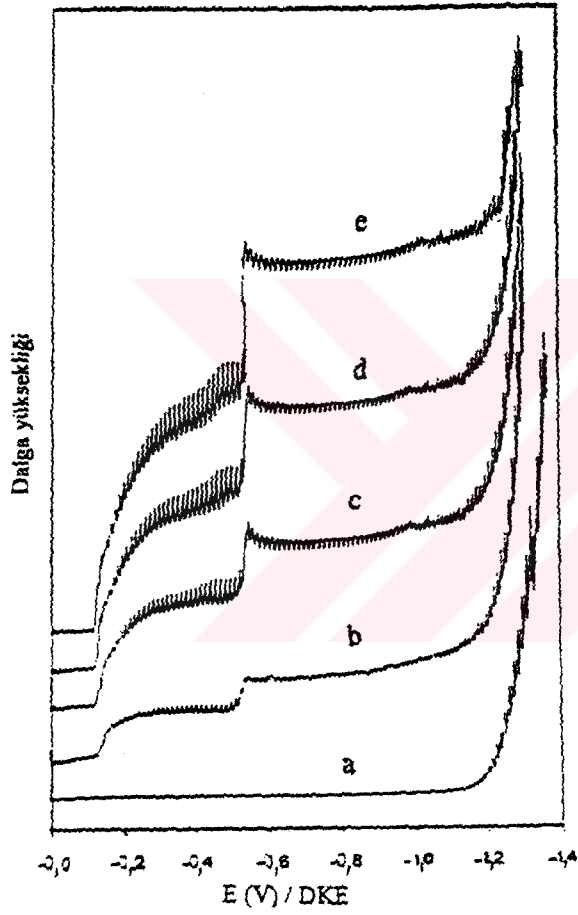
Normal polarografi ile yapılan TGA 'nın sınır akımının pH ile değişimi Şekil 5.4 'de görülmektedir. pH artışı ile sınır akımı azalmaktadır; yani asidik bölgede TGA 'nın indirgenme akımı daha yüksektir.



Şekil 5.4. $3,34 \times 10^{-4}$ M TGA'nın indirgenmesinde pH ile difüzyon akımının değişimi

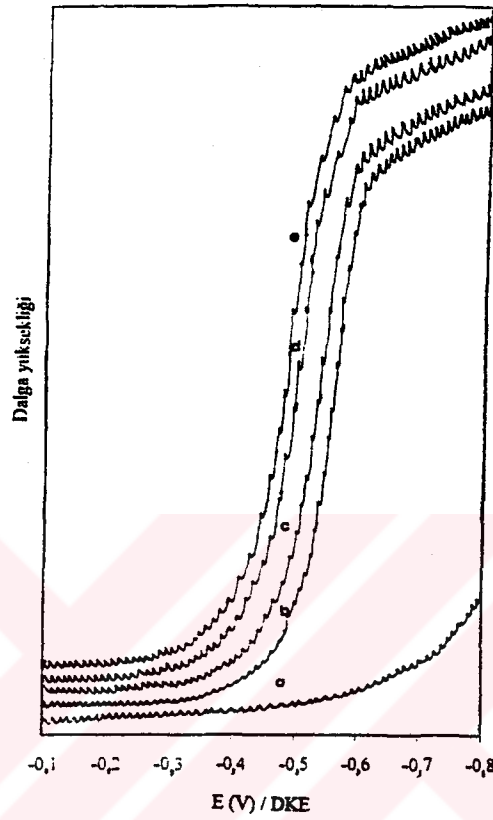
1 M HCl ortamında elde edilen selenite ait polarogramlar Şekil 5.5a 'da, 4 M HCl ortamında çekilen SeO_3^{2-} piki üzerine TGA ilavelerinin etkisini gösteren polarogramlar ise Şekil 5.5b 'de görülmektedir. Buna göre TGA ilavesi ile SeO_3^{2-} piki azalmakta ve bu azalma Se:TGA oranı 1/3 olduğunda yaklaşık sabit kalmaktadır. Selenite ait polarografik dalganın $E_{1/2}$ 'si ile Se(IV)-TGA 'nın $E_{1/2}$ 'sinin yaklaşık aynı çıkması kompleks içindeki selenyumun Se(IV) olarak bulunduğunu göstermektedir.

Se(IV)-TGA kompleksinin polarografik dalgaları 1,0 - 4,0 M HCl aralığında incelenmiş ve kompleksin yarıdalga potansiyelinin asitlik arttıkça -0,53 V 'dan -0,48 V 'a değiştiği görülmüştür (Şekil 5.6). Selenitin indirgenme potansiyelinin de artan asitlikle pozitif yöne kaydığı bilindiğinden, bu indirgenme kompleks içerisindeki Se(IV) 'e aittir. Se(IV)-TGA kompleksinin polarogramları pH = 1,0-13,0 aralığında incelenememiştir (Bu aralıkta TGA seleniti metalik selene indirgemektedir).



Şekil 5.5a. 1,0 M HCl 'de selenyumun polarografik dalgaları a) 1 M HCl, b) 1×10^{-4} M SeO_3^{2-} , c) 2×10^{-4} M SeO_3^{2-} , d) 3×10^{-4} M SeO_3^{2-} , e) 4×10^{-4} M SeO_3^{2-}

Şekil 5.5b. 4 M HCl 'de SeO_3^{2-} üzerine TGA ilaveleri 1) 10 mL 4 M HCl, 2) +50 mL 0,1 M SeO_3^{2-} , 3) +50 mL 0,1 M TGA, 4) +50 mL 0,1 M TGA, 5) +50 mL 0,1 M TGA, 6) +50 mL 0,1 M TGA, 7) +50 mL 0,1 M TGA



Şekil 5.6. 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksinin HCl derişimi ile yarıdalga potansiyellerinin değışimi

a) Destek elektrolit (1 M HCl) b) 1 M HCl 'de Se(IV)-TGA c) 2 M HCl 'de Se(IV)-TGA d) 3 M HCl 'de Se(IV)-TGA e) 4 M HCl 'de Se(IV)-TGA

Çizelge 5.3 'de 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksinin yarıdalga potansiyellerinin ve difüzyon akımlarının 1 M HCl - 4 M HCl ortamındaki değışimleri görölmektedir. Buna göre kompleksin yarıdalga potansiyelleri artan HCl derişimi ile pozitif potansiyellere kaymakta ve difüzyon akımı artan asitlikle çok az değışmektedir.

Çizelge 5.3. 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksinin $E_{1/2}$ ve i_d değerlerinin HCl derişimi ile değişimi

M_{HCl}	$E_{1/2}(V)$	i_d (cm)
1,0	-0,530	10,2
2,0	-0,510	10,8
3,0	-0,490	12,0
4,0	-0,485	12,0

Çizelge 5.4 'de değişik pH 'larda SeO_3^{2-} , TGA ve Se(IV)-TGA kompleksinin normal polarografi ile belirlenen yarı dalga potansiyelleri karşılaştırılmaktadır. Asitlik arttıkça SeO_3^{2-} , TGA ve Se(IV)-TGA 'ya ait yarıdalga potansiyelleri pozitif potansiyel yönüne doğru kaymaktadır. 2 M HCl 'den daha yüksek derişimlerde TGA 'ya ait yarıdalga potansiyelleri gözlenememiştir.

Çizelge 5.4. SeO_3^{2-} , TGA ve Se(IV)-TGA 'nın değişik pH 'lardaki yarıdalga potansiyelleri

pH veya asitlik	SeO_3^{2-} , E(V)	TGA,E(V)	Se(IV) -TGA,E(V)
4,82*	-0,710	-0,26	-
2,56*	-0,580	-0,15	-
1,00 (HCl)	-0,540	-0,12	-
1M HCl	-0,525	-0,08	-0,530
2M HCl	-0,505	-0,05	-0,510
3M HCl	-0,485	-	-0,490
4M HCl	-0,480	-	-0,485

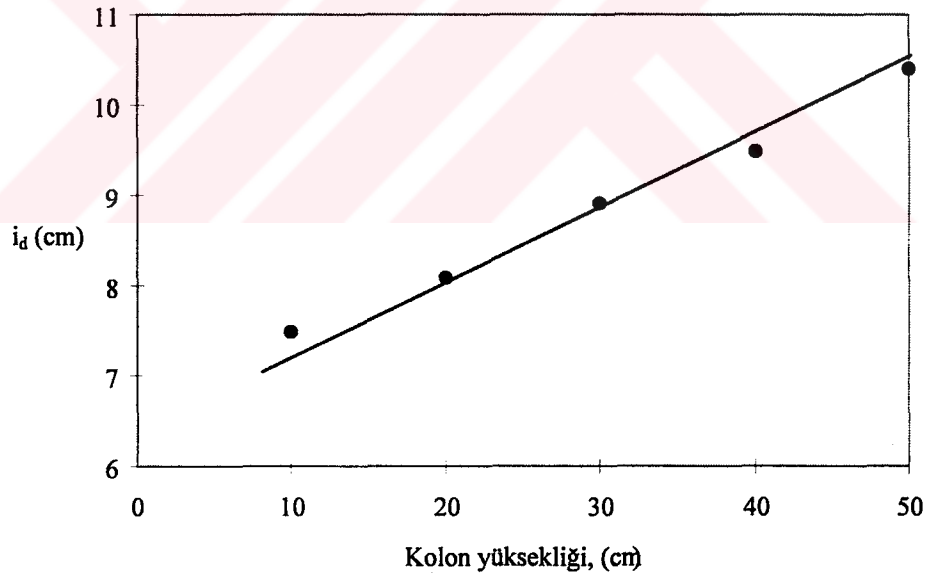
* : BR tamponu

Se(IV)-TGA kompleksi derişik HCl ortamında kararlı olduğundan TGA molekülünün derişik asidik ortamda (2 M HCl 'de) difüzyon akımının damla ömrüne bağlı olarak değişimi çalışılmış ve sonuçlar Çizelge 5.5 'de verilmiştir. Bu deney için cıva kolon yüksekliği değiştirilerek TGA 'nın polarogramları

elde edilmiş ve sınır akımlarının artan cıva kolon yüksekliği ile doğrusal artışı gözlenmiştir (Şekil 5.7). Cıva kolon yüksekliği ile difüzyon akımının doğrusal değişimi TGA 'nın elektrot yüzeyine adsorpsiyonunu göstermektedir.

Çizelge 5.5. 2 M HCl 'de $3,3 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın damla ömrü ve kolon yüksekliği ile değişimi

h(cm)	Damla Ömrü (s)	i_d (cm)
10	3,5	7,5
20	2,9	8,1
30	2,4	8,9
40	2,1	9,5
50	1,9	10,4



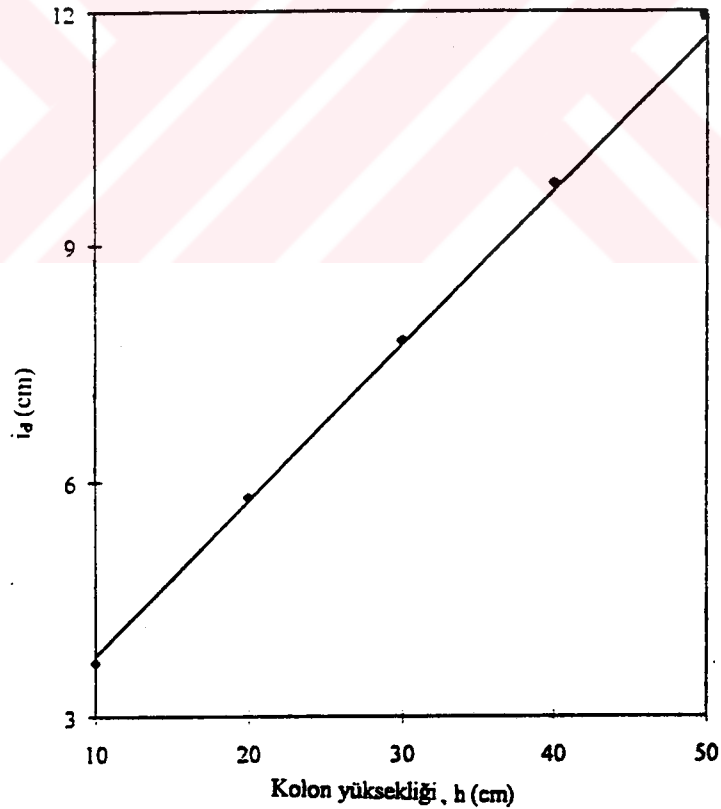
Şekil 5.7. 2 M HCl 'de $3,34 \times 10^{-4}$ M TGA için kolon yüksekliği ile sınır akımı değişimi

Çizelge 5.6. 'da 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksinin 1, 2, 3, 4 M HCl 'de difüzyon akımının damla ömrüne ve kolon yüksekliğine göre değişimi

görülmektedir. Burada cıva kolon yüksekliği ile sınır akımlarının doğrusal değişimleri kompleksin elektrot yüzeyine adsorpsiyonunu göstermektedir.

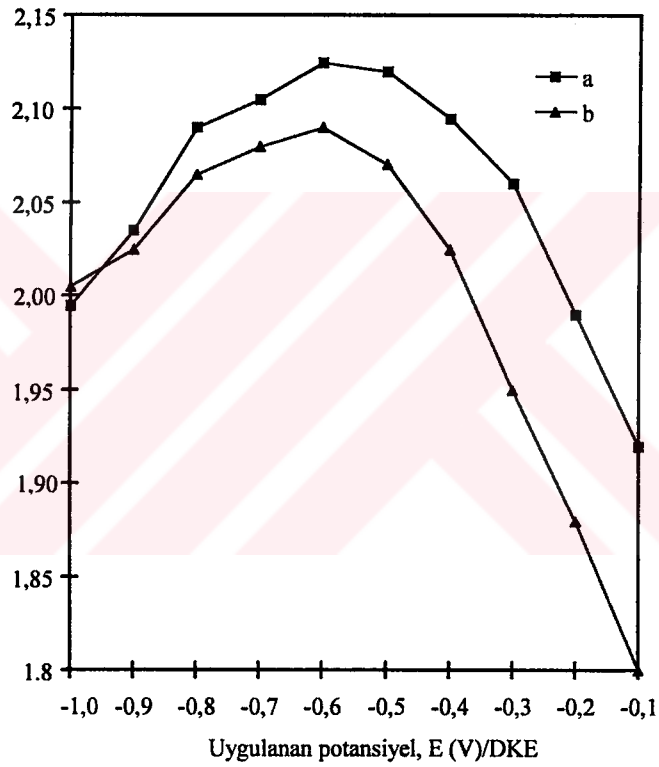
Çizelge 5.6. 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksi için 1,2,3,4 M HCl 'de sınır akımının damla ömrüne ve kolon yüksekliğine göre değişimi

Cıva kolon yüksekliği (cm)	Damla ömrü(s)				Difüzyon akımı (cm)			
	1M HCl	2M HCl	3M HCl	4M HCl	1M HCl	2M HCl	3M HCl	4M HCl
10	2,6	2,6	2,5	2,5	5,0	6,5	5,8	3,7
20	2,1	2,2	2,0	2,0	6,2	7,7	7,8	5,8
30	1,8	1,7	1,7	1,7	8,0	9,0	9,6	7,8
40	1,5	1,5	1,5	1,5	9,5	10,0	11,4	9,8
50	1,3	1,3	1,3	1,3	10,4	10,8	12,0	12,0



Şekil 5.8. 4 M HCl 'de 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksi için kolon yüksekliği ile difüzyon akımı değişimi

Şekil 5.9 'da 4 M HCl 'de 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksi için yapılan elektrokapiler ölçümden elde edilen elektrokapiler eğri görülmektedir. Bunun için destek elektrolit ve kompleks içeren çözeltiye -0,1 V ile -1,0 V arasında potansiyeller uygulanarak damla ömründeki değişimler ölçülmüştür. Şekil 5.9b 'de görüldüğü gibi Se(IV)-TGA kompleksinin damla ömrü tanık çözeltilisine göre azalmaktadır. Adsorpsiyon olayının yüzey gerilimini düşürmesi, damlanın çabuk kopmasına neden olmuştur.

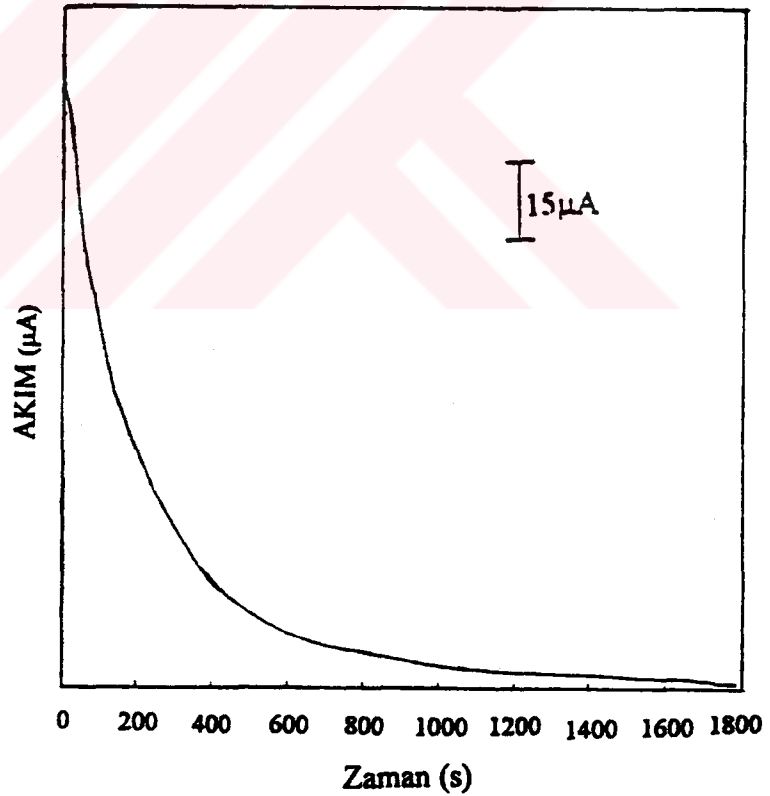
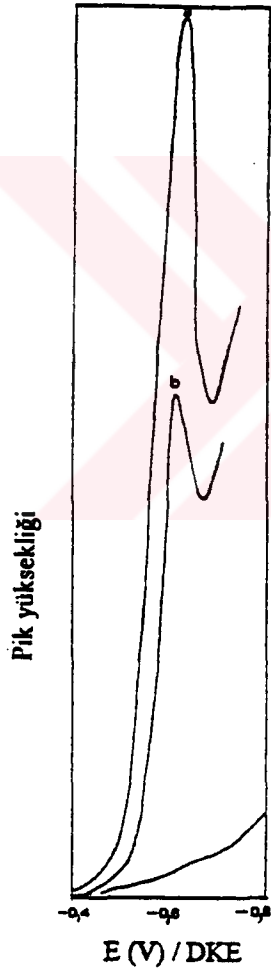


Şekil 5.9. Se(IV)-TGA kompleksi için değişik potansiyellerde damla süresinin değişimini gösteren elektrokapiler eğri a) 4 M HCl, b) $5,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA kompleksi

5.1.2. Sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz) ile yapılan çalışmalar

TGA 'nın bulk elektroliz deneylerine geçmeden önce metodun doğruluğunu sınamak amacıyla Cd^{2+} 'un bulk elektroliz deneyleri yapıldı. 20 mL 0,1 M HCl çözeltisine 100 μL $2,058 \times 10^{-3}$ M Cd^{2+} ilave edildi (Cd^{2+} derişimi $1,029 \times 10^{-5}$ M).

DPP polarogramından Cd^{2+} 'nin indirgenme potansiyeli $-0,62 \text{ V}$ olarak belirlendi. Aktarılan elektron sayısının bulunabilmesi için bu potansiyelden daha negatif bir potansiyelde (difüzyon bölgesinde) $-0,80 \text{ V}$ 'da potansiyel sabit tutularak N_2 ile karıştırılmalı çözeltide, $16,7 \text{ cm}^2$ 'lik cıva havuzu yüzeyinde 30 dak. elektroliz yapıldı. Elektrolizden önce ve elektrolizden sonra Cd^{2+} nin diferansiyel puls polarogramı çekildi (Şekil 5.10). Pik akımları arasındaki farktan elektrolizlenen madde miktarı hesaplandı. Bu elektroliz için çizilen i - t grafiği Şekil 5.11 'de görülmektedir.



Şekil 5.10. $0,1 \text{ M HCl}$ 'de $1,029 \times 10^{-5} \text{ M Cd}^{2+}$ (20 mL hücrede) için a) Elektrolizden önce b) Elektrolizden sonra çekilen DPP polarogramları

Şekil 5.11. $0,1 \text{ M HCl}$ 'de $1,29 \times 10^{-5} \text{ M Cd}^{2+}$ (20 mL hücre) için yapılan bulk elektrolizden elde edilen akım-zaman grafiği

i-t grafiğinin altında kalan alan elektrolizlenen kadmiyumun indirgenmesinde devreden geçen yüke bağlı olduğundan buradan kadmiyumun mol başına aktarılan elektron sayısı hesaplandı. Hesaplama şöyle formülleştirilebilir.

$$n = (i \times t \times A) / [b(1 - P_{E.S}/P_{E.Ö}) \times Q]$$

Burada;

n = 1 mol madde için aktarılan elektron sayısı

i = Grafikteki akım ekseninde 1 cm 'lik uzunluğun amper olarak değeri

t = Grafikteki zaman ekseninde 1 cm'lik uzunluğun saniye olarak değeri

A = i-t grafiğinin altında kalan alan (cm^2)

b = Elektrolizlenen maddenin başlangıç mol sayısı

$P_{E.Ö}$ = Elektroliz öncesi maddenin DPP polarogramından elde edilen pik yüksekliği

$P_{E.S}$ = Elektroliz sonrası maddenin DPP polarogramından elde edilen pik yüksekliği

Q = 1 mol madde için devreden geçen yük miktarı (96485 C)

Hesaplama şöyle yapılmıştır;

Şekil 5.11 'de zaman ekseninde 1 cm = 200 s ve akım ekseninde 1 cm = 15×10^{-6} A 'dir. $Q = i \times t$ olduğuna göre, $1 \text{ cm}^2 = (200 \text{ s}) (15 \times 10^{-6} \text{ A}) = 3 \times 10^{-3} \text{ C}$

$$1 \text{ cm}^2 \rightarrow 3 \times 10^{-3} \text{ C}$$

$$\underline{8 \text{ cm}^2 \rightarrow x \text{ C}}$$

Buradan $x = 0,024$ C 'dur ve bu yük elektroliz süresince devreden geçen toplam yükür. Elektroliz sonrası ve öncesi pik yükseklikleri oranı $5,8/13,4$ 'dür. Bu durumda elektrolizlenen madde $[1-(5,8/13,4)] \times 100 = \%56,72$ dir.

$$(2,058 \times 10^{-7}) \times 0,5672 = 1,167 \times 10^{-7} \text{ mol Cd}^{2+} \text{ elektrolizlenmiştir.}$$

$$1,167 \times 10^{-7} \text{ mol Cd}^{2+} \rightarrow 0,024 \text{ C}$$

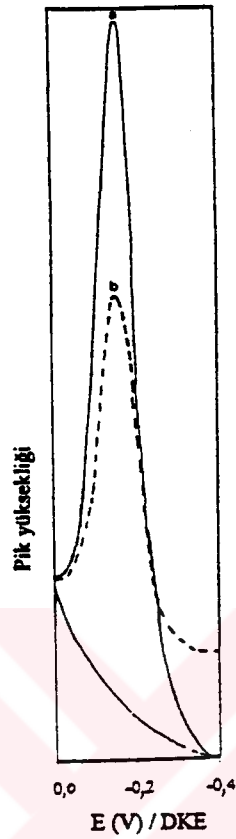
$$\underline{1 \text{ mol Cd}^{2+} \rightarrow x \text{ C}}$$

Buradan $x = 205616$ C

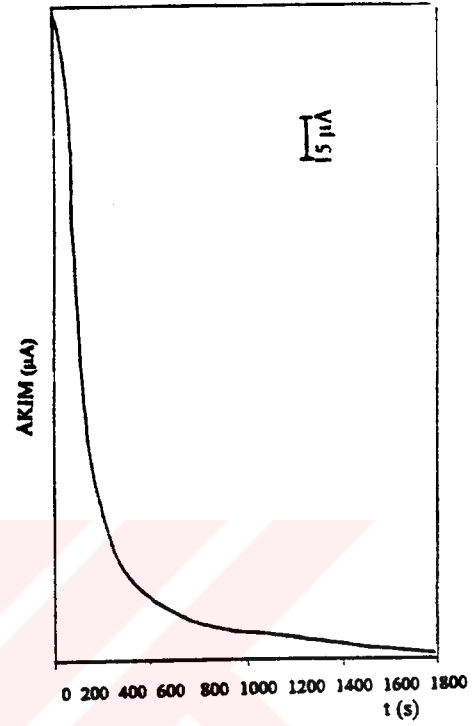
$$n = 205616 \text{ C} / (96500 \text{ C/mol}) = 2,13 \cong 2 \text{ bulundu.}$$

Cd^{2+} için tekrarlanan bulk elektroliz deneylerinden $n = 1,97 \pm 0,16$ bulunmaktadır ($N=2$).

TGA için yapılan bulk elektroliz deneylerinde 20 mL 0,1 M HCl çözeltisine 100 μL $2,10 \times 10^{-3}$ M TGA ilave edildi ($1,05 \times 10^{-5}$ M TGA veya $2,10 \times 10^{-7}$ mol TGA). Normal polarografideki plato bölgesinde, -0,40V 'da potansiyel sabit tutularak, N_2 ile karıştırmalı çözeltide 16,7 cm^2 'lik cıva havuzu yüzeyinde 30 dakika elektroliz yapıldı. Elektrolizden önce ve sonra TGA 'nın DPP polarogramları alındı (Şekil 5.12a). Pik akımları arasındaki farktan elektrolizlenen madde miktarı hesaplandı. Şekil 5.12b 'de $2,10 \times 10^{-7}$ mol TGA'nın cıva havuzunda yapılan bulk elektrolizinden elde edilen akım-zaman grafiği görülmektedir. Başlangıçtaki TGA 'nın % 50 'si elektrolizlenmiştir. Cd^{2+} için gösterilen hesaplama metodu aynen uygulandı ve TGA 'nın indirgenmesine iştirak eden elektron sayısı $n = 1,87 \pm 0,35$ olarak bulundu ($n = 2$).

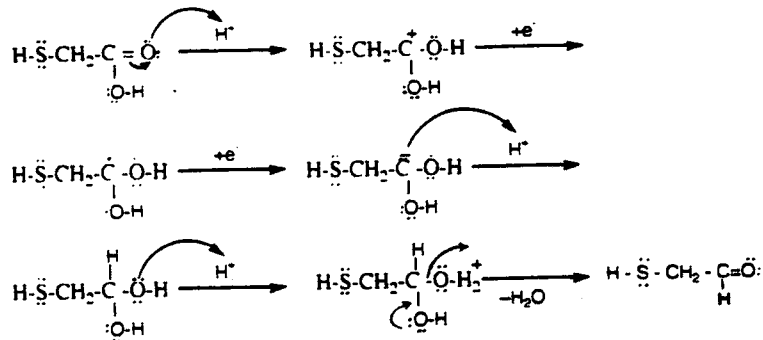


Şekil 5.12a. 0,1 M HCl 'de $1,05 \times 10^{-5}$ M TGA (20 mL hücre) için a) Elektrolizden önce b) Elektrolizden sonra çekilen DPP polarogramları

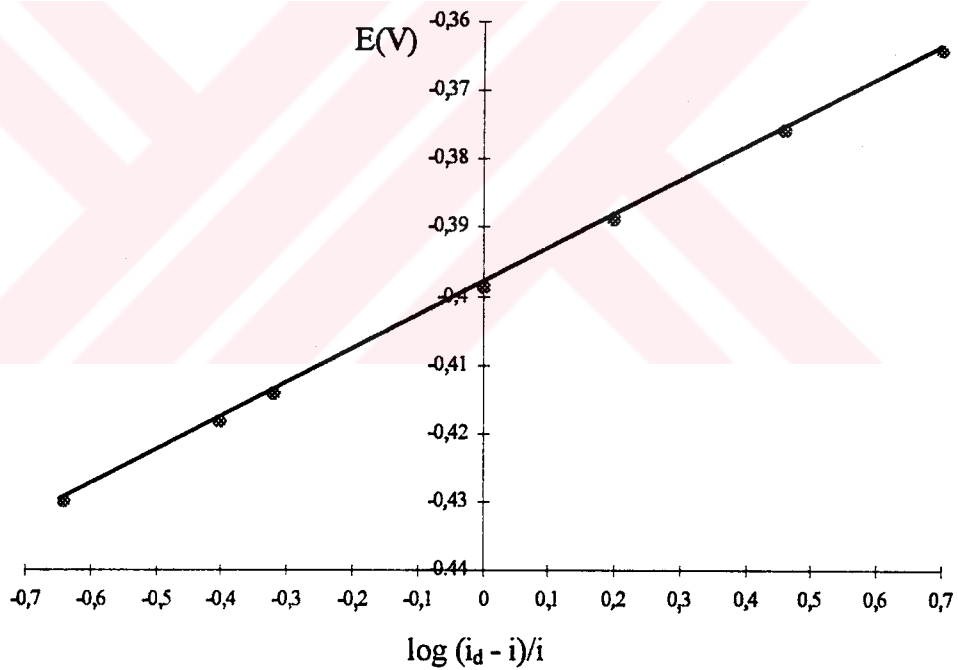


Şekil 5.12b. -0,1 M HCl 'de $1,05 \times 10^{-5}$ M TGA (20 mL hücrede) için yapılan bulk elektrolizden elde edilen yapılan akım-zaman grafiği

Aşağıda önerilen mekanizmada da görüldüğü gibi 1 mol TGA molekülünün indirgenmesinde 2 mol elektron aktarımı yer almaktadır.



Tersinmez durumda bir elektrot reaksiyonunun akım potansiyel ilişkisi, Heyrovsky-İlkoviç eşitliği ile verilmiştir ve $\log [(i_d - i)/i]$ 'nin E 'ye karşı grafiği doğrusaldır. Doğrunun eğimi $0,059/\alpha n$ 'dir ve doğrunun eğiminden αn değerleri hesaplanmıştır. Şekil 5.13 'de $\text{pH} = 7,21$ 'de (BR), αn değerini hesaplamak için $E - [\log (i_d - i)/i]$, grafiği görülmektedir. Bundan başka αn değerleri $E_{3/4} - E_{1/4} = -0,056/\alpha n$ eşitliği kullanılarak da hesaplanmıştır. Değişik pH 'larda TGA 'nın normal polarogramlarından her iki metodla elde edilen αn ve α değerleri Çizelge 5.7 'de verilmiştir.



Şekil 5.13. $\text{pH} = 7,21$ 'de $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın normal polarogramından elde edilen $E - [\log (i_d - i)/i]$ grafiği ve αn 'in hesaplanması

Elde edilen sonuçlara göre αn değeri $\text{pH} = 1$ ile 13 arasında çok az değişmiş ve yaklaşık ~ 1 bulunmuştur. $E - \log [(i_d - i)/i]$ 'den $\alpha n = 1,07 \pm 0,12$ ve $E_{3/4} - E_{1/4}$ 'den $\alpha n = 1,03 \pm 0,17$ bulundu ($\bar{x} \pm s$, $n=5$). Bulk elektroliz deneylerinden

TGA 'nın indirgenmesindeki elektron transferinin $n \cong 2$ olduğu anlaşıldığından αn 'de n değerleri yerine konularak α değerleri de hesaplanmış ve sonuçlar çizelgede gösterilmiştir.

Çizelge 5.7. $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın değişik pH 'lardaki αn değerleri

	E - log($i_d - i/i$) den		$E_{3/4} - E_{1/4}$	$E_{3/4} - E_{1/4}$ farkından	
pH	αn	α		αn	α
1,0	1,01	0,50	0,058	0,90	0,45
4,0	0,92	0,46	0,060	0,87	0,44
7,2	1,20	0,60	0,050	1,04	0,52
10,0	1,05	0,52	0,050	1,04	0,52
13,0	1,20	0,60	0,040	1,30	0,65

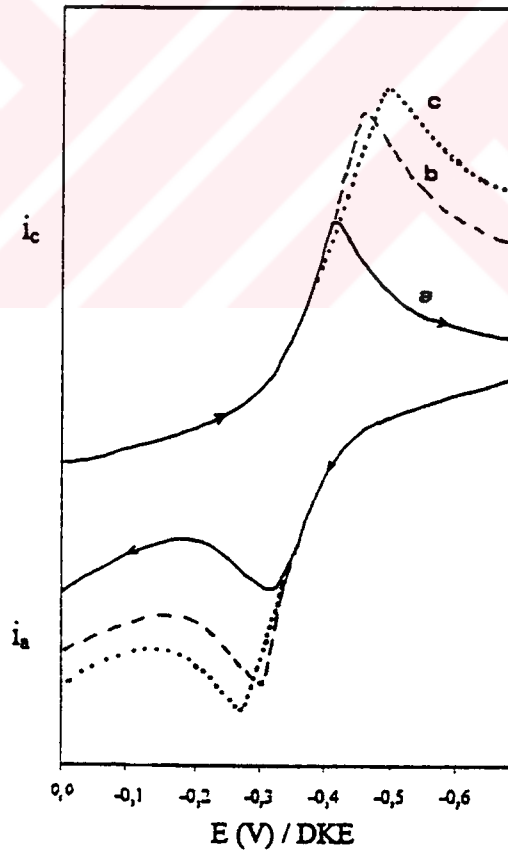
Aynı çalışma Se(IV)-TGA içinde tekrarlandı ve normal polarografi ile yapılan çalışmalarda, 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksinin 1,2,3,4 M HCl asit derişimlerinde hesaplanan αn ve α değerleri Çizelge 5.8 'de verildi. Kompleks içindeki selenyumun indirgenmesi 4 elektronla olduğundan burada $n = 4$ alınmış ve αn değerleri gerek E - log [($i_d - i$)/ i] 'den gerekse $E_{3/4} - E_{1/4} = -0,056/\alpha n$ bağıntılarından hesaplanarak 3 'e yakın bulunmuş, sırasıyla $\alpha n = 3,23 \pm 0,09$ ve $\alpha n = 3,11 \pm 0,17$ ($\bar{x} \pm s$, $n=4$) 'dir.

Çizelge 5.8. 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksi için değişik asit konsantrasyonlarında αn ve α değerleri

	E - log($i_d - i/i$) den		$E_{3/4} - E_{1/4}$	$E_{3/4} - E_{1/4}$ farkından	
M_{HCl}	αn	α		αn	α
1,0	3,30	0,83	0,016	3,25	0,81
2,0	3,30	0,83	0,017	3,06	0,77
3,0	3,20	0,80	0,018	2,89	0,72
4,0	3,10	0,78	0,016	3,25	0,81

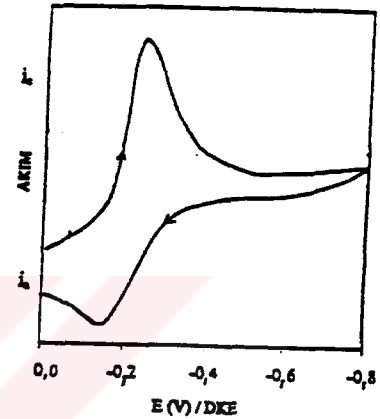
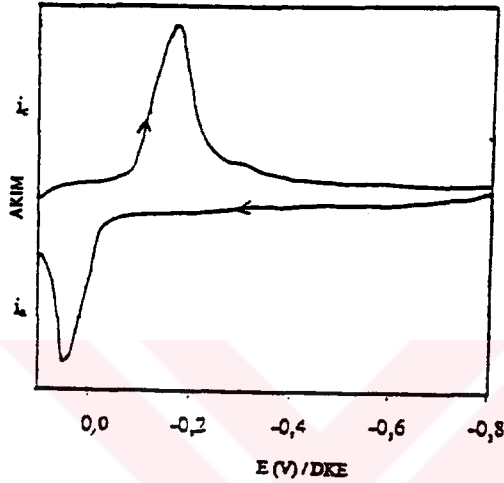
5.1.3. TGA için dönüşümlü voltametri (CV) ile yapılan çalışmalar

TGA molekülünün asılı cıva damla elektrodu (HMDE) üzerindeki dönüşümlü voltamogramları değişik pH'larda ve tarama hızlarında incelendi (DKE 'ye karşı). Bunun içinde 10 mL $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA içeren hücreden 5 dakika azot gazı 100 mLdakika⁻¹ hızla geçirildi. TGA 'nın HMDE üzerindeki CV voltamogramlarının alınması için 0,0 Volt 'tan başlanılarak önce negatif yönde potansiyel taraması -0,8 V 'a kadar yapıldı ve katodik pikler elde edildi. Potansiyel yönü ters çevrilip -0,8 V 'dan pozitif potansiyel yönünde 0,0 V 'a kadar ters tarama yapıp anodik pikler elde edildi. Bu işlemler 20 mVs⁻¹, 50 mVs⁻¹, 100 mVs⁻¹ ve 200 mVs⁻¹ tarama hızlarında tekrarlandı. Örnek olarak Şekil 5.14 'de $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın pH = 7,20 (BR tamponu) değişik tarama hızlarındaki CV voltamogramları verilmiştir.



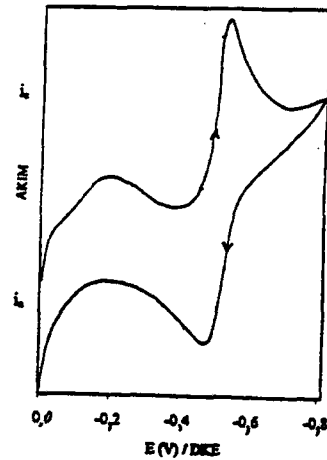
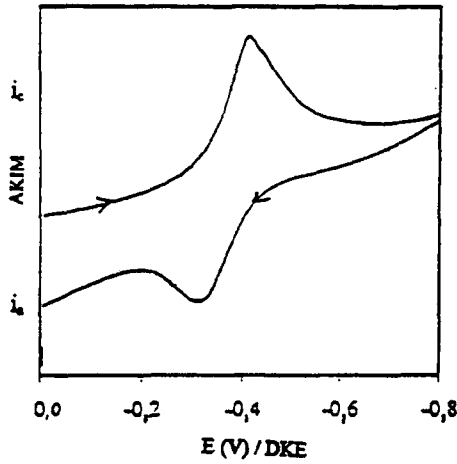
Şekil 5.14. pH = 7,20 'de (BR tamponu) $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın değişik tarama hızlarındaki CV voltamogramları a) 20 mVs⁻¹ b) 50 mVs⁻¹ c) 100 mVs⁻¹ . Akım aralığı = 1 mA

TGA 'nın CV voltamogramları değişik pH 'larda elde edildi. 0,1 M HCl 'de, pH = 4,51 'de, pH = 7,2 'de ve pH = 10,2 'de elde edilen CV voltamogramları Şekil 5.15.a,b,c ve d 'de görölmektedir.



Şekil 5.15.a. 0,1 M HCl'de $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA'nın CV'si. Akım Aralığı = 1 mA, Tarama Hızı = 20 mVs^{-1}

Şekil 5.15.b. pH = 4,51 (BR) tamponunda $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA'nın CV'si. Akım Aralığı=1mA, Tarama Hızı= 20 mVs^{-1}



Şekil 5.15.c. pH = 7,2 (BR) tamponunda $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA'nın CV'si. Akım Aralığı=1 mA, Tarama Hızı 20 mVs^{-1}

Şekil 5.15.d. pH=10,2 (BR) tamponunda $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA'nın CV'si. Akım Aralığı=1 mA, Tarama Hızı 20 mVs^{-1}

Değişik tarama hızlarında pH = 1,0, 7,2 ve 10,3 'de elde edilen CV verileri Çizelge 5.9, Çizelge 5.10 ve Çizelge 5.11 'de verilmektedir. Görüldüğü gibi artan pH ile katodik ve anodik pik potansiyelleri negatif yönde kaymaktadır. Tarama hızı artışıyla katodik pik potansiyelleri negatif yönde kayarken anodik pik potansiyelleri pozitif yönde kaymakta ve $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$ farkı büyümektedir. Yine tarama hızıyla katodik ve anodik pikler artmakta ve bütün pH 'larda tarama hızları ile i_{pa}/i_{pc} oranı büyümektedir.

Çizelge 5.9. 0,1 M HCl 'de $2,24 \times 10^{-4}$ MTGA 'dan elde edilen CV verileri

T.Hızı mVs^{-1}	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	i_{pc} (cm)	i_{pa} (cm)	ΔE_p	i_{pa}/i_{pc}
20	-0,14	+0,06	2,8	2,6	0,20	0,93
50	-0,16	+0,11	3,8	3,5	0,27	0,92
100	-0,17	+0,12	4,5	5,2	0,29	1,15
200	-0,18	+0,16	5,2	6,2	0,34	1,20

Çizelge 5.10. pH = 7,20 (BR tamponu) 'dan $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'dan elde edilen CV verileri

T.Hızı mVs^{-1}	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	i_{pc} (cm)	i_{pa} (cm)	ΔE_p	i_{pa}/i_{pc}
20	-0,43	-0,33	2,6	1,8	0,10	0,70
50	-0,45	-0,31	4,1	3,5	0,14	0,85
100	-0,46	-0,27	4,4	3,4	0,19	0,77
200	-0,48	-0,25	4,6	4,1	0,23	0,89

Çizelge 5.11. pH = 10,3 (BR Tampon) 'da $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'dan elde edilen CV verileri

T.Hızı mVs^{-1}	E_{pc} (V)	E_{pa} (V)	i_{pc} (cm)	i_{pa} (cm)	ΔE_p	i_{pa}/i_{pc}
20	-0,57	-0,48	5,4	4,4	0,11	0,81
50	-0,58	-0,45	6,4	6,4	0,13	1,00
100	-0,60	-0,44	6,8	6,8	0,16	1,00
200	-0,64	-0,37	7,0	7,4	0,27	1,06

5.1.4. TGA molekülü ve Se(IV)-TGA kompleksi için kronoamperometri (CA) ile yapılan çalışmalar

Kronoamperometri, çalışma elektrodunun potansiyelinin ani olarak değiştirilip uygulanan sabit bir potansiyelde akım değişiminin zamana karşı ölçüldüğü ve akım zaman ilişkisinin gözlemlendiği elektroanalitik tekniklerdendir. Uygulanan potansiyel difüzyon bölgesinde (normal polarogramın plato bölgesinde) ise difüzyon sabitleri, polarografik dalganın yükselen kısmında ise kinetik veriler elde edilir. TGA ve Se(IV)-TGA 'nın CA ölçümleri "Bas Model 100 B Elektrokimyasal analizör" kullanılarak yapılmıştır. Çalışma elektrodu SMDE, referans elektrot Ag/AgCl ve karşıt elektrot Pt tel 'dir. Kronoamperometri tekniği ile pH = 1,0 ve pH = 10,0 'da 1×10^{-4} M TGA için elde edilen i-t verilerinden örnekler Çizelge 5.12 'de görülmektedir.

Çizelge 5.12. 1×10^{-4} M TGA 'nın pH = 1,0 ve pH = 10,0 'da elde edilen i-t verileri

FROM 10 TO 250		pH = 1.0	pH = 10.0	
STEP (NUMBER OF DATA POINTS) = 1		40	STEP (NUMBER OF DATA POINTS) = 1	
TIME(MSEC)	CURRENT(A)	TIME(MSEC)	CURRENT(A)	
10.000	9.9893E -6	10.000	8.1068E -6	
20.000	8.8916E -6	20.000	5.1453E -6	
30.000	4.1985E -6	30.000	3.7972E -6	
40.000	2.9877E -6	40.000	2.9889E -6	
50.000	2.2551E -6	50.000	2.4582E -6	
60.000	1.9309E -6	60.000	2.0739E -6	
70.000	1.6012E -6	70.000	1.7018E -6	
80.000	1.4566E -6	80.000	1.4975E -6	
90.000	1.2236E -6	90.000	1.2748E -6	
100.000	1.1748E -6	100.000	1.1010E -6	
110.000	1.0217E -6	110.000	9.7599E -7	
120.000	9.9246E -7	120.000	7.5944E -7	
130.000	8.7412E -7	130.000	7.1064E -7	
140.000	8.6162E -7	140.000	6.1609E -7	
150.000	7.6188E -7	150.000	5.5204E -7	
160.000	7.5893E -7	160.000	4.5189E -7	
170.000	6.7221E -7	170.000	3.7209E -7	
180.000	6.8746E -7	180.000	3.3244E -7	
190.000	5.9688E -7	190.000	2.6839E -7	
200.000	6.2829E -7	200.000	2.0739E -7	
210.000	5.4581E -7	210.000	1.4944E -7	
220.000	5.7400E -7	220.000	9.1499E -8	
230.000	4.9938E -7	230.000	6.0999E -8	
240.000	5.2764E -7	240.000	1.5249E -8	
250.000	4.4895E -7	250.000	4.8799E -8	
**				

pH = 1,0 ve pH = 10,0 (BR tamponu) 'da $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA için i-t verilerinden Eş. 3.62 kullanılarak hesaplanan I_0 ve k_f değerleri Çizelge 5.13 ve Çizelge 5.14 'de verilmiştir. Başlangıç potansiyeli pH = 1,0 'de -0,05 V, pH = 10,0 'da -0,40 V seçilmiştir. E_2 potansiyel uygulaması ise kinetik ve difüzyonun beraber etkili olduğu potansiyellerde yapılmıştır. Çizelge 5.15 'de ise $1,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA kompleksi için hesaplanan I_0 ve k_f değerleri görülmektedir.

Çizelge 5.13. pH = 1,0 'de $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA molekülünün kinetik+difüzyon ortamında uygulanan potansiyeldeki i-t^{1/2} verilerinden elde edilen I_0 ve k_f değerleri, $E_1 = -0,05$ V

Potansiyel E_2 (mV)	Kesim noktası $I_0 \times 10^{-6}$ A	Koreleasyon katsayısı	$k_f \times 10^{-2}$ (cm/s)	log k_f
-50	5,30	0,9879	1,96	-1,71
-75	3,98	0,9808	1,44	-1,84
-85	5,37	0,9783	1,99	-1,70
-100	6,36	0,9695	2,35	-1,63

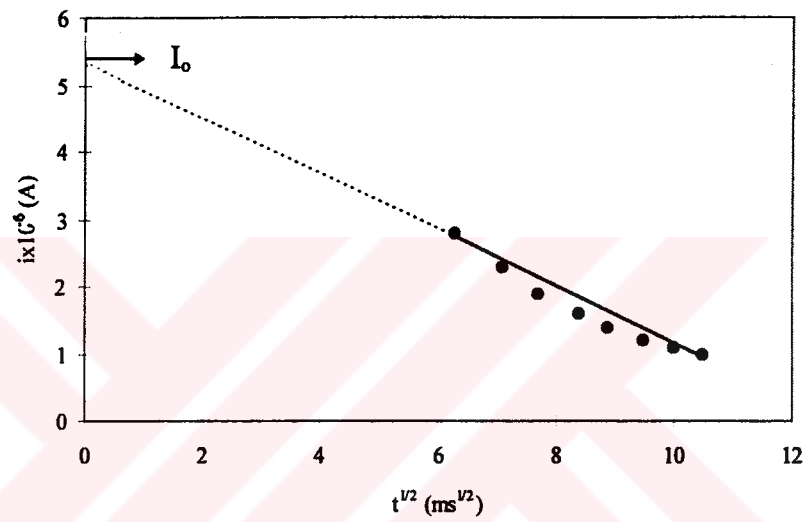
Çizelge 5.14. pH = 10 'da (BR tampon) $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA molekülünün kinetik+difüzyon ortamında uygulanan potansiyellerdeki i-t^{1/2} verilerinden elde edilen I_0 ve k_f değerleri, $E_1 = -0,40$ V

Potansiyel E_2 (mV)	Kesim noktası $I_0 \times 10^{-6}$ A	Koreleasyon katsayısı	$k_f \times 10^{-2}$ (cm/s)	log k_f
-450	7,18	0,9820	2,66	-1,58
-475	8,51	0,9799	3,15	-1,50
-500	14,2	0,9869	5,25	-1,28

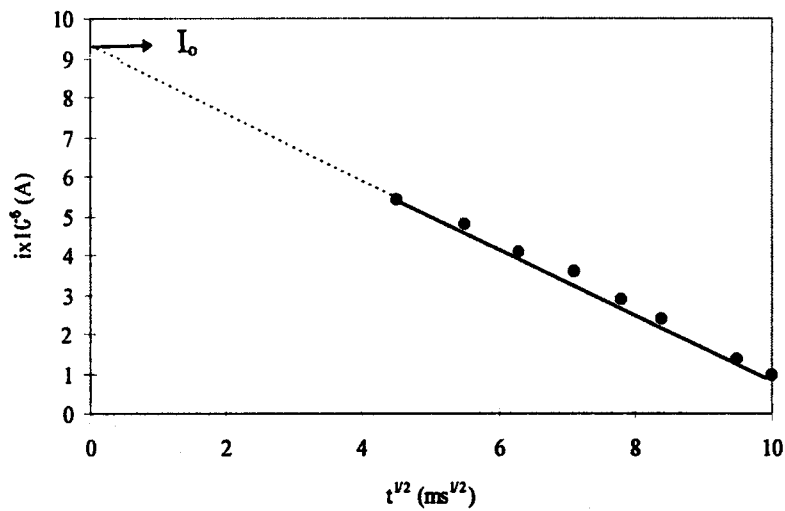
Çizelge 5.15. 4 M HCl 'de 1×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksi için kinetik+difüzyon ortamında uygulanan potansiyellerdeki i-t^{1/2} verilerinden elde edilen I_0 ve k_f değerleri, $E_1 = -0,40$ V

Potansiyel E_2 (mV)	Kesim noktası $I_0 \times 10^{-6}$ A	Koreleasyon katsayısı	$k_f \times 10^{-2}$ (cm/s)	log k_f
-450	9,29	0,9591	1,72	-1,76
-475	9,23	0,9980	1,71	-1,77

I_0 değerleri $i-t^{1/2}$ grafiğinden zamanın sıfıra ekstrapole edilmesinden Eş. 3.62 kullanılarak bulunmuştur. $I_{t=0} = -n F k_f C_0^\infty$ eşitliğine göre I_0 değeri yerine konularak k_f değeri hesaplanmıştır. pH = 1,0 'de 1×10^{-4} M TGA için çizilen $i-t^{1/2}$ grafiği Şekil 5.16 'da görülmektedir. Şekil 5.17 'de ise 4 M HCl 'de 1×10^{-4} M Se(IV) -TGA için $i-t^{1/2}$ grafiği görülmektedir.



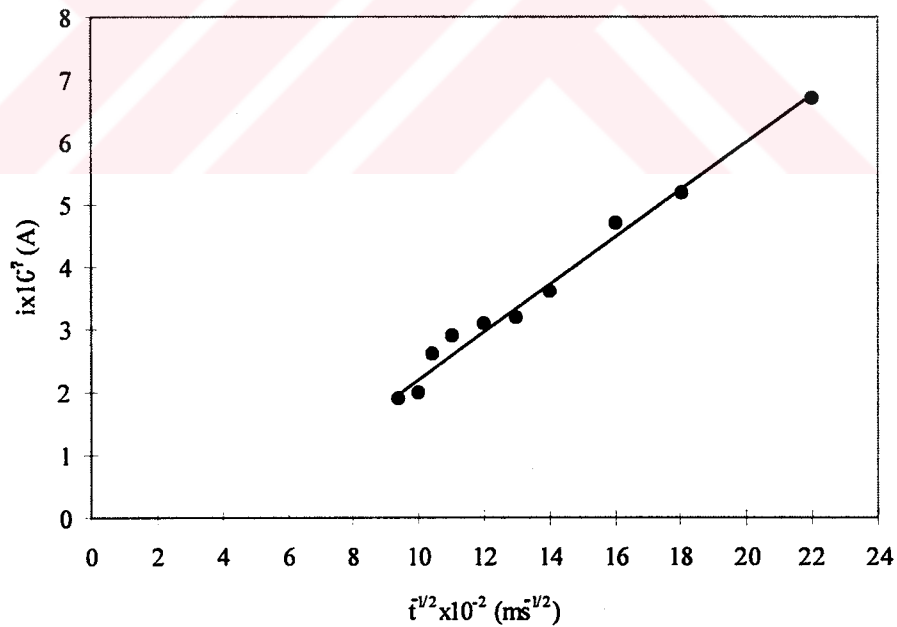
Şekil 5.16. 1×10^{-4} M TGA molekülünün pH = 1,0 'de elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiği



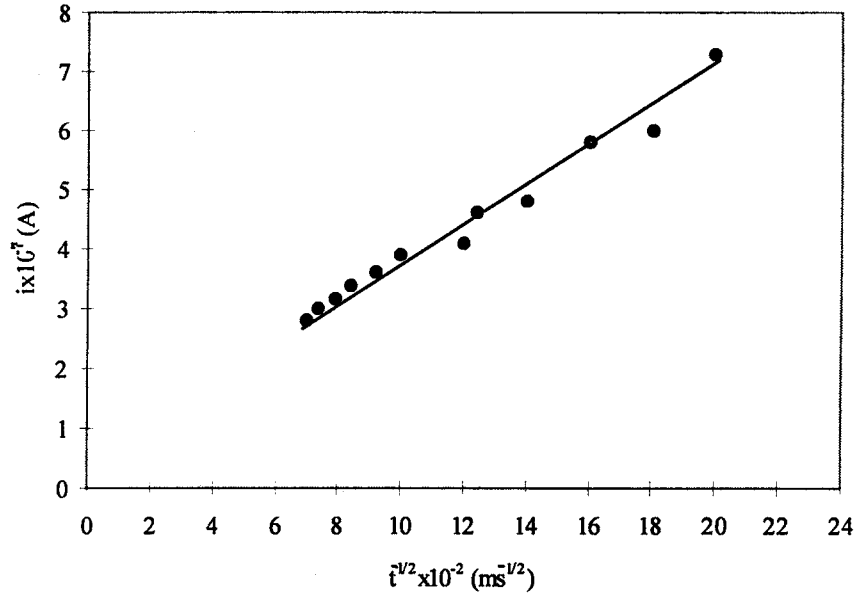
Şekil 5.17. 1×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksinin 4 M HCl 'de elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiği

Kronoamperometride elektroda uygulanan potansiyel difüzyon kontrollü bölgede ise akım Eş. 3.61 'de gösterildiği gibi "Cotrell eşitliği" ile ifade edilmektedir ($I_t = nFAD^{1/2}C_0^{\infty} / \pi^{1/2} t^{1/2}$). Bu eşitlikten $i-t^{1/2}$ grafikleri yardımıyla difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu verilerden yararlanarak çizilen $i-t^{1/2}$ grafiğinin eğimi $nFACD^{1/2}/\pi^{1/2}$ 'ye eşit olduğundan molekülün difüzyon katsayıları hesaplanabilir (TGA için $n = 2$, Se(IV)-TGA için $n = 4$ ve $A = 0,014 \text{ cm}^2$ alınmıştır).

Şekil 5.18 'de pH = 1,0 'de ve Şekil 5.19 'da pH = 10 'da (BR) $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ TGA için difüzyon bölgesinde uygulanan potansiyeller ile elde edilen $i-t^{1/2}$ grafikler görülmektedir.

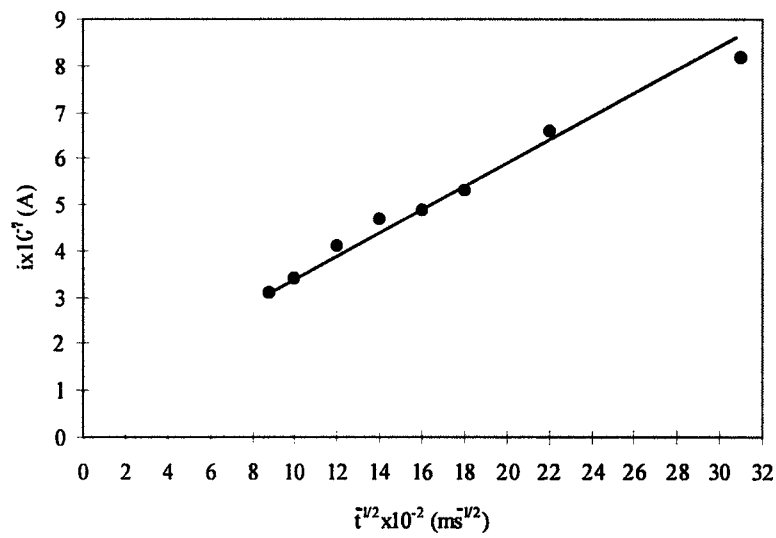


Şekil 5.18. $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ TGA molekülü için pH = 1,0 'de CA tekniğiyle elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiği



Şekil 5.19. $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ TGA molekülü için $\text{pH} = 10$ 'da CA tekniğiyle elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiği

Şekil 5.20 'de ise 4 M HCl ortamında $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Se(IV)-TGA kompleksinin difüzyon bölgesinde uygulanan potansiyel ile elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiği görülmektedir. Bu grafiklerin eğimlerinden difüzyon sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 5.20. $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ Se(IV)-TGA kompleksi için 4 M HCl 'de CA tekniğiyle elde edilen $i-t^{1/2}$ grafiği

Çizelge 5.16 ve Çizelge 5.17 'de $\text{pH} = 1,0$ ve $\text{pH} = 10,0$ 'da $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın difüzyon bölgelerinde uygulanan potansiyellerde $i-t^{-1/2}$ grafiklerinden hesaplanan difüzyon katsayıları görülmektedir.

Çizelge 5.18. 'de ise 4 M HCl ortamında 1×10^{-4} M Se(IV) -TGA kompleksinin difüzyon bölgesinde uygulanan potansiyel ile $i-t^{-1/2}$ grafiğinden hesaplanan difüzyon katsayıları görülmektedir.

Çizelge 5.16. $\text{pH} = 1,0$ 'de (BR) 1×10^{-4} M TGA 'nın difüzyon bölgesinde uygulanan potansiyellerde $i-t^{-1/2}$ grafiklerinden hesaplanan difüzyon katsayıları, $E_1 = -50$ mV

Potansiyel $E_2(\text{mV})$	Eğim $\times 10^{-7} \text{ A(s)}^{1/2}$	Korelasyon katsayısı	Difüzyon Katsayısı $D \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
-200	1,18	0,9912	6,05
-250	1,20	0,9880	6,17

Çizelge 5.17. $\text{pH} = 10$ 'da (BR) 1×10^{-4} M TGA 'nın difüzyon bölgesinde uygulanan potansiyellerde $i-t^{-1/2}$ grafiklerinden hesaplanan difüzyon katsayıları, $E_1 = -400$ mV

Potansiyel $E_2(\text{mV})$	Eğim $\times 10^{-7} \text{ A(s)}^{1/2}$	Korelasyon katsayısı	Difüzyon Katsayısı $D \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$
-600	1,01	0,9890	4,29
-650	1,03	0,9850	4,54

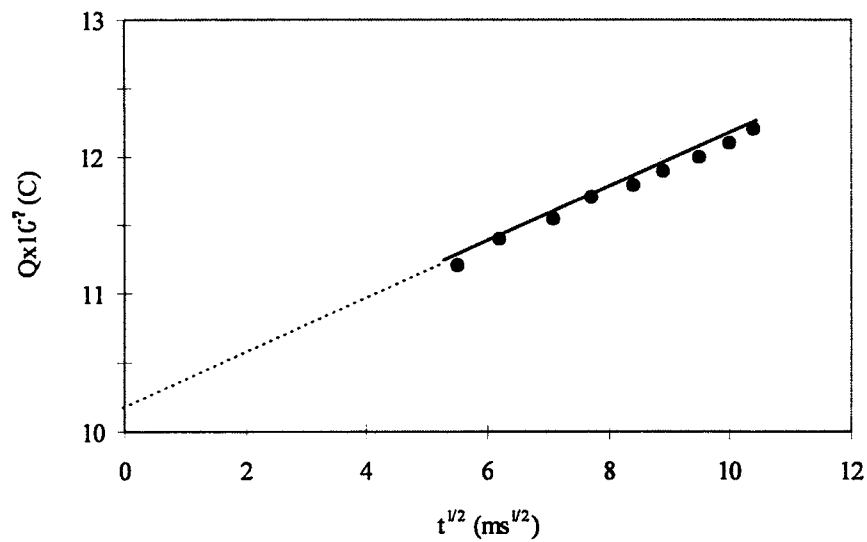
Çizelge 5.18. 4 M HCl 'de $1,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA kompleksinin difüzyon bölgesinde uygulanan potansiyellerde $i-t^{-1/2}$ grafiklerinden hesaplanan difüzyon katsayıları, $E_1 = -400$ mV

Potansiyel $E_2(\text{mV})$	Eğim $\times 10^{-8} \text{ A(s)}^{1/2}$	Korelasyon katsayısı	Difüzyon Katsayısı $D \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$
-650mV	7,29	0,9939	5,70
-700mV	7,32	0,9896	5,74

5.1.5. TGA ve Se(IV)-TGA için kronokulometri (CC) ile yapılan çalışmalar

Kronoamperometri ve kronokulometri aslında aynı tekniklerdir. Kronokulometride de kronoamperometride olduğu gibi elektroda difüzyon bölgesinde uygulanan sabit bir potansiyelde akımın zamana karşı değişimi ölçülür. Ancak kronokulometride, akımın zamana göre integrali alınarak elde edilen yük zamana karşı grafiğe geçirilir. TGA ve Se(IV)-TGA 'nın CC ölçümleri "BAS Model 100 B Elektrokimyasal analizör" kullanılarak yapılmıştır. Çalışma elektrodu SMDE, referans elektrot Ag/AgCl ve karşıt elektrot Pt teldir.

Adsorbe olan madde miktarını bulabilmek için kronokulometrik metoda başvurulmuştur. Bunun için önce destek elektrolitin daha sonra TGA veya Se(IV)-TGA 'nın kronokulogramı elde edilmiştir. Şekil 5.21 'de $1,0 \times 10^{-4} \text{M}$ TGA 'nın 0,1 M HCl ortamında $Q-t^{1/2}$ grafiği görülmektedir. Bölüm 3.3.3 'de elektrodun birim yüzeyine adsorbe olan madde miktarının nasıl hesaplanacağı açıklanmıştır (Eş. 3.63).



Şekil 5.21. $1,0 \times 10^{-4} \text{M}$ TGA 'nın 0,1 M HCl 'de CC 'den elde edilen verilerle $Q-t^{1/2}$ grafiği ve adsorbe olan madde miktarının tayini

Çizelge 5.19 ve Çizelge 5.20 'de $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA (pH = 1,0 ve pH = 10,0 'da) ve Çizelge 5.21 'de $1,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA kompleksinin Eş. 3.63 'den hesaplanan, adsorbe olan yük miktarları verilmektedir.

Çizelge 5.19. pH = 1,0 'de $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA'nın CC ile elektrodun birim yüzeyine adsorbe olan miktarlarının potansiyele göre değişimi, $E_1 = -25$ mV

Potansiyel E_2 (mV)	Q_{dl} $\times 10^{-6}$ C	$(Q_{dl} + Q_{ads})$ $\times 10^{-6}$ C	Q_{ads} $\times 10^{-6}$ C	Γ (mol/cm ²) $\times 10^{-10}$
-200	0,207	1,026	0,819	3,03
-250	0,207	1,178	0,971	3,59
-275	0,207	1,348	1,141	4,22

Çizelge 5.20. pH= 10 'da (BR tamponu) $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın CC ile elektrodun birim yüzeyine adsorbe olan miktarlarının potansiyele göre değişimi, $E_1 = -400$ mV

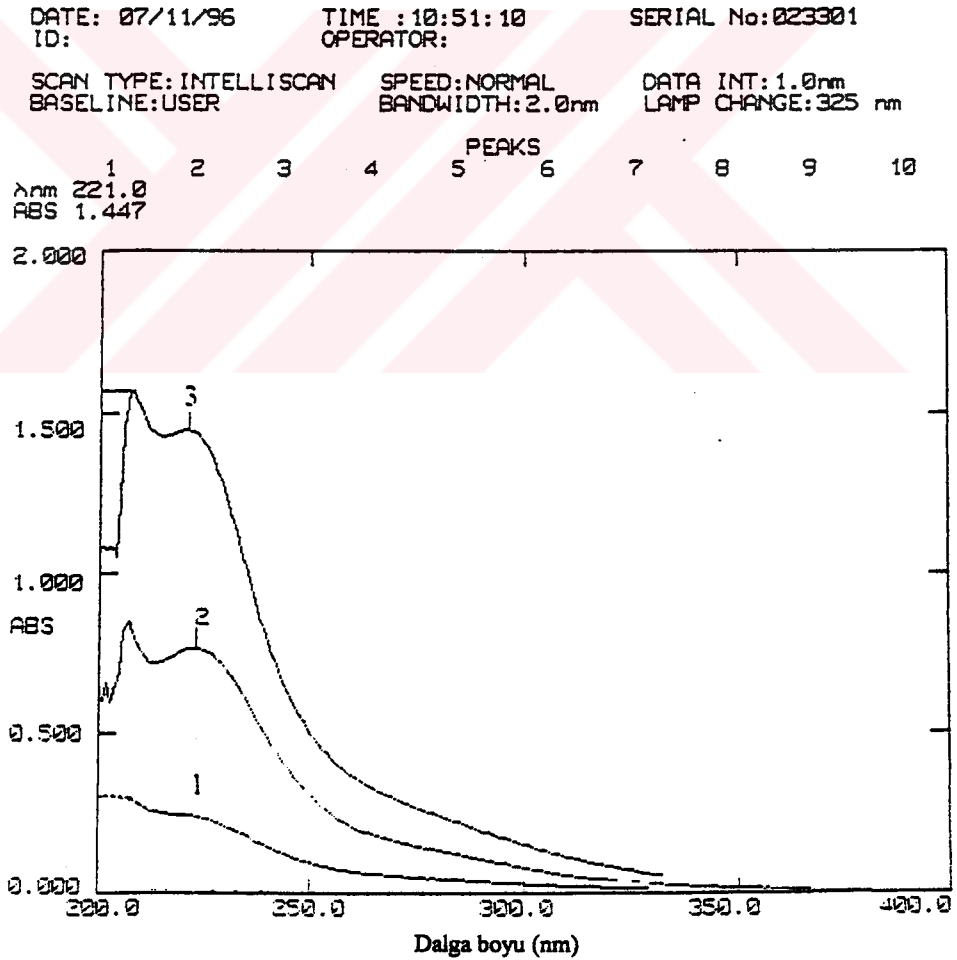
Potansiyel E_2 (mV)	Q_{dl} $\times 10^{-6}$ C	$(Q_{dl} + Q_{ads})$ $\times 10^{-6}$ C	Q_{ads} $\times 10^{-6}$ C	Γ (mol/cm ²) $\times 10^{-10}$
-600	0,44	0,92	0,476	1,76
-650	0,44	1,08	0,636	2,35
-700	0,44	1,17	0,726	2,69
-750	0,44	1,20	0,756	2,79

Çizelge 5.21. 4 M HCl 'de $1,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA 'nın CC ile elektrodun birim yüzeyine adsorbe olan madde miktarlarının potansiyele göre değişimi, $E_1 = -400$ mV

Potansiyel E_2 (mV)	Q_{dl} $\times 10^{-6}$ C	$(Q_{dl} + Q_{ads})$ $\times 10^{-6}$ C	Q_{ads} $\times 10^{-6}$ C	Γ (mol/cm ²) $\times 10^{-10}$
-650	0,209	0,685	0,476	0,881
-725	0,209	0,511	0,302	0,946

5.1.6. Se(IV)-TGA kompleksi için yapılan spektrofotometrik çalışmalar

Se(IV)-TGA kompleksindeki metal-ligand oranını belirlemek ve kompleksin kararlılık sabitini tayin etmek amacıyla spektrofotometrik çalışmalar yapıldı. Bunun için UNICAM UV 2-100 UV/VISIBLE spektrofotometrisi kullanılarak 4 M HCl 'de Se(IV)-TGA kompleksi incelendi. 4 M HCl çözeltisi içerisinde $1,0 \times 10^{-4}$ M selenit çözeltilerine, $1,0 \times 10^{-4}$ M TGA ilaveleri yapılarak değişik ligand derişimlerinde ayrı ayrı hazırlanan çözeltiler için 200 nm 'den 800 nm 'ye kadar dalga boyu taraması yapıldı. Tanık çözeltilisinin, sadece selenit çözeltilisinin ve TGA 'nın bu dalga boyu aralığında herhangi bir absorbansının olmadığı ancak Se(IV)-TGA çözeltilisinin $\lambda = 221$ nm 'de bir absorbans verdiği gözlemlendi (Şekil 5.22).



Şekil 5.22. Se(IV)-TGA kompleksinin $\lambda = 221$ nm 'deki absorbans pikleri 1) 4 M HCl çözeltisi 2) $1,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA 3) $2,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA

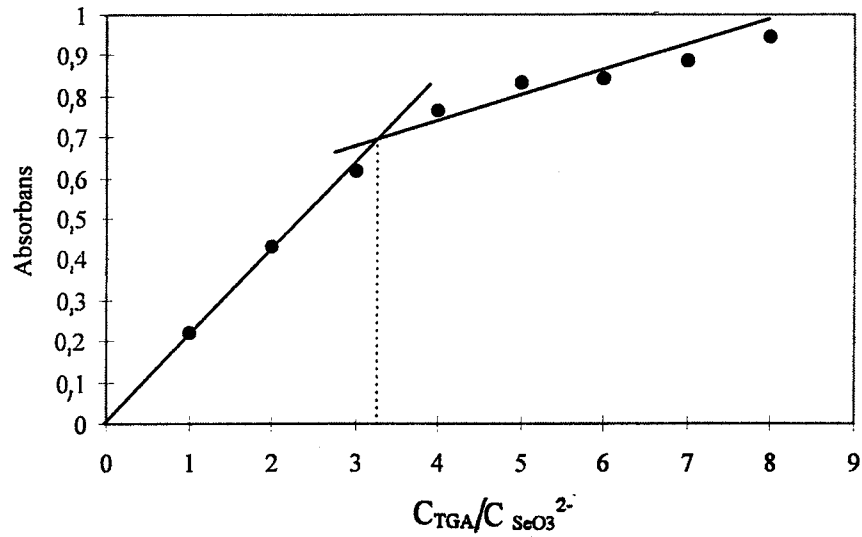
Dalga boyu $\lambda = 221 \text{ nm}$ 'de sabit tutularak $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ selenit üzerine $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ TGA ilaveleri yapılarak hazırlanan çözeltilerin absorbens pikinin Se:TGA oranı 1:3 oluncaya kadar doğrusal artış gösterdiği, daha fazla TGA ilavesiyle absorbanstaki artışın yavaşladığı görüldü (daha fazla TGA ilavesiyle, denge kompleks oluşum yönüne kaydığından absorbanstaki artışın tamamen durması beklenmez). Bu durum Çizelge 5.22 ve Şekil 5.23 'de görülmektedir.

Çizelge 5.22 'de 4 M HCl 'de $1,0 \times 10^{-4} \text{ M SeO}_3^{2-}$ üzerine TGA ilavesiyle $\lambda = 221 \text{ nm}$ 'de Se(IV)-TGA kompleksinin absorbensindeki değişime (mol oranı metodu) ait değerler görülmektedir.

Çizelge 5. 22. 4 M HCl 'de $1,0 \times 10^{-4} \text{ M SeO}_3^{2-}$ üzerine TGA ilavesiyle $\lambda = 221 \text{ nm}$ 'de Se(IV)-TGA kompleksinin absorbensindeki değişme

$\text{SeO}_3^{2-} (\text{mol L}^{-1})$	TGA(mol L^{-1})	Absorbans ($\lambda = 221_{\text{nm}}$)
$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	0,223
$1,0 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	0,431
$1,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$	0,617
$1,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	0,767
$1,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	0,831
$1,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$	0,843
$1,0 \times 10^{-4}$	$7,0 \times 10^{-4}$	0,888
$1,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$	0,948

"Mol oranı metodu" da denilen bu çalışmaya ait grafik Şekil 5.23 'de görülmektedir.



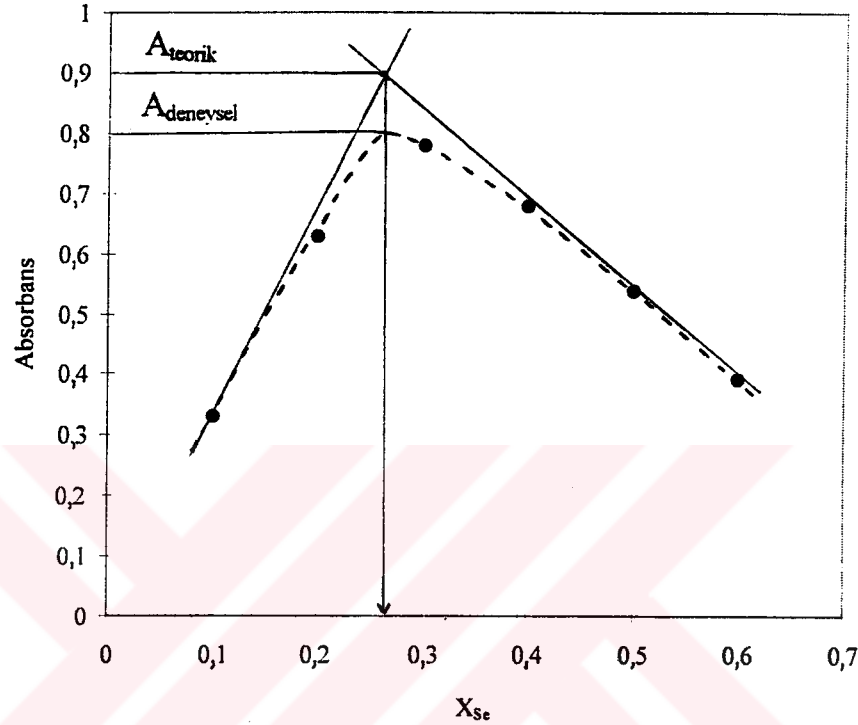
Şekil 5.23. 4 M HCl 'de Se-TGA kompleksinin $\lambda = 221$ nm 'deki absorbansının TGA konsantrasyonlarındaki değişiminden Se/TGA mol oranının "mol oranı" yöntemine göre bulunması

"Sürekli değişim metodu (Job metodu)" na göre yapılan çalışmada ise 4 M HCl 'de mol toplamı sabit olacak şekilde değişik Se:TGA oranlarında çözeltiler hazırlanıp $\lambda = 221$ nm 'de absorbansları kaydedildi. Çizelge 5.23 'de hazırlanan bu çözeltilerin absorbansları görülmektedir.

Çizelge 5.23. 4 M HCl'de Se(IV)-TGA kompleksinin mol oranını bulmak için sürekli değişim metodu (Job metodu) 'na göre $\lambda = 221$ nm 'de elde edilen veriler

V(mL)SeO ₃ ²⁻ (1×10 ⁻³ M)	V(mL),TGA (1×10 ⁻³ M)	V _{toplam} (mL)	C _{SeO₃²⁻} M	C _{TGA} M	Mol kesri X _{SeO₃²⁻}	Abs.
1,0	9,0	10,0	1,0×10 ⁻⁴	9,0×10 ⁻⁴	0,1	0,33
2,0	8,0	10,0	2,0×10 ⁻⁴	8,0×10 ⁻⁴	0,2	0,63
3,0	7,0	10,0	3,0×10 ⁻⁴	7,0×10 ⁻⁴	0,3	0,78
4,0	6,0	10,0	4,0×10 ⁻⁴	6,0×10 ⁻⁴	0,4	0,68
5,0	5,0	10,0	5,0×10 ⁻⁴	5,0×10 ⁻⁴	0,5	0,54
6,0	4,0	10,0	6,0×10 ⁻⁴	4,0×10 ⁻⁴	0,6	0,39

Şekil 5.24 'de ise bu değerler kullanılarak selenitin mol kesri ile absorbansdaki değişim grafiğe geçilerek Se/TGA mol oranı bulunmuştur. Aynı grafikten "Job metoduna" göre Se(IV)-TGA kompleks sabiti hesaplanmıştır.



Şekil 5.24. Sürekli değişim metodu ile Se:TGA mol oranının ve kararlılık sabitinin bulunması, $\lambda = 221 \text{ nm}$

Grafikten görüldüğü gibi $X_{Se} \approx 0,26$ olup dolayısıyla $X_{TGA} = 0,74$ 'dür. Mol kesirlerini oranladığımızda;

$$\frac{X_{TGA}}{X_{Se}} = \frac{n_{TGA} / (n_{TGA} + n_{Se})}{n_{Se} / (n_{TGA} + n_{Se})} = \frac{n_{TGA}}{n_{Se}} = \frac{0,74}{0,26} = 2,8 \approx 3/1 \text{ olur.}$$

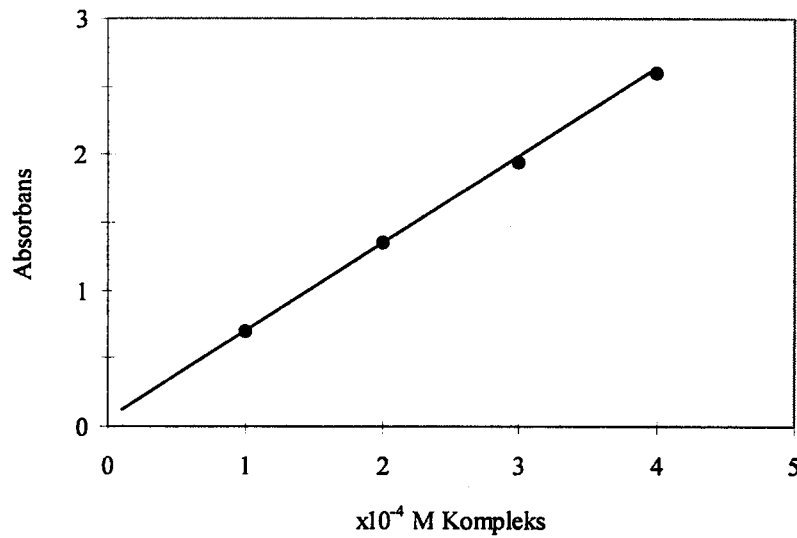
Job metodu ile kompleks sabiti tayini için Şekil 5.24 'deki eğrilere teğet çizilerek üçgenin tepe noktası bulunur ve bu nokta grafikte " A_{teorik} " şeklinde gösterilmiştir. " A_{teorik} absorbans" ile " $A_{deneysel}$ absorbans" arasındaki fark kompleksin ayrışmasından kaynaklanır. Bu farktan faydalanılarak kompleksin kararlılık sabiti bulunur ve kararlılık sabiti aşağıdaki verilen formüle göre hesaplanabilir.

$$K = \frac{(A_{deneysel} / A_{teorik})C}{\left[C_{Se} - (A_{deneysel} / A_{teorik})C \right] \left[C_{TGA} - 3(A_{deneysel} / A_{teorik})C \right]^3}$$

Burada C_{Se} ve C_{TGA} ölçümün yapıldığı sırada metal ve ligantın başlangıç derişimleri, C ise teorik olarak oluşan kompleksin derişimidir. Yukarıdaki eşitlik $Se + 3 TGA \rightarrow Se(IV)\text{-}TGA$ tepkimesine göre yazılmıştır.

Yapılan çalışmalarda $Se(IV)\text{-}TGA$ kompleksinin ligand/metal oranı, $TGA/Se = 3,05 \pm 0,21$ ($x \pm s$) olarak bulunmuştur ($n = 4$). "Job metoduna" göre yapılan hesaplamalardan 4 M HCl ortamında $Se(IV)\text{-}TGA$ kompleksinin oluşum sabiti $K_{ol} = (1,05 \pm 0,12) \times 10^{13}$ olarak bulunmuştur.

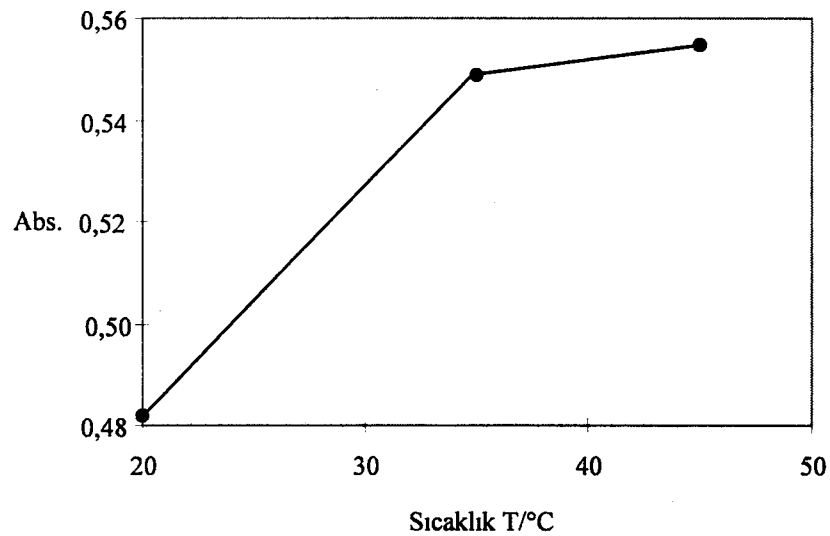
$Se(IV)\text{-}TGA$ kompleksinde $Se:TGA$ oranının 1:3 olduğuna karar verildikten sonra değişik konsantrasyonlarda kompleks çözeltileri hazırlanıp 4 M HCl ortamında konsantrasyona karşı absorbands değerleri $\lambda = 221 \text{ nm}$ 'de kaydedildi. Şekil 5.25 'de $1,0, 2,0, 3,0, 4,0 \times 10^{-4}$ M $Se(IV)\text{-}TGA$ kompleksinin absorbandslarını gösteren kalibrasyon grafiğı görölmektedir.



Şekil 5.25. $Se(IV)\text{-}TGA$ kompleksi için kalibrasyon grafiğı, molar absorptivitenin hesaplanması

Beer kanunundan $A = \epsilon bc$ 'den eğim = A/c 'dir. Burada A = Absorbans, b = Hücre genişliği (1 cm) ve ϵ = Molar absorptivite 'dir. Eğim molar absorptiviteyi verir, $\epsilon = 6300 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak bulunur. Korelasyon katsayısı 0,9999 gibi oldukça doğrusal bir grafiği işaret etmektedir. Buna göre $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ - $4,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ aralığında selenyum tayini Se(IV)-TGA kompleksi şeklinde spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir (Şekil 5.25).

Kompleks oluşum reaksiyonunun endotermik veya ekzotermik olup olmadığını anlamak amacıyla $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Se(IV) -TGA kompleksinin absorbansının sıcaklığa karşı değişimi ölçüldü. Şekil 5.26 'da görüldüğü gibi kompleksin absorbansı 20°C - 35°C arasında artmakta ve daha yüksek sıcaklıkta bu artış yavaşlamaktadır. Absorbansın 20°C - 35°C arasındaki artışı kompleks oluşumu reaksiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıkta bu artışın devam etmemesi kompleksin yüksek sıcaklıklarda bozunmasından kaynaklanabilir.

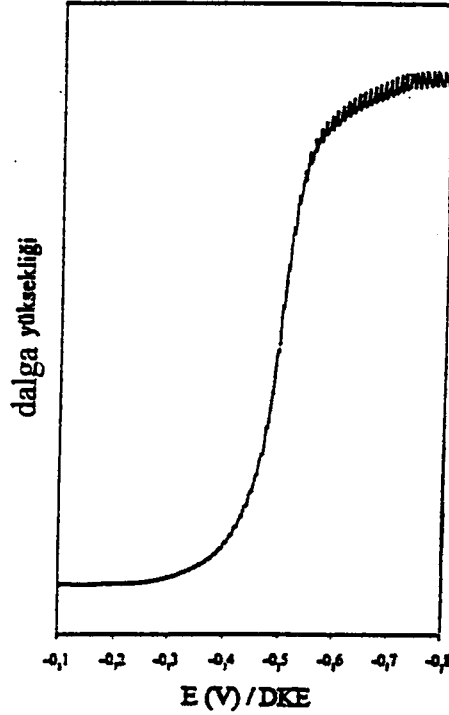


Şekil 5.26. $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ Se-TGA kompleksinin $\lambda = 221 \text{ nm}$ 'deki absorbansının sıcaklıkla değişimi

5.1.7. Selenyumun TGA varlığında adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini

Selenyumun kompleks halindeki tayinleri genel olarak spektrofotometrik yöntemlerle yapılmıştır. Bunun için kullanılan maddelerden bazıları Bizmitol (II) (Yoshida, 1965), Fe(II) (Somer, 1993), 3-3'-diaminobenzidin (Hoste, 1948) ve 2,3-diaminonaftalin (Parker, 1962) 'dir. Selenyum tayininde bir çok elektrokimyasal metod kullanılmıştır (Hasdemir, 1990; Aydın, 1989, 1991; Jarzabek, 1982). Bunlardan elementel selenyumun veya onun cıva ile yaptığı amalgamın elektrot yüzeyinde biriktirmesine dayanan anodik sıyırma voltametrisi (Aydın, 1989) ve katodik sıyırma voltametrisi (Jarzabek, 1982) oldukça duyarlı metodlardır. Son zamanlarda geliştirilen adsorptif sıyırma voltametrisi oldukça düşük miktardaki selenyum tayinlerini, genellikle aromatik diaminlerle yaptıkları kompleksler sayesinde mümkün kılmaktadır (Tanaka, 1990; Wang, 1990; Stara, 1988; Howard, 1980). Selenyumun tiyoglikolik asit varlığında adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayini ilk kez bu çalışmada yer almıştır (İnam, 1997). Bunun için Se(IV) 'ün TGA varlığında asılı cıva damla elektrodu (HMDE, Hanging Mercury Drop Electrode) üzerindeki adsorptif voltametrik davranışları incelenmiştir.

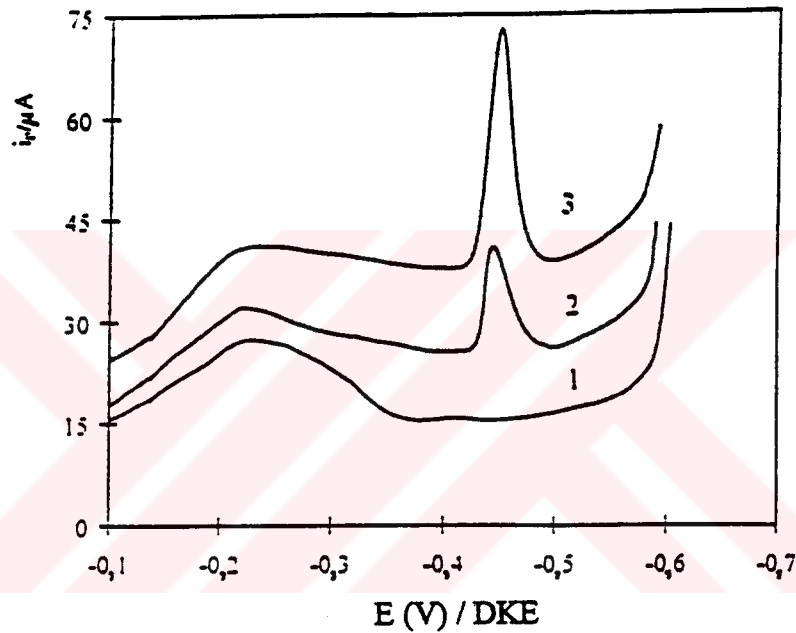
TGA molekülünün yarı dalga potansiyelleri normal polarografi ile geniş bir pH aralığında incelenmiş ve sonuçlar daha önce Çizelge 5.1 'de verilmiştir. TGA molekülünün pH = 1,0-13,0 arasında pH 'ya bağlı olarak değişen tek bir indirgenme dalgası verdiği görülmüştür. 2 M HCl ortamında -0,05 V 'da gözlenen indirgenme dalgası 0,1 M NaOH ortamında -0,57 V 'a kadar kaymakta, asidik bölgelerde daha yüksek olan difüzyon akımı bazik bölgelerde düşmektedir (Şekil 5.4). Se(IV)-TGA kompleksinin normal polarografik dalgaları 1,0-4,0 M HCl ortamlarında incelenmiş yarıdalga potansiyellerinin asit derişimi artışıyla -0,530 V 'dan -0,485 V 'a kaydığı görülmüştür. Aynı derişimli asidik ortamlarda TGA polarogramının yarıdalga potansiyellerinin oldukça pozitif yöne kaydığı daha önce Çizelge 5.4 'de verilmişti. 4 M HCl ortamında $5,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA kompleksinin polarogramı Şekil 5.27 'de görülmektedir.



Şekil 5.27. 5×10^{-4} M Se(IV)-TGA kompleksinin 4 M HCl 'de normal polarogramı CR = 0,2 mA, TH = 2 mVs⁻¹ DT = 1,3 s

Se(IV) ve Se(IV)-TGA kompleksinin katodik sıyırma voltamogramı (CSV) asılı cıva damlası üzerinde elde edildi (Şekil 5.28). Bunun için 4 M HCl ortamında, çözeltide $2,0 \times 10^{-7}$ M Se(IV) varken -0,1 V biriktirme potansiyeli 2 dakika biriktirme süresince uygulandı (Pik akımının en büyük olduğu -0,1 V biriktirme potansiyeli uygulandı). Bu süre boyunca ortamdan 100 mLmin⁻¹ hızında azot gazı geçirilerek, Se(IV) karıştırmalı olarak elektrot yüzeyinde biriktirildi. 15 s 'lik durulma periyodundan sonra 50 mVs⁻¹ hızla negatif potansiyel yönüne doğru potansiyel taraması yapıldı. Selenyum için -0,44 V 'da bir indirgenme piki gözlemlendi. Daha sonra ortama $2,24 \times 10^{-3}$ M olacak şekilde TGA ilavesi yapıldı ve potansiyel uygulamadan Se(IV)-TGA 'nın kompleks oluşumuna fırsat tanımak için çözelti azot akımıyla 1 dakika karıştırıldı. Se(IV)-TGA kompleksi için, yukarıda selenyum için uygulanan biriktirme ve sıyırma işlemleri uygulandı. Elde edilen voltamogramdan -0,46 V 'da komplekse ait olan ve selenyum pikinden 2-3 kez daha büyük bir pik gözlemlendi.

TGA molekülü 4 M HCl 'de herhangi bir katodik sıyrma piki vermemektedir. Şekil 5.28 'deki grafikte görülen komplekse ait bu pik selenit ilaveleriyle orantılı artışlar göstermektedir. Se(IV) asılı cıva damla elektrodu üzerine adsorbe olan kompleks şeklinde biriktiğinden pik yüksekliği ve hassasiyeti bilinen klasik sıyrma voltametrisinden daha yüksektir. Bu duyarlılıktan dolayı bahsedilen metod Se(IV) tayininde kullanılabilir.



Şekil 5.28. Se(IV)'ün kendi başına ve TGA ile verdiği kompleksin Katodik sıyrma voltamogramları 1) 10 mL 4M HCl 2) $2,0 \times 10^{-7}$ M Se(IV) 3) $2,0 \times 10^{-7}$ M Se(IV) ve $2,24 \times 10^{-3}$ M TGA, biriktirme potansiyeli = -0,1 V, biriktirme zamanı = 2 dakika, tarama hızı = 50 mVs^{-1}

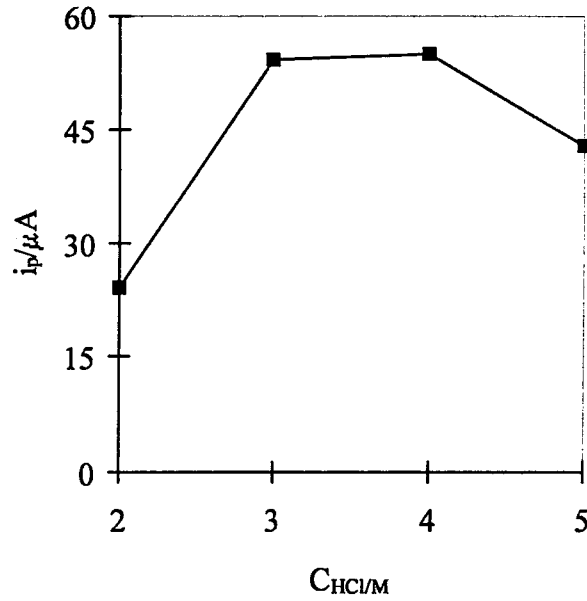
TGA ve kompleksin adsorpsiyonu;

TGA ve Se(IV)-TGA kompleksinin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu bazı tekniklerle incelendi (Bölüm 5.1.1). TGA ve kompleksin asidik çözeltide difüzyon akımlarının cıva kolon yüksekliği ile doğrusal artışı (Şekil 5.7 ve Şekil 5.8) ve damla ömrünün azalmasıyla difüzyon akımlarının azalması her iki molekülün elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir (Bond, 1980). TGA için

doğrusal tarama voltametrisi ile yapılan çalışmada tarama hızının logaritmasına karşı pik akımının logaritması grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir grafik elde edilmiş ve eğimin 0,97 olduğu bulunmuştur. Bu durum indirgenmenin adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Lavrion, 1974). Elektrokapiler ölçümler de kompleksin ve TGA 'nın elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu desteklemektedir (Bölüm 5.1.1). Elektrokapiler ölçümlerde, -0,1V ile -1,0V aralığında potansiyeller sabit tutularak damla süreleri ölçülmüştür. TGA ve Se(IV)-TGA için farklı potansiyellerdeki cıva damlalarının ömrü ölçülmüş ve uygulanan potansiyele karşı grafiğe geçirilmiştir. Aynı işlemler tanık çözeltisi için de yapılmıştır. Kompleks molekülü için elde edilen elektrokapiler eğri daha önce Şekil 5.9 'da verilmiştir. Bu durum TGA ve Se(IV)-TGA 'nın elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir (Kolthoff, 1946). Adsorbe olan kompleks miktarı kronokulometri ile kantitatif olarak da bulunmuştur (Bölüm 5.1.5). Kompleks, asılı cıva damlası üzerinde Se(IV)-TGA şeklinde adsorbe olmakta ve potansiyel taramasıyla adsorbe ürün selenüre kadar indirgenerek adsorbsiyon piki vermektedir.

Se(IV)-TGA kompleksinin CSV pikinin HCl konsantrasyonu ile değişimi;

Se(IV)-TGA kompleksi daha önce 1,0-4,0 M HCl ortamında oluşturulup etil asetat fazına alınmış ve spektrofotometrik olarak ($\lambda = 260 \text{ nm}$) çalışılmıştır (Kırbright, 1966). Bizim çalışmamızda bu kompleks 1,0-4,0 M HCl ortamında doğrudan sulu fazda çalışıldı. Kompleksin etil asetat fazında CSV voltamogramı elde edilemedi. Bu sebeple derişik HCl ortamı destek elektrolit olarak seçildi. Kompleksin CSV voltamogramı üzerinde asit derişiminin etkisini belirlemek amacıyla 1,0-4,0 M HCl derişim aralığında voltamogramlar kaydedildi. Şekil 5.29 'da $2,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ Se(IV) ve $2,24 \times 10^{-3} \text{ M}$ TGA içeren çözeltiden, kompleksin Ads.CSV pikinin HCl derişimi ile değişimi görülmektedir.



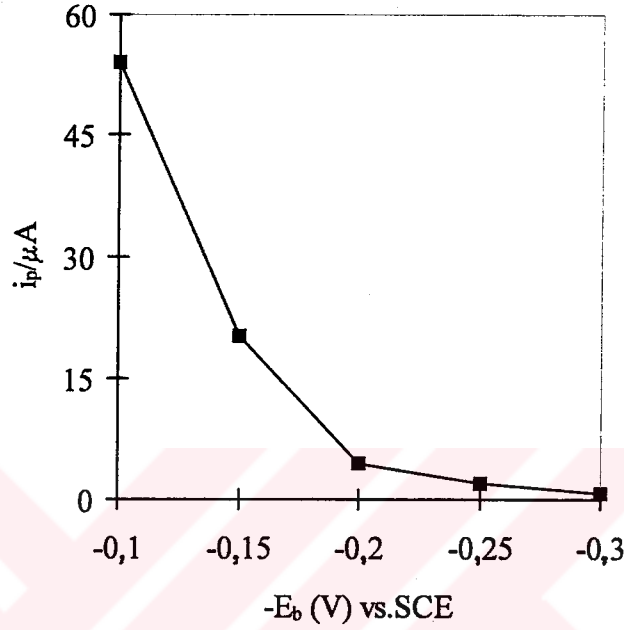
Şekil 5.29. CSV 'de $2,0 \times 10^{-7}$ M Se(IV) + $2,24 \times 10^{-3}$ M TGA içeren çözeltinin pik akımının HCl konsantrasyonu ile değişimi, $E_b = -0,1V$, biriktirme süresi 2 min, tarama hızı 50 mVs^{-1}

Elde edilen CSV voltamogramlarından pik yüksekliğinin başlangıçta HCl derişimi ile 4 M HCl 'ye kadar arttığı, daha yüksek HCl derişiminde ise azaldığı görüldü. Yapılan çalışmalarda 4 M HCl ortamı optimum derişim olarak seçildi.

Biriktirme potansiyelinin etkisi;

4 M HCl ortamında $1,0 \times 10^{-7}$ M Se(IV) ve $1,12 \times 10^{-3}$ M TGA içeren çözeltinin asılı cıva damla üzerinde 2 dakika biriktirme zamanı uygulanarak değişik biriktirme potansiyellerinde pik akımları ölçüldü. Se(IV)-TGA kompleksinin $-0,1 \text{ V}$ 'daki biriktirme potansiyelinde maksimum pik akımını verdiği gözlemlendi (Şekil 5.30). $-0,1 \text{ V}$ 'dan daha negatif biriktirme potansiyelleri uygulandığında pik akımının azalması selenitin selenüre indirgenmesi sebebiyle olabilir. $-0,1 \text{ V}$ 'dan daha pozitif potansiyellerde biriktirme yapıldığında zemin akımının arttığı ve Se(IV)-TGA kompleksinin indirgenme pikine girişim etkisi yaptığı görüldü. Bunun sebebi elektrot yüzeyinde cıva(II)klorür oluşumundan olabilir. Tekrarlanabilir ve

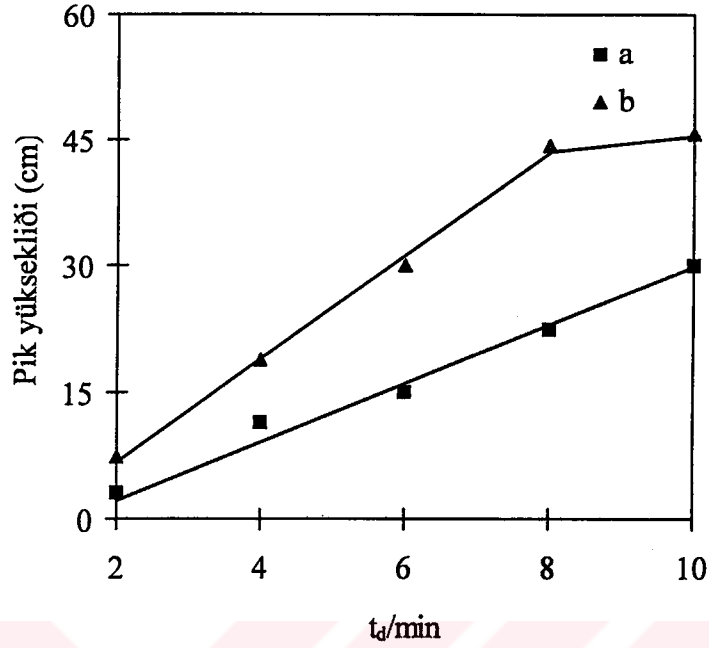
maksimum pik akımlarının elde edilmesi için -0,1 V 'daki biriktirme potansiyelinin uygun olduğu anlaşıldı.



Şekil 5.30. 4 M HCl 'de $1,0 \times 10^{-7}$ M Se(IV) ve $1,12 \times 10^{-3}$ M TGA içeren çözeltinin CSV tekniğiyle elde edilen biriktirme potansiyeline karşı pik akımı değişimi $t_b = 2$ dak, tarama hızı = 50 mVs^{-1}

Biriktirme süresinin etkisi;

Biriktirme süresinin artırılmasıyla pik akımının da arttığı gözlemlendi. Se(IV) 'nin ve Se(IV)-TGA 'nın optimize edilen diğer şartlarda (4 M HCl ortamı, $E_b = -0,1V$) elde edilen CSV pik akımları üzerindeki biriktirme sürelerinin etkisi Şekil 5.31 'de görülmektedir. Se(IV)-TGA kompleksinin biriktirme süresi ile pik akımı değişimi incelendiğinde, 2 dakika ile 8 dakika arasındaki biriktirme sürelerinde doğrusal bir artış gözlenirken, 8 dakikadan sonraki biriktirme sürelerinde pik akımı yaklaşık sabit kalmaktadır. Bu durum kompleksin elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonun dengeye ulaştığını göstermektedir.

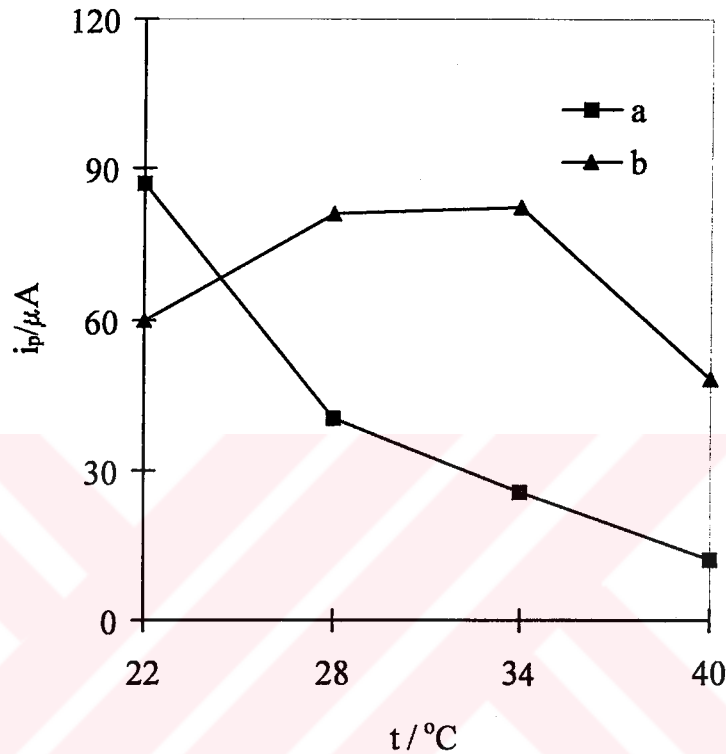


Şekil 5.31. 4 M HCl'de CSV pik akımına biriktirme süresinin etkisi; a) $5,4 \times 10^{-8}$ M Se(IV) b) $2,24 \times 10^{-3}$ M TGA ve $5,4 \times 10^{-8}$ M Se(IV) $E_d = -0,1$ V, tarama hızı = 50 mVs^{-1}

Sıcaklık etkisi;

CSV pik akımına sıcaklık etkisi değişik sıcaklıklarda incelendi. Bunun için 4 M HCl ortamında 2 dakika süreyle $-0,1$ V biriktirme potansiyeli uygulandı ve asılı cıva damlası (HMDE) üzerinde biriktirilen Se(IV) veya Se(IV)-TGA negatif yönde 50 mVs^{-1} 'lik bir potansiyel tarama hızıyla çözeltiye sıyrıldı. Bu işlem 22, 28, 35 ve 40°C 'lik sıcaklıklarda tekrarlanarak reaksiyon üzerinde sıcaklık etkisi incelendi. Beklendiği gibi kompleksin pik akımı sıcaklık artışı ile azaldı (Şekil 5.32a). Bunun sebebi kompleksin adsorpsiyonunun sıcaklık ile azalmasıdır. TGA olmaksızın Se(IV) 'ün indirgenme piki $22^\circ\text{C} - 28^\circ\text{C}$ arasında artarken 35°C 'ye kadar sabit kaldığı ve $35^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$ arasında azaldığı görüldü (Şekil 5.32b). Se(IV) 'ün TGA varlığında adsorptif katodik sıyırma işleminde 22°C 'nin optimum sıcaklık olduğu anlaşıldı. Selenit ve kompleks yaklaşık aynı pik potansiyellerine sahip olmasına rağmen, Se(IV)-TGA pik akımı sıcaklıkla

azalmaktadır. Bu da selenit ve TGA içeren çözeltide bir kimyasal reaksiyon oluşumunu ve kompleksin elektrot yüzeyinde indirgenmesini göstermektedir.



Şekil 5.32. Se(IV)-TGA kompleksi ve Se(IV) 'ün indirgenme piki üzerinde sıcaklık etkisi (4 M HCl 'de), a) $2,24 \times 10^{-3}$ M TGA ve $6,0 \times 10^{-7}$ M Se(IV) b) $6,0 \times 10^{-7}$ M Se(IV), $E_b = -0,1$ V, $t_b = 2$ dakika, tarama hızı = 50 mVs^{-1}

Bazı katyonların girişim etkisi;

4 M HCl ortamında $2,42 \times 10^{-7}$ M Se(IV) ve $2,24 \times 10^{-3}$ M TGA içeren çözeltinin CSV voltamogramından elde edilen pik akımı üzerine bazı metallerin girişim etkileri incelendi. Bu katyonlar voltametrik tayinlerde en çok girişim etkisinde bulunan Ni(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II), Sb(III) ve Cd(II) 'dir. Bu katyonlar, Se(IV) 'den 25, 50 ve 100 kat fazla alınarak çalışmalar yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.24 'de verilmiştir.

Çizelge 5.24. Se(IV)-TGA pik akımı üzerine bazı katyonların girişim etkisi*

İyonlar	Girişim etkisi yapan iyonların derişimleri (M)	Sinyal oranı (%)
Ni(II)	$6,0 \times 10^{-6}$	106
	$1,2 \times 10^{-5}$	106
	$2,4 \times 10^{-5}$	112
Cu(II)	$6,0 \times 10^{-6}$	70
	$1,2 \times 10^{-5}$	65
	$2,4 \times 10^{-5}$	55
Cr(III)	$6,0 \times 10^{-6}$	114
	$1,2 \times 10^{-5}$	117
	$2,4 \times 10^{-5}$	117
Pb(II)	$6,0 \times 10^{-6}$	95
	$1,2 \times 10^{-5}$	95
	$2,4 \times 10^{-5}$	90
Sb(III)	$6,0 \times 10^{-6}$	91
	$1,2 \times 10^{-5}$	95
	$2,4 \times 10^{-5}$	104
Cd(II)	$6,0 \times 10^{-6}$	113
	$1,2 \times 10^{-5}$	148
	$2,4 \times 10^{-5}$	160

* (4 M HCl 'de $2,42 \times 10^{-7}$ M Se(IV) ve $2,24 \times 10^{-3}$ M TGA)

Çizelgedeki değerler bahsedilen katyonların varlığında elde edilen kompleksin pik akımının, bu katyonlar yokken, sadece komplekse ait pik akımına oranı olarak verilmiştir (Değerler % olarak ve pik akımları sinyal oranı şeklinde verildi). Elde edilen sonuçlara göre Ni(II), Pb(II), Sb(III) ve Cr(III) 'ün verilen derişimlerinde Se(IV) tayini üzerinde çok az girişim etkisi gösterdikleri görüldü. Pik akımının kadmiyum derişimi artışıyla sürekli olarak artış gösterdiği, yani girişim etkisinin pozitif yönde olduğu görüldü. Bunun sebebi Cd(II) 'nin indirgenme potansiyelinin Se(IV)-TGA 'nın indirgenme potansiyeline yakın olmasıdır. Bakırın, pik akımını azaltmasının sebebi bakır ile selenyum arasında intermetalik bileşik oluşumundan olabilir. Bakır ile selenyum arasındaki intermetalik bileşim oluşumu daha önce yapılan CV çalışmasında gösterilmiştir (Somer, 1994).

Selenyumun TGA kompleksi şeklinde Ads. CSV ile tayini;

4 M HCl ortamında $2,24 \times 10^{-3}$ M TGA içeren çözeltiye $6,0 \times 10^{-8}$ M Se(IV) 'den başlayarak artan oranlarda ilave edildi ve her bir derişim için CSV voltamogramları kaydedildi. Biriktirme potansiyeli -0,1V 'da 2 dakika süreyle 100 mL min⁻¹ azot akımında karıştırılarak sabit tutuldu ve kompleksin HMDE üzerinde biriktirilmesi sağlandı. -0,1 V 'dan başlanarak negatif yönde 50 mVs⁻¹ 'lik potansiyel tarama hızı uygulanarak voltamogramlar kaydedildi. Elde edilen kalibrasyon grafiğı $6,0 \times 10^{-8}$ - $8,5 \times 10^{-7}$ M Se(IV) derişimleri arasında 0,9953 gibi yüksek bir koreleasyon katsayısı ile doğrusallık göstermektedir. 2 dakika süreyle -0,1 V biriktirme potansiyeli uygulandığında tayin sınırı $2,0 \times 10^{-8}$ M 'dır. $8,5 \times 10^{-7}$ M 'dan daha yüksek Se(IV) derişimlerinde elde edilen grafik doğrusallıktan sapmaktadır. Bu durum adsorptif sıyırma voltametrisinde elektrot yüzeyinin adsorpsiyon olayından dolayı sınırlandırılmasındandır. Daha önce verilen Şekil 5.31 'den anlaşılacağı gibi biriktirme süresinin artırılmasıyla pik akımı belli bir değere kadar arttığından, biriktirme süresinin artırılmasıyla daha düşük derişimlerde Se tayininin de mümkün olduğu görülmektedir. $9,30 \times 10^{-8}$ M Se(IV) 'nin $2,24 \times 10^{-3}$ M TGA varlığında belirtilen şartlarda yapılan tayininde bağıl standart sapma % 5,4 (n=5) 'dir.

5.2. Sonuçların Değerlendirilmesi

TGA 'nın pH ile yarıdalga potansiyelinin değişmesi indirgenme reaksiyonunda proton transferi olduğunu göstermektedir (Halvorsen, 1972). Bölüm 5.1.1 'de gösterildiğı gibi TGA 'nın normal polarogramları 2 M HCl ile 0,1 M NaOH arasında değişik pH 'larda incelenmiş ve -0,05 V 'dan -0,57 V 'a kadar kayan tek bir indirgenme dalgası gözlenmiştir. pH arttıkça yarıdalga potansiyelinin negatif değerlere kaymasının nedeni düşük pH 'larda kolay olan indirgenmenin yüksek pH 'larda zorlaşmasıdır. Şekil 5.2 'de verilen grafiğın eğiminden:

$$\partial E_{1/2}/\partial \text{pH} = -[0,05915/\alpha n_c]p \quad (5.1)$$

eşitliği kullanılarak TGA indirgenmesinde yer alan H^+ 'nın varlığı anlaşılabilir. Çizelge 5.7 'den görülebileceği gibi gerek $E - \log [(i_d - i)/i]$ 'den gerekse $E_{3/4} - E_{1/4}$ farkından hesaplanan αn değerleri bütün pH değerlerinde ortalama bire yakın bulunmuştur. Bu değer yukarıdaki eşitlikte yerine konduğunda TGA indirgenmesinde yer alan proton sayısı $0,659 \cong 1$ olarak bulunur. Taranan bütün pH değerlerinde bu değer değişmemesi indirgenme mekanizmasının hem asidik hem de bazik pH 'larda aynı şekilde yürüdüğünü göstermektedir.

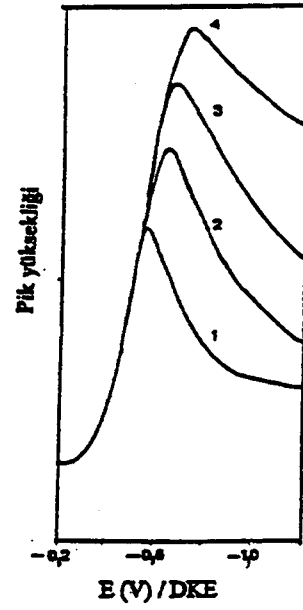
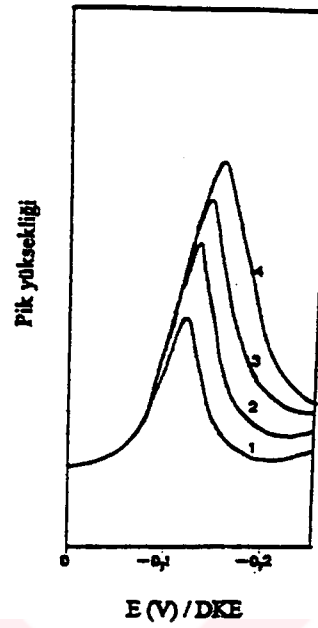
TGA 'ın sınır akımının pH ile değişimi daha önce Şekil 5.4 'de verildi. pH artışı ile difüzyon akımının azalması TGA 'nın protonlanmış asit şeklinin elektroaktif olduğunu ve elektron transfer basamağından önce protonlanma reaksiyonunun hız tayin basamağı olabileceğini yani indirgenmenin CE mekanizmasına göre yürüyebileceğini göstermektedir. Protonlanma reaksiyonlarının hızının yüksek olduğu bilinmektedir. Ancak TGA molekülünün elektrot yüzeyinde yapı değişikliğine uğraması protonlanma reaksiyonunu yavaşlatır (Lund, 1959). Protonlanma reaksiyonlarının hızları asidik ortamda hızlı olduğundan zaman dilimi çok küçük olan kronoamperometri tekniği ile çalışılmıştır. Damla ömrü artışı ile TGA 'nın sınır akımının azalması, cıva kolon yüksekliği artışı ile artması ve kronokulometrik ölçümler TGA molekülünün elektrot yüzeyinde adsorpsiyon yaptığını göstermektedir. Gerek TGA gerekse Se(IV) -TGA kompleksi elektroaktif maddeler olduğundan ve her ikisinin değişik pH 'larda normal polarografik dalgaları elde edilebildiğinden, elektrot yüzeyine adsorbe olup olmadıkları kalitatif ve kantitatif olarak incelenebilmektedir. Bunun için değişik teknikler kullanıldı. Örneğin kolon yüksekliği ile polarografik dalgalardan elde edilen

difüzyon akımlarının lineer değişimi her iki molekülünde elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu gösteren önemli bir testtir. Daha önce Çizelge 5.5 'de ve Çizelge 5.6 'da TGA ve Se(IV)-TGA için bu değerler verilmiştir ve Şekil 5.8 'de kompleks molekül için 4 M HCl ortamında kolon yüksekliği ile difüzyon akımının doğrusal değişimi gösterilmiştir. Adsorpsiyon olayının olup olmadığı elektrokapiler eğriler (ECM) elde edilerek de açıklığa kavuşturulmuştur. Elektroaktif maddenin elektrot yüzeyine adsorbe olması ECM eğrisi ile kolay bir şekilde gözlenebilir. Bunun için damlayan cıva elektrodunun damla ömrü değişik potansiyellerde hem tanık çözelti hemde adsorpsiyonu test edilecek olan elektroaktif tür için ölçülür. Elektrot yüzeyine maddenin adsorblanması yüzey gerilimini düşürür, bu da damlanın daha kolay kopmasına başka bir deyişle damla ömrünün azalmasına yol açar (Kolthof, 1946). Elektrot potansiyeli yüzey gerilimini ve buna bağlı olarak da damla ömrünü değiştirir. Bunun için Se(IV)-TGA kompleksi için değişik potansiyellerde damla süresinin değişimini gösteren elektrokapiler eğri daha önce Şekil 5.9 'da verildi. Destek elektrolitin ECM eğrisi çizildikten sonra çözeltiye Se(IV)-TGA kompleksi ($5,0 \times 10^{-4}$ M olacak şekilde) eklenerek tekrar ECM eğrisi alındığında damla ömrünün azaldığı gözlenmiştir. Yapılan bu deneylerden kompleksin elektrot yüzeyine adsorbe olduğu anlaşılmaktadır. Adsorbe olmuş moleküller için protonlanma söz konusu olabilir (Bard, 1984).

Tiyoglikolik asit molekülü için sabit potansiyelde kulometrik ölçümler yapılmadan önce metodun doğruluğunu anlamak üzere kadmiyum ile deneyler yapılmıştır. Diferansiyel puls polarografisinden Cd 'un indirgenme potansiyeli -0,62 V olarak belirlenmiştir. Aktarılan elektron sayısının bulunması için bu potansiyelden daha negatif potansiyelde, difüzyon bölgesinde -0,80 V 'luk sabit potansiyelde 30 dakika N₂ ile karıştırılmalı elektroliz yapılmıştır. Buna göre $2,058 \times 10^{-7}$ mol Cd²⁺ 'nin 30 dakika, -0,80 V 'daki DKE karşı yapılan elektrolizinde $n = 1,97 \pm 0,160$

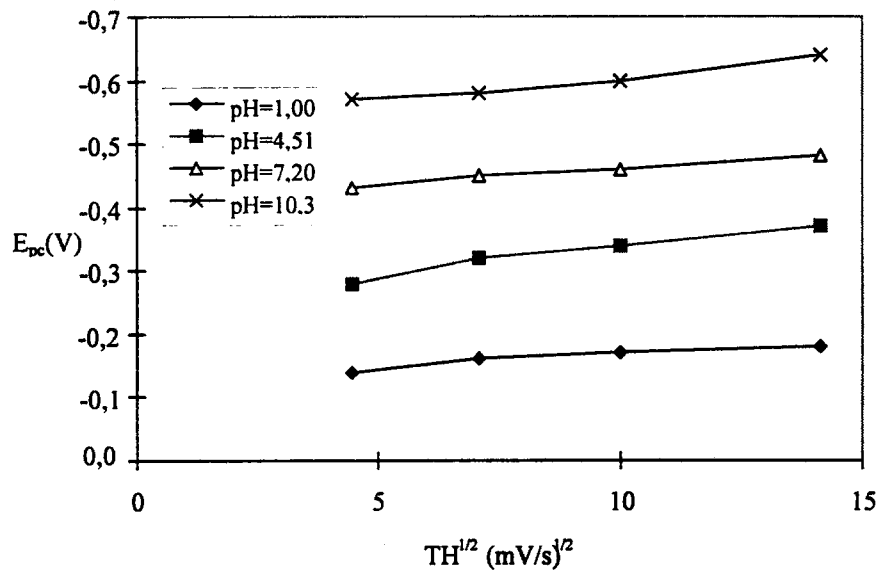
($n=2$) olarak bulunmuştur. Aynı işlemler TGA için yapılmış, TGA için difüzyon bölgesi olan $-0,40V$ 'da potansiyel sabit tutularak, N_2 ile karıştırılmalı çözeltide 30 dakika elektroliz yapılmıştır. $0,1 M HCl$ 'de $2,10 \times 10^{-7}$ mol TGA için yapılan elektrolizde TGA 'nın mol başına aktarılan elektron sayısı $n = 1,87 \pm 0,35$ olarak bulunmuştur (Bölüm 5.1.2). Tersinmez bir elektrot reaksiyonundaki akım potansiyel ilişkisinde $\log [(i_d - i)/i]$ 'nin E 'ye karşı grafiği doğrusaldır ve doğrunun eğimi $0,059/\alpha n$ 'dir. TGA ve Se(IV)-TGA için bu grafiklerin eğiminden αn değerleri Bölüm 5.1.1 'de verilmiştir. αn değerleri normal polarografi ile elde edilen polarografik dalgalardan $E_{3/4} - E_{1/4} = -0,056/\alpha n$ eşitliği kullanılarak da hesaplanmıştır. Değişik pH 'larda yapılan bu hesaplamalara göre her iki methodda TGA 'nın αn değerleri $pH = 1,0-13,0$ arasında çok az değişmiş ve ortalama $1,0$ bulunmuştur ($\alpha n = 1,07 \pm 0,12$). Bu durum gerek asidik gerek bazik pH 'larda molekülün indirgenme mekanizmasının aynı olduğunu göstermektedir. Yani molekül bütün pH 'larda iki elektronlu bir indirgenmeye uğramaktadır. Bulk elektroliz deneylerinde TGA 'nın indirgenmesine iştirak eden elektron sayısı 2 bulunmuştur. Bu değer $\alpha n \cong 1,0$ 'de yerine konduğunda α transfer katsayısı yaklaşık $0,50$ bulunmaktadır ($\alpha = 0,53 \pm 0,061$).

TGA 'nın indirgenmesinin tersinmez olduğu dönüşümlü voltametri (CV) verilerinden anlaşılmaktadır (Bölüm 5.1.3). Bunun en açık göstergesi daha önce Çizelge 5.9-5.11 'de gösterildiği gibi CV ile elde edilen katodik pik potansiyellerinin tarama hızı ile negatif potansiyellere, anodik pik potansiyellerinin ise pozitif potansiyellere kaymasıdır. Bu durum Şekil 5.33 ve Şekil 5.34 'de gösterilen doğrusal tarama voltametrisi (LSV) voltamogramlarından da görülmektedir. TGA 'nın değişik pH 'lardaki CV voltamogramlarından elde edilen katodik pik potansiyelinin tarama hızının kareköküyle değişimi ise Şekil 5.35 'de görülmektedir.



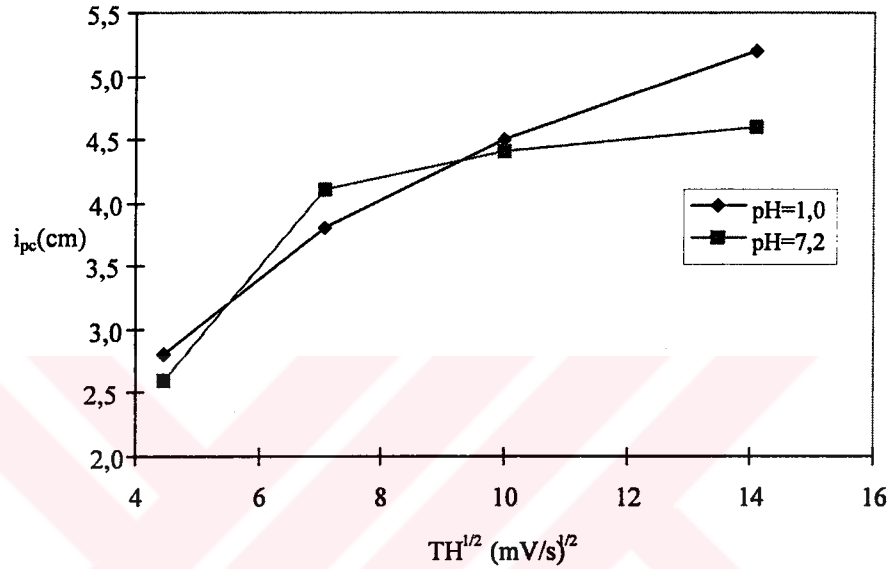
Şekil 5.33. 0,1 M HCl 'de $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın CV 'de tarama hızı ile katodik pik potansiyel-lerindeki değişme, Tarama hızları 1) 20, 2) 50, 3) 100, 4) 200 mV/s

Şekil 5.34. pH = 10,3 (BR-tamponu) 'de $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın tarama hızı ile pik potansiyel-lerindeki değişme, Tarama hızları 1) 20, 2) 50, 3) 100, 4) 200 mV/s



Şekil 5.35. $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın CV voltamogramından elde edilen katodik pik potansiyelinin tarama hızına bağlı olarak değişik pH 'lardaki değişimi

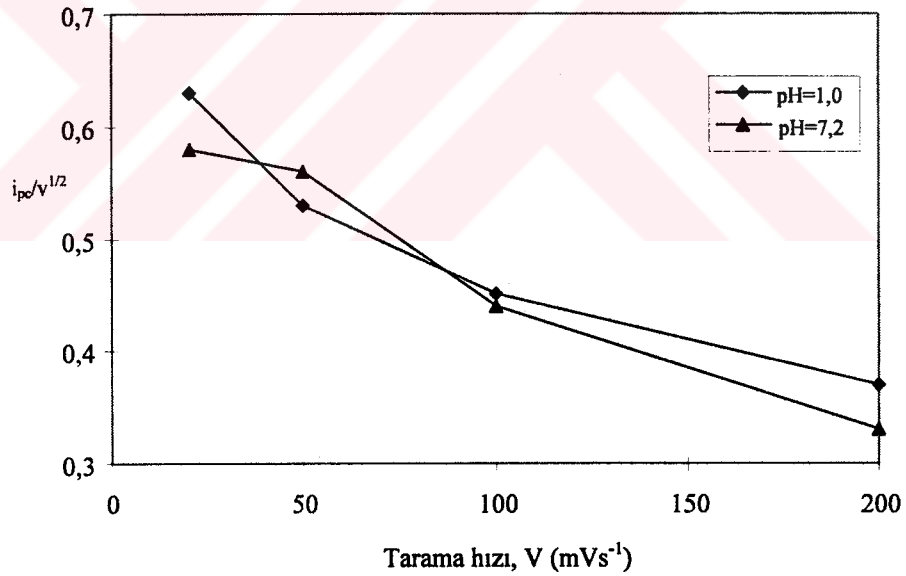
Yarı tersinir bir indirgenmede i_p , $v^{1/2}$ ile artar ancak bu artış doğrusal değildir. Şekil 5.36 'da $pH = 1$ ve $pH = 7,2$ 'de i_p - $v^{1/2}$ grafiği görülmekte ve yarı tersinirliğe uygunluk göstermektedir.



Şekil 5.36. $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın CV voltamogramından elde edilen katodik pik akımının tarama hızına bağlı olarak değişik pH 'lardaki değişimi

Yine aynı şekilde $i_{pa}/i_{pc} \cong 1$, ($\alpha_c = \alpha_A \cong 0,5$) olması durumunda, E_{pc} 'nin tarama hızının artmasıyla negatif değerlere kayması da yarı tesinir bir indirgenmeyi işaret etmektedir. Yarı tersinir bir reaksiyonda $\Delta E_p > 59/n$ mV 'dur. Çizelge 5,9-5,11 'deki değerlerden $pH = 1,0$, $7,2$ ve $10,3$ 'de $\Delta E_p = 59/n$ mV değerleri sırasıyla 100 mV, 50 mV ve 55 mV olarak hesaplanabilir ($n = 2$). Bu değerler $\Delta E_p > 59/2 = 28$ mV 'dan büyüktür. Sonuç olarak TGA indirgenmesi yarı tersinir indirgenme kriterlerine uygunluk göstermektedir. Dönüşümlü voltametri ile yapılan çalışmalardan elektrokimyasal reaksiyona herhangi bir kimyasal reaksiyonun eşlik edip etmediği belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için TGA 'nın değişik tarama hızlarında ($20-200$ mVs $^{-1}$) CV voltamogramları kaydedilmiştir. Tarama hızı artışıyla katodik pik akımının arttığı görülmüştür.

Bir elektrokimyasal reaksiyonun EC veya CE mekanizmasına göre yürüyüp yürümediği CV tekniği ile test edilebilmektedir. Potansiyel tarama hızıyla $i_{pc}/v^{1/2}$ 'nin değişiminin incelenmesi bunlardan bir tanesidir. CE mekanizmasıyla yürüyen elektrot reaksiyonlarında tarama hızıyla bu oran ($i_{pc}/v^{1/2}$) azalır, EC mekanizmasında ise artar. Ayrıca EC mekanizmasında tersinmez reaksiyonlar için anodik pik gözlenmez. TGA 'nın CV ile incelenmesinde $i_{pc}/v^{1/2}$ tarama hızıyla azalmakta ve bu durum indirgenmenin CE mekanizmasına uygun olabileceğini göstermektedir. Tarama hızıyla $i_{pc}/v^{1/2}$ değişimi Şekil 5.37 'de görülmektedir. Ayrıca yüksek tarama hızlarında anodik pik akımının katodik pik akımına oranının tarama hızıyla büyümesi ve 1 'den büyük değere ulaşması da CE mekanizmasını desteklemektedir.



Şekil 5.37. $2,24 \times 10^{-4}$ M TGA 'nın CV voltamogramlarından elde edilen tarama hızına karşı $i_{pc}/v^{1/2}$ grafiği

Kronoamperometride, küçük zaman diliminde $i-t^{1/2}$ değişiminin doğrusal olmasından yararlanılarak I_0 değerleri bulundu. Kinetik+difüzyon bölgesinde

uygulanan potansiyellerle, elektrot reaksiyonunun yalnız elektron aktarım basamağından oluşan basit bir indirgenme reaksiyonu olduğu kabul edilerek farklı potansiyellerdeki k_f değeri hesaplanmıştır. Bu değerlerin TGA ve Se(IV)-TGA kompleksi için Çizelgeleri 5.13, 5.14, 5.15 'de, grafikleri ise Şekil 5.16 ve Şekil 5.17 'de verildi. k_f değerleri $I_t = 0 = -n F k_f C_o^\infty$ eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada TGA için $n = 2$, Se(IV) -TGA kompleksi için $n = 4$ alınmıştır. Elektrodun yüzey alanı ise $0,014 \text{ cm}^2$ olarak alınmıştır. Çizelge 5.13 'den k_f değerlerinin $\text{pH} = 1,0$ 'de potansiyelle çok az değiştiği ($E_2 = -50 \text{ mV}$ 'dan -100 mV değiştiğinde k_f $1,96 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ 'den $2,35 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ 'ye) görülmektedir. Ancak bu değişim bazik ortamda $\text{pH} = 10$ 'da daha büyüktür ($E_2 = -450 \text{ mV}$ 'den -500 mV 'a değiştiğinde $k_f = 2,66 \times 10^{-2} \text{ cm}$ 'den $5,25 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$). Asidik ortamda potansiyel ile k_f değişimi önemsizdir. Dolayısıyla $\text{pH} = 1$ 'de TGA 'nın indirgenmesinde hız belirleyen basamağın hız sabiti $k = (1,935 \pm 0,375) \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ 'dir. Buna göre asidik ve bazik pH 'larda bulunan değerler farklıdır. Yani k_f değeri bazik ortamda artmaktadır. Bulunan k_f değerleri elektron aktarım reaksiyonuna ait heterojen hız sabitinden çok bu basamaktan önceki hız belirleyen basamağa ait hız sabitleri olabilir. Bu basamak adsorbe olmuş moleküle H^+ eklenme reaksiyonu olabilir. Elektroda uygulanan potansiyel difüzyon kontrollü bölgede olduğunda akım "Cotrell eşitliği" ile ifade edilir ($i = n F A D^{1/2} C_o^\infty / \pi^{1/2} t^{1/2}$). Bu eşitlik kullanılarak $i-t^{1/2}$ grafikleri yardımıyla TGA ve Se(IV)-TGA moleküllerinin difüzyon sabitleri bulunmuştur. Çizelge 5.16 ve Çizelge 5.17 'de TGA 'ın $\text{pH} = 1$ ve $\text{pH} = 10$ 'da elde edilen difüzyon katsayıları, Çizelge 5.18 'de ise Se(IV)-TGA 'nın 4 M HCl 'de difüzyon katsayıları Bölüm 5.1.4 'de verildi. $i-t^{1/2}$ grafiğinin eğimi $nFACD^{1/2}/\pi^{1/2}$ 'ye eşit olduğundan difüzyon katsayıları eğimden hesaplandı. Bu eşitlikte TGA için $n = 2$ kompleks için $n = 4$, ve $A = 0,014 \text{ cm}^2$ olarak alınmıştır. Şekil 5.18 ve Şekil 5.19 'da TGA için $\text{pH} = 1,0$ ve $10,0$ 'da $i-t^{1/2}$ grafikleri, Şekil 5.20 'de ise 4 M HCl 'de Se(IV)-TGA için $i-t^{1/2}$ grafikleri

verilmiştir. Difüzyon katsayıları difüzyon bölgesinde değişik potansiyeller uygulanarak elde edilmiştir. TGA için $\text{pH} = 1,0$ ve $\text{pH} = 10,0$ 'da elde edilen difüzyon katsayılarının uygulanan potansiyelle değişimi önemsizdir ve difüzyon katsayıları sırasıyla $D = (6,11 \pm 0,06) \times 10^{-7}$ ve $D = (4,42 \pm 0,13) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 'dir. Gerek asit ve gerek bazik pH 'larda difüzyon katsayılarını birbirine çok yakın olması her iki bölgedede indirgenen türün aynı olduğunu göstermektedir. Se(IV)-TGA kompleksinin difüzyon katsayısı $D = (5,72 \pm 0,02) \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 'dir. Bunun sebebi kompleksin TGA 'ya göre daha kuvvetli adsorpsiyon göstermesinden olabilir. Ancak bunun için her iki molekülün aynı ortamda birim yüzeye adsorbe olan miktarları karşılaştırılmalıdır. TGA için 4 M HCl 'de çalışamadığı için bu karşılaştırma yapılamadı.

Gerek ligand molekülünün gerekse kompleks molekülünün elektrot yüzeyine adsorbsiyonu kalitatif olarak gösterildikten sonra, adsorbe olan madde miktarını kantitatif olarak bulabilmek için kronokulometrik metoda başvurulmuştur. Eğer herhangi bir adsorbsiyon olayı yoksa Q 'nun $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiği orijinden geçen bir doğrudur. Eğer elektroaktif tür adsorbe oluyorsa $Q-t^{1/2}$ grafiği $t = 0$ 'da belli bir Q yüküne sahip olur. Bu yük adsorbe olan madde miktarından ve elektriksel çift tabakadan gelen yüklerin toplamına eşittir. Yani başlangıçta elektrot yüzeyine adsorbe olmuş maddeden gelen bir başlangıç yükü vardır. Bunun için önce yalnız destek elektrolitlerin $Q-t^{1/2}$ grafikleri elde edilmiş, daha sonra ortama TGA veya Se(IV)-TGA ilave edilerek $Q-t^{1/2}$ grafikleri elde edilmiştir (Bölüm 5.1.5). Bu doğruların eksenleri kestiği noktalar arasındaki farktan adsorbe olan elektroaktif türlerin kantitatif hesapları $t = 0$ anında Eş 3.63 kullanılarak yapılmıştır. Daha önce verilen Çizelge 5.19, 5.20 ve 5.21 'de görüldüğü gibi ligandın veya kompleksin difüzyon bölgelerinde uygulanan potansiyellerin negatifleşmesi ile adsorbe

olan madde miktarı küçük oranlarda artmaktadır. TGA 'nın asidik çözeltide birim yüzeye adsorbe olan miktarının bazik bölgeye göre daha fazla olması elektrot yüzeyinde indirgenen elektroaktif türün protonlanmış TGA olduğunu ve CE mekanizmasının olabileceğini göstermektedir.

UNICAM UV2-100 UV/VISIBLE Spektrofotometrisi ile Se(IV)-TGA kompleksi için 200 - 800 nm arası dalga boyu taraması yapılmış ve kompleksin $\lambda = 221$ nm 'de maksimum absorbanı gözlenmiştir (Bölüm 5.1.6). $1,0 \times 10^{-4}$ M SeO_3^{2-} üzerine eşit mol 'de TGA ilavesiyle $\lambda = 221$ nm 'deki absorbanı Se:TGA oranı 1:3 oluncaya kadar lineer artış göstermiş daha sonra bu artışın eğimi düşmüştür. Mol oranı metoduna göre Se:TGA oranı hesaplanmıştır. Bir başka metod olan sürekli değişim metodunda ise değişik oranlarda Se, TGA çözeltilerinin absorbanları kaydedilmiş ve Se:TGA oranı hesaplanmıştır. Her iki metoddan Se:TGA oranı $3,05 \pm 0,21$ ($n = 4$) olarak bulunmuştur. Sürekli değişim metodundan kompleksin oluşum sabiti $K_{ol} = (1,05 \pm 0,12) \times 10^{13}$ olarak bulunmuştur. Bu oluşum sabiti kompleksin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir.

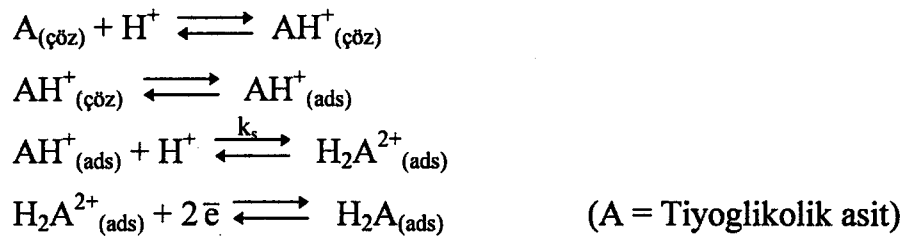
Se:TGA (1:3) oranlarında $1,0 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $3,0 \times 10^{-4}$, $4,0 \times 10^{-4}$ M Se(IV)-TGA komplekslerinin absorbanları $\lambda = 221$ nm 'de kaydedilmiş, konsantrasyona karşı absorbanı grafiği çizilmiştir. Beer kanununa göre $A = \epsilon bc$ denkleminde, $b = 1$ cm olduğuna göre grafiğin eğimi molar adsorptivite olarak hesaplanmış ve $\epsilon = 6300 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ bulunmuştur. Kalibrasyon grafiği $A = 6300 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1} C + 0,075$ olarak ifade edilebilmekte ve korelasyon katsayısı 0,9999 gibi oldukça yüksek bir değerdir. Bu çalışmadan selenitin, Se(IV)-TGA kompleksi halinde spektrofotometrik olarak da tayin edilebileceği görülmektedir. Yapılan çalışmada selenit spektrofotometrik olarak $1,0 \times 10^{-4}$ M - $4,0 \times 10^{-4}$ M aralığında tayin edilmiştir.

Se(IV)-TGA kompleksinin absorbansının sıcaklıkla artması kompleks oluşumunun endotermik olduğunu göstermektedir. Asılı cıva damlası üzerinde yapılan voltametrik çalışmada ise kompleksin pikinin sıcaklıkla azaldığı görülmüştür (Bölüm 5.1.7). Asılı cıva elektrodunda pik akımının sıcaklıkla azalması adsorpsiyonun sıcaklıkla engellenmesi, spektrofotometrik çalışmada absorbansının sıcaklıkla artması ise kompleks oluşum reaksiyonunun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.

TGA molekülünün elektrot reaksiyonunun mekanizması;

TGA 'nın indirgenmesine ait olan polarografik dalga pH 'ya çok bağlıdır. Geniş bir pH aralığında normal polarografik dalgaları belirlenen TGA molekülünün yarıdalga potansiyelleri 2 M HCl 'de -0,05 V iken pH = 13 'de -0,57 V 'a kadar kaymaktadır (Çizelge 5.1). Yarıdalga potansiyellerinin pH ile değişiminin doğrusallığından TGA indirgenmesindeki proton iştirakinin $\sim 0,659 \cong 1,0$ olduğu gösterildi. TGA 'nın CV ile incelenmesinde kadodik ve anodik pikler gözlenmesine rağmen, indirgenmenin tersinir olmadığı yarı tersinir bir durum gösterdiği gözlenmiştir. Yarı tersinir indirgenme gösteren TGA molekülünün α n değerleri geniş bir pH aralığında incelenmiş, α n değerlerinin pH ile çok az değiştiği ve gerek $E - \log [(i_d - i)/i]$ 'den gerekse $E_{3/4} - E_{1/4}$ 'den α n 'nın sırasıyla $1,07 \pm 0,12$ ve $1,03 \pm 0,17$ olduğu görülmüştür. Sabit potansiyelli kulometri deneylerinden TGA 'nın indirgenmesinde $n = 2$ bulunmuştur. α n değerlerinin bütün pH değerlerinde yaklaşık 1,0 olarak hesaplanması, indirgenme mekanizmasının asidik ve bazik pH 'larda ayrı şekilde yürüdüğünü göstermektedir. TGA indirgenmesinin normal polarografik dalgalarından elde edilen difüzyon akımlarının pH ile azalması indirgenen türün protonlaşmış TGA olabileceğini göstermektedir. Bazik bölgeye doğru TGA 'nın protonlanması azalacağından difüzyon akımının azalması beklenen bir olaydır.

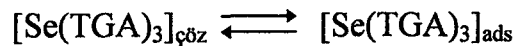
Difüzyon katsayılarının asidik ve bazik bölgelerde birbirine yakın olması (Çizelge 5.16-5.17) indirgenen türün protonlanmış TGA olduğunun bir başka göstergesidir. Elektron aktarım basamağından önce bir kimyasal reaksiyon bulunup bulunmadığı CA tekniği ile incelenmiş ve kimyasal basamağa ait reaksiyon hız sabitleri pH = 1,0 ve pH = 10,0 'da belirlenmiştir (Çizelge 5.13-5.14). Ayrıca TGA 'nın değişik pH 'lardaki CV taramalarından i_{pa}/i_{pc} pik akımları oranının tarama hızıyla artması ve $i_{pc}/v^{1/2}$ oranının tarama hızıyla azalması elektrot reaksiyonunun CE mekanizmasına göre yürüdüğünü göstermektedir (Şekil 5.31) (Nicholson, 1964). Kronokulometri ile yapılan çalışmalarda difüzyon bölgesinde uygulanan potansiyellerin negatifleşmesi ile adsorbe olan madde miktarının artması ve bazik pH 'larda adsorpsiyonun azalması molekülün protonlanmış türün daha çok adsorplandığını ve protonlanmış türün indirgendiğini göstermektedir (Çizelge 5.19 - 5.20). Kronoamperometrik ölçümlerde TGA indirgenmesi için asidik bölgede (pH = 1), $D = (6,11 \pm 0,06) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ iken, bazik bölgede (pH = 10) $(4,42 \pm 0,13) \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 'dir. Elektroda doğru difüzlener tür protonlanmış TGA molekülü olabilir. Bu deneysel sonuçlar TGA'nın çözelti içerisinde protonlandıktan sonra elektrot yüzeyine difüzlener adsorbe olduğunu ve bu adsorbe türün indirgendiğini göstermektedir. Bu durumda indirgenme mekanizması;



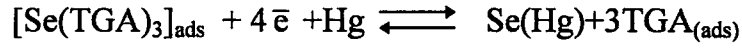
şeklinde olabilir.

Se(IV)-TGA kompleksinin indirgenme mekanizması;

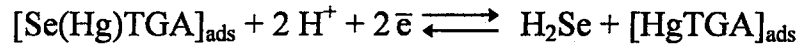
1 M HCl - 4 M HCl ortamında Se(IV)-TGA kompleksinin oluşumu ve metal/ligand oranı spektrofotometrik ölçümlerle gösterilmiştir (Bölüm 5.1.6). Buna göre selenyum ve TGA 1,0-4,0 M HCl ortamında 1:3 mol oranında kompleks oluşumu reaksiyonunu vermektedir. Hesaplanan kompleks oluşum sabiti, $K_{ol} = (1,05 \pm 0,12) \times 10^{13}$ gibi oldukça kararlı bir yapıyı göstermektedir. Normal polarografi ile yapılan çalışmalarda selenit çözeltisi üzerine eşit mol miktarında TGA ilaveleri yapıldığında, selenit dalgasının azaldığı ve bu azalmanın Se:TGA oranı 1:3 oluncaya kadar devam ettikten sonra durduğu görülmüştür (Şekil 5.5). TGA ilavelerinden sonra gözlenen polarografik dalga elektrot yüzeyine adsorbe olan Se(IV)-TGA kompleksine aittir. Selenit ve Se(IV)-TGA 'nın yarıdalga potansiyellerinin yaklaşık aynı olması kompleks içindeki selenin Se(IV) şeklini koruduğunu ve kompleks molekülünün indirgen türünün Se(IV) olduğunu göstermektedir. Ayrıca artan asitlik ile hem selenitin hem de Se(IV)-TGA 'nın yarı dalga potansiyelinin aynı yönde (pozitif potansiyel yönünde) kayması da bunu göstermektedir (Çizelge 5.4). Kompleksinin ve TGA 'nın adsorpsiyonu gerek elektrokapiler ölçümlerde, gerekse kompleksin difüzyon akımının kolon yüksekliği ile doğrusal değişiminden kantitatif olarak gösterilmiştir (Bölüm 5.1.1). Kronokulometrik ölçümlerden elektrodun birim yüzeyine adsorbe olan kompleksin mol miktarı da kantitatif olarak ölçülmüştür (4 M HCl 'de $\Gamma = (9,14 \pm 0,33) \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$). Bu durumda CSV ile yapılan selenyum tayininde -0,1 V 'da uygulanan potansiyel ile çözeltideki Se(IV)-TGA kompleksi HMDE elektrodu yüzeyine adsorbe olmaktadır.



-0,1 ile -0,2 V arasındaki potansiyel taramasıyla $[\text{Se}(\text{TGA})_3]_{\text{ads}}$ bileşiği metalik selenyuma indirgenmekte;



ve potansiyel taraması -0,46 V 'a geldiğinde selenyum indirgenmesi selenüre kadar gitmektedir (4 M HCl 'de).



Ads. CSV ile yapılan çalışmada Se(IV) kendi başına 4 M HCl ortamında -0,44 V 'da bir pik verirken, Se(IV)-TGA kompleksi aynı ortamda daha negatif bir potansiyel olan -0,46 V 'da büyük bir pik vermiştir. Biriktirme potansiyeli, biriktirme zamanı, ortamın asitliği ve ortam sıcaklığının bu pik üzerindeki etkisi araştırılarak deneysel şartlar optimize edildi (Bölüm 5.1.7). Adsorptif sıyırma voltametrisi ile Se(IV) tayini için $6,0 \times 10^{-8}$ - $8,5 \times 10^{-7}$ M Se(IV) derişimleri arasında doğrusal kalibrasyon grafiği elde edilmekte, 2 dakikalık biriktirme süresi uygulanarak $9,3 \times 10^{-8}$ M Se(IV) tayininde bağıl standart saptama % 5,4 (n=5) bulunmaktadır. Ni(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II), Sb(III) ve Cd(II) 'nin derişim etkileri incelenmiş bunlardan yalnız Cu(II) ve Cd(II) 'un önemli oranda girişim gösterdiği görülmüştür. Buna göre selenyum tayini ortamda Ni(II), Cr(III), Pb(II) ve Sb(III) bulunmasına rağmen belirtilen Ads. CSV ile yapılabilir. Belirtilen şartlarda tayin sınırı $2,0 \times 10^{-8}$ M Se 'dir. Daha önce Şekil 5.31 'de verildiği gibi Ads. CSV ile Se tayininde pik yüksekliği biriktirme süresi ile artmaktadır. Buna göre biriktirme süresi artırılarak daha düşük miktarlarda selenyum tayini de yapılabilir. Ayrıca geliştirilen bu metod seçiciliği ve duyarlılığı yüksek olduğundan biyolojik numunelerde selenyum tayininde kullanılabilir (Bölüm 6.1.6).

5.3. Sonuçların Derlenmesi

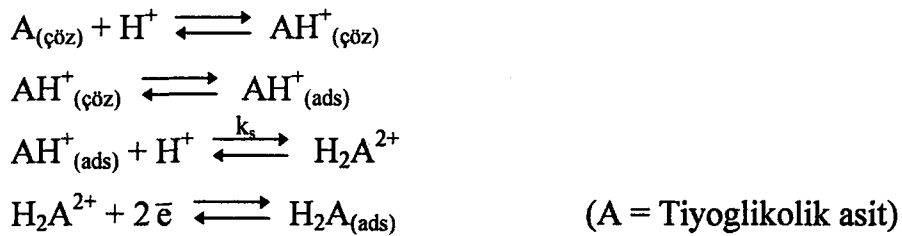
Bu çalışmada selenyumun selenyum-tiyoglikolik asit kompleksi şeklinde Ads.CSV ile tayini amaçlanmıştır. Ancak TGA ve Se(IV)-TGA daha önce elektrokimyasal olarak incelenmediğinden bunların elektrokimyasal ve spektrofotometrik çalışmaları yapılmıştır. TGA ve Se(IV)-TGA kompleksinin elektrokimyasal ve spektrofotometrik metodlarla incelenmesi selenyumun adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayin edilmesi ile ilgili elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir:

1. TGA molekülü ve Se(IV)-TGA kompleksi daha önce elektrokimyasal tekniklerle incelenmediğinden, elektrokimyasal çalışmalar normal polarografi sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz), dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA), kronokulometri (CC) ve adsorptif katodik sıyırma voltametrisi teknikleri ile yapıldı.
2. Normal polarografi ile yapılan çalışmalara göre TGA 'nın indirgenme yarıdalga potansiyeli pH 'ya çok bağlıdır. pH = 1 'de -0,12 V olan yarıdalga potansiyeli pH = 13 'den -0,57 V 'a kadar kaymaktadır. Ayrıca difüzyon akımları artan pH ile önemli oranda azalmaktadır. pH 'ile $E_{1/2}$ değişiminden elde edilen grafiğin eğiminden $\partial E_{1/2}/\partial \text{pH} = -(0,05915/\alpha n)p$ eşitliği kullanılarak TGA 'nın indirgenmesine iştirak eden proton sayısı $H^+ \cong 1$ bulunmaktadır. TGA 'nın difüzyon akımının asitlik ile artması, TGA 'nın protonlanmış asit şeklinin elektroaktif olduğunu ve elektron transfer basamağından önce bir protonlanma reaksiyonu olabileceğini, indirgenmenin ise CE mekanizmasına göre yürüyebileceğini göstermektedir.
3. TGA 'nın difüzyon akımları derişimle doğrusal olarak artmakta ve bu doğrusal artıştan molekülün normal polarografi ile tayini yapılabilmektedir.

4. Selenitin 4 M HCl ile $\text{pH} = 4,82$ (BR tamponu) arasındaki asidik çözeltilerde $-0,48 \text{ V}$ 'dan $-0,71 \text{ V}$ 'a kayan ve selenit ilaveleriyle doğrusal artış gösteren düzgün polarografik dalgaları elde edilebilmektedir.
5. Se(IV)-TGA kompleksi ancak yüksek HCl derişimli ortamlarda (1,0-4,0 M HCl) polarografik dalgalar vermektedir. Daha seyreltik asidik ortamlarda TGA molekölü seleniti elementel selenyuma indirgemektedir. 1,0-4,0 M HCl ortamında kompleksin $-0,530 \text{ V}$ 'dan $-0,485 \text{ V}$ 'a kayan düzgün polarografik dalgaları elde edilebilmektedir. Se(IV)-TGA kompleksinin yarıdalga potansiyellerinin selenyumun yarı dalga potansiyellerine çok yakın olması ve artan asitlikle her ikisinin yarı dalga potansiyellerinin pozitif yönde kayması, kompleks içinde indirgenen türün Se(IV) olduğunu göstermektedir.
6. Selenite ait çözeltiliye selenit ile aynı mol miktarında TGA ilaveleri yapıldığında, selenitin polarografik dalgası Se/TGA oranı 1/3 oluncaya kadar azalmakta daha fazla TGA ilaveleriyle ise değişmemektedir. Buradan kompleks oluşumundaki Se/TGA oranının 1/3 olduğu anlaşılmaktadır.
7. TGA ve Se(IV)-TGA 'nın difüzyon akımları cıva kolon yüksekliğı ile doğrusal değişmekte bu da her iki molekölün elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir.
8. Se(IV)-TGA molekölü ve tanık çözeltilisi için değişik potansiyellerde cıva damla ömrü ölçölerek elde edilen elektrokapiler eğriye göre, Se(IV)-TGA 'nın damla ömrü tanık çözeltiliye göre uygulanan potansiyelle azalmaktadır. Adsorbe olan molekölleler yüzey gerilimini düşürüp damlanın daha kolay kopmasını sağlayacağından Se(IV)-TGA 'nın elektrot yüzeyine adsorbe olduğu anlaşılabılır.
9. Sabit potansiyelli kulometri (bulk elektroliz) deneylerine göre TGA 'nın indirgenmesi 2 elektronlu olmaktadır.

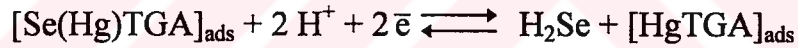
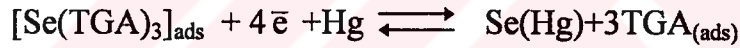
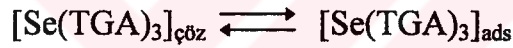
10. Normal polarografi ile değişik pH larda elde edilen polarografik dalgalardan TGA 'nın ve Se(IV)-TGA 'nın α n değerleri hesaplandı. Bu değerler gerek $\log (i_d - i)/i$ 'ye karşı E 'den gerekse $E_{3/4} - E_{1/4} = -0,056/\alpha$ n 'den hesaplandı ve bulunan değerlerin pH ile önemli oranda değişmediği görüldü. Buna göre TGA için α n = $1,07 \pm 0,12$ ($\bar{x} \pm s$, n=5) ve Se(IV)-TGA için $3,11 \pm 0,17$ ($\bar{x} \pm s$, n=4) 'dir. Yapılan kulometrik deneylerden TGA için n = 2 bulunduğundan, bu değer α n 'de yerine konularak transfer katsayıları (α değerleri) da hesaplandı. TGA ve Se(IV)-TGA için α değerleri sırasıyla $\alpha = 0,53 \pm 0,06$ ($\bar{x} \pm s$, n=5) ve $0,78 \pm 0,04$ ($\bar{x} \pm s$, n=4) bulundu.
11. Dönüşümlü voltametri ile yapılan tersinirlik testlerine göre TGA 'nın elektrot reaksiyonu yarı tersinir bir indirgenmedir. CV ile TGA indirgenmesinin EC veya CE mekanizmasına göre yürüyüp yürümediği potansiyel tarama hızının $i_{pc}/v^{1/2}$ 'ye karşı grafiği ile test edildi. Tarama hızıyla bu oranın azalmasından indirgenmenin CE mekanizmasına göre yürüdüğü anlaşıldı. Bu oran EC mekanizmasında tarama hızıyla artar. Ayrıca yüksek tarama hızlarında anodik pik akımının katodik pik akımına oranının büyümesi ve 1 'den büyük değere ulaşması bu mekanizmayı desteklemektedir.
12. Kronoamperometri ile yapılan çalışmalardan elde edilen $i - t^{1/2}$ grafikleri kullanılarak TGA ve Se(IV)-TGA için k_f hız sabitleri hesaplandı. Buna göre TGA için $k_f = (1,94 \pm 0,38) \times 10^{-2}$ cm/s bulundu. Yine aynı teknikle TGA ve Se(IV)-TGA 'nın difüzyon katsayıları $i - t^{1/2}$ garfikleri kullanılarak elde edildi. Buna göre difüzyon katsayıları sırası ile TGA için pH = 1,0 'da $D = (6,11 \pm 0,06) \times 10^{-7}$, Se(IV)-TGA için 4 M HCl 'de $D = (5,72 \pm 0,02) \times 10^{-8}$ cm²/s bulundu. Belirlenen k_f hız sabiti elektron transfer basamağından önceki kimyasal reaksiyona ait olabilir. 11. maddedeki sonuçlar da bunu desteklemektedir.

13. Kronokulometri ile yapılan çalışmalardan elde edilen $Q-t^{1/2}$ grafiklerinden TGA ve Se (IV)-TGA 'nın elektrotun birim yüzeyine adsorbe olan miktarları kantitatif olarak hesaplandı. Buna göre Se (IV)-TGA 'nın birim yüzeye adsorbe olan mol miktarı $\Gamma = (9,14 \pm 0,03) \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ bulundu. TGA 'nın asidik çözeltide birim yüzeye adsorbe olan miktarının bazik bölgeye göre daha fazla olması, indirgenen elektroaktif türün protonlanmış TGA olduğunu, elektrokimyasal basamaktan önce TGA 'nın protonlanma basamağının (CE) olabileceğini göstermektedir.
14. 4 M HCl çözeltisindeki Se (IV)-TGA için yapılan spektrofotometrik çalışmalardan kompleksin 221 nm 'de adsorbans piki verdiği görüldü. Mol oranı ve sürekli değişim metodu kullanılarak yapılan çalışmalarda kompleksteki TGA:Se mol oranı $3,05 \pm 0,21$ bulundu.
15. "Job metodu" kullanılarak yapılan çalışmada kompleksin kararlılık sabiti $(1,05 \pm 0,12) \times 10^{13}$ bulundu.
16. Ayrıca kompleksin derişimi ile absorbansın doğrusal olarak değiştiği ve selenitin spektrofotometrik olarak $5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 'a kadar tayin edilebileceği anlaşıldı. Bu doğrusal grafikten Beer kanunu kullanılarak molar absorptivite $\epsilon = 6300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak heasaplandı.
17. Kompleksin absorbansının sıcaklıkla artması kompleks oluşumunun endotermik bir reaksiyon olduğunu göstermektedir.
18. Yukarıda bahsedilen deneylere göre TGA 'nın indirgenme mekanizması aşağıdaki şekilde önerilmiştir.



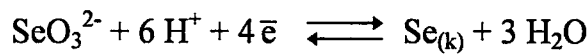
19. Selenyumun TGA varlığında Ads. CSV ile tayini için yeni bir metod geliştirildi. Ortamın asitliği, biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli, ortam

sıcaklığı optimize edilerek maksimum duyarlılığın ve seçiciliğin elde edildiği şartlarda tayinler yapıldı. Buna göre 4 M HCl ortamında $2,24 \times 10^{-3}$ M TGA içeren çözeltide -0,1 V 'da 2 dakika biriktirme potansiyeli uygulanarak $6,0 \times 10^{-8}$ - $8,5 \times 10^{-7}$ M Se(IV) derişim aralığında doğrusal bir kalibrasyon grafiği elde edildi. $9,30 \times 10^{-8}$ M Se(IV) 'ün $2,24 \times 10^{-3}$ M TGA varlığında yapılan tayinlerinde bağıl standart sapma % 5,4 bulundu ve tayin limiti $2,0 \times 10^{-8}$ M Se(IV) olarak tespit edildi. Biriktirme süresinin 8 dakikaya kadar artırılmasıyla daha düşük miktarlarda tayinlerin yapılabileceği anlaşıldı. Gerçek numunelerde en çok bulunabilecek olan Ni(II), Cu(II), Cr(III), Pb(II), Sb(III) ve Cd(II) gibi katyonların girişim etkisi araştırıldı ve bunlardan sadece Cu(II) ve Cd(II) 'un önemli oranda girişim etkisi gösterdiği görüldü. Ads. CSV ile selenyumun TGA varlığında tayini için aşağıdaki reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

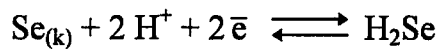


6. SELENİTİN KURŞUN, KADMIYUM VE BAKIR YANINDAKİ DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİK DAVRANIŞI

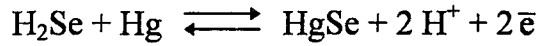
Bu bölümde selenyumun kurşun, kadmiyum ve bakır bulunan ortamda diferansiyel puls polarografisi ile tayini amaçlanmıştır. Selenitin dc polarografisi ile yapılan çalışmalarına göre asidik ve bazik ortamda değişik potansiyellerde indirgenme dalgaları verdiği bilinmektedir (Bölüm 2.4.5). Selenitin asidik çözeltide iki veya üç tane indirgenme dalgası vardır. Schawer (1935) 1 M HCl ortamında -0,12, -0,40 ve -0,55 V 'da olmak üzere üç ayrı indirgenme dalgasını gözlemiştir. Buna göre herbir indirgenme basamağında iki elektron transferi olmaktadır $[Se(IV) \rightarrow Se(II) \rightarrow Se(0) \rightarrow Se(-II)]$. Bu çalışmaya göre selenit derişimi $3,0 \times 10^{-3}$ M 'dan daha düşük olduğundan indirgenme dalgalarının sayısı -0,12 ve -0,50 V 'da olmak üzere ikiye düşmektedir. NH_4Cl/NH_3 tampon çözeltisinde ise -1,50 V 'da selenitin elementel selenyuma indirgenmesine ait tek bir dalga gözlenmektedir. Lingane (1949) selenitin pH = 2,70-4,85 arasında -0,20 ve -0,74 V 'da iki ayrı indirgenme dalgası verdiğini gözlemiştir. Bunlardan birincisi selenitin selenüre indirgenmesine, ikincisi ise hidrojen selenürün cıva ile reaksiyonu ile cıva (II) selenür oluşması sırasında cıvanın yükseltgenmesine ait anodik dalgadır. Hasdemir ve Somer (1997) 'de 0,1 M HCl ortamında selenitin -0,20, -0,48 ve -0,70 V 'da olmak üzere üç ayrı polarografik dalgası gözlemişler ve indirgenme mekanizması önererek, bu mekanizmayı yaptıkları kulometrik deneylerle de desteklemişlerdir. Buna göre birinci indirgenme dalgası selenitin elementel selenyuma;



ikinci dalga hidrojen selenüre;



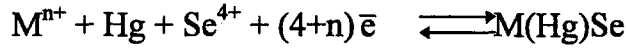
üçüncüsü ise hidrojen selenürün cıva ile reaksiyonu sonucu oluşan cıva(II) selenür oluşumuna ait anodik dalgadır.



Pb, Cd ve Cu 'da hem asidik hem de bazik ortamda düzgün polarografik dalgalar vermekte ve polarografik olarak tayinleri yapılabilir. Örneğin 1 M HCl ortamında kurşun -0,44 V, kadmiyum -0,64 V ve bakır -0,22 V 'da indirgenme dalgası vermektedirler (Meites, 1965).

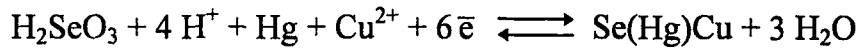
Selenyumun değişik numunelerdeki polarografik tayinleri üzerine bir çok çalışma vardır (Howard, 1980; Batley, 1986; Hasdemir, 1990; Aydın, 1991; Arslan, 1995). Ancak selenyumun Pb, Cd ve Cu gibi gerçek numunelerde bulunabilecek elementlerin yanındaki etkileşimlerine ait elektrot reaksiyon mekanizması ve bu etkileşime rağmen kantitatif tayin yöntemleri ilk kez bizim çalışmamızda yer almaktadır. Bu tür girişimler daha çok analiz edilecek olan elementlerin belli sürede biriktirme potansiyelleri uygulanarak elektrot yüzeyinde deriştirildikten sonra potansiyel taramasıyla çözeltiye sıyrılması tekniğine dayanan sıyırma voltametri ile incelenmiştir.

Adeloju (1982), selenyumun Pb, Cd ve Cu yanındaki tayinlerini diferansiyel puls katodik sıyırma voltametri ile (DPCSV) gerçekleştirmiştir. Buna göre Se(IV) -0,3 V 'daki katodik biriktirmede cıva(II) selenüre indirgenmekte ve sıyırma basamağında ise -0,56 V'da cıva(II) 'nin indirgenmesi gözlenmektedir. Bu indirgenme pikinin Cu, Pb, ve Cd ilavesi ile daha negatif potansiyele kayarak büyümesi, indirgenmede diğer metal iyonlarında (özellikle Cu) yer aldığını göstermektedir. Seçilen biriktirme potansiyelinde Se(IV) girişim yapan iyonlarla birlikte elektrot yüzeyinde birikmekte;



ve selenitin bu tür elementlerle elektrot yüzeyindeki etkileşimi selenit ile "intermetalik bileşik" oluşturmalarından kaynaklandığı belirtilmektedir.

Aydın ve Somer (1989) selenit ile bakır arasındaki benzer girişim etkisini anodik sıyırma voltametrisi ile cıva filmi elektrodu üzerinde yaptıkları çalışmada gözlemişlerdir. Buna göre 0,1 M HClO₄ içerisindeki Cu 'ın -0,2 V 'da biriktirilmesinden sonra anodik yönde potansiyel taraması yapılmış ve 0,0 V (Ag/AgCl 'ye karşı) civarında bakırın yükseltgenme piki elde edilmiştir. Bu çözeltiye selenit ilavesi yapıldığında Cu pikinin azaldığı ve daha pozitif potansiyelde yeni bir pikin oluştuğu gözlenmiştir. Benzer etki selenit üzerine Cu ilavesinde de gözlenmiştir. Bu yeni pik 'ten de faydalanılarak Cu ve Se 'nin birlikte bulunduğu çözeltilerde her iki iyon da tayin edilebilmektedir. Yapılan çalışmada bu pikin Cu ile Se arasındaki "intermetalik bileşiğe" ait olduğu gösterilmektedir.



Selenyumun Pb, Cd ve Cu yanındaki polarografik davranışlarının sebepleri ve elektrot reaksiyon mekanizmaları daha önce incelenmediğinden, selenyumun bu katyonlar yanında tayin edilip edilemeyeceğini araştırmak üzere DPP ile çalışmalar yapıldı.

6.1. Sonuçlar ve Tartışma

Selenyumun Pb, Cd ve Cu yanındaki polarografik davranışlarına incelemek amacıyla önce bu elementlerin ayrı ayrı diferansiyel puls polarogramları değişik pH 'larda elde edildi ve pik potansiyelleri belirlendi (Çizelge 6.1).

Çizelge 6.1. DPP ile Se, Pb, ve Cd 'un değişik pH 'lardaki pik potansiyelleri

pH	Pik Potansiyelleri (V)		
	Se	Pb	Cd
4,3*	-0,71	-	-0,59
2,3*	-0,58	-0,35	-0,60
1,0 (HCl)	-0,54	-0,41	-0,62
1 M HCl	-0,51	-0,47	-0,66
2 M HCl	-0,48	-0,50	-0,69

* Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi

Daha sonra selenit pikine kurşun, kadmiyum ve bakır ilavelerinin etkileri araştırıldı. Aynı şekilde bahsedilen elementlerin üzerine selenit ilavesi de yapılarak Pb, Cd ve Cu pikleri üzerindeki etkileri araştırıldı.

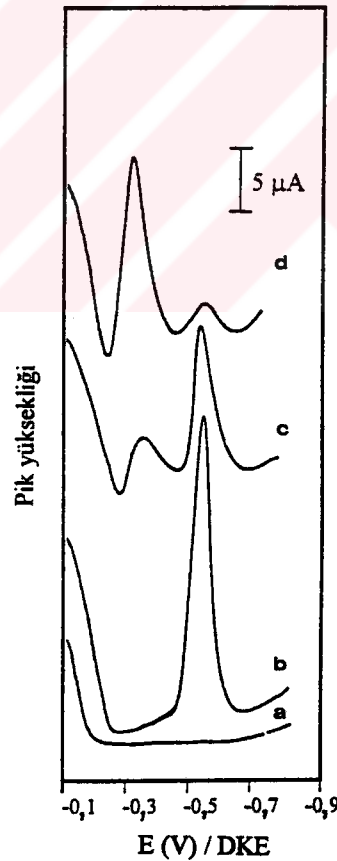
Selenitin DPP ile tayininde, elde edilen ve selenit ilaveleriyle düzgün artışlar gösteren -0,54 V 'daki piki üzerine Pb, Cd ve Cu ilaveleri yapıldığında selenit pikinin azaldığı görülmektedir. Aynı şekilde selenit çözeltisi Pb, Cd ve Cu çözeltilerine ilave edildiğinde bahsedilen iyonların pikleri selenit ilavesiyle azalmaktadır. Bu durumu araştırmak üzere değişik bileşimlerde çözeltiler hazırlandı ve bunların DPP pikleri farklı koşullarda incelendi.

6.1.1. Selenit piki üzerine kurşun ilavesinin etkisi

Selenitin 0,1 M HCl ortamında üç tane piki gözlenmektedir (Hasdemir, 1997). Bunlardan -0,54 V 'daki pik selenit ilavesiyle düzenli artışlar göstermektedir. Bununla beraber çözeltiye kurşun ilave edildiğinde Pb/Se derişim oranına bağlı olarak farklı sonuçlar elde edilmektedir. Bu sonuçlar şöyle özetlenebilir.

Selenit derişimi kurşun derişiminden fazla olduğunda Pb²⁺ ilaveleri;

10,0 mL 0,1 M HCl çözeltisine 300 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M selenit ilave edilip polarogramı alındığında -0,54 V 'da selenite ait bir indirgeme piki gözlenmektedir (Şekil 6.1b). Bu çözeltiye 100 μ L $1,0 \times 10^{-3}$ M Pb(II) kurşun çözeltisi ilave edildiğinde -0,54 V 'daki selenit piki azalırken -0,33 V 'da yeni bir pik ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.1c). Bu yeni pik Pb ilaveleriyle Se:Pb oranı yaklaşık 1:1 oluncaya kadar sürekli artarken. -0,54 V 'daki Se piki sürekli azalmakta, Pb:Se oranı yaklaşık 1:1 olduğunda selenit piki hemen hemen kaybolmaktadır (Şekil 6.1c,d). -0,33 V 'da ortaya çıkan bu yeni pik yalnızca selenit ve kurşun bir aradayken gözlenmekte ve bunun kurşun-selenit etkileşiminden dolayı olabileceği anlaşılmaktadır.



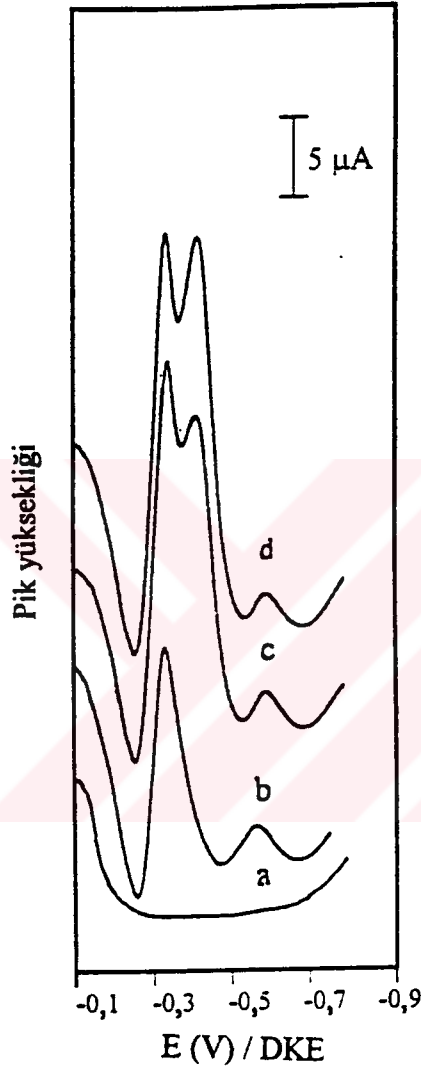
Şekil 6.1. Selenit derişimi kurşun derişiminden fazla olduğunda Pb²⁺ ilaveleri, a) 10mL 0,1 M HCl, b) a+300 mL 1×10^{-3} M Se(IV), c) b+100 mL 1×10^{-3} M Pb(II), d) c+200 mL 1×10^{-3} M Pb(II), Damla ömrü = 1,5 s, Tarama hızı = 5 mVs⁻¹, Puls genliği = 50 mV

Selenit derişimi kurşun derişimine eşit olduğunda Pb^{2+} ilaveleri;

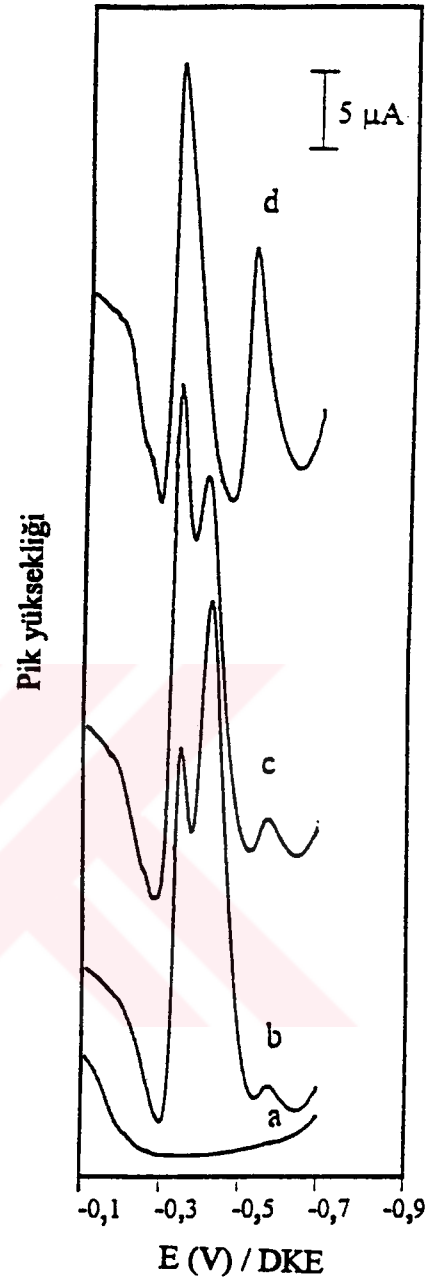
10,0 mL 0,1 M HCl çözeltisinde bulunan 300 μ L $1,0 \times 10^{-3}$ M Se(IV) ve 300 μ L $1,0 \times 10^{-3}$ M Pb(II) 'un DPP polarogramı alındığında -0,33 V 'da büyük bir pik ile -0,54 V 'da çok küçük bir pik gözlenmektedir (Şekil 6.2b). Bunun üzerine 300 μ L $1,0 \times 10^{-3}$ M Pb(II) ilave edildiğinde Pb konsantrasyonu selenit konsantrasyonunu aşmakta ve -0,41 V 'da bir pik ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.2c). Daha önceden yapılan çalışmadan bu ortamda -0,41 V 'daki pikin kurşunun indirgenmesine ait olduğu bilinmektedir. Selenit kurşun ile -0,33 V 'da pik vermek üzere tükendiğinden, ortamda fazla duruma geçen kurşun iyonu -0,41 V 'da kendi pik potansiyelinde gözlenmektedir. Beklendiği gibi -0,41 V 'daki bu pik kurşun ilaveleriyle orantılı olarak artmaktadır (Şekil 6.2d). -0,33 V 'daki pik Pb derişimi Se derişimini aştığında daha fazla Pb ilaveleriyle değişmemektedir.

Kurşun derişimi selenit derişiminden fazla olduğunda selenit ilaveleri;

10,0 mL 0,1 M HCl çözeltisinde bulunan 300 μ L $1,0 \times 10^{-3}$ M Se(IV) ve 1000 μ L $1,0 \times 10^{-3}$ M Pb(II) 'un DPP polarogramı alındığında biri -0,33 V 'da diğeri -0,41 V 'da olmak üzere iki pik gözlenmektedir (Şekil 6.3b). Bu çözeltiye 200 μ L $1,0 \times 10^{-3}$ M Se(IV) ilave edildiğinde -0,41 V 'daki Pb(II) piki azalırken -0,33 V 'daki pik artmaktadır (Şekil 6.3c). Ortama tekrar 900 μ L $1,0 \times 10^{-3}$ M Se(IV) ilave edilip selenit fazla duruma geçtiğinde ise -0,41 V 'daki Pb(II) piki kaybolurken, fazla olan Se(IV) -0,54 V 'da kendi pik yerinde ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.3d). -0,33 V 'daki piki oluşturan iyonlardan biri tükendiğinde bu pikin artışı durmaktadır.



Şekil 6.2



Şekil 6.3

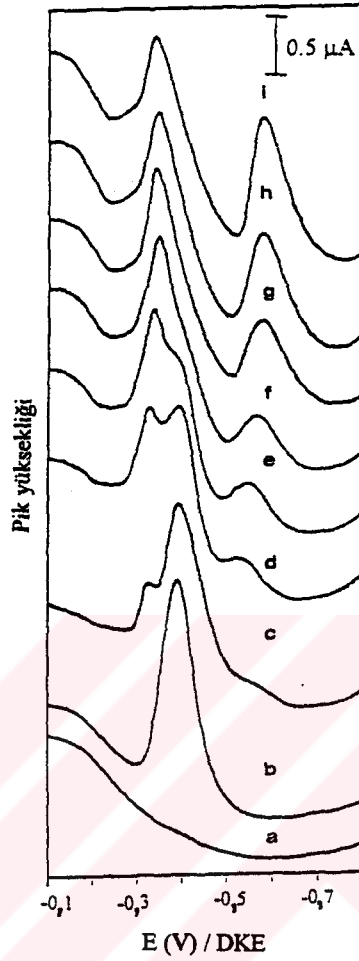
Şekil 6.2. Selenit derişimi kurşun derişimine eşit olduğunda Pb^{2+} ilaveleri, a) 10 mL 0,1 M HCl, b) a+300 mL 1×10^{-3} M Se(IV) ve 300 mL 1×10^{-3} M Pb(II), c) b+300 mL 1×10^{-3} M Pb(II), d) c+100 mL 1×10^{-3} M Pb(II), Damla ömrü = 1 s, Tarama hızı = 5 mVs^{-1} , Puls genişliği = 50 mV

Şekil 6.3. Kurşun derişimi selenit derişiminden fazla olduğunda selenit ilaveleri, a) 10 mL 0,1 M HCl, b) a+300 mL 1×10^{-3} M Se(IV) ve 1000 mL 1×10^{-3} M Pb(II), c) b+200 mL 1×10^{-3} M Se(IV), d) c+900 mL 1×10^{-3} M Se(IV), Damla ömrü = 1 s, Tarama hızı = 5 mVs^{-1} , Puls genişliği = 50 mV

6.1.2. Kurşun piki üzerine selenit ilavesinin etkisi

10,0 mL 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde bulunan 200 μL $1,0 \times 10^{-4}$ M Pb(II) 'nin DPP polarogramı alındığında -0,41 V 'da kurşun indirgenmesi gözlenmekte ve bu pik kurşun ilavelerine cevap vermektedir (Şekil 6.4b). 200 μL $1,0 \times 10^{-4}$ M Pb(II) içeren bu çözeltiye 50 μL $1,0 \times 10^{-4}$ M selenit ilavesi yapıldığında -0,33 V 'da yeni bir pik ortaya çıkmakta ve -0,41 V 'daki Pb 'ye ait olan pik azalmaktadır (Şekil 6.4c). -0,33 V 'da ortaya çıkan bu pik selenit ilaveleri ile eşit oranlarda artarken -0,41 V 'daki Pb(II) 'ye ait olan pik 'de eşit oranlarda azalmaktadır (Şekil 6.4c-f). Ancak bu yeni pikin artışı ilave edilen selenitin derişimi ortamdaki Pb(II) 'un derişimine yaklaşık eşit olana kadar olmakta daha fazla selenit ilavesiyle değişmemektedir. Yani -0,33 V 'daki piki oluşturan iyonlardan biri tükendiğinde bu pik daha fazla artmamaktadır. -0,41 V 'daki Pb 'ye ait pik ilave edilen selenit derişimi kurşun derişimine eşit olduğunda kaybolmaktadır (Şekil 6.4f).

Sürekli selenit ilaveleriyle Pb piki kaybolduktan sonra, fazla duruma geçen selenit iyonu kendi indirgenme potansiyeli olan -0,54 V 'da ortaya çıkmaktadır. Ortamda ilave edilen selenit ile girişim yapacak kurşun bulunmadığından daha fazla ilave edilen selenit -0,33 V 'daki piki etkilemeksizin -0,54 V 'daki kendi pik potansiyelinde artışını sürdürmektedir. Bu sonuç ortamda artık Pb bulunmadığının göstergesidir. Başlangıç çözeltisi farklı olmasına rağmen Bölüm 6.1.1 ile aynı sonuçlar elde edilmektedir. Şekil 6.4 'de kurşun piki üzerine selenit ilaveleriyle -0,41 V 'daki Pb pikinin kaybolması ile -0,33 V 'daki yeni pikin belirmesi ve selenit fazlasında -0,54 V 'da tekrar selenit pikinin artışa geçmesi basamak basamak görülmektedir.



Şekil 6.4. Kurşun pikinin üzerine selenit ilavesinin etkisi, a) 0,1 M 10 mL HCl, b) a+200 mL 1×10^{-4} M Pb^{2+} , c) b+50 mL 1×10^{-4} M Se(IV), d) c+ 50 mL 1×10^{-4} M Se(IV), e) d+50 mL 1×10^{-4} M Se(IV), f) e+50 mL 1×10^{-4} M Se(IV), g) f+50 mL 1×10^{-4} M Se(IV), h) g+50 mL 1×10^{-4} M Se(IV), i) h+50 mL 1×10^{-4} M Se(IV), Damla ömrü = 1 s, Tarama hızı = 5 mVs^{-1} , Puls genliği = 50 mV

6.1.3. Selenit ve kadmiyum etkileşimi

0,1 M HCl ortamında kadmiyum -0,62 V 'da bir pik vermekte ve kadmiyum eklemelerine uygun artışlar göstermektedir. Aynı ortamda selenit -0,54 V 'da indirgenmekte ve selenit ilaveleriyle artmaktadır. Bu çözeltiye kadmiyum ilaveleri yapıldığında Cd/Se derişim oranına bağılı olarak farklı sonuçlar elde edilmektedir. Bu sonuçlar şöyle özetlenebilir:

Selenit derişimi kadmiyum derişiminden fazla olduğunda Cd^{2+} ilaveleri;

10,0 mL 0,1 M HCl çözeltisine 200 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M selenit ilavesinden sonra elde edilen DPP polarogramından -0,54 V 'da selenit piki gözlendi (Şekil 6.5a). Bu çözeltiye 100 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Cd(II) ilaveleri yapıldığında -0,54 V 'daki selenit piki azalırken -0,41 V 'da yeni bir pik ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.5b). -0,41 V 'daki bu pik Se:Cd oranı yaklaşık 1:1 oluncaya kadar sürekli olarak artarken -0,54 V 'daki selenit piki Cd:Se ≥ 1 olduğunda hemen hemen kaybolmaktadır (Şekil 6.5c).

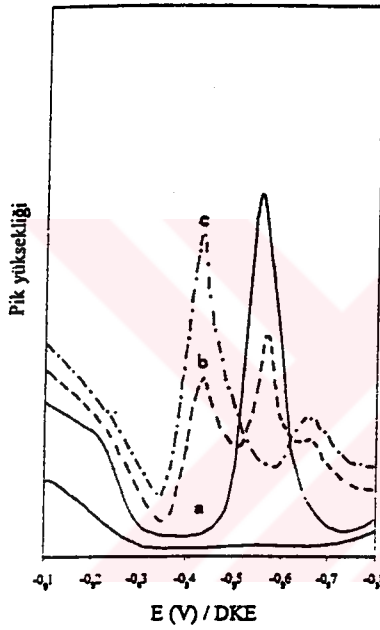
Selenit derişimi kadmiyum derişimine eşit olduğunda Cd^{2+} ilaveleri;

10,0 mL 0,1 M HCl çözeltisinde bulunan 200 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Se(IV) ve 200 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Cd(II) 'un DPP polarogramı alındığında -0,41 V 'da büyük bir pik ile -0,62 V 'da çok küçük bir pik gözlenmektedir (Şekil 6.6a). Bunun üzerine 100 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Cd(II) ilave edildiğinde Cd derişimi Se derişimini aşmakta ve -0,62 V 'da bir pik artışa geçmektedir. Önceden yapılan çalışmaya göre bu pik kadmiyumun indirgenmesine aittir. Selenit iyonu kadmiyum ile -0,41 V 'da pik vermek üzere tükendiğinden, fazla Cd -0,62 V 'da gözlenmektedir ve beklendiği gibi bu pik Cd ilaveleriyle orantılı olarak artmaktadır (Şekil 6.6b,c). Kadmiyum derişimi selenyum derişimini aştığında (Cd $\geq$ Se) daha fazla Cd ilavesi -0,41 V 'daki piki değiştirmemektedir.

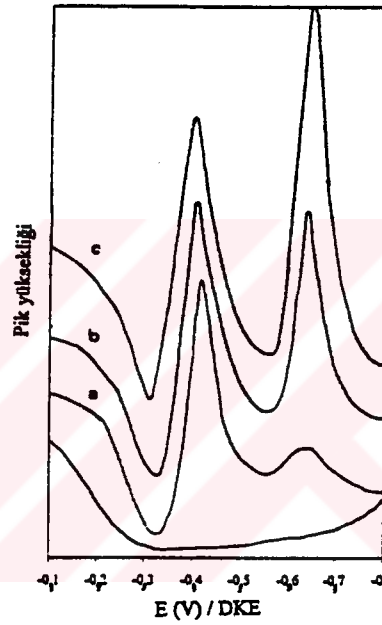
Kadmiyum derişimi selenit derişiminden fazla olduğunda selenit ilaveleri;

10,0 mL 0,1 M HCl çözeltisinde bulunan 200 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Se(IV) ve 400 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Cd(II) 'un DPP polarogramı alındığında biri -0,41 V 'da diğeri -0,62 V 'da olmak üzere 2 pik gözlenmektedir (Şekil 6.7a). Bu çözeltiye 200 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Se(IV) ilave edildiğinde Se:Cd oranı yaklaşık 1:1 'e ulaştığından -0,62 V 'daki Cd piki kaybolmaktadır (Şekil 6.7b). 200 μ L $1,0 \times 10^{-3}$ M Se(IV) ilavelerine devam

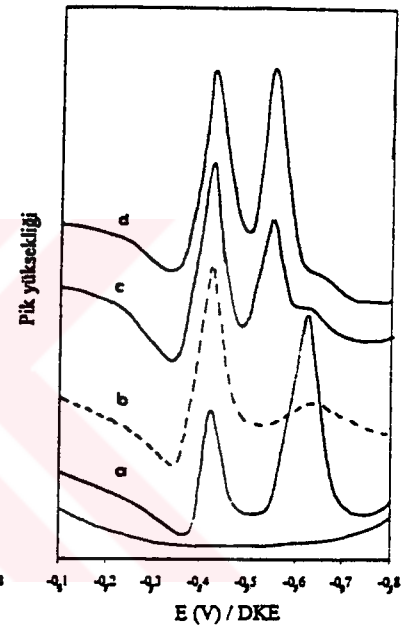
edildiğinde yani $\text{Se}:\text{Cd} \geq 1$ olduğunda, iyonlardan biri tükendiğinden $-0,41 \text{ V}$ 'daki pikin artışı durmaktadır. Fazla durumda bulunan selenit ise $-0,54 \text{ V}$ 'da ortaya çıkarak, selenit ilaveleri ile artmaktadır (Şekil 6.7c,d).



Şekil 6.5



Şekil 6.6



Şekil 6.7

Şekil 6.5. Selenit derişimi kadmiyum derişiminden fazla olduğunda Cd^{2+} ilaveleri (10,0 mL 0,1 M HCl 'de), a) +200 mL 1×10^{-3} M Se(IV), b) +100 mL 1×10^{-3} M Cd(II), c) +100 mL 1×10^{-3} M Cd(II), Polarografik şartlar Şekil 6.2 'deki gibi

Şekil 6.6. Selenit derişimi kadmiyum derişimine eşit olduğunda Cd^{2+} ilaveleri (10,0 mL 0,1 M HCl 'de), a) +200 mL 1×10^{-3} M Se(IV) +200 mL 1×10^{-3} M Cd(II), b) +100 mL 1×10^{-3} M Cd(II), c) +100 mL 1×10^{-2} M Cd(II), Polarografik şartlar Şekil 6.2 'deki gibi

Şekil 6.7. Kadmiyum derişimi selenit derişiminden fazla olduğunda selenit ilaveleri (10,0 mL 0,1 M HCl 'de), a) +200 mL 1×10^{-3} M Se(IV) +400 mL 1×10^{-3} M Cd(II), b) +200 mL 1×10^{-3} M Se(IV), c) +200 mL 1×10^{-3} M Se(IV), d) +200 mL 1×10^{-3} M Se(IV), Polarografik şartlar Şekil 6.2 'deki gibi

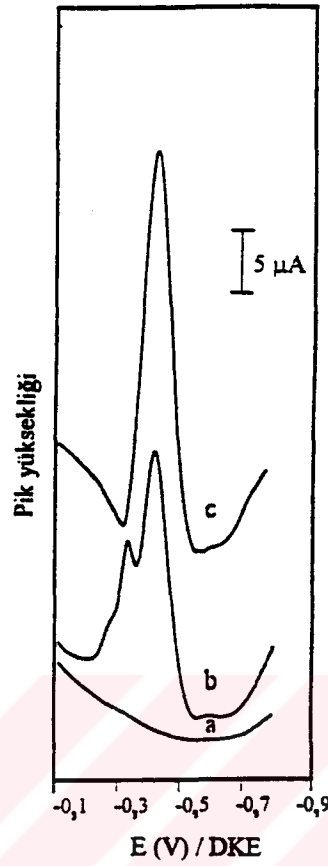
6.1.4. Selenit ve bakır etkileşimi

0,1 M HCl ortamında $1,0 \times 10^{-5}$ M Cu(II) 'ın DPP polarogramı kaydedildiğinde -0,15 V civarında Cu(II) ilaveleriyle artış gösteren bir pik elde edilmektedir. Aynı ortamda selenit -0,54 V civarında indirgenme piki vermektedir. $1,0 \times 10^{-5}$ M selenit piki üzerine aynı miktarda Cu(II) ilaveleri yapıldığında selenit piki üzerinde güçlü bir girişim etkisi yapmadığı görülmektedir. Ancak ilave edilen Cu(II) selenitten 10 kat fazla durumda olduğundan çok az bir girişim etkisi görülmektedir (selenit piki %5-10 azalmaktadır).

Bundan sonraki kısımlarda selenyum ve kurşun içeren çözeltide elde edilen yeni pik ile selenyum ve kadmiyum içeren çözeltide elde edilen yeni pik sırasıyla Pb-Se ve Cd-Se pikleri şeklinde sembolize edilecektir.

Sıcaklık etkisi;

Selenitin Pb ile birlikte bulunduğu diferansiyel puls polarogramından elde edilen yeni pikin sıcaklıkla değişimi incelenmek istendi. Bunun için 10,0 mL 0,1 M HCl çözeltisi içeren polarografi hücresine 400 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Pb^{2+} ve 100 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Se(IV) ilave edilerek 25 °C 'de DPP polarogramı kaydedildi. Elde edilen polarogramda -0,33 V 'da Pb-Se 'ye ait olan bir pik ile -0,41 V 'da Pb 'ye ait olan diğer bir pik gözlenmiştir (Şekil 6.8b). Aynı çözeltinin sıcaklığı 45 °C 'ye yükseltilip tekrar polarogramı elde edildiğinde -0,33 V 'daki pikin kaybolduğu buna karşın -0,41 V 'daki Pb pikinin arttığı görülmüştür (Şekil 6.8c). Çözelti tekrar 25 °C 'ye soğutulup polarogramı tekrar kaydedildiğinde -0,33 V 'daki ve -0,41 V 'daki aynı pikler tekrar ortaya çıkmıştır.



Şekil 6.8. Selenitin kurşun ile bulunduğu ortamda elde edilen yeni pikin (Pb-Se) üzerinde sıcaklık etkisi, a) 10,0 mL 0,1 M HCl, b) +400 mL 1×10^{-3} M Pb(II) +100 mL 1×10^{-3} M Se(IV); 25 °C, c) b piki; 45 °C 'de, Polarografik şartlar Şekil 6.2 'deki gibidir.

pH etkisi;

Selenitin Pb(II) ve Cd(II) iyonları yanındaki bahsedilen polarografik davranışı değişik pH 'larda ve HCl derişimlerinde de incelendi. Bu çalışmalar 2 M HCl, 1 M HCl, 0,1 M HCl, pH = 2,3 ve pH = 4,3 (BR tamponu) ortamında tekrarlandı. pH = 4,3 'deki tampon çözeltisinde Pb piki gözlenemedi ve Pb ilavesi selenit pikini etkilemedi. Bunun sebebi tampon çözelti içerisinde bulunan asetat iyonunun Pb ile kompleks oluşturmamasından kaynaklanmaktadır. Kompleksteki kurşun selenyum ile reaksiyona girmediğinden Se pikinin azalması söz konusu olamaz. pH 'nın ve asit derişimlerinin Se, Pb, Cd, Pb-Se ve Cd-Se pikleri üzerindeki etkileri Çizelge 6.2 'de görülmektedir.

Çizelge 6.2 'den görüldüğü gibi selenyum pik potansiyeli artan pH ile beklendiği üzere daha negatif potansiyellere kaymaktadır. Selenit indirgenmesinde proton yer aldığından artan asitlikle indirgenmesi kolaylaşmaktadır. Diğer taraftan Pb ve Cd 'un indirgenme pikleri ile Pb-Se ve Cd-Se 'nin pikleri artan pH ile daha pozitif potansiyellere kaymaktadır.

Çizelge 6.2. pH 'nın Se, Pb, Cd, Pb-Se, ve Cd-Se pik potansiyellerine etkisi

pH	Pik Potansiyelleri (V)				
	Se	Pb	Pb-Se	Cd	Cd-Se
4,3*	-0,71	-	-	-0,59	-0,38
2,3*	-0,58	-0,35	-0,29	-0,60	-0,40
0,1 M HCl	-0,54	-0,41	-0,33	-0,62	-0,41
1 M HCl	-0,51	-0,47	-0,41	-0,66	-0,46
2 M HCl	-0,48	-0,50	-0,43	-0,69	-0,48

* Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi

Reaksiyon mekanizması;

Selenyum pikinin Cd ve Pb ilaveleriyle veya Cd ve Pb piklerinin selenyum ilaveleriyle neden azaldığı ve selenyum ile bu iyonlardan biri aynı ortamda olduğunda çekilen polarogramdan elde edilen yeni pikin ne olduğu açıklanmalıdır.

Asidik ortamda çekilen polarogramlarda selenitin üç tane piki olduğu bilinmektedir (Schwaer, 1935; Hasdemir, 1997). Selenit iyonu 0,0 ve -0,2 V aralığında elementel selenyuma -0,5 V civarında H_2Se 'ye indirgenmekte daha sonra -0,7 V civarında ise cıva(II) selenür oluşumuyla cıvanın yükseltgenmesi gözlenmektedir.

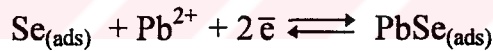
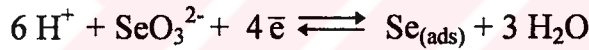
Selenit üzerine kurşun (veya kadmiyum) ilavesi yapıldığında selenit pikini azalarak her iki iyonun pik potansiyellerinden farklı bir potansiyelde yeni bir pik oluşumunun 2 M HCl gibi yüksek derişimdeki asidik ortamda bile görölmesi, iyonik selenit ile metal iyonu arasında metal selenit oluşumu ile açıklanamaz. Kurşun (veya kadmiyum) ile selenyum beraber bulunduklarında bunlar arasında pikleri azaltan başka bir reaksiyon olmalıdır. Çizelge 6.2 'den de göröldüğü gibi kurşun piki ve gözlenen yeni pik, artan pH ile pozitif potansiyellere kayarken selenit pikinde indirgenmesi negatif potansiyellere kaymaktadır. O halde bu yeni pik selenite ait bir indirgenmeden kaynaklanamaz. Halbuki kurşunun indirgenme piki ve oluşan yeni pikin potansiyellerinin değışen pH ile aynı yönde kayması, bu yeni pikin indirgenmesinde kurşunun yer aldığını göstermektedir. Aynı durum Cd için de geçerlidir. Diğer yandan, gözlenen yeni pik (Pb-Se veya Cd-Se) selenit ve kurşun indirgenmesinden daha pozitif potansiyelde olmaktadır. Örneğin 0,1 M HCl ortamında selenyum ve kurşunun bulunduğu ortamda Se indirgenmesi -0,54 V 'da, kurşunun indirgenmesi -0,41 V 'da olurken Pb-Se 'ye ait pik bu potansiyellerin her ikisinden daha pozitif bir potansiyel olan -0,33 V 'da gözlenmektedir. Kadmiyum ve selenitin bulunduğu ortamda ise selenit -0,54 V, kadmiyum ise -0,62 V 'da indirgenirken Cd-Se piki -0,42 V 'dadır. -0,33 V 'daki bu yeni pikin indirgenme potansiyelinin Pb^{2+} 'den daha pozitif bir potansiyelde olması Pb^{2+} 'nin indirgenmesi sırasında elektrot yüzeyinde önceden indirgenmiş metalik selenyum ile intermetalik PbSe bileşığının oluşturmasından kaynaklanabilir. Pb-Se oluşumu istemli bir reaksiyon olduğundan Pb^{2+} 'nin indirgenmesini kolaylaştırmakta ve Pb^{2+} 'nin indirgenmesi pozitif potansiyele kaymaktadır.

-0,33 V 'da gözlenen Pb-Se pikinin sıcaklığa bağılı olarak çalışılmasından bu pikin sıcaklıkla kaybolduğu, buna karşılık -0,41 V 'daki Pb pikinin arttığı

gözlenmiştir. Adsorpsiyonun sıcaklıkla azaldığı bilindiğine göre sıcaklığa bağlı olarak yapılan bu çalışmada Pb-Se 'nin elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu ve sıcaklık artışıyla adsorpsiyon önlendiğinden Pb pikinin arttığını, Pb-Se pikinin ise kaybolduğunu, olayın ise bir yüzey reaksiyonu olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu durumda -0,33 V 'daki pikin selenitin indirgenmesine ait cıva elektrodu yüzeyine adsorbe olmuş olan elementel selenyum ile Pb^{2+} 'nın elektrot reaksiyonu sonucu "intermetalik PbSe bileşiği" vermek üzere Pb^{2+} 'nın kolaylaştırılmış indirgenmesine ait olduğu söylenebilir. Bunun için -0,33 V 'daki pik Pb^{2+} indirgenmesi sırasında oluşan intermetalik PbSe bileşiğine aittir.

Bu sonuçlar birleştirildiğinde Pb ve SeO_3^{2-} reaksiyon mekanizması şöyle olmalıdır.



Daha önce anodik sıyırma voltametrisi ile yapılan çalışmada bakır ve selenyum arasında bir intermetalik bileşik oluşumu gözlenmiştir (Aydın, 1989). Aynı oluşum katodik sıyırma voltametrisi ile de gösterilmiştir (Adeloju, 1983). DPP ile yaptığımız bu çalışmada selenyum ile kurşun (veya Cd) bir arada bulunduğu benzer oluşumun olduğu görülmektedir. Ancak sıyırma voltametrisi teknikleri ile yapılan çalışmalarda ortamdaki iyonların belli bir biriktirme potansiyeli ile uzun süre elektrot yüzeyinde birlikte elektrolizi sağlandığından intermetalik bileşik oluşumundan sözedilebilir. Ancak DPP ile yapılan çalışmalarda ise cıva damla ömrü çok kısadır (1-2 s) ve her bir damlaya uygulanan potansiyel bu kısa süre ile sınırlıdır. Yani polarografide ASV ve CSV 'de olduğu manada bir elektroliz söz

konusu değildir. Bundan dolayı polarografi ile damlayan cıva üzerinde bu tür intermetalik bileşik oluşumunun gözlenmesi ilginçtir ve ilk kez yapılan bu çalışmada bu pikin oluşumu reaksiyon mekanizması verilerek açıklığa kavuşturulmuştur. Ayrıca ASV ile çalışmada yeni pikin intermetalik bileşiğin yükseltgenmesinden kaynaklandığı belirtilmesine rağmen, DPP ile yaptığımız çalışmada mekanizmada verildiği gibi yeni pik intermetalik bileşik oluşturmak üzere yürüten reaksiyonun indirgenme pikidir.

Yaptığımız çalışmada diferansiyel puls polarografisi ile önerilen intermetalik pik oluşumu ASV ve CSV ile yapılan çalışmalarda önerilenden tamamen farklıdır. ASV 'den selenit ve girişim yapan iyonun elektrot yüzeyinde birlikte elektrolizi sağlanarak intermetalik bileşik oluşmakta ve anodik yönde potansiyel taraması yapıldığında, intermetalik bileşik içerisindeki seleniyuma ait yükseltgenme piki gözlenmektedir. Sonuçta gözlenen intermetalik bileşiğe ait pik, selenite ait olan pikin pozitif potansiyel yönüne kaymasından ibaret olmaktadır. Aynı şekilde CSV de ise selenit ve girişim yapan iyonun elektrot yüzeyinde birlikte elektrolizi sağlandıktan sonra, negatif potansiyel yönündeki taramada, intermetalik bileşik içerisindeki seleniyumun indirgenme piki gözlenmektedir. Gözlenen bu pik selenite ait pikin negatif potansiyel yönüne kaymasından ibarettir. Dolayısıyla ASV ve CSV 'de bu pikin oluşumuna ait herhangi bir elektrot reaksiyon mekanizması verilmemiştir. DPP ile yapılan çalışmada ise gözlenen intermetalik pik ASV ve CSV de olduğu gibi selenite ait yükseltgenmeden veya indirgenmeden kaynaklanmamaktadır. Tam tersine gözlenen yeni pik intermetalik bileşik içerisindeki selenite değil, bu bileşiği oluşturan metal iyonunun indirgenmesine aittir. Ayrıca böyle bir pik oluşumu için ilk kez bu çalışmada mekanizma önerilmektedir. Buna göre önce elektrot yüzeyinde selenit elementel seleniyuma indirgenmekte ve metal iyonu elementel seleniyum ile intermetalik bileşik oluşturmak üzere yeni bir pik vermektedir.

Selenit ile Pb, Cd veya Cu bir arada bulunduğunda DPP ile yapılan tayinlerde birbirine girişim etkisi yaptıkları ve bahsedilen iyonların indirgenme potansiyellerinden farklı bir potansiyelde PbSe veya CdSe intermetalik bileşiğine ait yeni bir pik oluştuğu artık bilindiğine göre, bu koşullarda selenitin ve girişim yapan iyonların tayinlerinin nasıl yapılabilceği araştırılmalıdır. Çünkü bu girişimlerden dolayı selenitin Pb, Cd ve Cu ile beraber bulundukları ortamda, bilinen polarografik yöntemlerle doğrudan tayinlerinin yapılamayacağı daha önce yapılan tayinlerin ise bu girişim etkileri açıklanmadığından doğru olamayacağı anlaşılmaktadır. Bunun için değişik oranlarda Se, Pb ve Se, Cd sentetik çözeltileri hazırlanarak bu girişim etkisine rağmen tayinlerin nasıl yapılabilceği araştırılmalıdır.

6.1.5. Sentetik numunelerde selenitin kurşun ve kadmiyum yanında diferansiyel puls polarografisi ile tayini

Bu bölümde daha önce yapılan polarografik çalışmalarda bahsedildiği gibi selenyum ve kurşun bir arada bulunduğunda ve selenyum derişimi kurşun derişiminden fazla olduğunda 0,1 M HCl ortamında iki pik gözlenmektedir. Bunlardan birincisi -0,54 V 'daki selenyum piki iken, ikincisi -0,33 V 'daki selenyum ve kurşun arasındaki PbSe intermetalik bileşiğine aittir. Bu durumda -0,41 V 'da olması gereken kurşun PbSe piki içerisinde yer aldığından gözlenmemektedir. -0,54 V 'daki selenyumun bir kısmı (yaklaşık 1:1 mol oranında) -0,33 V 'daki PbSe piki içerisinde yer aldığından, olması gerekenden daha küçük bir pik vermektedir. Daha önce Şekil 6.4 'de verildiği gibi selenit ile kurşun arasındaki bu etkileşim farklı koşullarda görülmektedir. Aynı durum selenyum derişiminin kadmiyum derişiminden fazla olduğu çözeltilerde de gözlenmektedir (CdSe:-0,41 V, Se:-0,54 V).

Bunun tersine kurşun derişimi selenyum derişiminden daha fazla olduğunda 0,1 M HCl ortamındaki DPP polarogramı -0,33 V 'dan PbSe 'ye ve -0,41 V 'da Pb 'ye ait olmak üzere iki pik vermektedir. Daha önce Şekil 6.4.c 'de verildiği gibi bu iki pik birbirine çok yakın olup PbSe piki omuz şeklinde görölmektedir. Bu durumda -0,54 V 'da olması gereken selenyum, PbSe pikinde yer aldığından gözlenemezken, -0,41 V 'daki Pb 'nun bir kısmı (yaklaşık 1:1 mol oranında) -0,33 V 'daki PbSe piki içerisinde bulunduğundan, olması gerekenden daha küçük bir pik vermektedir. Aynı durum kadmiyum derişiminin selenyum derişiminden daha fazla olduğu çözeltilerde de gözlenmektedir (CdSe : -0,41 V, Cd : - 0,62 V).

Kurşun derişimi selenyum derişimine eşit olduğunda gerek Pb gerekse Se -0,33 V 'daki PbSe intermetalik bileşik içerisinde yer aldığından sadece PbSe piki gözlenebilmektedir.

Göröldüğü gibi gerek kurşun gerekse kadmiyum, selenyum derişiminden fazla olduğundan Se piki gözlenemezken (Selenyumun tamamı PbSe veya CdSe piki içerisinde) kurşun veya kadmiyum piki olması gerekenden daha küçüktür (Cd veya Pb 'nin bir kısmını yaklaşık 1:1 oranıyla intermetalik pik içerisinde). Aynı şekilde, selenyum derişimi kurşun veya kadmiyumdan fazla olduğundan kurşun veya kadmiyum piki gözlenemezken (Pb 'nin veya Cd 'nin tamamı PbSe veya CdSe piki içerisinde) selenyum piki olması gerekenden daha küçüktür (Se 'nin bir kısmı yaklaşık 1:1 mol oranıyla PbSe içerisinde). Kurşun veya kadmiyumun selenyum ile eşit derişimde bulunduğunda ise sadece intermetalik piki görölmektedir (PbSe veya CdSe).

Bütün koşullarda iyonlardan derişimi daha az olanın tamamı intermetalik pik içerisinde bulunduğundan kendi pik potansiyelinde görölememektedir. İyonlardan derişimi fazla olanın bir kısmı intermetalik pik içerisinde az olan iyonla beraber yer aldığından, pik yüksekliği olması gerekenden az görölmektedir. Bu durumda Se, Pb (veya Cd) tayini için her iki pikin de analiz edilmesi gerekir. Selenyum ile Pb veya Cd 'nin beraber bulunduğu bütün durumlarda bilinen klasik polarografik

metodlarla bu iyonların doğru tayinlerinin yapılamayacağı açıktır. Daha önce bu koşullarda yani girişim etkilerini ve reaksiyonlarını bilmeden yapılan tayinlerin de doğru olamayacağı görülmektedir. Bunun için değişik bileşimlerde miktarları bilinen sentetik numuneler hazırlanarak tayinlerinin yapılması amaçlanmıştır.

Değişik bileşimlerdeki selenyum ve kurşun 'un DPP ile kantitatif incelenmesi;
0,1 M HCl çözeltisinde değişik Pb/Se derişim oranlarında çözeltiler hazırlanarak bunların DPP polarogramları kaydedildi. Bununla ilgili sonuçlar şöyledir.

a) Pb/Se mol oranı 1,0 olduğunda -0,33 V 'da PbSe intermetalik bileşiğine ait bir pikin yanı sıra Se ile Pb arasındaki reaksiyon bir denge reaksiyonu olduğundan -0,54 V 'da çok küçük bir Se piki de gözlenmektedir. Pb ve Se tayini için bu piklerin analiz edilmesi gerekir.

b) Kurşun derişimi selenyum derişiminden fazla olduğunda (Pb>Se) ortamındaki bütün selenyum -0,33 V 'daki intermetalik bileşik içerisinde yer almakta ve serbest kurşun iyonunun piki -0,41 V 'da görülmektedir. Bu iki pik birbirine çok yakın olduğundan ve birbirinden ayrılamadığından bu koşullarda doğrudan standart ilavelerle selenyum ve kurşun tayini yapılamamaktadır. Her iki pik de kurşun içerdiğinden bunların ayrı ayrı analiz edilmesi gerekir.

c) Selenyum derişimi kurşun derişiminden fazla olduğunda (Se>Pb) -0,54 V 'da serbest selenyum piki ve -0,33 V 'da PbSe intermetalik bileşik piki gözlenmektedir. Her iki pik de selenyum içerdiğinden bunların ayrı ayrı analiz edilmesi gerekmektedir. -0,54 V 'daki selenyum piki standart selenit ilavelerine cevap verdiği göre buradaki selenyum standart selenit ilaveleriyle hesaplanabilir. -0,33 V 'daki intermetalik bileşik içerisindeki selenyum tayini aşağıda görüleceği gibi iki ayrı durum için farklı şekillerde yapılabilir.

Bunun için selenit derişimi kurşun derişiminden, kurşun derişimi selenit derişiminden ve kadmiyum derişimi selenit derişiminden fazla alınarak hazırlanan değişik oranlardaki numuneler için DPP ile tayinlerine çalışılmıştır.

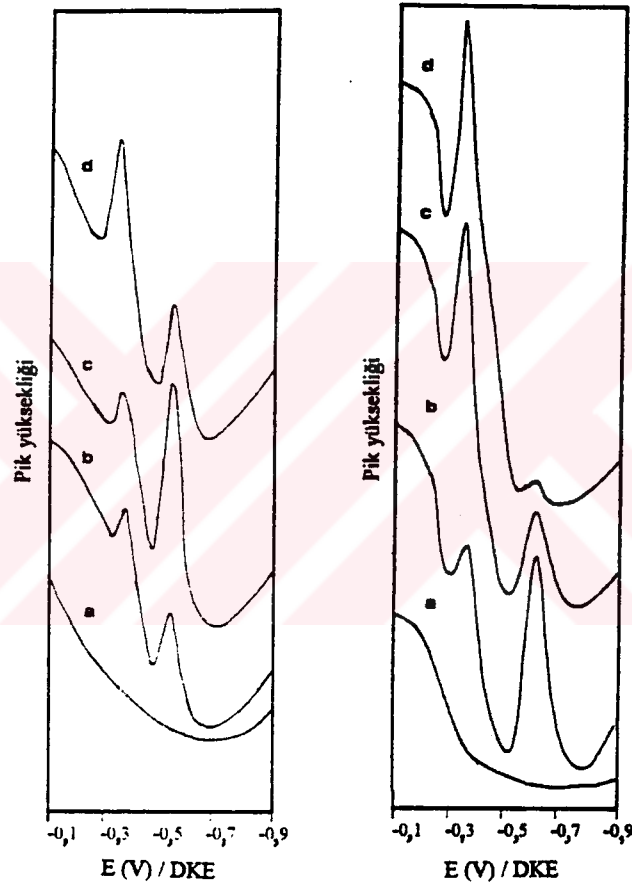
Selenit derişimi kurşun derişiminden fazla olduğu ortamlarda kurşun ve selenitin tayinleri;

10 mL 0,1 M HCl çözeltisinde bulunan $1,47 \times 10^{-6}$ M Se(IV) ve $4,90 \times 10^{-7}$ M Pb(II) karışımının diferansiyel puls polarogramı kaydedildi. Şekil 6.9 'da görüldüğü gibi iki pik gözlenmektedir. Bunlardan birincisi -0,33 V 'daki PbSe piki, ikincisi ise -0,54 V 'daki selenyum pikidir. Selenitin kurşundan fazla olduğu bu sentetik numunede selenyum tayini için iki ayrı metod uygulanabilir.

a) Birinci metodda -0,54 V 'daki pik artışından standart selenit ilaveleri ile buradaki Se tayini yapılabilir. Çünkü -0,54 V 'daki selenit pikinin artışının -0,33 V 'daki PbSe pikini etkilemeyeceği bilinmektedir. PbSe piki içerisindeki Se ve Pb tayini ise aynı çözeltiye standart kurşun ilavesiyle yapılabilir. Şekil 6.9c 'de görüldüğü gibi 200 μ l $1,0 \times 10^{-4}$ M selenit ilavesiyle -0,54 V 'daki Se piki artmakta ve -0,33 V 'daki PbSe piki etkilenmemektedir. -0,54 V 'daki pikin artışından bu pikteki selenyum tayini yapılabilir. Daha sonra bu çözeltiye 100 μ l $1,0 \times 10^{-4}$ M Pb (II) ilavesiyle selenit piki azalmakta (kurşun ile selenyum arasındaki birebir reaksiyondan dolayı) iken -0,33 V 'daki PbSe piki artmaktadır (Şekil 6.9d). Bu pik artışından PbSe piki içerisindeki Pb ve Se miktarları hesaplanabilir. Toplam selenyum miktarı ise her iki pikten hesaplanan selenyum miktarının toplamıdır. Yukarıda verilen bu metod farklı bileşimlerdeki iki çözeltiye uygulanmıştır. $1,47 \times 10^{-6}$ M Se(IV) ve $4,90 \times 10^{-7}$ M Pb(II) içeren çözeltideki tayinlerde $(1,63 \pm 0,01) \times 10^{-6}$ M Se(IV) ve $(5,40 \pm 0,49) \times 10^{-7}$ M Pb(II) sırasıyla % 0,52 ve % 7,7 bağıl standart sapma ile elde edilmiştir (n = 4). Sonuçlar Çizelge 6.3 'de bağıl hatalarıyla birlikte Ia ve IIa olarak özetlenmektedir.

b) İkinci metodda ise $1,94 \times 10^{-5}$ M Se(IV) ve $0,97 \times 10^{-5}$ M Pb(II) içeren çözeltinin DPP polarogramı kaydedildi (Şekil 6.10b). Çözeltiye 50 μ l $1,0 \times 10^{-3}$ M kurşun çözeltisi ilave edildiğinde -0,54 V 'daki selenit piki azalırken -0,33 V 'daki PbSe piki artmaktadır. Selenyum ile kurşun birebir oranında reaksiyona girdiğinden -0,54 V 'daki pikin azalmasından buradaki selenyum miktarı hesaplanabilir. -0,33 V 'daki PbSe pikinin artmasından ise bu pikteki Se ve Pb

taini yapılabilir. Numunedeki Se miktarı her iki pikten hesaplanan Se miktarlarının toplamıdır. Hazırlanan sentetik numuneden $(2,12 \pm 0,05) \times 10^{-5}$ M Se(IV) ve $(0,89 \pm 0,04) \times 10^{-5}$ M Pb(II) tayini yapıldı. Selenyum ve kurşun için bağıl standart sapma sırasıyla % 2,5 ve % 4,7 olarak bulundu ($n = 5$). Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3 'de bağıl hatalarıyla birlikte IIIb olarak verilmektedir.



Şekil 6.9. Selenit derişimi kurşun derişiminden fazla olduğu ortamlarda kurşun ve selenitin miktar tayinleri (Metod-a), a) 10,0 mL 0,1 M HCl, b) a+150 mL 1×10^{-4} M Se(IV) ve 50 mL 1×10^{-4} M Pb(II), c) b+200 mL 1×10^{-4} M Se(IV), d) c+100 mL 1×10^{-4} M Pb(II), Damla ömrü = 1 s, Tarama hızı = 5 mVs^{-1} , Puls genliği = 50 mV

Şekil 6.10. Selenit derişimi kurşun derişiminden fazla olduğu ortamlarda kurşun ve selenitin miktar tayinleri (Metod-b), a) 10,0 mL 0,1 M HCl, b) a+200 mL 1×10^{-3} M Se(IV) ve 100 mL 1×10^{-3} M Pb(II), c) b+ 50 mL 1×10^{-3} M Pb(II), d) 50 mL 1×10^{-3} M Pb(II). Polarografik şartlar Şekil 6.9'daki gibidir

Çizelge 6.3. DPP ile değişik Se ve Pb oranlarındaki sentetik numunelerde yapılan tayinler

Örnek No	Tayin Sayısı	Hazırlanan sentetik numunedeki Pb, Se, M		Bulunan Pb, Se, M ($\bar{x} \pm t s/\sqrt{N}$)		Bağlı Hata (%)	
		Pb	Se	Pb	Se	Pb	Se
Ia	4	$4,90 \times 10^{-7}$	$1,47 \times 10^{-6}$	$(5,40 \pm 0,49) \times 10^{-7}$	$(1,63 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	+10,2	+10,8
IIa	5	$0,97 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^{-5}$	$(0,98 \pm 0,10) \times 10^{-5}$	$(1,90 \pm 0,13) \times 10^{-5}$	+1,0	-2,1
IIIb	5	$0,97 \times 10^{-5}$	$1,94 \times 10^{-5}$	$(0,89 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	$(2,12 \pm 0,05) \times 10^{-5}$	-8,2	+9,2
IVc	4	$1,47 \times 10^{-6}$	$4,90 \times 10^{-7}$	$(1,50 \pm 0,07) \times 10^{-6}$	$(4,99 \pm 0,49) \times 10^{-7}$	+2,0	+1,8
Vc	4	$2,83 \times 10^{-5}$	$2,83 \times 10^{-5}$	$(2,63 \pm 0,03) \times 10^{-5}$	$(2,94 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	-7,1	+3,9

t : % 90 güven seviyesinde

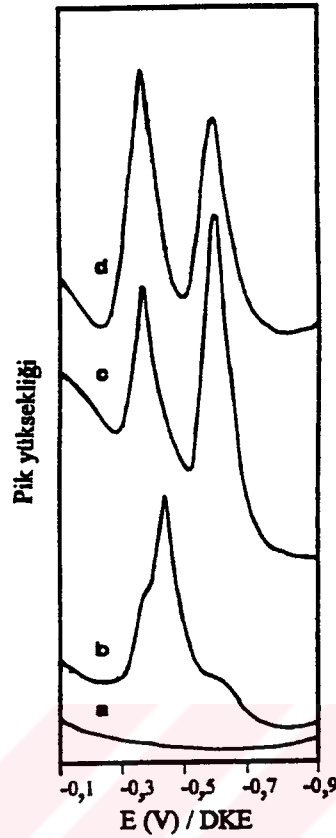
a : Selenitin kurşundan fazla olduğu çözeltilerde önce standart selenit ilavesiyle Se sonra kurşun ilavesiyle PbSe tayini

b : Selenitin kurşundan fazla olduğu çözeltilerde sadece standart kurşun ilavesiyle Se ve PbSe tayini

c : Selenit derişimi kurşun derişiminden az veya eşit olduğunda, ortama bilinen miktarda aşırı selenit ilavesinden sonra standart kurşun ilavesiyle Se ve PbSe tayini

Kurşun derişimi selenit derişiminden fazla olduğu ortamlarda kurşun ve selenitin miktar tayinleri;

10 mL 0,1 M HCl çözeltisinde bulunan $4,90 \times 10^{-6}$ M Se(IV) ve $1,47 \times 10^{-5}$ M Pb(II) karışımının DPP polarogramı kaydedildi. Kurşun derişimi selenyum derişiminden fazla olduğundan -0,41 V 'da kurşuna ait bir pik ve -0,33 V 'da PbSe 'ye ait başak bir pik omuz şeklinde gözlendi (Şekil 6.11b). Bu durumda bu iki pikin ya birbirinden ayrılması yada tek bir pik haline getirilmesi gerekir. Bu iki pikin girişiminden dolayı tayinlerinin yapılması zor olacağından ortama bilinen miktarda aşırı selenit çözeltisi (200 μ l $1,0 \times 10^{-3}$ M) ilave edilerek ortamda selenit fazla duruma geçirildi ve böylece bütün kurşun PbSe 'ye çevrildiğinden, -0,41 V 'daki Pb piki kayboldu. Bu durumda -0,33 V 'daki PbSe ve -0,54 V 'da ilave edilen aşırı Se pikleri kalmış oldu (Şekil 6.11c). Bundan sonra ortama bilinen miktarda standart Pb ilavesi (50 μ l $1,0 \times 10^{-3}$ M) yapıldı ve -0,54 V 'daki selenit piki azalırken -0,33 V 'daki PbSe piki arttı (Şekil 6.11d). PbSe pikindeki artıştan bu pikteki Pb ve Se miktarları, -0,54 V 'daki pikin azalmasından da buradaki Se miktarı hesaplanabilir. Ortamdaki toplam selenyum ise bu iki pikten hesaplanan selenyum miktarının toplamıdır. Başlangıçta hazırlanan sentetik çözeltideki selenyum miktarı ise, hesaplanan toplam selenyum miktarı ile ortama aşırı olarak ilave edilen selenyum arasındaki farka eşittir. Bu metod uygulanarak Pb derişimi Se derişiminden fazla olan çözeltelerde Pb ve Se tayini yapılabilir. Yukarıda bahsedilen metod daha seyreltik numunelere de uygulandı. Çünkü "kan" gibi biyolojik numunelerde Pb ve Se benzer mol oranlarında ve seyreltik olarak bulunmaktadır. Bu metod uygulanarak $4,90 \times 10^{-7}$ M Se(IV) ve $1,47 \times 10^{-6}$ M Pb(II) bileşiminde bulunan dört ayrı çözeltide yapılan tayinlerde selenit ve kurşun derişimleri $(4,99 \pm 0,49) \times 10^{-7}$ M ve $(1,50 \pm 0,07) \times 10^{-6}$ M olarak bulundu. bağıl standart sapmalar sırasıyla % 9,8 ve % 4,6 'dır. Sonuçlar Çizelge 6.3 'de bağıl hatalarıyla birlikte IVc ve Vc olarak gösterilmektedir.



Şekil 6.11. Kurşun derişimi selenit derişiminden fazla olduğu ortamlarda kurşun ve selenitin miktar tayinleri, a) 10 mL 0,1 M HCl, b) a+ 50 mL 1×10^{-3} M Se(IV) ve 150 mL 1×10^{-3} M Pb(II), c) b+250 mL 1×10^{-3} M Se(IV), d) c+50 mL 1×10^{-3} M Pb(II). Polarografik şartlar Şekil 6.9 'da verildiği gibidir

Şekil 6.11 görüldüğü gibi Pb derişimi Se derişimini aştığında Pb piki ve PbSe piki örtüşmekte ve bu durumda ortama bilinen miktarda fazla selenit ilave edilerek Pb 'nin tamamı PbSe halinde tek bir pike dönüştürülmektedir. Bir çok biyolojik numunede Pb derişimi Se derişimine eşit veya fazla olduğundan (Searle, 1973) kurşun derişimi selenit derişiminden fazla olan değişik bileşimlerde çözeltiler hazırlanarak bu numunelerde tayinler yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.4 'de bağıl hatalarıyla birlikte verilmiştir.

Yukarıda verilen sonuçlara göre selenyum ve kurşunun birlikte bulunduğu çözeltilerde, DPP ile selenyum ve kurşun miktarları bu iyonların birbirlerine girişim yapmalarına rağmen önerilen yeni metodla oldukça düşük konsantrasyonlarda, yüksek doğrulukta ve tekrarlanabilirlikle tayin edilebilmektedir.

Çizelge 6.4. DPP ile kurşunun seleniyuma eşit veya fazla olduğu değişik Se ve Pb oranlarındaki sentetik numunelerde yapılan tayinler

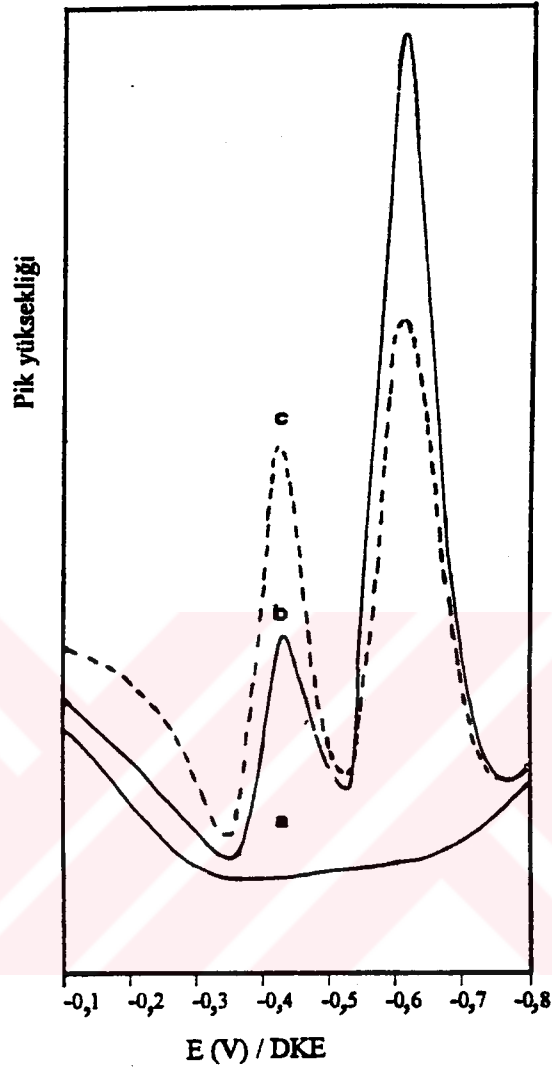
Hazırlanan sentetik numunedeki Pb, Se, M		Bulunan Pb, Se, M		Bağıl Hata (%)	
Pb	Se	Pb	Se	Pb	Se
$1,47 \times 10^{-6}$	$4,90 \times 10^{-7}$	$1,51 \times 10^{-6}$	$4,70 \times 10^{-7}$	+2,7	-4,1
$1,47 \times 10^{-5}$	$4,90 \times 10^{-6}$	$1,49 \times 10^{-5}$	$4,75 \times 10^{-6}$	+1,4	-3,1
$2,88 \times 10^{-5}$	$0,96 \times 10^{-5}$	$3,13 \times 10^{-5}$	$0,87 \times 10^{-5}$	+8,6	-9,3
$1,94 \times 10^{-5}$	$0,97 \times 10^{-5}$	$2,02 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-5}$	+4,1	+4,1
$2,83 \times 10^{-5}$	$2,83 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^{-5}$	$2,97 \times 10^{-5}$	-4,5	+4,9

Kadmiyum ve selenyumun bir arada bulunduğu çözeltide bu iyonların tayini;

Daha önce bahsedildiği gibi benzer intermetalik oluşumu selenyum ile kadmiyum arasında da olmaktadır. Bunun için kadmiyum ve selenyumun birarada bulunduğu çözeltilerde bu iyonların tayini yapıldı. 10 mL 0,1 M HCl çözeltisinde bulunan $4,90 \times 10^{-6}$ M Se(IV) ve $1,470 \times 10^{-5}$ M Cd(II) bileşiminin DPP polarogramı kaydedildiğinde iki ayrı pik görülmektedir (Şekil 6.12b). Bunlardan birincisi -0,42 V 'da CdSe 'e ikincisi ise -0,62 V 'da Cd 'a ait olan piktir. Selenyum ve kadmiyum tayini için yukarıdaki çözeltiye bilinen miktarda selenit ($50 \mu\text{l } 1,0 \times 10^{-3}$ M) ilavesi yapıldığında Cd piki azalırken CdSe piki Cd ve Se arasındaki reaksiyondan dolayı artmaktadır. (Şekil 6.12c). Se ve Cd birebir oranında reaksiyona girdiğinden, kadmiyum pikinin azalmasından Cd derişimi, CdSe pikinin artışından ise bu pikteki Cd ve Se miktarları hesaplanabilir. Çözeltideki Cd her iki pikten hesaplanan Cd miktarlarının toplamıdır. Bunun için $4,90 \times 10^{-6}$ M Se(IV) ve $1,47 \times 10^{-5}$ M Cd(II) bileşimindeki dört ayrı çözeltide yapılan tayinlerde $(5,43 \pm 0,42) \times 10^{-6}$ M Se(IV) ve $1,38 \pm 0,15 \times 10^{-5}$ M Cd(II) % 90 güven sınırında sırasıyla % 7,8 ve % 8,7 bağıl standart sapma ile tayin edilmiştir.

Buna göre, daha önce Pb için söylendiği gibi, selenitin yanında Cd 'nin bulunduğu çözeltilerde DPP ile bilinen metotlarla doğrudan yapılan tayinlerin girişim etkileri açıklanmadığından doğru olamayacağı görülmektedir.

Selenyum, kurşun veya kadmiyumun beraber bulunduğu sentetik çözeltilerde, bu elementlerin birbirine gösterdikleri girişim etkilerine rağmen DPP tekniği ile geliştirilen metodu kullanarak oldukça düşük derişimlerde tekrarlanabilir ve doğru tayinlerin yapılabileceği görüldüğünden methodun gerçek numunelerde uygulanması düşünüldü. Bunun için insan kanı numunesinde tayinler amaçlandı.



Şekil 6.12. Kadmiyum ve selenyumun bir arada bulunduğu çözeltide bu iyonların tayini, a) 10 mL 0,1 M HCl, b) a+150 mL 1×10^{-3} M Cd(II) ve 50 mL 1×10^{-3} M Se(IV), c) b+50 mL 1×10^{-3} M Se(IV) polarografik şartlar Şekil 6.9'da verildiği gibidir

6.1.6. Kanda selenyum ve kurşun tayini

Biyolojik numunelerde selenyum tayini uzun ve karmaşık parçalama işlemleri ve girişim etkilerinden dolayı oldukça zor ve zahmetlidir. Girim etkisi yapan iyonlar için tayinlerden önce ayırma ve önderiştirme işlemlerinin yapılması gerekmektedir (Adeloju, 1983; İnam, 1996). Çözücür ekstraksiyonu, iyon değişimi veya hidrür

sistemi bunlara örnek olarak verilebilir. Bütün bu işlemlerin zaman alıcı olmasının yanısıra işlem boyunca selenyum kayıpları da olmaktadır. Bunun için girişim etkilerinin ve ayırma işlemlerinin en az olduğu metodlara yönelmenin oldukça önemli olduğu söylenebilir. ASV (Aydın, 1989) ve CVS (Adeloju, 1983; Holak, 1994) ile yapılan bazı çalışmalarda Pb, Cu veya Cd içeren numunelere selenit ilavesinin (veya selenit üzerine bu katyonların ilavesinin) bu katyonların piklerini azaltıcı etki gösterdiği belirtilmektedir. Bu pikleri azaltan bir reaksiyon olması gerektiğinden yapılan çalışmalarda selenyum ile bahsedilen katyonlar arasında "intermetalik bileşik" oluşumu ortaya konmaktadır (Adeloju, 1983; Somer, 1994). Differansiyel puls polarografisi ile selenyum ve bahsedilen iyonlar arasındaki girişim etkisine rağmen tayinlerin yapılması ve intermetalik bileşik oluşumuna ait reaksiyon mekanizması ise ilk kez bizim yaptığımız bu çalışmada önerilmektedir. İntermetalik bileşik oluşumuna dayanan bu pik selenyum, kurşun ve kadmiyum tayininde kullanılabilmekte ve önerilen metodla bu iyonlar, girişim etkisi yapmalarına rağmen herhangi bir ayırma işlemine gerek duyulmaksızın tayin edilebilmektedir. Bu metodun kanda Se ve Pb tayini için kullanılması düşünülmüştür.

Daha önce sentetik numuneler de DPP ile yaptığımız çalışmalardan, Pb ve Se girişim etkisi yapmalarına rağmen, $4,90 \times 10^{-7}$ M selenyumun kurşun yanında tayin edilebildiği gösterilmiştir (Bölüm 6.1.5). Selenyum ve kurşun kanda yaklaşık eşit mol oranlarında ve 10^{-6} - 10^{-7} M aralığında bulunmaktadır (Dickson, 1967; Searle, 1973). Bundan dolayı yukarıda bahsedilen metod kanda bulunan her iki iyonun tayininde kullanılabilir.

Kan numunesinin $HClO_4/HNO_3$ asit karışımı ile çözünürleştirilmesi;

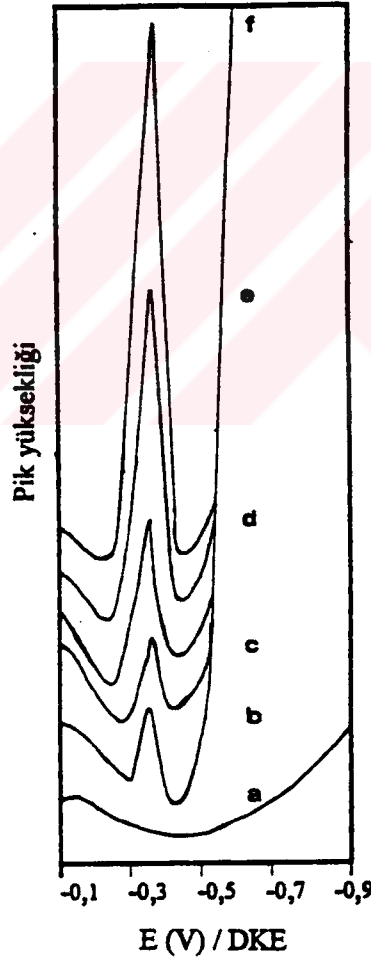
Kanda Pb ve Se tayini için bir ünite 0-Rh⁻ (450 mL) kan Gazi Üniversitesi Hastanesi 'nden temin edildi. Buradan alınan 5,0 mL kan numunesi üzerine cam

huni yerleştirilen 100 mL 'lik uzun boyunlu bir cam balona kondu ve üzerine 6,0 ml asit karışımı (3 mL derişik HNO_3 - 3 mL derişik HClO_4) ilave edildikten sonra 10-15 dakika bekletildi. Asit karışımı içerisindeki numune hacmini yaklaşık yarısı kalıncaya kadar bek aleviyle ısıtıldı ve buharlaştırıldı. Öndenemelerden, tamamen kararan (karbonlaşan) numunenin daha fazla ısıtılmasının patlamaya neden olduğu görüldüğünden, numune kararır kararmaz 2,0 mL derişik HNO_3 ilaveleriyle seyreltilerek bu tür patlamalar önlenebilmektedir. Bu amaçla 2,0 mL derişik HNO_3 ilavesi yapıldı ve ısıtılarak kısmen buharlaştırma işlemi yapıldı. Tekrar kararan numuneye ikinci kez 2,0 mL derişik HNO_3 ilavesi yapıldı. Daha fazla ısıtma ile numunenin kararmadığı anda 2,0 mL derişik HClO_4 ilavesi yapıldı ve karışım yaklaşık kuruluğa ve beyaz dumanların bitimine kadar uçuruldu. İkinci kez 2,0 mL derişik HClO_4 ilavesinden sonra numune berraklaştı ve tekrar yaklaşık kuruluğa kadar ısıtılarak buharlaştırıldı. Cam balon içerisindeki numune soğutulduktan sonra 2,0 mL derişik HCl ilavesi yapıldı ve yaklaşık kuruluğa kadar ısıtılarak buharlaştırıldı. Karışımın asitliği 2 M NaOH kullanılarak nötrleştirildikten sonra, çözünürleştirilen kan numunesi triple distille su ile 5,0 mL 'ye tamamlandı ve üzerine 50 μL derişik HCl ilave edilerek pH 'sı yaklaşık 1 'e getirildi. Bu çözelti DPP polarogramları alınmak üzere çözünürleştirilmiş kan numunesi olarak saklandı.

Diferansiyel puls polarografisi ile kanda Se ve Pb tayini;

9,0 mL 0,1 M HCl çözeltisi polarografi hücresine kondu ve içerisinde 10 dakika saf N_2 gazı (%99,999) geçirilerek çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması sağlandı. Çözeltinin diferansiyel puls polarogramı -0,1 V 'dan -0,8 V 'a kadar 1 mVs^{-1} potansiyel tarama hızı ile kaydedildi (damla ömrü 2 s, puls genliği 50 mV). Hücreye 1,0 mL çözünürleştirilen kan numunesinden ilave edilip -0,1 V 'dan başlanarak tekrar potansiyel taraması yapıldığında -0,33 V'da küçük bir pik ile -0,52 V ve -0,68 V 'da daha büyük pikler gözlemlendi. Kanda bulunan bu iyonların

taini için önce 50-100 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Se(IV) ilavesi yapıldı ve DPP polarogramı alındı (iyonlardan bir tanesi - Pb veya Se - diğerinden fazla olduğunda Pb ve Se arasındaki reaksiyon tamamlanabilir). Selenit ilavesiyle -0,33 V 'daki pikte bir değişiklik gözlenmemesi ortamdaki bütün kurşunun PbSe halinde bulunduğunu ve kan numunesinde Pb ve Se 'un benzer mol oranlarında bulunduğunu göstermektedir. Bu iyonların miktarlarını bulmak için 50 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Pb(II) 'den standart eklemeler yapıldığında -0,33 V 'daki PbSe pikinin artışından kan numunesindeki selenyum ve kurşun konsantrasyonları hesaplandı. -0,33 V 'daki pikin selenit ve kurşun ilaveleriyle değişimi Şekil 6.13 'de görülmektedir.



Şekil 6.13. Kan numunesinde DPP ile Se(IV) ve Pb(II) tayini, a) 9,0 mL 0,1 M HCl, b) a+1,0 mL kan numunesi, c) b+50 mL 1×10^{-3} Se(IV), d) c+50 mL 1×10^{-4} M Pb(II), e) d+50 mL 1×10^{-4} M Pb(II), f) e+50 mL 1×10^{-4} M Pb(II), damla ömrü = 2 s, tarama hızı = $1,0 \text{ mVs}^{-1}$, puls genliği = 50mV

Sentetik numunelerde yapılan çalışmalara göre 0,1 M HCl ortamında kurşun piki -0,41 V 'da selenyum piki -0,54 V 'da gözlenmektedir. Kan numunesinin polarogramlarından elde edilen -0,33 V ve -0,52 V 'daki piklerin Pb ve Se pikine ait olup olmadıkları kurşun ilavesi yapılarak çekilen polarogramla kontrol edildiğinde -0,33 V 'daki ve -0,52 V 'daki piklerin kurşun ilavesiyle değişmediği görüldü. Bu denemeden -0,33V 'daki pikin kurşuna ait olmadığı ve -0,54 V 'daki pikin de selenyuma ait olmadığı anlaşıldı. Aksi taktirde kurşun ilavesiyle -0,33 V 'daki pikin artması -0,54 V 'daki pikin ise kurşun ve selenyum arasındaki reaksiyondan dolayı azalması gerekecekti. Ayrıca -0,33 V 'daki pikin selenyum ilavesi ile değişmemesi ortamdaki selenyumun hepsinin kurşunla beraber bu pik içerisinde yaklaşık eşit mol miktarında bulunduğunu göstermektedir. Bu durumda -0,33 V 'daki pik PbSe 'ye ait beklenen piktir.

Bu metodun uygulanmasından önce kan numunelerinin çözünürleştirilmesi gerektiğinden 2070 µg/L Pb ve 800 µg/L Se 'den oluşan sentetik numuneye aynı çözünürleştirme işlemi uygulanıp çözünürleştirme sırasında Pb ve Se kaybı olup olmadığı DPP ile aynı şartlarda yapılan deneylerle araştırıldı. 800 mg/L selenyum ve 2070 mg/L kurşun içeren sentetik numunede selenyum için geri kazanım % 97,0, kurşun için % 97,5 olarak bulundu. Bu durumda çözünürleştirmeden gelen kayıpların önemli olmadığı anlaşıldı.

Aynı insandan alınan beş ayrı kan numunesinin çözünürleştirilmesinden elde edilen sonuçlara göre kanda 328 ± 23 µg/L Se(IV) ve 850 ± 62 µg/L Pb(II) 'un %90 (n = 5) güven seviyesinde sırasıyla %7,0 ve %7,3 bağıl standart sapma ile bulunduğu görülmektedir. Bu sonuçlar Çizelge 6.5 'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.5. DPP, ASV, Ads. CSV ile kan numunesinde Se ve Pb tayini

Metod	Tayin sayısı	Se($\mu\text{g/L}$), $\bar{x} \pm t.s / \sqrt{N}$	Pb($\mu\text{g/L}$), $\bar{x} \pm t.s / \sqrt{N}$
DPP	5	328 ± 23	850 ± 62
ASV	4	TE	827 ± 30
Ads.CSV	4	345 ± 35	TE

TE: Tayin edilmedi, t : %90 güven seviyesi

Geliştirilen bu metod DPP ile kanda bulunan eser miktarda Se ve Pb tayinlerinin girişim etkilerine rağmen yapılabileceğini göstermektedir. Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan cihazlar ve elektrotlar diğer voltametrik metodlara göre daha basit ve ucuzdur. Oldukça uzun ve karmaşık ayırma işlemleri olmaksızın Pb ve Se tayini doğrudan yapılabilmektedir. 1,0 mL çözünürleştirilmiş kan numunesi kullanılarak kanda bulunan Pb ve Se sırasıyla % 7,0 ve % 7,3 bağıl standart sapma ile tayin edilebilmektedir.

Geliştirilen metod ile kanda selenyum ve kurşun tayininin geçerliliğini anlamak için anodik sıyırma voltametrisi (ASV) ve adsorptif katodik sıyırma voltametrisi (Ads. CSV) teknikleri ile de kanda Pb ve Se tayini amaçlanmıştır.

Anodik sıyırma voltametrisi ile kanda kurşun tayini;

10,0 mL 0,1 M HCl içeren çözeltiye çalışma elektrodu olarak HMDE karşılaştırma elektrodu olarak DKE ve karşıt elektrot olarak Pt tel daldırıldı. Çözeltiden 100 mL dakika⁻¹ akış hızıyla 10 dakika azot gazı geçirildi. -0,9 V 'da azotla karıştırmalı ortamda 3 dakika sabit potansiyel uygulanmasından sonra pozitif potansiyel yönünde 50 mVs⁻¹ tarama hızıyla tanık çözeltisinin voltamogramı kaydedildi. Daha sonra bu çözeltiye 0,25 mL çözünürleştirilmiş kan numunesi ilave edilerek tekrar voltamogramı alındığında -0,35 V civarında bir pik elde edildi. Bu pik üzerine 100 μL $1,0 \times 10^{-5}$ M standart kurşun ilaveleri

yapıldığında elde edilen pik artışlarından bu pikin Pb 'ye ait olduğu anlaşıldı ve kanda Pb tayini yapıldı (Çizelge 6.5).

Adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile kanda selenyum tayini;

Kanda Se tayini için Bölüm 5.1.7 'de gösterilen metod uygulandı. Bunun için 10,0 mL 4,0 M HCl içeren çözeltiye çalışma elektrodu olarak HMDE karşılaştırma elektrodu olarak DKE ve karşıt elektrot olarak Pt tel daldırıldı. Çözeltiden 100 mLdakika⁻¹ akış hızıyla 10 dakika azot gazı geçirildi. -0,1 V 'da azotla karıştırmalı ortamda 2 dakika sabit potansiyel uygulanmasından sonra negatif potansiyel yönünde 50 mVs⁻¹ tarama hızıyla tanık çözeltisinin voltamogramı kaydedildi. Daha sonra bu çözeltiye 0,25 mL çözünürleştirilmiş kan numunesi, 100 µL 0,224 M TGA ilave edilip 1 dakika azotla karıştırıldıktan sonra tekrar voltamogramı alındığında -0,46 V 'da Se(IV)-TGA kompleksine ait indirgenme piki gözlemlendi. Bu pik üzerine 100 µL 1,0x10⁻⁵ M Se(IV) ilaveleriyle elde edilen pik artışlarından kanda Se tayini yapıldı.

Çizelge 6.5 'den görüldüğü gibi DPP ile kanda selenyum tayini için uygulanan bu yeni metod ASV ve Ads. CSV ile elde edilen sonuçlar ile uyumluluk göstermektedir. Önerilen bu metod kan numunesinin yanı sıra bir çok biyolojik numunelerde Se, Pb ve Cd tayini için güvenle kullanılabilir.

6.2. Sonuçların Derlenmesi

Bu çalışmada selenyumun diferansiyel puls polarografisi ile kurşun, kadmiyum ve bakır yanındaki tayini amaçlanmıştır. Bununla ilgili elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir:

1. Yapılan polarografik çalışmalara göre selenitin 0,1 M HCl ortamında -0,20 V, -0,48 V ve -0,70 V 'da olmak üzere üç ayrı polarografik dalgası gözlenmiştir (Hasdemir, 1997). Bunlardan -0,20 V 'daki selenitin elementel seleniyuma indirgenme dalgası, -0,48 V 'daki seleniyumun hidrojen-selenüre indirgenme dalgası, -0,70 V 'daki ise hidrojen-selenür ile cıva reaksiyonu sonucu oluşan cıva(II) selenür oluşumuna ait yükseltgenme dalgasıdır.
2. 0,1 M HCl ortamında yapılan polarografik çalışmalara göre Pb(II), Cd(II) ve Cu(II) sırasıyla -0,41, -0,62 ve -0,15 V civarında düzgün indirgenme dalgaları vermektedir.
3. Se, Pb ve Cd 'un asidik çözeltilerdeki değişik pH 'larda elde edilen DPP polarogramlarına göre artan asitlik ile selenit pik potansiyeli pozitif potansiyel yönüne kayarken Pb ve Cd pik potansiyelleri negatif potansiyel yönüne kaymaktadır.
4. 2 M HCl, 1M HCl, 0,1 M HCl, pH = 2,3 (BR tamponu) ve pH = 4,3 (BR tamponu) ortamlarında DPP ile elde edilen selenit piki üzerine kurşun, kadmiyum ve bakır iyonları ilave edildiğinde selenit piki azalırken, selenit ve bahsedilen iyonların pik potansiyellerinden daha pozitif bir potansiyelde "yeni bir pik" belirip artışa geçmektedir. Bu pikin artışı, selenit ile bu iyonların derişim oranları yaklaşık 1 oluncaya kadar devam etmekte, daha fazla metal iyonu eklemelerinde ise bu iyonlar kendi pik potansiyellerinde artışlarını sürdürmektedirler. Aynı durum bu iyonlar üzerine selenit ilaveleri yapıldığında da görülmektedir.
5. Buna göre selenit ile bu iyonlar arasındaki etkileşimin sebebi araştırıldı ve yalnızca selenit ile bu iyonlardan birinin varlığında gözlenen bu yeni piki oluşturan bir reaksiyon olması gerektiği düşünüldü.
6. Gözlenen bu yeni pikin üzerinde pH ve sıcaklık etkisi incelendiğinde artan pH ile pik potansiyelinin aynen girişim yapan iyonlarda olduğu gibi pozitif potansiyel yönünde kaydığı gözlemlendi (artan pH ile selenit negatif potansiyel

yönüne kaymaktadır). Ayrıca sıcaklık artışıyla, gözlenen yeni pik kaybolurken metal iyonlarına ait olan pikin büyüdüğü gözlemlendi.

7. Artan pH ile gözlenen yeni pikin aynen metal iyonlarında olduğu gibi pozitif potansiyellere kayması, bu piki oluşturan elektrot reaksiyonunda metal iyonlarının yeraldığını göstermektedir. Ayrıca, artan sıcaklık ile bu pikin kaybolması ve metal iyonlarına ait pikin büyümesi olayın bir yüzey reaksiyonu olduğunu, özellikle adsorpsiyonun sıcaklıkla azaldığı bilindiğine göre adsorbe olan bir bileşiğin söz konusu olabileceğini göstermektedir.
8. Yukarıda bahsedilen ve selenit ile metal iyonlarının etkileşiminden dolayı olan bu yeni pikin oluşumu 2 M HCl gibi yüksek derişimli asidik ortamda bile gözlemlendiğinden metal selenit oluşumu ile açıklanamayacağından bunlar arasında pikleri azaltan başka bir reaksiyon olmalıdır. Buna göre oluşan bu yeni pikin selenit indirgenmesine ait cıva elektrodu yüzeyine adsorbe olmuş elementel selenyum ile Pb^{2+} 'nun elektrod reaksiyonu sonucu "intermetalik PbSe bileşiği" vermek üzere Pb^{2+} 'nun daha pozitif bir potansiyeldeki kolaylaştırılmış indirgenmesine ait olduğu söylenebilir.
9. Buna göre; örneğin 0,1 M HCl ortamında selenit -0,54 V, kurşun -0,41 V 'da indirgenirken, bu iyonların birlikte bulunduğu ortamlarda -0,33 V 'da oluşan yeni pik için Pb ve SeO_3^{2-} reaksiyon mekanizması şöyle olmalıdır.

$$6 H^+ + SeO_3^{2-} + 4 e^- \rightleftharpoons Se_{(ads)} + 3 H_2O$$

$$Se_{(ads)} + Pb^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons PbSe_{(ads)}$$
10. Daha önce yapılan çalışmalardan da ASV ve CSV ile intermetalik bileşik oluşumu ve bu bileşiğe ait pikler gözlenmiştir. ASV ve CSV 'de selenit ve metal iyonlarının sabit bir elektrot yüzeyinde uzun süreli potansiyel uygulamasıyla birlikte elektrolize sağlandığından bu tür intermetalik bileşik oluşumu gözlenebilir. Ancak DPP ile yapılan çalışmada cıva damla ömrü çok kısadır (1-2 s) ve bir damlaya uygulama potansiyelde bu süreyle sınırlı

olduğundan böyle bir elektroliz sözkonusu değildir. Bundan dolayı DPP ile damlayan cıva elektrodu üzerinde bir intermetalik bileşik oluşumunun gözlenmesi ilginçtir ve ilk kez yaptığımız bu çalışmada bu bileşiğe ait elektrot reaksiyon mekanizması yer almaktadır.

11. Selenit ile girişim yapan bu iyonlar bir arada bulunduklarında birbirlerinin piklerini azaltıp farklı bir potansiyelde yeni bir intermetalik pik oluşturdıklarına göre selenitin ve bu iyonların birlikte bulunduğu ortamlarda daha önce DPP ile yapılan tayinlerin doğru olamayacağı anlaşılmaktadır. Bunun için değişik derişimlerde selenit ve metal iyonlarını içeren sentetik numunelerde DPP ile bu girişim etkilerine rağmen tayinlerin nasıl yapılabileceği araştırıldı.

12. Bunu için

a) Selenit derişimi kurşun derişiminden fazla olan çözeltelerde yapılan çalışmalar: $1,47 \times 10^{-6}$ M Se(IV) ve $4,90 \times 10^{-7}$ M Pb(II) içeren sentetik numunelerde yapılan tayinlerde $(1,63 \pm 0,01) \times 10^{-6}$ M Se(IV) ve $(5,40 \pm 0,49) \times 10^{-7}$ M Pb(II) sırasıyla % 0,52 ve % 7,7 bağıl standart sapma ile bulundu.

b) Kurşun derişimi selenit derişiminden fazla olan çözeltelerde yapılan çalışmalar: $4,90 \times 10^{-7}$ M Se(IV) ve $1,47 \times 10^{-6}$ M Pb(II) içeren sentetik numunelerde yapılan tayinlerde $(4,99 \pm 0,49) \times 10^{-7}$ M Se(IV) ve $(1,50 \pm 0,07) \times 10^{-6}$ M Pb(II) sırasıyla % 9,8 ve % 4,6 bağıl standart sapma ile bulundu.

c) Kadmiyum derişimi selenit derişiminden fazla olan çözeltelerde yapılan çalışmalar: $4,90 \times 10^{-6}$ M Se(IV) ve $1,47 \times 10^{-5}$ M Cd(II) içeren sentetik numunelerde yapılan tayinlerde $(5,43 \pm 0,42) \times 10^{-6}$ M Se(IV) ve $(1,38 \pm 0,15) \times 10^{-5}$ M Cd(II) sırasıyla % 7,8 ve % 8,7 bağıl standart sapma ile bulundu.

d) Bakırın selenit üzerine girişim etkisinin çok az olduğu anlaşıldığından bakır-selenit karışımı içeren çözeltelerde tayin yapılmadı.

13. Selenyum, kurşun veya kadmiyum 'un beraber bulunduğu sentetik çözeltelerde bu elementlerin birbirine gösterdikleri girişim etkisine rağmen

DPP tekniği ile geliştirilen metodu kullanarak oldukça dşşimlerde tekrarlanabilir ve doğru tayinlerinin yapılabilceği anlaşıldığından geliştirilen metod insan kanı numunesinde selenyum ve kurşun tayini için uygulandı.

14. Buna göre kanda $328 \pm 23 \mu\text{g/L}$ Se ve $850 \pm 62 \mu\text{g/L}$ Pb sırasıyla % 7,0 ve % 7,3 bağıl standart sapma ile tayin edildi. Metodun geçerliliğini anlamak amacıyla ASV ile kanda Pb ve ads. CSV ile kanda Se tayini yapıldı. DPP ile kanda Se ve Pb tayini için uygulanan bu yeni metodun ASV ve Ads. CSV ile uyumlu sonuçlar verdiği anlaşıldı.
15. Önerilen bu metod kan numunesinin yanısıra diğer bir çok gerçek numunelerde de Se, Pb ve Cd tayininde güvenle kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Adeloju, S.B. and Bond, A.M., 1983, Determination of selenium, copper, lead and cadmium in biological materials by differential pulse stripping voltammetry, *Anal.Chim. Acta.*, 148, 59-69.
- Adeloju, S.B., Bond, A.M., Briggs, M.H., Hughes, H.C., 1983, Stripping voltammetric determination of selenium in biological materials by direct calibration, *Anal.Chem.*, 55, 2076.
- Allawey, W.H., et al., 1968, *Arch. Environ. Health*, 16, 342.
- Arslan, H., 1995, Akü kurşununda bulunan selenyumun DPP ile tayini için yöntem geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aydın, H. ve Somer, G., 1989, Anodic stripping voltammetry of selenium in the presence of copper ion, *Anal. Sci.*, 5, 89-93.
- Aydın, H., 1991, Differential pulse polarographic behaviour of selenium in the presence of copper, cadmium and lead, *Analyst*, 116, 941.
- Barabas, S., and Cooper, W.C., 1956, *Anal. Chem.*, 28, 129.
- Bard, A.J., 1975, *Ency. of the Electrochem. of the Elements*, M. Dekker, Vol. 4, p. 367, New York.
- Bard, A.J., and Lund, H., 1984, *Encyclopedia of Electrochemistry of The Elements-Organic Section*, vol. XIII, 344.
- Barker, G.C. and Gardner, A.W., 1960, *Pulse Polarography*, *Z. Anal. Chem.*, 173, 79.
- Barker, G.C. ve Fairclotk, R.L., 1960, *Advances in Polarography* (I.S. Longmuir, ed.), Permagon, Oxford, p. 313.
- Batley, G.E., 1986, Differential pulse polarographic determination of selenium species in contaminated waters, *Anal.Chim.Acta.*, 187, 109-116.
- Bi-Xia, H., Chang, H.Z., Gang, G.P., 1985, Differential pulse cathodic stripping voltammetric determination of whole blood selenium and serum selenium, *Anal. Letters*, 18(B3), 279-285.
- Breyer, P.H. and Gilbert, B.D., 1987, Determination of very low levels of selenium(IV) in sea water by differential pulse cathodic stripping

- voltammetry after extraction of the 3,3'-diaminobenzidine piazselenol, *Anal. Chim. Acta.*, 201, 33-41.
- Busev, A.I. and Miau, H.M., 1963, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., *Anal. Chem. of Selenium and Tellurium*, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 37, 1972".
- Chiang, Li, James D.B. and Magee, J.R., 1989, Adsorptive stripping voltammetry of some trace elements in biological samples, nickel, arsenic, aluminium and selenyum, *Mikrochimacta (Wien)*, II, 149-159.
- Constant, M.G., Vander, B., 1991, *Anal. Chem. Acta.*, 250, 265-276.
- Dabuo, W., Jinghao, P., 1987, Determination of selenium in adult whole blood with differential pulse polarography and catalysis, *Analytical Proceedings*, 24, 329.
- Dickson, R.C. and Tomlinson, R.H., 1967, *Clin. Chem. Acta.*, 16, 311.
- Economou, A., Fielden, R.P. and Packham, J.A., 1994, Batch and flow determination of uranium(VI) by adsorptive stripping voltammetry on mercury-film electrodes, *Analyst*, 119, 279-285.
- Feigl, F. and West, P.W., 1947, *Anal. Chem.*, 19, 351.
- Filder, I., 1952, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., *Anal. Chem. of Selenium and Tellurium*, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 58, 1972".
- Fleischer, M., 1954, *J. Chem. Ed.*, 31, 446.
- Fogg, P.N., and Wilkinson, M.T., 1956, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., *Anal. Chem. of Selenium and Tellurium*, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 58, 1972".
- Gao, Z. and Siow, K.S., 1996, Adsorptive stripping differential pulse voltammetric determination of trace amount of tin in biological samples, *Anal. Sci.*, 12, 267-271.
- Gardier, P.H.E., Littlejohn, D., Fell, D.J., 1995, *Trace Elem. Med. Biol.*, 912, 74-81.
- Gould, E.S., Mc Cullough, J.D., 1951, Complexes formed from diaryl selenoxides and Hg(II) halides, *Am.Chem.Soc.*, 73, 1109.
- Halvorson, S. and Jacobsen, E., 1972, Electroreduction and polarographic determination of nitrazepam in serum, *Anal. Chim. Acta.*, 52, 17-136.

- Han, J., Chen, H. and Gao, H., 1993, The study of differential pulse adsorptive stripping voltammetry of Co(II), *Electroanalysis*, 5, 619-622.
- Hasdemir, E., 1988, Anot çamurunda selenin polarografik tayini için yöntem geliştirilmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Hasdemir, E. ve Somer, G., 1990 Polarographic determination of selenium in the presence of copper ion, *Analyst*, 115, 297-299.
- Hasdemir, E., ve Somer, G., 1997, Electrochemical behaviour of Se(IV) in acidic solutions, *Anal. Sci.*, (basımda).
- Hinsberg, O., 1889, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., *Anal. Chem. of Selenium and Tellurium*, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 77, 1972".
- Holak, W., and Specchio, J.J., 1994, *Analyst* [London], 59, 291.
- Hoste, J., 1948, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., *Anal. Chem. of Selenium and Tellurium*, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 24, 1972".
- Howard, A.G., Gray M.R. and Waters, A.J., 1980, Determination of selenium (IV) by differential pulse polarography of 4-chloro-o-phenylene diamine piarselenol *Anal.Chim.Acta.*, 118, 87-91.
- Ivanchev, G., 1961, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., *Anal. Chem. of Selenium and Tellurium*, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 90, 1972".
- Iyengar, G.V., Kolimer, W.E., 1978, *The Elemental Composition of Human Tissues and Body Fluids*, Verglay Chemie, New York.
- İnam, R. ve Aydın, H., 1996, Determination of lead, copper and selenium in Turkish and American cigarette tobaccos by anodic stripping voltammetry, *Anal.Sci.*, 12, 911-915.
- İnam, R. ve Somer, G., 1997, Adsorptive stripping voltammetry of Selenium(IV) in the presence of thioglycollic acid, *Anal. Sci.*, 13, 653-657.
- Jarzabek, G., Kublik, Z., 1982, Cyclic and stripping voltammetry of Selenium (IV) and Selenium (-II) at the HMDE in acidic media, *J. Electroanal. Chem.*, 137, 247.
- Karacan, M.S.K., Somer, G., ve Kalaycı, Ş., 1997, Direct determination of selenium in whole blood by anodic stripping voltammetry, *Microchim. Acta.*, 127, 67-70
- Karakaplan, M, Henze G., 1993, Application of adsorptive stripping voltammetry of trace measurements of molybdenum in plant materials, *Electroanalysis*, 5, 623-625.

- Kolthoff, I.M., Lingane, J.J., 1946, Polarography Intersci. Inc., New York.
- Kolthoff, I.M., 1946, Polarography, Interscience Inc., New York.
- Kolvada, R., 1982, Adsorptive accumulation in stripping voltammetry, *Anal.Chim. Acta.*, 138, 11-18.
- Kolvada, R., 1984, Adsorptive stripping voltammetry of electroactive organic compounds, *Anal.Chim. Acta.*, 162, 197-205.
- Kirkbright, G.F. and Joe, J.H., 1963, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., *Anal. Chem. of Selenium and Tellurium*, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 95, 1972".
- Kirkbright, G.F., 1966, Spectro photometric determination of selenium and tellurium with thioglycolic acid, *Anal. Chim. Acta.*, 35, 116-119.
- Kirkbright, G.F., Sargentili, T.S., 1969, *Atom. Abs. Newsl.*, 8, 34.
- Lavrion, E., 1974, *J. Electroanal. Chem.*, 52, 355.
- Le Peintre, C., 1961, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., *Anal. Chem. of Selenium and Tellurium*, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 135, 1972".
- Lengher, V. and Kao, C.H., 1925, *J. Am. Chem. Soc.* 47, 769.
- Lingane J.J., 1948, Polarographic characteristics and polarography of noncomplexing solutions, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 2448.
- Lingane, J.J. and Niedrach, J.W., 1948, Potentiometric titration of Se and Te with chromos ion, *J.Am.Chem.Soc.*, 70, 4115.
- Lingane, J.J. and Niedrach, 1949, *J.Am.Chem.Soc.*, 76, 196.
- Lotte, P.F., et al., 1963, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., *Anal. Chem. of Selenium and Tellurium*, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 61, 1972".
- Lund, L.Q., and Gang, J., 1990, *Talanta*, 37/9, 937-940.
- Mattsson, G., Nyholm, L., Olin, A., 1994, Cathodic stripping voltammetry of Cu_2Se at mercury electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 379 (1-2), 49-61.
- Meites, L., 1965, *Polarographic techniques*, John Willey and Sons., Second Ed., p. 623, New York.
- Melian, J.A.H., and Brito, J.H, 1994, Direct determination of cobalt in unpurged oceanic seawater by high speed Adsorptive cathodic stripping voltammetry *Anal.Chim. Acta.*, 299, 59-67.

- Naumaun R, Schmidt, W. and Höhl, G. Fresenius, 1992, Direct determination of trace elements in high purity materials by stripping voltammetry, J., Anal.Chem., 343, 746-750.
- Nicholson, R.S. and Shain, I., 1964, Anal. Chem., 306, 706.
- Nimmo, M. and Fones, G., 1994, Application of adsorptive cathodic stripping voltammetry for the determination of Cu, Cd, Ni and Co in atmospheric samples, Anal. Chim. Acta., 291, 321-28.
- Otto, H.M., 1951, The Polarographic Method of Analysis, 194.
- Pilay, K.K.S., Thomas, C.C., 1969, Zingaro, A. And Cooper, W., Selenium, W.N. Reinhold Company Inc., New York, p. 11, 1974.
- Qiantao, C., Xinhua, M. and Wenzhao, S., 1990, Determination of trace selenium by adsorptive stripping voltammetry in dibromopiaselenole, Fenxi Shiyanshi, 9(6), 4952(Ch).
- Qiantao, C., Wenzhao, S., Yongli, W. and Xiaohua, L., 1991, Determination of trace amounts of selenium by adsorption stripping voltammetry, Fenxi Huaxue, 19(1), 27-31 (Ch).
- Parker, P.A. and Harvey, L.C., 1962, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., Anal. Chem. of Selenium and Tellurium, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 27, 1972".
- Rheinboldt, H., 1955, Methoden der Organischen, Vol. IV, Stuttgart, p. 1337.
- Rosenfeld, I. and Beath, O.A., 1964, Selenium-Geobotany, Biochemistry, Toxicity, and Nutrition, Academic Press, Inc., New York.
- Schherbov, D.P., Ivankova, A.I. and Glanyseva, G.P., 1968, Issledvanie irazra botka fotometricheskikh metodov dlya, p. 17, Alma-Ata Onti KazIMS.
- Schwaer, L. and Suchy, K., 1935, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., Anal. Chem. of Selenium and Tellurium, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 133, 1972".
- Searle, B., Chan, W. and Davidaw, B., 1973, Determination of lead in blood and urine by anodic stripping voltammetry, Clinical. Chem., 19, 1, 76-80.
- Somer, G. ve Ekmekçi, G., 1997, Spectrophotometric determination of selenium in the presence of copper and tellurium, Anal. Sci., (Basimda).

- Somer, G. ve Kutay, N., 1993, A new and simple spectrophotometric method for determination of selenium in the presence of copper and tellurium, Canadian J. of Chem., 71, 834.
- Somer, G. ve Karacan, M.S., 1994, Formation of an intermetallic compound between selenium and copper, Electroanalysis, 6, 527.
- Speranskaya, E.F, 1962, Polarographic waves of Se(IV) and Te(IV), Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 17, 347.
- Stantscheff, P., 1966, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., Anal. Chem. of Selenium and Tellurium, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 36, 1972".
- Stara, V, Kopanica M., 1988, Cathodic stripping voltammetry and adsorptive stripping voltammetry of selenium (IV), Anal. Chim. Acta., 208, 231-236.
- Swaine, D.J., 1955, Commonwealth Bur. Soil. Sci., Rothomsted Expt. Stn., England.
- Tanaka, K., 1959, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., Anal. Chem. of Selenium and Tellurium, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 58, 1972".
- Tanaka, S., Sugawara K and Taga M, 1990, voltammetry of selenium (IV) based on adsorptive accumulation of selenium-2,3-diaminonaphthalene complex, Anal.Sci., 6, 475.
- Throop, L., 1960, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., Anal. Chem. of Selenium and Tellurium, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 25, 1972".
- Tomasso, F., Franceco, G., Roberto, M., 1994, Carbon paste electrode and medium-exchange procedure in adsorptive cathodic stripping voltammetry of selenium (IV), Electroanalysis, 6(11/12), 1087, 93.
- Trifonov, A.S., and Iordanov, B., 1962, "Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., Anal. Chem. of Selenium and Tellurium, Halsted Press, John&Willey Inc., New York, p. 61, 1972".
- Underwood, E.J., 1977, Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 4 th ed., Academic Press. New York.
- Vandenberg, et al., 1990, Determination of selenium in sea water by adsorptive stripping voltammetry, Anal. Chim. Acta., 231, 221.
- Vydra F, Stulik, K. and Julakova, E., 1976, Electrochemical Stripping Analysis, Halsted Press, New York.

- Vydra, F. and Nghi, T.V., 1977, The stripping voltammetric determination of metals, J. Electroanal. Chem., 78, 167.
- Wang, J., 1982, Electro Analytical Chemistry, Ed. Bard, A.J., Marcel Dekker, New York, 16, 1-89.
- Wang, J., Sun, C and Jin W., 1990, Adsorption voltammetry of selenium in the presence of phenylenediamine, J. of Electroanal. Chem., 291, 59-66.
- Wang, L., Ma, C., Zhang X. and Wang, 1993, Determination of trace manganese by adsorption voltammetry, J. Analytical Letters, 26(8), 1711-17.
- Yoshida, H., Taga, M. and Hikime, S., 1965, Bunseki Kagaku, 14, 1109.
- Yugun, D., et al., 1993, Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi, 13(5), 77-80, (Ch).

T.C. YÜKSEK
DOKÜMANASYON MERKEZİ

ÖZGEÇMİŞ

Recai İNAM, 1963 yılında Zonguldak ilinin Çaycuma ilçesinde doğdu. İlk öğrenimini aynı ilçede Hacıkadı ilkokulunda, ortaöğrenimini 1980 yılında Çaycuma lisesinde bitirdi. 1982 'de ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü kazandı ve 1987 'de mezun oldu. 1987-93 yıllarında yurdun çeşitli yerlerindeki liselerde kimya öğretmeni olarak çalıştı. 1991 yılında Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde yüksek lisans eğitime başladı ve 1993 yılında yüksek lisans derecesini aldı. Aynı yılda aynı fakültede doktora öğrenimine başladı. 1994 yılından beri bu fakültede araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.