



T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

VOLTAMETRİ YÖNTEMİ KULLANARAK HAM
PETROLDE NİKEL TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mesut Bilal YILDIZ

Danışman
Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Nisan-2022
BATMAN
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Mesut Bilal YILDIZ tarafından hazırlanan “**Voltametri Yöntemi Kullanarak Ham Petrolde Nikel Tayini**” adlı tez çalışması 21/04/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Yavuz YARDIM

.....

Danışman

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Günay ÖNAL

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Osman PAKMA
LEE Müdürü V.

Bu tez çalışması Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından BTÜBAP-2021-YL-015 no’lu proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Mesut Bilal YILDIZ

Tarih: 21.04.2022

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

VOLTAMETRİ YÖNTEMİ KULLANARAK HAM PETROLDE NİKEL TAYİNİ

Mesut Bilal YILDIZ

**Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

2022, 35 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Yavuz YARDIM

Danışman: Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Dr. Öğr. Üyesi Günay ÖNAL

Bu tez çalışmasında ham petrol içinde ağır metal olarak en fazla yoğunluğa sahip metallerden olan nikelin, elektroanalitik yöntemlerden biri olan voltametri yöntemi kullanarak tayini çalışması yapılmıştır. Nikel 0.5 M H₂SO₄ ortamında -3.0 V'ta katodik yönde aktive edilen bor katkılı elmas elektrot yüzeyinde Britton-Robinson (pH = 3.0) ortamında -0.15 V civarında çok duyarlı bir yanıt vermiştir. Geliştirilen kare dalga voltametrik yöntemi BR (pH 3.0) ortamında 0.05-0.6 µM derişim aralığında doğrusal olduğu ve gözlenebilirlik sınırı ve en düşük tayin sınırı sırasıyla 0.003 µM ve 0.01 µM olarak saptanmıştır. Önerilen yöntem ham petrol numunesine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metal, BDD Elektrot, Ham Petrol, Kare Dalga Voltametri, Nikel

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF NICKEL IN CRUDE OIL USING VOLTAMMETRY METHOD

Mesut Bilal YILDIZ

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
BATMAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY**

Advisor: Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

2022, 35 Pages

Jury

Prof. Dr. Yavuz YARDIM

Advisor: Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

Asst. Prof. Dr. Günay ÖNAL

In this thesis, the determination of nickel, which is one of the metals with the highest density as a heavy metal in crude oil, was carried out using voltammetry method, which is one of the electroanalytical methods. Nickel gave a very sensitive response around -0.15 V in Britton-Robinson (pH = 3.0) environment on the boron-doped diamond electrode surface activated cathodically at -3.0 V in 0.5 M H₂SO₄ environment. The developed square wave voltammetric method was found to be linear in the concentration range of 0.05-0.6 µM in BR (pH 3.0) medium, and the observability limit and the lowest detection limit were found to be 0.003 µM and 0.01 µM, respectively. The proposed method has been successfully applied to the crude oil sample.

Keywords: BDD Electrode, Crude Oil, Heavy Metal, Nickel, Square Wave Voltammetry

ÖNSÖZ

Çalışmamın her aşamasında değerli fikirlerini esirgemeyerek bilgi ve birikimlerini benimle paylaşan, tez yazımda bana yol gösteren danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT' e teşekkürlerimi sunarım.

Verdiği fikirler ile yoluma ışık tutan, beni sürekli motive eden ve her türlü desteğini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Beşir DAĞ' a teşekkürlerimi sunarım.

Akademik hayatım boyunca yanımda olan ve desteklerini esirgemeyen sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yaptığım çalışmalarda benim ile birikimlerini ve tecrübesini paylaşan Sayın Mehmet ASLAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Mesut Bilal YILDIZ
BATMAN-2022

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGE DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Ham Petrol ve Ağır Metaller	3
2.2. Analitik Kimya	6
2.3. Elektrokimya.....	7
2.4. Voltametri	7
2.4.1. Doğrusal taramalı voltametri	9
2.4.2. Dönüşümlü voltametri	10
2.4.3. Puls voltametri	11
2.4.3.1. Normal puls voltametri	11
2.4.3.2. Diferansiyel puls voltametri.....	11
2.4.3.3. Kare dalga voltametri.....	12
2.4.4. Sıyırma voltametri	13
2.4.4.1. Anodik sıyırma voltametri	13
2.4.4.2. Katodik sıyırma voltametri yöntemi	13
2.4.4.3. Adsorptif sıyırma voltametri.....	13
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	14
3.1. Materyal	14
3.1.1. Voltametrik çalışmalarda kullanılan cihaz ve malzemeler	14
3.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.....	15
3.1.3. Çözeltilerin hazırlanması	15
3.1.3.1. Nikel çözeltisi	15
3.1.3.2. Destek çözeltileri	15
3.1.4. Elektrokimyasal ölçümler	16
3.2. Yöntem.....	17
3.2.1. Voltametrik yöntemin ham petrol örneğine uygulanması	18
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	19
4.1. Nikelin Elektroanalitik Yöntemi ile İncelenmesi	19

4.1.1. Dönüşümlü voltametri yöntemi etkisi.....	19
4.1.2. Kare dalga voltametri yöntemi etkisi.....	21
4.1.2.1. Destek elektroliti ve pH etkisi	21
4.1.2.2. Biriktirme gerilimi ve biriktirme süresi etkisi	24
4.1.2.3. Adım gerilimi, kare dalga amplitüdü ve kare dalga frekansı etkisi	26
4.1.3. Nikelin analitik performans sonuçları.....	29
4.2. Gerçek Örnek Analizleri.....	32
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	34
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	40



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A :	Amper
E :	Gerilim
E_{dep} :	Biriktirme gerilimi
E_p :	Pik gerilimi
f :	Frekans
i_p :	Pik akımı
m :	Eğim
M :	Molarite
mA :	Miliamper
mL :	Mililitre
t_{dep} :	Biriktirme süresi
V :	Volt
v :	Gerilim tarama hızı
ΔE_s :	Adım gerilimi
ΔE_{sw} :	Kare dalga amplitüdü
μM :	Mikromolar

Kısaltmalar

AdSV :	Adsorptif sıyırma voltametrisi
ASV :	Anodik sıyırma voltametrisi
BDD :	Bor katkılı elmas elektrot
CSV :	Katodik sıyırma voltametrisi
CV :	Dönüşümlü voltametri
DPV :	Diferansiyel puls voltametri
LSV :	Doğrusal taramalı voltametri
NPV :	Normal puls voltametri
SWV :	Kare dalga voltametri
SV :	Sıyırma voltametri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Petrol ve türevlerinin ürün çeşitleri ve kullanım yerleri (Angelini ve ark., 2016).....	3
Şekil 2.2. 2020 yılı küresel birincil enerji tüketim oranları (Statistical Review of World Energy, 2021).....	4
Şekil 2.3. 2020 yılı sonrası küresel enerji tüketim trendi tahmini (U.S. Energy Information Administration, 2021).....	4
Şekil 2.4. Voltametrik yöntemler ve sınıflandırması.....	8
Şekil 2.5. a) Doğrusal taramalı voltametri gerilimi, b) elde edilen voltamogram	10
Şekil 2.6. Birden fazla uygulanan dönüşümlü voltametri gerilim taraması.....	10
Şekil 2.7. Giderek artan normal puls voltametri örneği.....	11
Şekil 2.8. Lineer olarak artan diferansiyel puls voltametri örneği.....	12
Şekil 2.9. Gerilimlerin üst üste bindirilmesi ile oluşturulan kare dalga voltametri yöntemi	12
Şekil 3.1. a) Elektrokimyasal analiz cihazı, b) voltametri hücre standı.....	14
Şekil 4.1. 1×10^{-5} M Ni çözeltisinin BR pH = 3.0 ortamında $12.5-600 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızları arasında elde edilen dönüşümlü voltamogramları	19
Şekil 4.2. Nikelin BR pH=3.0 ortamında tarama hızlarından elde edilen $\log I_p - \log v$, $I_p - \sqrt{v}$ ve $I_p - v$ grafikleri	20
Şekil 4.3. 1×10^{-5} M Ni çözeltisinin SW-AdSV yöntemi kullanılarak pH=3.0-9.0 BR tamponları ile voltamogram eğrileri	22
Şekil 4.4. BR tamponları ile Ni çözeltisinin pik gerilimi (E_p) ve pik akımı (I_p) üzerine etkisi.....	23
Şekil 4.5. SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 tamponu ile ABS pH = 4.8 ve PBS pH = 3.0-7.4 tamponları arasındaki ilişki	24
Şekil 4.6. E_{dep} değerinin (-2.0 V) ve (-1.0 V) arasında SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında incelenmesi.....	25
Şekil 4.7. t_{dep} değerinin (0 sn) ve (210 sn) arasında SWV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında incelenmesi.....	26
Şekil 4.8. ΔE_s değerinin (0.001 V) ve (0.015 V) arasında SWV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında incelenmesi.....	27
Şekil 4.9. ΔE_{sw} değerinin (0.01 V) ve (0.15 V) arasında SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında incelenmesi.....	28
Şekil 4.10. f değerinin (5 Hz) ve (70 Hz) arasında SWV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında incelenmesi.....	29
Şekil 4.11. SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında nikelin 5×10^{-8} M ile 6×10^{-7} M çözelti derişimleri arasındaki kalibrasyon çalışması.....	30
Şekil 4.12. Nikelin SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında kalibrasyon voltamogramlarının pik değerlerinden elde edilen derişimlerin doğrusal grafiği	31
Şekil 4.13. Ham petrolde bulunan nikelin SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında kalibrasyon çalışması	32
Şekil 4.14. SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında standart katma tekniği ile çözeltiye ham petrol eklenmesi	33

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 3.1. Tez çalışması sırasında kullanılan analiz cihazı ve malzemeler	14
Çizelge 3.2. Deneyisel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler	15
Çizelge 4.1. Tarama hızının nikelin voltamogramlarındaki pik akımı ve pik gerilimi üzerine etkisi. Nikel derişimi 1×10^{-5} M, destek elektrolidi 0.04 M BR pH 3.0, yöntem CV	20
Çizelge 4.2. Nikelin tayini için voltametrik yöntem ile elde edilen en iyi deneyisel ve aletsel parametreler	29
Çizelge 4.3. Ham petrolde standart ekleme yöntemi kullanılarak nikel analizi	33



1. GİRİŞ

Ham petrol ağırlıklı olarak hidrokarbonlardan oluşmuştur ve içerisinde az miktarda inorganik maddeler de bulunur. Petrolün sabit bir formülü yoktur ve içerisindeki organik ve inorganik maddelerin bileşiklerine ve yoğunluklarına göre hafif veya ağır petrol olarak sınıflandırılabilir. Hafif petrolün rafineri edilmesi daha kolaydır fakat ağır petrolün ürünlerine ayrıştırılmasında çeşitli zorluklarla karşılaşılabilir. Ham petrolün analizi ve içeriğinin tespit edilmesi rafinaj sırasında sistemde oluşabilecek sorunları tahmin etmede yardımcı olabilir. Özellikle metal miktarının yoğun olması rafinaj sürecini engeller. Hatta ham petrol ürünlerinden elde edilen yakıtlarda ağır metallerin bulunması motorun performansını düşürebilir (Sánchez ve ark., 2013). Bu sebeple ham petrolün içerisindeki metallerin analizi son derece önem arz etmektedir.

Rafine işlemlerinin ardından petrolden fosil yakıtlar elde edilir ve bunlar yenilenebilir enerji kaynakları değildir. Petrolün rafinaj aşaması ham petrolün yer altından çıkarılmasından sonra en önemli aşamalardan biridir. Bunun sebebi petrolün içerisinde çok farklı organik maddeler bulunabildiği gibi, nikel, vanadyum gibi ağır metallerde bulunabilir. Bu ağır metaller rafineri sistemlerinde ve elde edilen ürünlerde istenmeyen maddelerdir, çünkü yoğunluklarına göre sisteme zararlı etki bırakabilirler. Örneğin ham petrolde ağır metallerin varlığı petrolün yer altından çıkarılmasından itibaren rafinerilerde işlenmesine kadar taşınması sırasında boru hatlarında korozyona ve operasyonel problemlere sebep olur ve bu problem işletme sahiplerini yüksek maliyetlerle karşı karşıya bırakır. Bu nedenle ham petrolde ağır metallerin tespit edilmesi ve petrolden ayrıştırılması en uygun seçenek olacaktır.

Nikel, ham petrol analizi için en büyük endişeye neden olan metalik bileşenden biridir ve birçok katalizör için zehirdir, bu sebeple çok düşük seviyelere indirilmesi gerekmektedir (Matar ve Hatch, 2001). Nikel gibi ağır metallerin laboratuvar ortamında ham petrol içindeki düzeylerinin tespit edilmesi için birçok farklı yöntem kullanılabilir. Bu tez çalışmasında ham petrol içindeki nikel miktarının tayini için kimya biliminin ana bilim dallarından biri olan analitik kimyadan faydalanılmıştır.

Analitik kimya, maddeyi nitelik ve niceliği yönünden inceleyerek kimyasal bileşimini analiz eder ve onu oluşturan maddelerin bileşenlerini ve her birinin yüzdelerini belirleyerek maddenin yapısını tayin eder. Analitik kimyanın bir alt dalı olan elektrokimya ise elektrik enerjisi kullanılarak maddenin elektrik enerjisi ile etkileşimi incelenir. Elektrik enerjisi ile kimyasal tepkimeler gerçekleşir ve bunun

sonucunda indirgenme/yükseltgenme tepkimeleri olarak adlandırılan elektrokimyasal tepkimeler gerçekleşir.

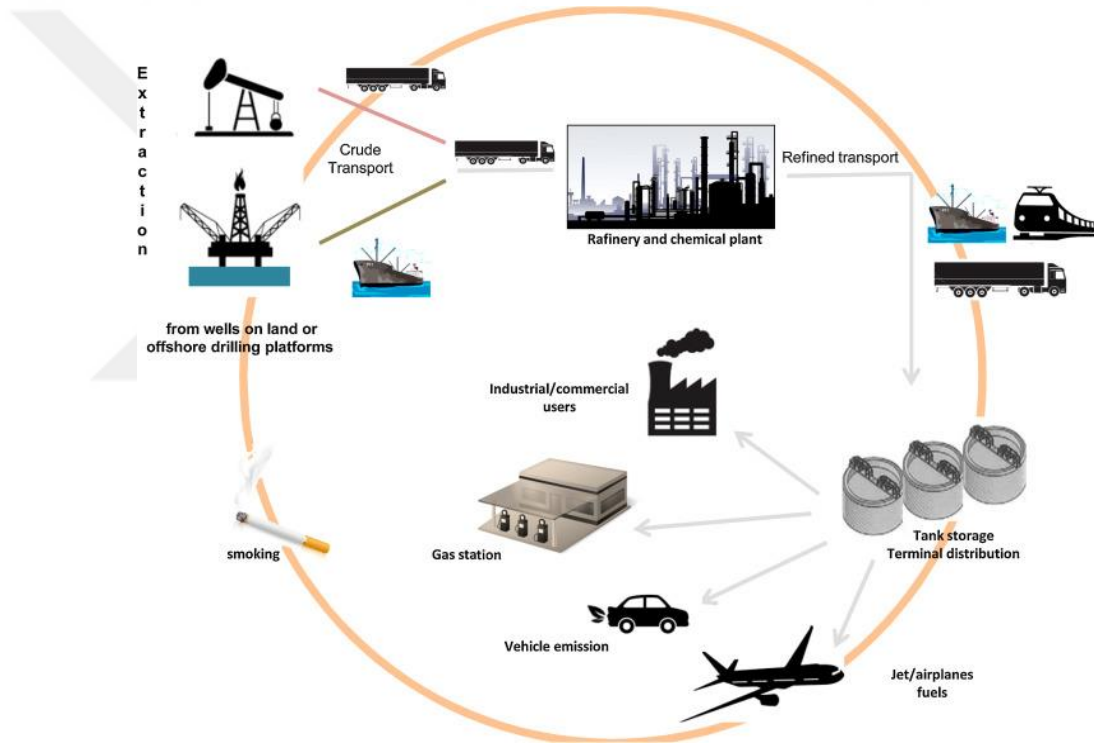
Elektrokimyasal yöntemlerin en çok kullanılan yöntemlerinden biri olan voltametri; tıp, eczacılık ve petrokimya gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Voltametrinin temel çalışma prensibi; elektrokimyasal bir hücreye uygulanan gerilim ile ortaya çıkan kimyasal değişim sonucu hücreden geçen akımın ölçülmesine dayanır. Voltametrik yöntemler kullanılan ekipman itibari ile diğer yöntemlere göre daha ucuzdur ve ayrıca sonuçların güvenilirliği yüksektir.

Bu tez çalışmasında ham petrolde bulunan ağır metallerden biri olan nikelin miktar tayini voltametrik bir yöntemle yapıldı ve deneyler sırasında çalışma elektrodu olarak bor katkılı elmas elektrot (BDD) kullanıldı. Yapılan çalışmada nikelin en doğru bir şekilde elektrokimyasal özelliklerinin elde edilebilmesi için değişik tampon çözeltilerde, farklı gerilim, derişim, pH ve frekanslarda ölçümler yapıldı ve optimum sonuçlar elde edilerek ham petrolde miktar tayininde uygulandı.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

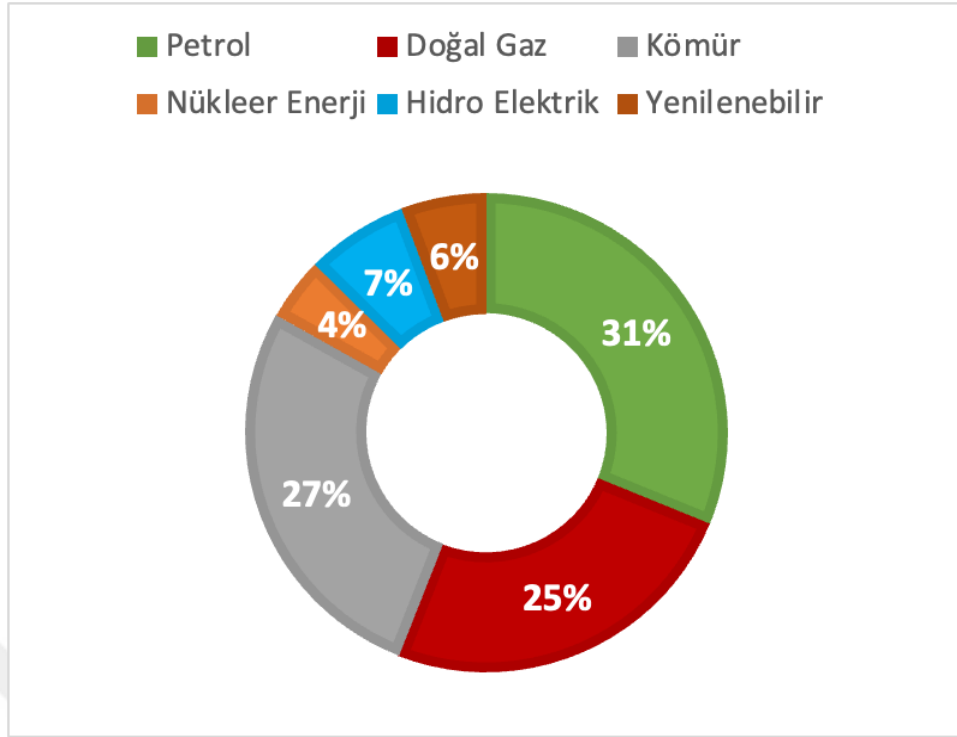
2.1. Ham Petrol ve Ağır Metaller

19. yüzyılın sonlarında ilk petrol kuyusunun keşfi ile enerji sektörü artık eskisi gibi olmayacaktı. İlk başlarda lambalarda gazyağı olarak kullanılan petrol, günümüze kadar teknolojinin gelişmesi ile enerji sektörünün vazgeçilmez bir ham maddesi haline gelmiştir. Karadan veya denizin kilometrelerce altından çıkarılan petrol türevlerinden binlerce ürün elde edilmektedir fakat Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi en çok kullanım yerleri enerji ve ulaşımdır.



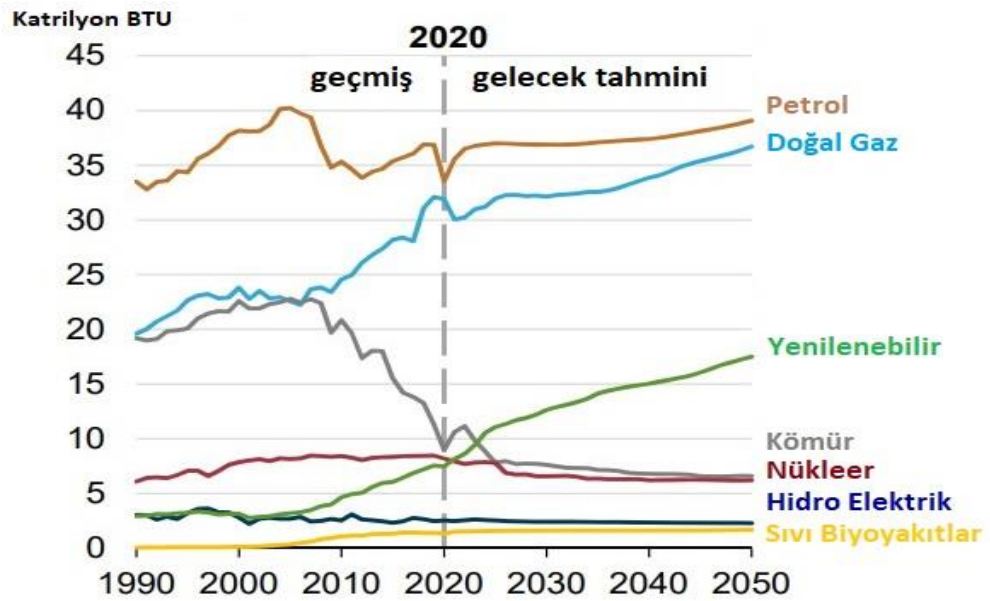
Şekil 2.1. Petrol ve türevlerinin ürün çeşitleri ve kullanım yerleri (Angelini ve ark., 2016)

Günümüzde petrol, Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi enerji alanında dünyada en çok tüketilen ham madde olma özelliğini korumaktadır. Fosil kaynaklardan olan kömür ve doğal gaz petrolden sonra gelmektedir.



Şekil 2.2. 2020 yılı küresel birincil enerji tüketim oranları (Statistical Review of World Energy, 2021)

Petrolün kullanımının biteceği söylentilerine karşın ABD Enerji Bilgi İdaresinin yaptığı Şekil 2.3.'te gösterilen çalışmada artan enerji talebi doğrultusunda petrole olan ihtiyaç devam edecektir.



Şekil 2.3. 2020 yılı sonrası küresel enerji tüketim trendi tahmini (U.S. Energy Information Administration, 2021)

Petrolün, enerji ve birçok alanda kullanımı insanların hayatını kolaylaştırdığı gibi beraberinde bazı zorluklarda getirmektedir. Örneğin petrolün içerisinde bulunan ağır metaller ve kükürt olmak üzere yüksek seviyedeki kirleticiler petrolün rafine edilmesini daha da zorlaştırır. Bu kirleticiler, rafineri operasyonları boyunca, yüzeylerde ciddi hasar (korozyon, katalizörün devre dışı bırakılması) dahil olmak üzere birçok olumsuz etkiye sahiptir ve ayrıca bu bileşiklerin üründen uzaklaştırma işleri maliyet, karmaşıklık ve risk doğurur (Attia ve ark., 2020). Nikel petrolde bulunan en yoğun metallerden biridir ve büyük ölçüde klorofil öncüllerinden türetilen porfirin kompleksleri olarak var olduğu düşünülmektedir (Barwise, 1990). Nikelin ham petrolde en fazla bulunan metallerden biri olması ve petrolün yer altından çıkarılmasından itibaren rafineriye gönderilmesi ve buradaki proseslerden geçerek işlenmesine kadar ki süreçte sistemlerde meydana gelebilecek zararları en aza indirmek için ham petrolde tayin edilmesi önem arz eder.

Nikel gibi bazı metallerin miktar tayini çalışmalarında birçok teknikten faydalanılabilmektedir. Bu tekniklerden elektrokimyasal, spektroskopik ve kromatografik yöntemler disiplinler arası çalışmalarda ön plana çıkmaktadır.

Spektroskopi yöntemlerinden bazı çalışmalar şu şekilde incelenmiştir; Khayamian ve ark. (1999) tekil değer ayrışmasına dayalı kısmi en küçük kareler modellemesini, amonyum 2-amino 1-sikloheksan-1-ditiyokarbamat kompleksleri olarak Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin eşzamanlı spektrofotometrik tayini için uyguladılar. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) için saptama limitlerini sırasıyla 0.072, 0.021 ve 0.063 $\mu\text{g/ml}$ olarak buldular. Gondal ve ark. (2006) lazer kaynaklı parçalanma spektroskopisi (LIBS) yöntemi ile Arabistan ham petrol kalıntılarında Ca, Fe, Mg, Cu, Zn, Na, Ni, K ve Mo gibi eser elementleri inceledi. Molina ve ark. (2007) çok farklı 5 Kolombiya ham petrolünün ^1H nükleer manyetik rezonans spektrumunun 12 bölgesindeki rezonans sinyallerinin integral alanlarının ve bir ham karışımın seçilen fizikokimyasal özellikler ve standart damıtma kesme verimleri ile ilişkilendirildiği bir yöntem geliştirdi. Sedykh ve ark. (2011) elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi (ETAAS) ve endüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) ile ham petrollerde nikel ve vanadyum tayini gerçekleştirmişlerdir. Nikel için alt limit tayinlerini ETAAS kullanarak 0.10 g/t, ICP-AES kullanarak 6.5 g/t bulmuşlardır.

Kromatografi yöntemleri kullanılarak; Tadayon ve ark. (1999) ham petroldeki vanadyum, nikel ve demirin ayrılması ve aynı anda tayini için ters fazlı yüksek

performanslı sıvı kromatografi yöntemini uygulamışlardır. Vanadyum, nikel ve demirin tayin limitlerini sırasıyla 0,9, 0,4 ve 0,7 ng olarak bulmuşlardır.

Elektrokimyasal yöntemlerden voltametri yöntemi kullanılarak nikel tayini ile alakalı birçok çalışma yapılmıştır. Sancho ve ark. (2000) rafine pancar şekerinde nikel ve kobaltın numune ön işleme tabi tutulmadan adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile tayinini gerçekleştirmişlerdir. Rafine pancar şekeri örneklerinde bu toksik elementlerin tayininde $50 \mu\text{gkg}^{-1}$ altında nikel ve $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ altında kobalt konsantrasyonları bulunmuştur. González ve ark. (2002) bir katyon değiştirici modifiyeli karbon pasta elektrotu ile anodik adsorptif sıyırma voltametri yöntemi kullanarak nikel tayini gerçekleştirmişlerdir. Tespit sınırı, 200 mVs^{-1} ’lik bir doğrusal gerilim tarama hızında $0.005 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Morfobos ve ark. (2004) döner diskli bizmut film elektrotunda kare dalga adsorptif sıyırma voltametrisi ile nikel(II) ve kobalt(II)’nin eş zamanlı tayinini gerçekleştirmişlerdir. Saptama limitlerini Co(II) için 70 ngL^{-1} ve Ni(II) için 100 ngL^{-1} olarak bulmuşlardır. Kokkinos ve ark. (2008) adsorptif sıyırma voltametrisi ile nikel(II) tayini için entegre mikrofabiye elektrotlara sahip tek kullanımlık cıva içermeyen çip üzerinde hücre cihazları kullanmışlardır ve Ni(II) için saptama limitini 100 ngL^{-1} olarak bulmuşlardır.

Bu tez çalışmasında elektroanalitik yöntemler kullanılarak nikelin ilk defa voltametri yöntemi kullanarak ham petrol içinde tayini yapılmıştır. Yapılan deneylerde metaller için daha önceki çalışmalarda da güvenilirliği kanıtlanan BDD elektrodu kullanılmıştır. Deneylerde voltametrik yöntem olarak önce CV yöntemi, daha sonra ise SWV yöntemi uygulanmıştır. 3. bölümde gösterilen materyal ve yöntemler ile elde edilen araştırma 4. bölümde ortaya konuldu ve 5. bölümde de sonuç ve öneriler sunulmuştur.

2.2. Analitik Kimya

Analitik kimya, genel kimyanın ana bilim dallarından biridir ve ilk günlerinden beri önemli olmuştur çünkü çalışma yapılan ve incelenen maddenin hangi elementlerden ve kimyasallardan oluştuğunu belirlemek için analitik kimya yöntemleri uygulanır. Kimyasal analiz iki şekilde uygulanır; bunlar kalitatif (nitel) ve kantitatif (nicel) analizlerdir. Kalitatif analiz maddenin hangi element ve bileşiklerden meydana geldiğini bulmaya yarar, fakat kütle ve konsantrasyon hakkında bilgi vermez. Kantitatif

analiz ise bu maddeyi oluşturan bileşenlerin hangi kütle ve konsantrasyonlarda olduğunu bulmak için kullanılır.

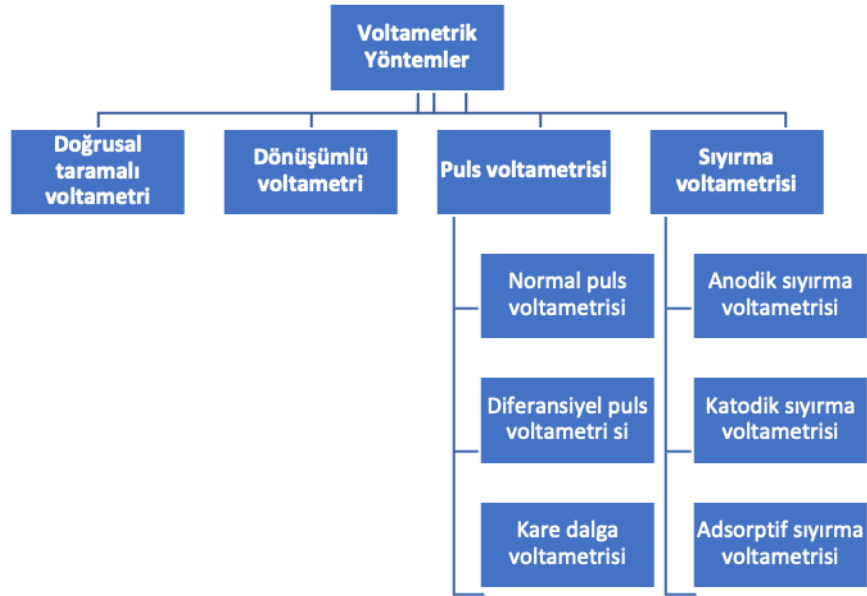
2.3. Elektrokimya

Elektrokimya, çözeltilerin elektriksel özelliklerinin ölçüldüğü analitik kimya bilim dalının önemli bir bölümüdür. Elektrokimyasal tepkimelerde sistemdeki gerilim, akım, yük miktarı, iletkenlik gibi elektriksel özelliklerin değişimi ile sistemdeki kimyasal enerji arasındaki ilişki incelenir.

Elektroanalitik yöntemlerde, kantitatif analiz yöntemi ile elektrokimyasal hücredeki analitin gerilim ve akım değerleri ölçülerek çok düşük sınırlara kadar miktar tayini yapılabilir. Bu yöntemler potansiyometri, kulometri ve voltametri olmak üzere 3 grup altında toplanır. Potansiyometri de elektrot gerilimlerinin farkı ölçülür, kulometri de elektrokimyasal hücrenin zamana bağlı olarak akımı ölçülür, voltametri yönteminde ise elektrokimyasal hücrenin gerilimi değiştirilerek hücrenin akım değeri ölçülür.

2.4. Voltametri

Voltametride gerilimin fonksiyonu olarak akım ölçülür ve bu akım mikroamper ile miliamper arasında değişir. Elde edilen akım ve gerilim eğrisine voltamogram denilir. Genelde üçlü elektrot sistemi kullanılır ve bunlar; çalışma, referans ve yardımcı elektrot olarak adlandırılır. Voltametrik yöntemler en temel olarak Şekil 2.4.'te gösterildiği gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 2.4. Voltametrik yöntemler ve sınıflandırması

Çalışma elektrotunda gerilim, çözelti bileşimine bağlı olarak değişir ve burada maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi gerçekleşir. Birçok yıldır cıva elektrotları, yüksek duyarlılığa, tekrarlanabilirliğe ve yenilenebilirliğe sahip olmalarından dolayı iz metallerinin tayininde tercih edilen dönüştürücü olmuştur fakat cıvanın toksikliğinden dolayı alternatif çevre dostu elektrot materyalleri araştırılmıştır (Wang, 2005). Çalışma elektrodu olarak seçilen BDD elektrot voltametrik yöntemlerde kullanılmakta ve her geçen gün daha popüler hale gelmektedir. BDD, analitik kimya, çevre bilimi, biyolojik bilim, malzeme bilimi gibi birçok alanda çevre dostu bir elektrot malzemesi olarak büyük ilgi görmektedir (Cobb ve ark., 2018; Muzyka ve ark., 2019; Baluchová ve ark., 2019; Trelu ve ark., 2019; Lourencao ve ark., 2020). BDD elektrotunun elektrokimya ve elektroanalizde kullanımı, yüzey yapı özelliklerine dayanmaktadır (Tachiki ve ark., 2005; Kavan ve ark., 2015; Tryk ve ark., 2007; Liu ve ark., 2007; Moraes ve ark., 2017; Cinkov'a ve ark., 2016). Son yıllarda, BDD elektrotu çeşitli gerçek numunelerdeki biyolojik olarak aktif maddelerin analizi, elektrokimyasal atık su arıtımı, elektro organik sentez ve elektrokimyasal sensörlerin etkinliğinin test edilmesi gibi çeşitli alanlarda uygulanmaktadır (Mielech-Łukasiewicz ve Sta'skowska, 2015; Mielech-Łukasiewicz ve Starczewska, 2019; Panizza ve ark., 2008; Zhou ve Zhi, 2009). Analizler, yüksek duyarlılık, düşük tayin limiti ve iyi bir kararlılık ile karakterize edilir. Bununla birlikte, birçok analit durumunda, BDD elektrotunun özelliklerinin, yüzeyine bağlı olarak farklılık gösterdiği vurgulanmalıdır. Hidrofobik ve hidrofilik

karakter, uygun elektrokimyasal (katodik ve/veya anodik) işleme yoluyla modüle edilebilir. Ön arıtma prosedürü için en yaygın ortam $0.5 \text{ molL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ' tür. Katodik/Anodik ön işlem esas olarak kaydedilen voltametrik sinyalleri güçlendirmek ve ölçüm sonuçlarının tekrarlanabilirliğini sağlamak için kullanılır. Aynı zamanda, anodik veya katodik ön işlem prosedürünün amacı elektrot yüzeyinde adsorbe edilen maddelerin miktarını azaltmak veya uzaklaştırmak ve ölçümlerin tekrarlanabilirliğini sağlamaktır (Sartori ve ark., 2017; Carlos ve Oliveira-Brett, 2010).

Yukarıda sunulan literatür bilgilerine göre, BDD elektrot yüzeyine uygulanan aktivasyon türüne (anodik veya katodik polarizasyon) bağlı olarak elektrot yüzeyi pozitif veya negatif yüklenebilir. Bu benzersiz özellikler, BDD elektrotlarının elektrokimyasal tayinlerde hassas ve güvenilir olarak kullanılmasına imkân sağlar (Kondo, 2022).

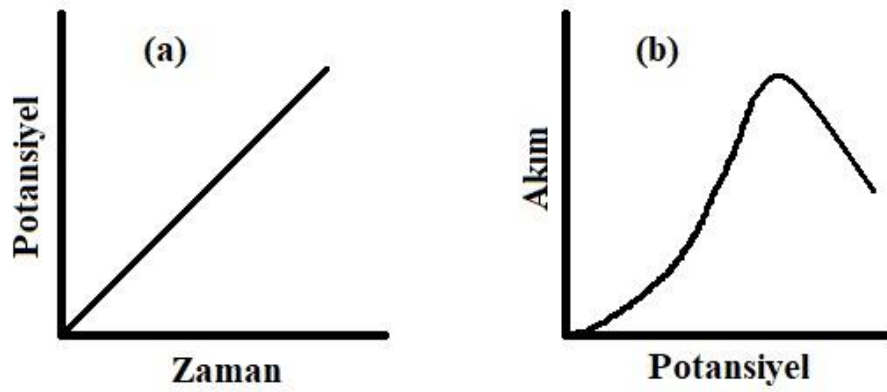
Referans elektrotunda gerilim, analiz süresince sabit kalır. Bu elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir ve daha sonra ortamdaki klorür sayesinde çökelirler. Katodik akım geçtiğinde ise metaller indirgenir ve tekrar çökerek ortamdaki metal iyonları dengede kalır, böylece gerilim değişmeden kalır. Bu çalışmada referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot kullanılmıştır.

Yardımcı elektrotun kullanım amacı ise referans elektrota akım geçirilmeden çalışma elektrodu ve yardımcı elektrottan akım geçirilip çalışma elektrotun geriliminin referans elektrota karşı ölçülmesini sağlar. Yardımcı elektrotlar genelde soy metallerden seçilir ve bunların gerilimi genellikle ölçülmez. Bu çalışmada yardımcı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.

2.4.1. Doğrusal taramalı voltametri

Doğrusal taramalı voltametrde (LSV) elektrotlar arasında doğrusal olarak artan gerilim uygulanır ve çalışma elektrotu ile yardımcı elektrot arasındaki akım ölçülür. Çalışma elektrotuna uygulanan gerilim ile elektrot yüzeyindeki tepkimeler sonucu elektrot yüzeyi ile çözelti arasında derişim farkı oluşur. Bu da elektrot yüzeyine difüzyon ile kütle aktarımını tetikler.

Şekil 2.5.'te görüldüğü gibi doğrusal olarak artan gerilim ile akım belli bir noktaya kadar artmakta fakat maksimum değere ulaştıktan sonra difüzyon hızının yavaş kalması nedeniyle akım değeri azalmaktadır.

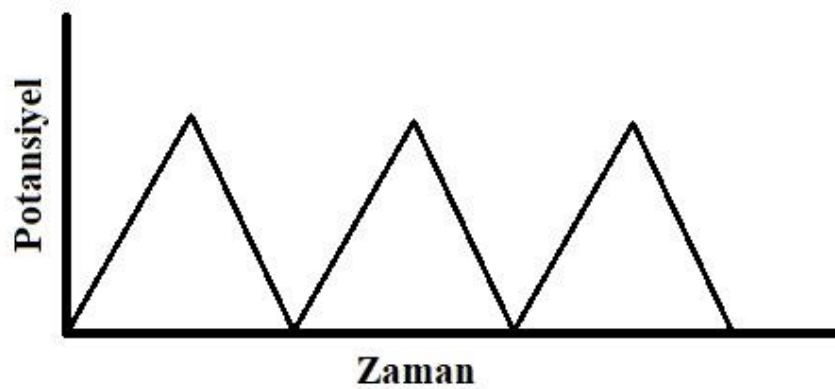


Şekil 2.5. a) Doğrusal taramalı voltametri gerilimi, b) elde edilen voltamogram

2.4.2. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri (CV) yönteminde önce istenen belirli bir noktaya kadar gerilim uygulanır ve daha sonra ters bir yönde gerilim uygulanarak analitin hem yükseltgenme hem de indirgenme özellikleri analiz edilmiş olur. Uygulanan ileri ve ters yöndeki gerilim taraması bir kez yapılabildiği gibi taramaya devam edilerek birden fazla ölçümde yapılabilir. Ayrıca ileri ve ters yönde uygulanan gerilimlerin tarama hızları sabit veya değişken de olabilir. Ölçüm sırasında tarama hızları değiştirilerek bunun elde edilen akım gerilim grafiğindeki pik noktasına etkisi araştırılabilir. Bu yöntem ile ayrıca reaksiyonun tersinir olup olmadığı hakkında da bilgi edinilebilir.

Şekil 2.6.'da birden fazla uygulanan CV gerilim taraması gösterilmiştir. Bu şekilde ileri ve ters yönde uygulanan gerilimler sabit tutulmuştur.



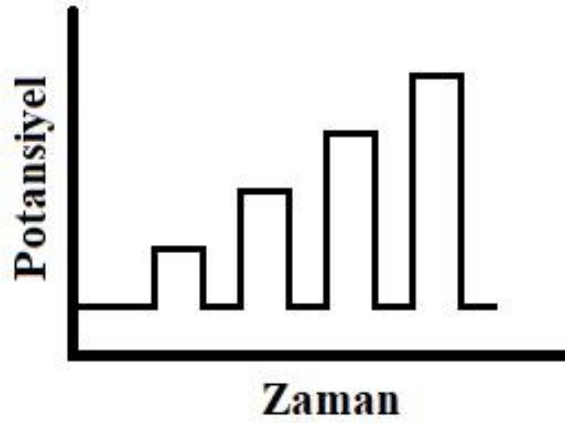
Şekil 2.6. Birden fazla uygulanan dönüşümlü voltametri gerilim taraması

2.4.3. Puls voltametri

Puls voltametri yöntemi doğrusal taramalı voltametri yöntemine alternatif olarak hız ve duyarlılığı arttırmak için geliştirilmiştir. Bu sayede daha düşük derişimlerde miktar tayini yapılabilmektedir. Çeşitli dalga boylarına göre normal puls voltametrisi, diferansiyel puls voltametrisi ve kare dalga voltametrisi olmak üzere 3 farklı puls voltametrik yöntem geliştirilmiştir. Bu tekniklerden kare dalga voltametri (SW) ve diferansiyel puls (DP) yöntemlerinin geniş uygulama alanı olup günümüzde birçok alanda bu yöntemlerden faydalanılmaktadır.

2.4.3.1. Normal puls voltametri

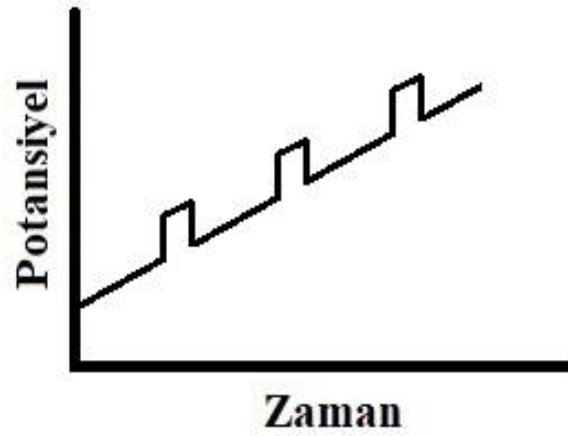
Normal puls voltametri (NPV) yönteminde giderek artan ardışık gerilim pulsalar uygulanır ve akım her bir puls uygulamasının bitimine yakın ölçülür, bu sayede akımın şarj olmasına zaman tanır. Pulsalar arasında gerilim sabit tutularak analitin reaksiyona girmesi engellenir. Şekil 2.7.'de giderek artan NPV örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Giderek artan normal puls voltametri örneği

2.4.3.2. Diferansiyel puls voltametri

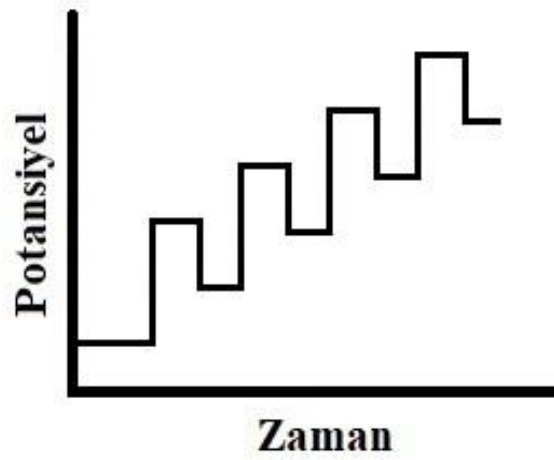
DPV yöntemi normal puls voltametri yönteminde olduğu gibi gerilim bir dizi seri puls olarak uygulanır fakat NPV'den farkı her bir gerilim puls sabit şiddetlidir ve lineer olarak artar. Şekil 2.8.'de lineer olarak artan DPV örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Lineer olarak artan diferansiyel puls voltametri örneği

2.4.3.3. Kare dalga voltametri

SWV yöntemi merdiven şeklinde kare dalga gerilimlerinin üst üste bindirilmesi ile oluşturulan voltametri yöntemidir. Bu yöntemde akım her bir SW dönüşümünde ileri ve ters yöndeki pulsların sonunda iki kez ölçülerek farkları alınır. Elde edilen akımlar arasındaki fark ile analite uygulanan gerilimin grafiği çizildiğinde pik şeklinde bir voltamogram elde edilir. Pikin tepe noktasının gerilimi ve yüksekliği analitin elektrokimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. Şekil 2.9.'da gerilimlerin üst üste bindirilmesi ile oluşturulan SWV yöntemi gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Gerilimlerin üst üste bindirilmesi ile oluşturulan kare dalga voltametri yöntemi

2.4.4. Sıyırma voltametri

Sıyırma voltametrisi (SV), voltametrinin bir alt bölümünü oluşturur ve elektroanalitik kimyadaki en önemli teknik gruplarından biridir. Minimal numune hazırlama ile bu elektrokimyasal teknik, rutin olarak 10^{-5} - 10^{-9} M arasındaki eser bileşenleri mükemmel hassasiyet ve seçicilikle tanımlama ve nicelme yeteneğine sahiptir (Batley ve Florence, 1974). İki aşamaya dayanır: (i) analitin çalışma elektrotu üzerinde veya içinde biriktiği, sabit gerilimde bir ön-konsantrasyon aşaması; (ii) bir gerilim-akım grafiğinde (voltamogram) tepe noktasına yükselten, örnekte yüksekliği veya alanı analit derişimi ile orantılı olan ve önceden konsantre edilmiş analitin çözeltiye geri sıyrıldığı gerilim bir taramayı içeren bir sıyırma adımı (Abollino ve ark., 2018). Sıyırma voltametrisi ölçüm adımlarının yönüne ve doğasına göre anodik sıyırma voltametrisi (ASV), katodik sıyırma voltametrisi (CSV) ve adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV) olmak üzere 3 başlık altında incelenebilir.

2.4.4.1. Anodik sıyırma voltametri

ASV yönteminde anodik akımlara yol açan pozitif yönlü bir gerilim uygulanır ve indirgenen maddenin çalışma elektrodunda biriktirilmesi sağlanarak ölçüm yapılır. Bu teknikte biriktirme gerilimi, etkili birikmenin sağlanabilmesi için metal iyonun indirgenme geriliminden daha negatiftir.

2.4.4.2. Katodik sıyırma voltametri yöntemi

CSV yöntemi sıyırma voltametrisinin daha az yaygın bir biçimidir. Elektrotta çözünmeyen organik ve inorganik bileşiklerin belirlenmesi için negatif bir gerilim ile indirgeyici bir adımla analitin birikmesine dayanan ölçüm çeşididir.

2.4.4.3. Adsorptif sıyırma voltametri

AdSV yöntemi anodik ve katodik adsorptif sıyırma yöntemi olarak kullanılabilir. Anodik adsorptif sıyırma voltametrisi analit oksitlendiğinde, katodik adsorptif sıyırma yöntemi ise esas olarak hemen hemen her zaman indirgenen metal analitler için kullanılır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

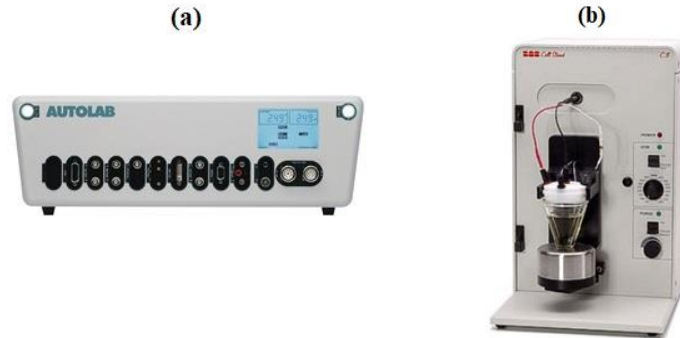
3.1.1. Voltametrik çalışmalarda kullanılan cihaz ve malzemeler

Bu tez çalışmasında kullanılan cihaz ve malzemeler Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Tez çalışması sırasında kullanılan analiz cihazı ve malzemeler

Araç / Gereç	Açıklama
Elektrokimyasal Analiz Cihazı	AUTOLAB, PGSTAT-128N, Nova 1.11
Voltametri hücre standı	BASI C-3 Cell Stand
Elektrotlar	Çalışma elektrotu: bor katkılı elmas elektrotu (BDD) Yardımcı elektrotu: Platin tel (MF 1032, BASI) Karşılaştırma elektrotu: Ag/AgCl (3 M NaCl) (MF 1063, BASI)
Karıştırma sistemi	Manyetik karıştırıcı (ARE heating magnetic stirrer)
Deney hücreleri	3 adet tek bölmeli 10 mL hacimli cam hücre (MR 1208, BASI)
Santrifüj	Soğutmalı Hettich ROTINA 380R
pH metre	Termo scientific Orion 3 star pH metre
Duyarlı terazi	Precisa 320XB 220A
Pipet	Çeşitli ölçülerdeki makro ve mikro pipetler
Farklı ölçülerde cam malzemeler	Deney tüpleri, beher ve cam tüpler.

Voltametrik ölçümlerde kullanılan elektrokimyasal analiz cihazı (AUTOLAB, PGSTAT-128N) ve voltametri hücre standı Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. a) Elektrokimyasal analiz cihazı, b) voltametri hücre standı

3.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde Adı	Açıklama
Nikel	1000 mg/l (Merck)
Fosforik Asit (%85)	H ₃ PO ₄ (Merck)
Asetik Asit (% 99-100)	CH ₃ COOH (Merck)
Borik Asit	H ₃ BO ₃ (Merck)
Sodyum Hidroksit	NaOH (Merck)
Nitrik Asit (% 65)	HNO ₃ (Merck)
Hidroklorik Asit	HCl (Merck)
Sodyum Klorür	NaCl (Merck)
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄ (Merck)

Yapılan tüm deneylerde Milli-Q sistemi (Millipore) ile saflaştırılmış su kullanılmıştır.

3.1.3. Çözeltilerin hazırlanması

Deneyler sırasında nikel çözeltisi ve destek çözeltileri olarak Britton-Robinson, asetat ve fosfat tamponları hazırlanmıştır. Kullanılan maddeler dış ortamda ışıktan etkilenmemesi adına deney sonrası +4 °C sıcaklıktaki buzdolabında muhafaza edilmiştir.

3.1.3.1. Nikel çözeltisi

Bu çalışmada Çizelge 3.2.'de belirtildiği gibi Merck firmasının 1000 mg/L Ni ölçüsünde Ni(NHO₃)₂ “Nickel ICP standard” ürünü kullanıldı.

3.1.3.2. Destek çözeltileri

Tez çalışmasında yapılan deneylerde destek elektroliti çözeltisi olarak Britton-Robinson (BR) tamponu (0.04 M, pH 3.0-9.0), asetat tamponu (0.01 M, pH 4.8), fosfat tamponu (0.01 M, pH 3.0-7.4) çözeltileri kullanılmıştır. Britton-Robinson (BR, 0.04 M, pH 3.0) tamponu hazırlamak için 15.35 M fosforik asitten (H₃PO₄) 2.605 mL, 17.485 M

asetik asitten (CH_3COOH) 2.287 mL ve katı borik asitten (H_3BO_3) 2.47 gr alınarak 1000 mL hacimli balon joje de saf su eklendikten sonra istenen pH değeri elde edene kadar 5.0 M NaOH ve HCl takviyeleri yapılmıştır. Fosfat tamponu hazırlamak için 0.1 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ karışımına bir miktar 5.0 M HCl ve bir miktar 0.5 M NaOH ilave edilerek istenilen pH değerine ayarlandı. Asetat tamponu hazırlamak için ise 0.1 M CH_3COOH çözeltisine yine aynı şekilde bir miktar 5.0 M HCl ve bir miktar 0.5 M NaOH ilave edilerek istenilen pH değerine ayarlandı. 500 mL 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi hazırlamak için 17.739 M H_2SO_4 ten 14.1 mL kullanıldı ve üzerine saf su eklenerek istenilen derişimde aktive edici asit elde edildi.

3.1.4. Elektrokimyasal ölçümler

Nikelin elektrokimyasal olarak tayini çalışmasında voltametri yöntemi kullanıldı ve ölçümlerde 3 elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrotu elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur ve bu elektrotta indirgenme ve yükseltgenmeler meydana gelir. Yapılan deneylerde çalışma elektrodu olarak BDD elektrot kullanılmıştır. Bu çalışmada referans elektrodu olarak gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) kullanılmıştır. Yardımcı elektrot kullanım amacı ise deney sırasında sadece çalışma elektrodundan ve yardımcı elektrottan akım geçirilir, sonrasında çalışma elektrotunun gerilimi yardımcı elektrotun gerilimi temel alınarak karşılaştırılır. Bu çalışmada yardımcı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.

Elektrokimyasal analiz için voltametrik ölçümler, AUTOLAB PGSTAT-128N cihazı ve voltametri hücre standı ile gerçekleştirilmiştir. Cihazdan gelen 3 adet bağlantı kabloşuna deneylerde kullanılan çalışma, referans ve yardımcı elektrotlar yerleştirilir ve bu elektrotlar voltametrik hücre standında tepe bölmesinde tutturularak ölçümlerin yapılmasına olanak sağlar.

Deney hücreleri her çalışmadan önce 0.1 M HNO_3 içerisinde bekletildi ve kullanılmadan önce saf su ile yıkanmıştır. Deneyler sırasında kullanılan tüm çözeltiler ışıık ve sıcaklıktan etkilenmemesi için $+4\text{ }^\circ\text{C}$ buzdolabında muhafaza edildi. Bu çalışmada deneyler sırasında yapılan tüm voltametrik ölçümler ve analizler AUTOLAB, PGSTAT-128N cihazı ile entegre çalışan Metrohm Autolab B. V. NOVA bilgisayar programı ile ölçüldü ve kayıt altına alındı. Elde edilen voltamogramlar 4. bölümde sunuldu ve 5. bölümde sonuçlar tartışıldı.

3.2. Yöntem

Elektrokimyasal ölçümlerde çalışmanın doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini sağlamak amacı ile kullanılan malzemeler her deney öncesi aşağıdaki aşamalardan geçirilmiştir;

- ✓ BDD elektrodu Al_2O_3 çözeltisi ile hassas bir şekilde temizlendi ve saf su ile yıkandı.
- ✓ BDD elektrodu analiz cihazına bağlandıktan sonra her gün ölçümlere başlamadan önce katodik yönde 0.5 M H_2SO_4 ortamında -3.0 V / 300 sn süresince elektrokimyasal olarak aktive edildi.
- ✓ Çalışma elektrodu üzerinde kararlı ve tekrar edilebilir sinyaller elde etmek için BDD elektrodu her analiz arasında 0.5 M H_2SO_4 ortamında -3.0 V / 30 sn süresince aktive edildi.

Nikelin ham petrol içerisindeki miktar tayini çalışması kapsamında öncelikle BDD elektrodunda elektrokimyasal ölçümler CV yöntemi uygulanarak incelendi.

- ✓ İlk olarak nikel dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelendi ve bu yöntemde (-0.5 V) $\rightarrow$ (+0.6 V) $\rightarrow$ (-0.5 V) gerilim tarama aralığında deneyler gerçekleştirildi.
- ✓ 1×10^{-5} M Ni çözeltisinin 12.5-600 mVs^{-1} arasında çeşitli tarama hızlarından elde edilen dönüşümlü voltamogram grafikleri elde edildi.

Bu çalışmada dönüşümlü voltametri yöntemine ek olarak nikel miktarının tayininde SWV yönteminden faydalanılmıştır.

- ✓ Öncelikle voltamogramların en doğru sonucu vermesi amacı ile optimum destek çözeltisi bulma çalışması yapıldı. Bu amaçla 0.01 M ve pH 4.8 asetat tamponu, 0.04 ve pH 3.0-9.0 aralıklarında BR tamponları ve 0.01 M ve pH 3.0-7.4 değerlerinde fosfat tamponları incelendi.
- ✓ Çalışmada kullanılacak optimum destek çözeltisini bulduktan sonra (-2 V) – (-1 V) arasında biriktirme gerilimi (E_{dep}) ve (0 sn) – (210 sn) arasında biriktirme süresi (t_{dep}) incelendi.
- ✓ Optimum değerler bulunduktan sonra SW parametrelerinden; (0.001 V) – (0.015 V) arasında adım gerilimi (ΔE_s), (0.01 V) – (0.15 V) arasında kare dalga amplitüdü (ΔE_{sw}) ve son olarak (5 Hz) – (70 Hz) arasında kare dalga frekansı (f) incelenerek optimum parametreler bulundu.

3.2.1. Voltametrik yöntemin ham petrol örneğine uygulanması

Bu çalışmada nikelin gerçek bir örnekte miktar tayini uygulaması kapsamında 18 API (Amerika petrol ve doğal gaz endüstrisi standardı) değerinde bir ham petrol numunesi incelenmiştir. API ve spesifik gravite (petrol yoğunluğu/su yoğunluğu) arasındaki ilişki aşağıdaki formülde gösterilmiştir. Çalışmada kullanılan petrol numunesi laboratuvarda incelendi ve viskozitesi yaklaşık olarak 3000 cSt (60 °F) bulunmuştur.

$$API = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \quad (3.1)$$

Deneyler sırasında ham petrolü, BR pH 3.0 tamponunda çözmek için bir miktar saf toluen kullanıldı ve petrolün çözünmesi sağlandı. Ham petrolde nikel tayini standart ekleme yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Belirli hacimlerle standart nikel çözeltisinden eklemeler yapıldı ve akım gerilim voltamogramları elde edildi. Son olarak elde edilen voltamogramlar, standart nikel voltamogramları ile karşılaştırıldı.

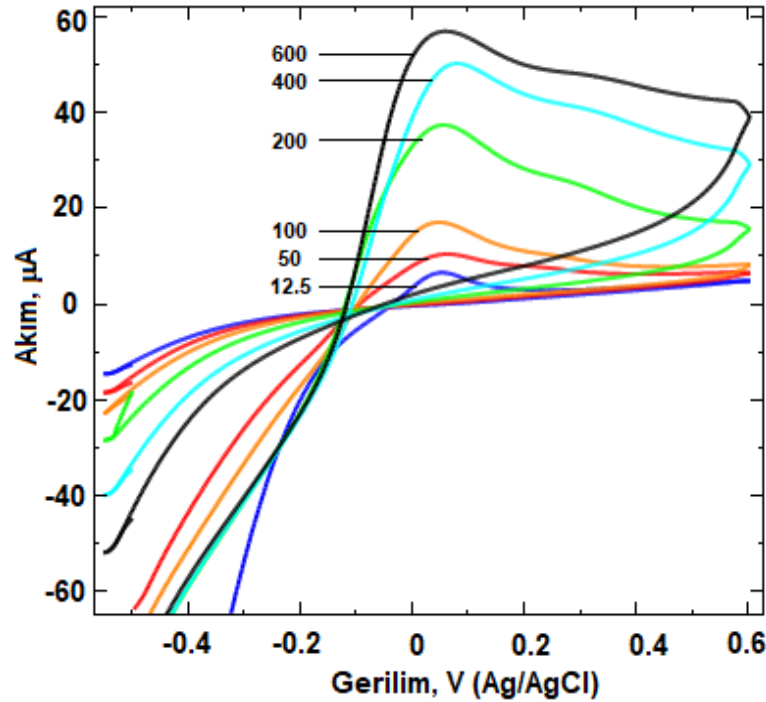
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Nikelin Elektroanalitik Yöntemi ile İncelenmesi

Voltametri yöntemi ile yapılan elektroanaliz çalışmasında çalışma elektrodu olarak seçilen katı BDD elektrodu üzerinde biriken nikelin; akım karşısında gerilimini, voltamogram üzerindeki pikin yapısını, redoks tepkimelerini ve elektrokimyasal davranışını incelemek için farklı pH değerlerindeki destek elektrolit çözeltilerinde, gerilim tarama hızları, biriktirme gerilimi ve biriktirme zamanı değiştirilerek ve voltametrik yöntemlerden CV ve SWV yöntemleri kullanılarak incelendi.

4.1.1. Dönüşümlü voltametri yöntemi etkisi

Bu çalışmada nikel CV yöntemi kullanılarak $(-0.5 \text{ V}) \rightarrow (+0.6 \text{ V}) \rightarrow (-0.5 \text{ V})$ gerilim tarama aralığında ve her ölçüm sırasında gerilim tarama hızı 100 mVs^{-1} artırılarak CV ölçümleri yapıldı. Şekil 4.1.'de $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ Ni çözeltisinin $12.5\text{-}600 \text{ mVs}^{-1}$ arasında çeşitli tarama hızlarından elde edilen dönüşümlü voltamogram grafikleri gösterilmiştir.

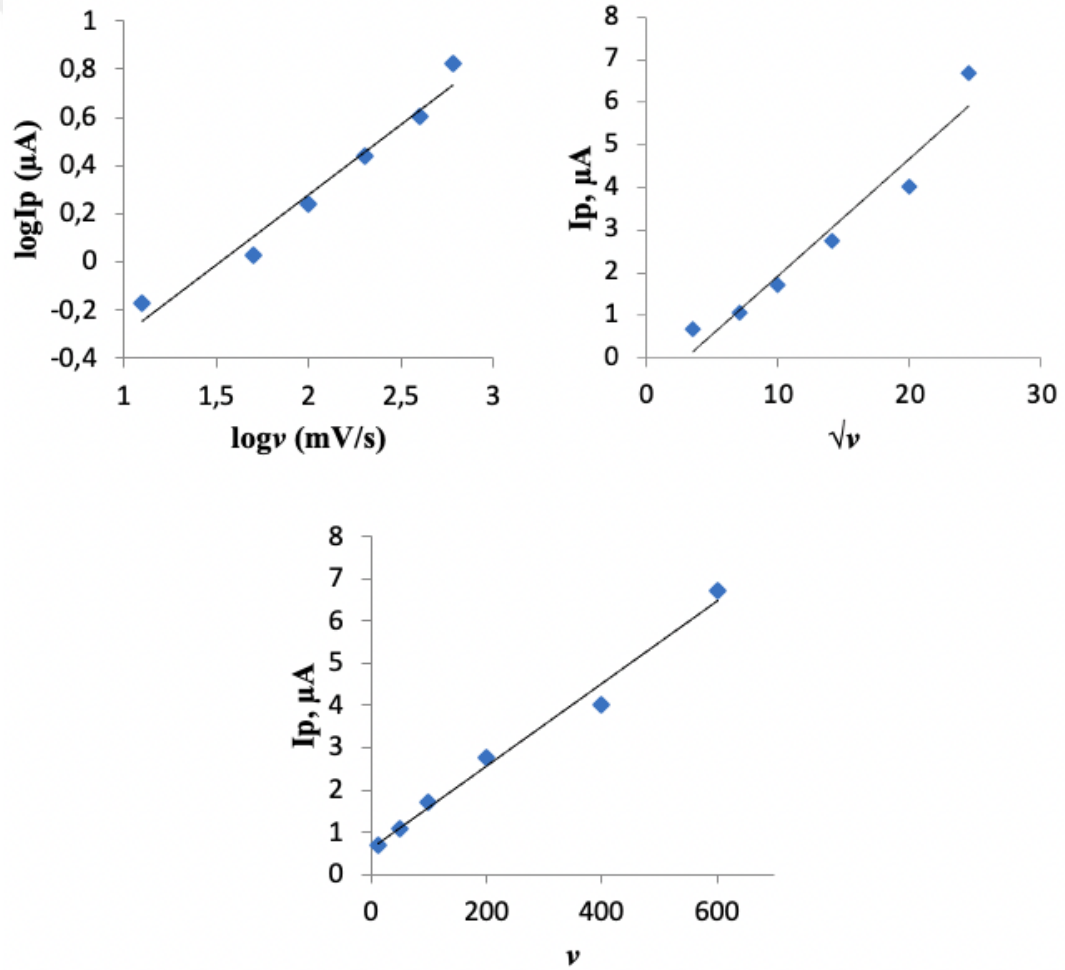


Şekil 4.1. $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ Ni çözeltisinin BR pH = 3.0 ortamında $12.5\text{-}600 \text{ mVs}^{-1}$ tarama hızları arasında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Aşağıda gösterilen Çizelge 4.1.'de nikelin miktar tayini çalışmasında dönüşümlü voltametri yöntemi kullanarak farklı tarama hızlarında elde edilen akım–gerilim voltamogramlarının pik gerilimleri ve bu değerlerin logaritmik sonuçları gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Tarama hızının nikelin voltamogramlarındaki pik akımı ve pik gerilimi üzerine etkisi. Nikel derişimi 1×10^{-5} M, destek elektrolidi 0.04 M BR pH 3.0, yöntem CV

v (mV/s)	$\sqrt{v}$	$\log v$ (mV/s)	I_p , μA	$\log I_p$ (μA)	E_p (mV)
12,5	3,536	1,097	0,678	-0,169	49,286
50	7,071	1,699	1,062	0,026	51,727
100	10,000	2,000	1,725	0,237	56,844
200	14,142	2,301	2,752	0,440	59,286
400	20,000	2,602	4,035	0,606	68,583
600	24,495	2,778	6,704	0,826	89,286



Şekil 4.2. Nikelin BR pH=3.0 ortamında tarama hızlarından elde edilen $\log I_p$ - $\log v$, I_p - $\sqrt{v}$ ve I_p - v grafikleri

Şekil 4.2.'de verilen, CV yöntemi ile $12.5 - 600 \text{ mVs}^{-1}$ aralığındaki gerilim tarama hızlarından elde edilen doğru denklemleri aşağıda gösterilmiştir.

$$\begin{aligned} \log I_p &= 0.5856 \log v - 0.8901 & R^2 &= 0.9657, (r = 0.9827) \\ I_p &= 0.2755 \sqrt{v} - 0.8132 & R^2 &= 0.9427, (r = 0.9709) \\ I_p &= 0.0098 v + 0.6087 & R^2 &= 0.9864, (r = 0.9932) \end{aligned}$$

Elektrokimyasal analizlerde elektrotlar üzerinde difüzyon kontrollü bir reaksiyonda $I_p/\sqrt{v}$ grafiğinin eğiminin doğrusal çıkması beklenirken, I_p/v grafiğinin eğiminin üstel olarak artması beklenir. Elektrotlar üzerinde adsorpsiyon kontrollü bir reaksiyonda ise I_p/v grafiğinin doğrusal çıkması beklenirken $\log I_p/\log v$ doğrusunun eğiminin ise ideal şartlarda 1 bulunması beklenir. Elde edilen grafiklerde difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon olması durumunda ise eğimin 0.5-1 aralığında olması beklenirken tamamen difüzyon katkılı durumlarda eğimin 0.5 olması beklenir (Laviron ve ark., 1980).

Bu çalışmada BDD elektrodu kullanarak elde edilen sonuçlar ve grafikler değerlendirildiğinde I_p/v grafiğinin eğiminin kısmen üstel değişimi, $I_p/\sqrt{v}$ grafiğinin eğiminin doğrusal ve $\log I_p/\log v$ eğiminin ise 0.5856 bulunarak 0.5'ten büyük olması BDD elektrodu yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon olabileceğini göstermektedir.

4.1.2. Kare dalga voltametri yöntemi etkisi

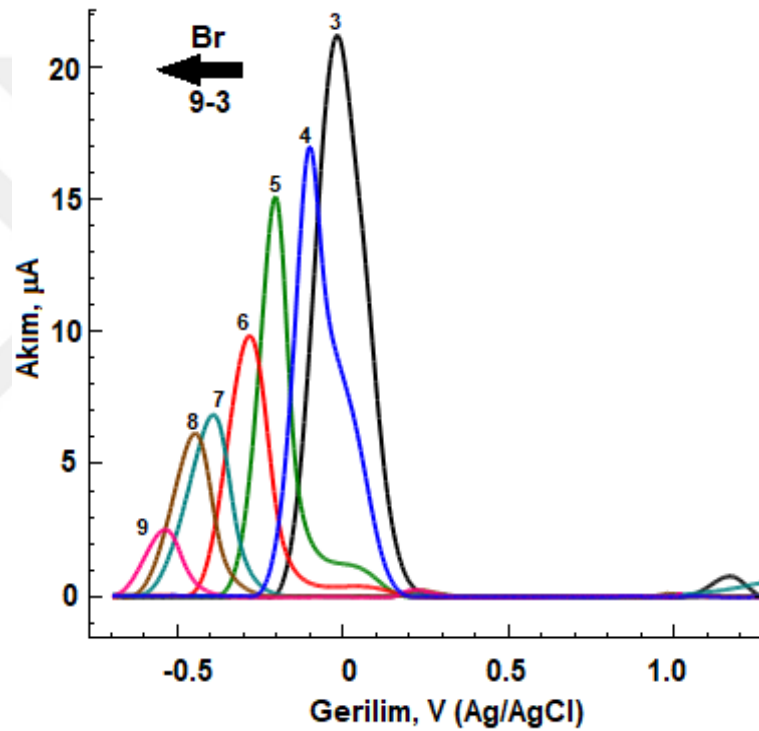
SW-AdSV yöntemi kullanılarak 1×10^{-5} M Ni çözeltisinin; 0.01 M ve pH 4.8 değerinde asetat tamponunda, 0.04 M ve pH 3.0-9.0 aralıklarında BR tamponlarında, 0.01 M ve pH 3.0-7.4 değerlerinde fosfat tamponlarındaki voltamogramları incelenmiştir. Elektroanaliz çalışmasında biriktirme gerilimi $E_{\text{dep}} = (-2 \text{ V}) - (-1 \text{ V})$ arası ve biriktirme süresi $t_{\text{dep}} = (0 \text{ sn}) - (210 \text{ sn})$ arası incelendi. Daha sonra SW parametreleri; adım gerilimi $\Delta E_s = (0.001 \text{ V}) - (0.015 \text{ V})$ arası, kare dalga amplitüdü $\Delta E_{\text{sw}} = (0.01 \text{ V}) - (0.15 \text{ V})$ arası ve kare dalga frekansı $f = (5 \text{ Hz}) - (70 \text{ Hz})$ arası incelenmiştir.

4.1.2.1. Destek elektroliti ve pH etkisi

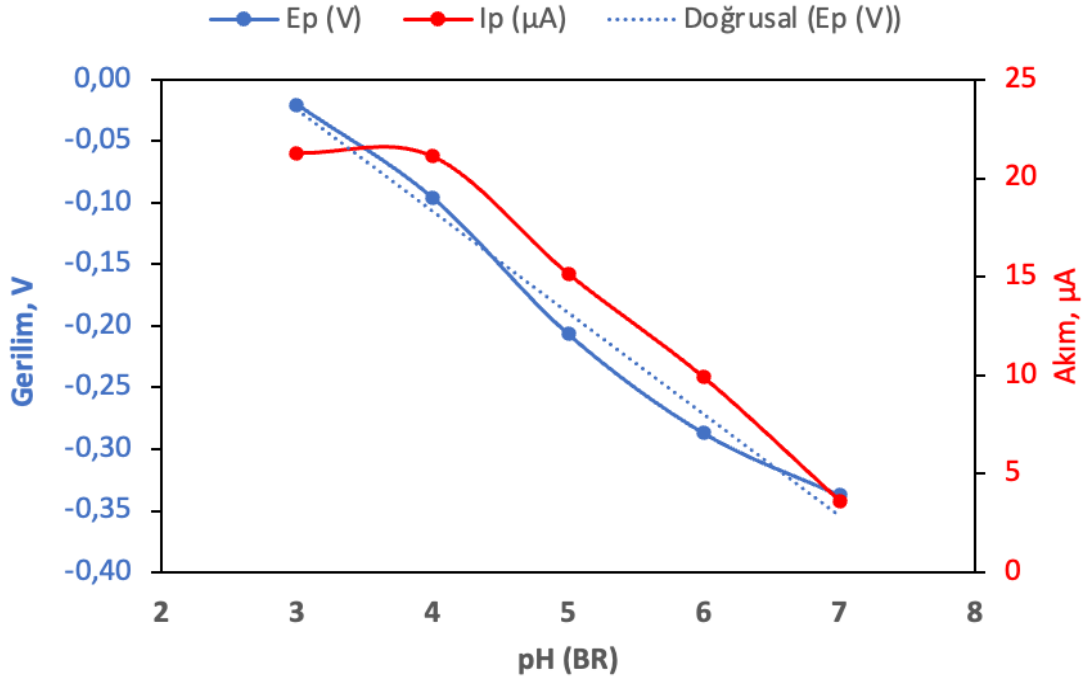
Tez çalışmasının bu kısmında, nikelin BDD elektrot üzerinde en duyarlı ve simetrik sinyallerin elde edildiği destek elektrolit ve pH değeri tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaç için 1×10^{-5} M Ni çözeltisinin, (0.01 M, pH 4.8 değerinde) asetat

tamponunda, (0.04 M, pH 3.0-9.0 aralıklarında) BR tamponlarında, (0.01 M, pH 3.0-7.4 değerlerinde) fosfat tamponlarındaki voltamogramları incelenmiştir.

1×10^{-5} M Ni çözeltisinin, pH 3.0-9.0 aralıklarında değişen BR tamponlarına ilave edildiğinde elde edilen voltamogram diyagramları Şekil 4.3.'de gösterilmiştir. Şekil detaylı bir şekilde incelendiğinde pH arttıkça BDD elektrot üzerinde nikelin yükseltgenmesinin daha negatif bölgelere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu çalışmada SW parametreleri olarak adım gerilimi 0.005 V, amplitüt 0.02 V ve frekans değeri 20 Hz kullanılmıştır. Şekil 4.3. ve şekil 4.5'te görüldüğü gibi en duyarlı ve simetrik voltamogramların BR pH 3.0 tampon ortamında elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.3. 1×10^{-5} M Ni çözeltisinin SW-AdSV yöntemi kullanılarak pH=3.0-9.0 BR tamponları ile voltamogram eğrileri

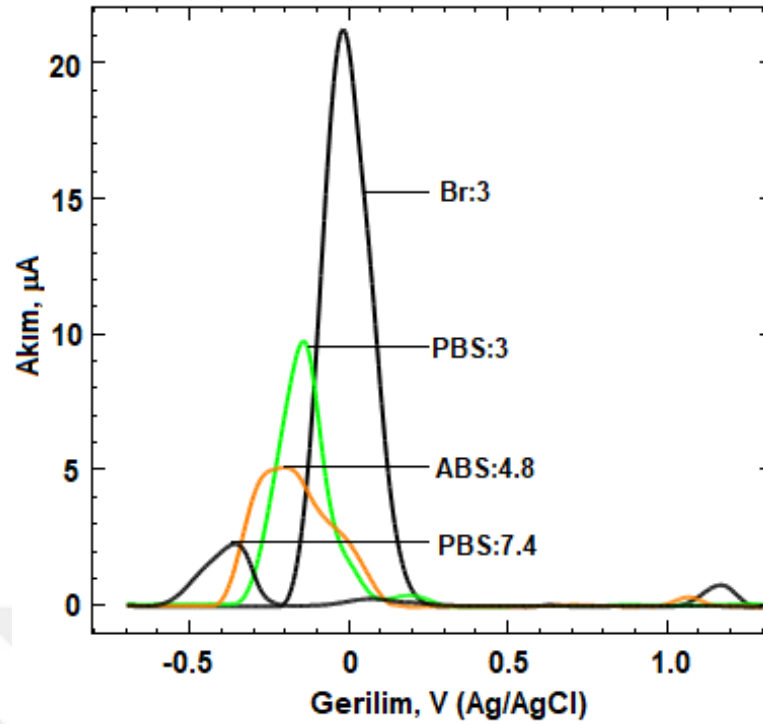


Şekil 4.4. BR tamponları ile Ni çözeltisinin pik gerilimi (Ep) ve pik akımı (Ip) üzerine etkisi

Şekil 4.4.'te görüldüğü gibi pik gerilimi (Ep) - pH (BR) ilişkisi incelendiğinde aşağıda belirtilen bir doğru denklemi ortaya çıkmaktadır.

$$(pH\ 3.0 - 7.0); \quad E_p (V) = -0.0826\ pH + 0.2235 \quad R^2 = 0.9862, (r = 0.9931)$$

Ayrıca BR tamponları arasında optimum değer olarak seçilen BR pH = 3.0 tamponu; ABS pH = 4.8 ve PBS pH = 3.0-7.4 tamponları ile karşılaştırıldı. Elde edilen voltamogramlar Şekil 4.5.'te gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi en uygun voltamogram BR pH = 3.0 tamponundan elde edilmiştir.

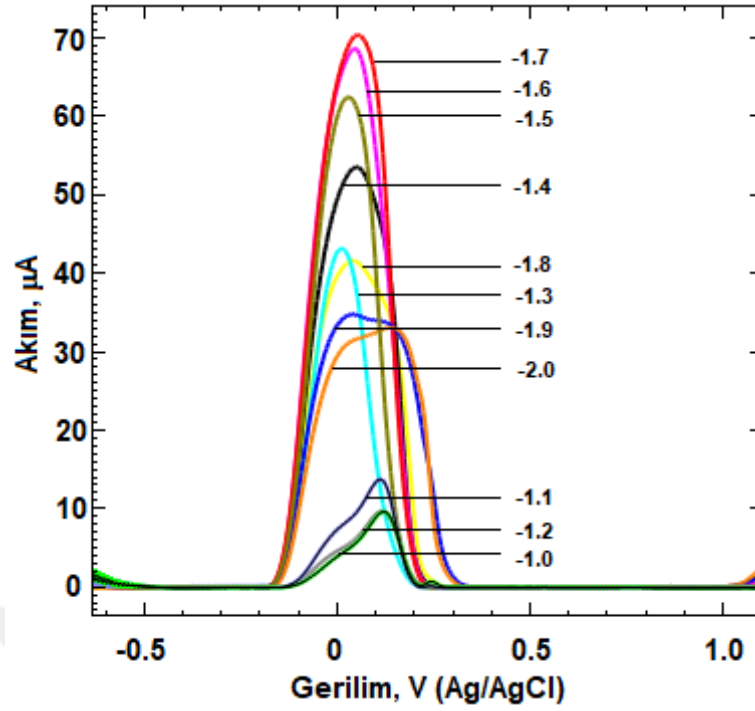


Şekil 4.5. SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 tamponu ile ABS pH = 4.8 ve PBS pH = 3.0-7.4 tamponları arasındaki ilişki

4.1.2.2. Biriktirme gerilimi ve biriktirme süresi etkisi

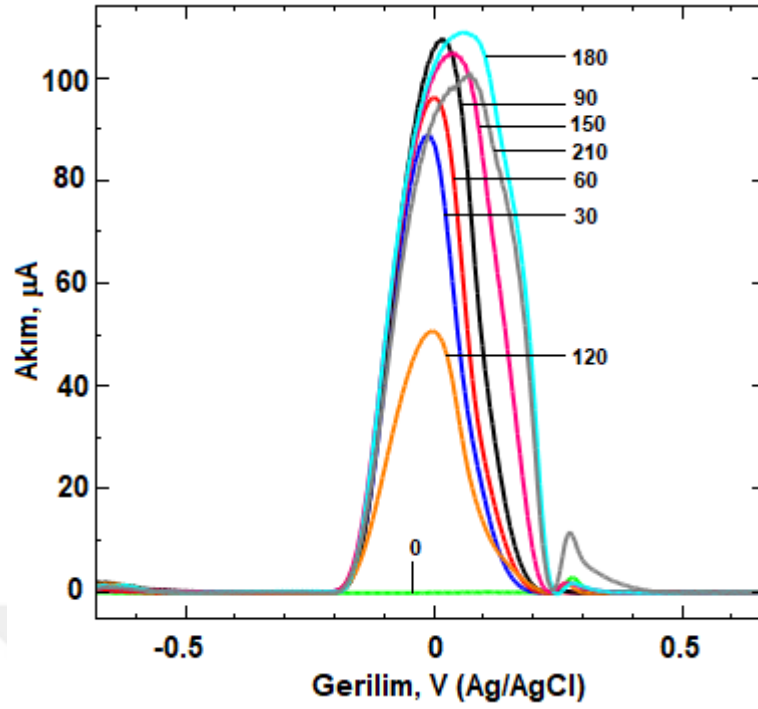
Yapılan deneylerde elde edilen voltamogramların duyarlılığını arttırmak amacı ile voltametrik çalışmada BDD elektrot üzerinde biriktirme gerilimi $E_{dep} = (-2 \text{ V}) - (-1 \text{ V})$ arasında ve biriktirme süresi $t_{dep} = (0 \text{ sn}) - (210 \text{ sn})$ arası değerlerde incelendi ve elde edilen optimum sonuçlar sonraki deneyler için kullanıldı.

Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi (-2 V) ve (-1 V) arasında değişen E_{dep} değerlerinden en uygun voltamogram olarak $E_{dep} = -1.7 \text{ V}$ seçilmiştir. Bu çalışma sırasında $t_{dep} = 60 \text{ sn}$ değerinde sabit tutulmuştur.



Şekil 4.6. E_{dep} değerinin (-2.0 V) ve (-1.0 V) arasında SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında incelenmesi

Şekil 4.7.'de görüldüğü gibi (0 sn) ve (210 sn) arasında değişen t_{dep} voltamogramlarından en uygun pik $t_{dep} = 90$ sn seçilmiştir. Diğer biriktirme süresi değerlerinde voltamogramların saptığı ve düzgün bir eğri vermediği görülmüştür. Ayrıca özellikle $t_{dep} = 150$ sn den sonra 0.2 V gerilimin pozitif yönünde voltamogram grafiğinde bozulma görülmüştür. Bu çalışma sırasında önceki biriktirme gerilimi çalışmasından en uygun olarak elde edilen $E_{dep} = -1.7$ V değeri sabit tutulmuştur. Böylelikle bundan sonraki çalışmalarda $E_{dep} = -1.7$ V olarak ve $t_{dep} = 90$ sn olarak bu değerler sabit tutulmuştur.

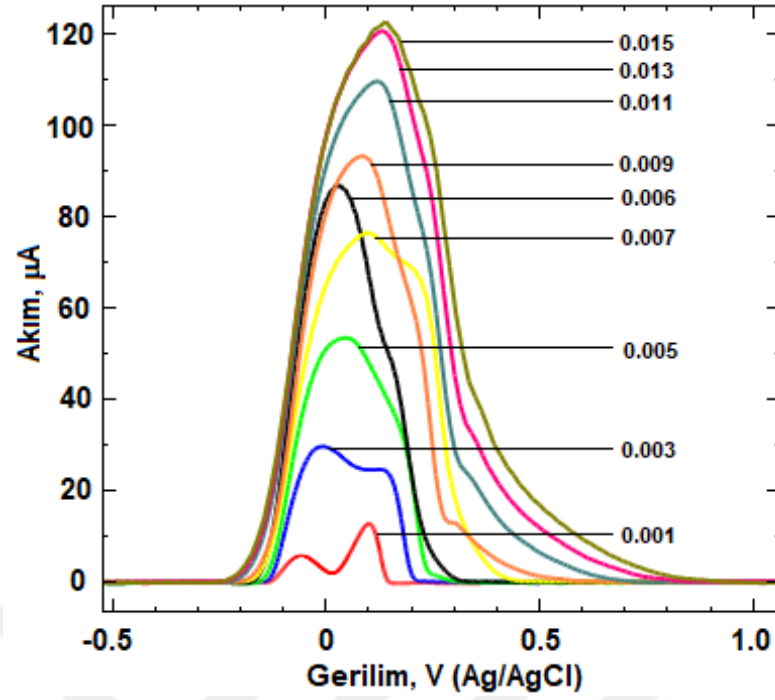


Şekil 4.7. t_{dep} değerinin (0 sn) ve (210 sn) arasında SWV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında incelenmesi

4.1.2.3. Adım gerilimi, kare dalga amplitüdü ve kare dalga frekansı etkisi

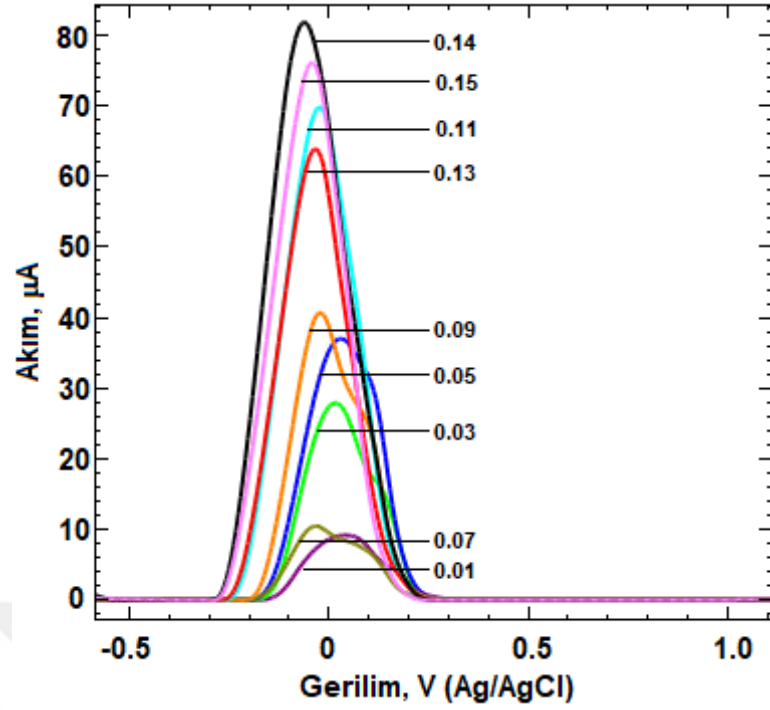
Deneylerde en uygun pH değerinde elde edilen destek tamponu ve optimum olarak belirlenen biriktirme gerilimi ve biriktirme süresi sonrasında SW parametrelerinden; adım gerilimi (ΔE_s), kare dalga amplitüdü (ΔE_{sw}) ve kare dalga frekansı (f) değerleri incelendi.

Şekil 4.8.'de görüldüğü gibi (0.001 V) ve (0.015 V) arasında değişen ΔE_s voltamogramlarından en uygun olarak $\Delta E_s = 0.006$ V voltamogramı seçilmiştir. Bu çalışma sırasında diğer parametreler sabit tutulmuştur.



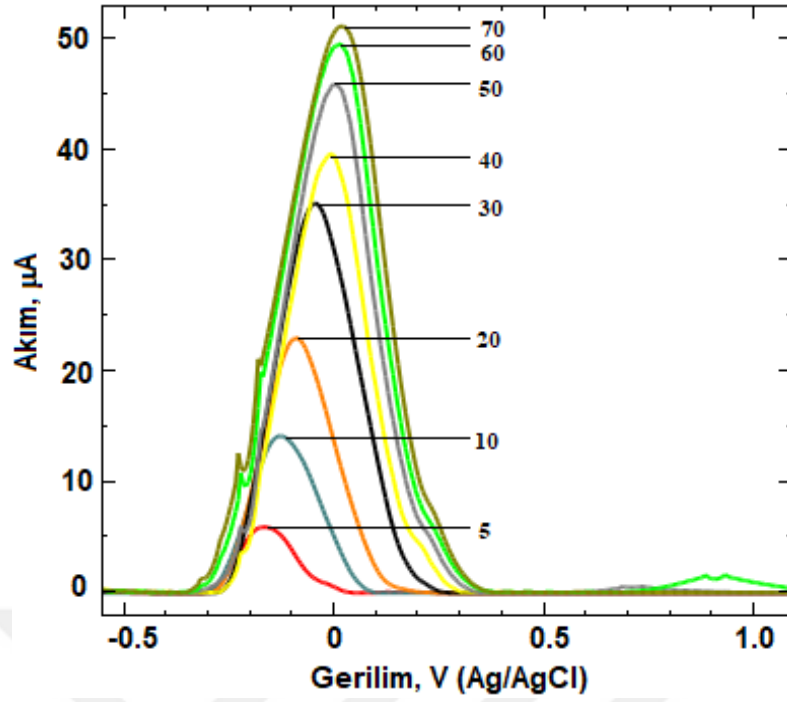
Şekil 4.8. ΔE_s değerinin (0.001 V) ve (0.015 V) arasında SWV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında incelenmesi

Şekil 4.9.'da görüldüğü gibi (0.01 V) ve (0.15 V) arasında değişen ΔE_{sw} voltamogramlarından en uygun olarak $\Delta E_{sw} = 0.14$ V voltamogramı seçilmiştir. Diğer kare dalga amplitüdü değerlerinden elde edilen voltamogramların pik değerleri daha düşük çıkmış ve bazı voltamogram şekillerinin üzerinde sapmalar görülmüştür. Bu çalışma sırasında diğer parametreler sabit tutulmuştur. Deneyler sırasında parametrelerin doğruluğundan emin olmak için her bir değer çalışması en az 3 defa tekrarlanmıştır.



Şekil 4.9. ΔE_{sw} değerinin (0.01 V) ve (0.15 V) arasında SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında incelenmesi

Şekil 4.10.'da görüldüğü gibi (5 Hz) ve (70 Hz) arasında değişen f voltamogramlarından en uygun olarak $f = 30$ Hz voltamogramı seçilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi $f = 30$ Hz üstündeki frekanslarda voltamogram üzerinde sapmalar meydana gelmiştir ve bu sebeple optimum voltamogram grafiği veren $f = 30$ Hz frekansı çalışmalarda kullanılmıştır.



Şekil 4.10. f değerinin (5 Hz) ve (70 Hz) arasında SWV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında incelenmesi

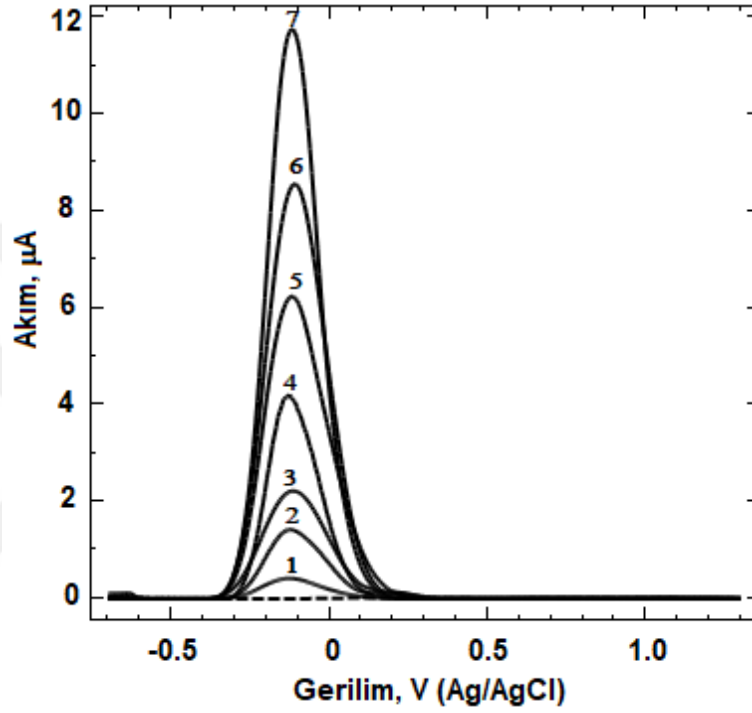
4.1.3. Nikelin analitik performans sonuçları

Bu çalışmada nikelin voltametrik yöntemi ile analitik çalışmaları yapıldı ve elde edilen optimum destek çözeltisi, voltametri yöntemi ve parametreleri Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Nikelin tayini için voltametrik yöntem ile elde edilen en iyi deneysel ve aletsel parametreler

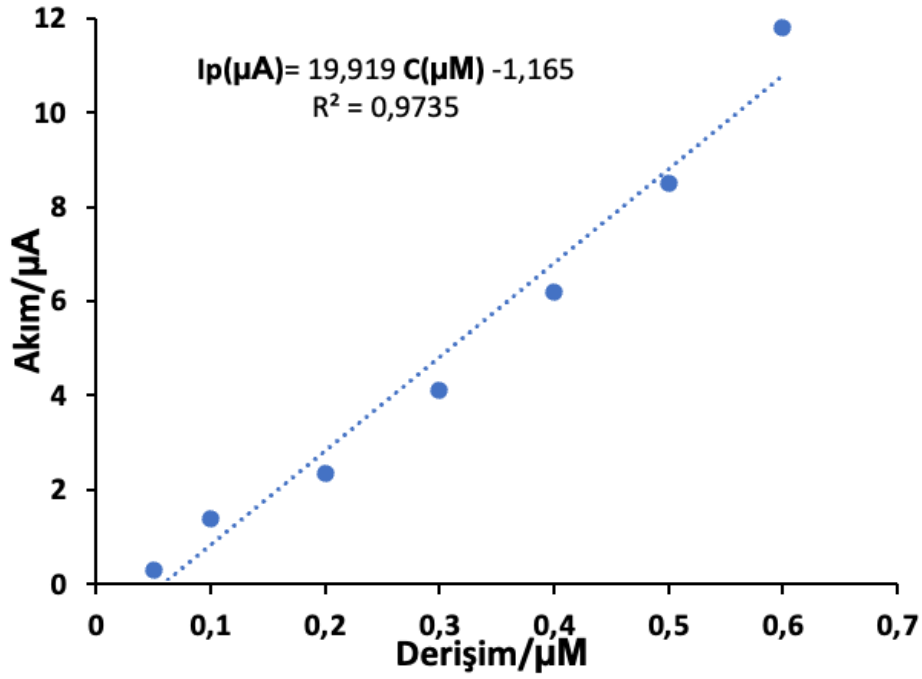
Parametreler	Optimum bulgular
Yöntem	SW-AdSV
Elektrot	BDD
Destek elektrolit	BR tamponu (pH 3.0)
Adsorptif sıyırma değişkenleri	
E_{acc}	-1.7 V
t_{acc}	90 s
Kare-dalga değişkenleri	
Frekans (f)	30 Hz
Amplitüd (ΔE_{sw})	140 mV
Adım gerilimi (ΔE_s)	6 mV

Optimum çalışma koşullarında, geliştirilen voltametrik yöntem için $0.05 \mu\text{M}$ – $0.6 \mu\text{M}$ derişim aralığında BR (pH=3) ortamında SW-AdSV yöntemi uygulanarak BDD elektrodu üzerinde Ni standart çözeltilerinin voltamogramları kaydedilmiştir. Anodik pik akım sinyali şiddeti Ni derişimi ile $[i_p (\mu\text{A}) = 19.919 C(\mu\text{M}) - 1.165 (r = 0.988 n=7)]$ ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.11.'de nikelin kalibrasyon çalışmasından elde edilen voltamogramlar gösterilmiştir.



Şekil 4.11. SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında nikelin $5 \times 10^{-8} \text{ M}$ ile $6 \times 10^{-7} \text{ M}$ çözelti derişimleri arasındaki kalibrasyon çalışması

Şekil 4.12.'de ise nikelin kalibrasyon çalışmasından elde edilen voltamogramların pik değerlerinin doğrusal grafiği gösterilmiştir.



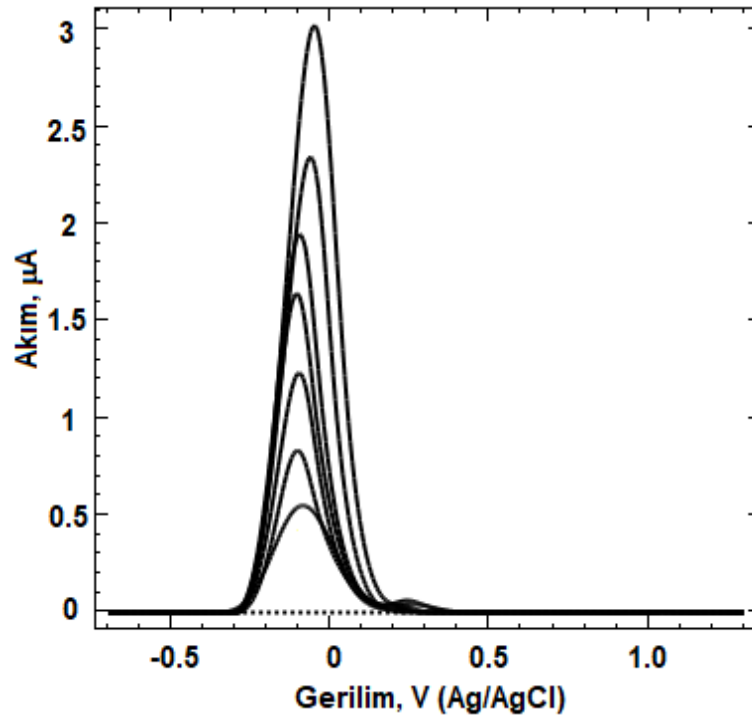
Şekil 4.12. Nikelin SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında kalibrasyon voltamogramlarının pik değerlerinden elde edilen derişimlerin doğrusal grafiği

Bu çalışmadan görüldüğü gibi voltametrik yöntem ile BDD kullanılarak nikelin düşük derişimlerde miktar tayini yapılabilmesine imkân verir. BDD elektrot yüzeyinde BR tamponunda (pH 3.0) ortamında Ni için geliştirilen voltametrik yöntemin tekrar edilebilirlik düzeyini saptamak için 0.3 μM derişimindeki çözeltiler aynı gün içinde 9 kez SW-AdSV eğrileri kaydedilmiştir. Bu akım eğrilerinin gerilim değerleri ve pik akım değerleri okunarak elde edilen bulgular gün içi kesinlik olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yükseltgenme pik gerilimi ve pik akımı için BSS değerleri %1.05 ve %2.15 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca BDD çalışma elektrodunun tekrarlanabilirliği ve çalışmalarda gösterdiği sürekliliği bu elektrodun başarısını ön plana çıkarmaktadır. Ayrıca 2. bölümde belirtilen BDD elektrodu ile yapılan çalışmalar, bu elektrodun birçok alanda başarı ile kullanıldığını göstermektedir.

Kalibrasyon çalışması sırasında elde edilen eğriler yardımıyla gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve en düşük tayin sınırı (LOQ) değerleri şu formüllere göre hesaplanmıştır; $LOD = 3 s/m$; $LOQ = 10 s/m$. Eşitliklerde yer alan s değeri en düşük derişime karşılık gelen pik akımının (3 değer ortalaması olarak) standart sapmasını, m değeri ise kalibrasyon grafiğinin eğim değerini göstermektedir. LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.003 μM ve 0.01 μM olarak saptanmıştır.

4.2. Gerçek Örnek Analizleri

Nikelin kare dalga voltametri yöntemi kullanarak elde edilen kalibrasyon çalışmasının uygulanabilirliği ham petrol numunesinde incelenmiştir. Yöntemin ham petrol numunesine uygulanması çalışmasında 18 API standardı değerine sahip bir ham petrol numunesi incelenmiştir. Geliştirilen yöntemin gerçek örneklerdeki analitik performans özelliklerini doğrulamak ve uygulanabilirliğini göstermek için ham petrol numunelerine uygulanmıştır. Ayrıca geliştirilen yöntemin doğruluk ve kesinliğini kontrol etmek amacıyla geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Bunun için, bölüm 3.2.1.'de açıklandığı gibi hazırlanan ham petrol çözeltisi üzerine standart Ni çözeltisinden doğrusallık sınırlarını aşmamak koşulu ile ardışık eklemeler yapılmış ve her eklemekten sonra voltamogramlar kaydedilmiştir. Sadece petrol numunesi ve Ni ilavelerinden sonra elde edilen voltamogramlardan görüldüğü gibi girişim yapan herhangi bir analitik sinyale rastlanmamıştır (Şekil 4.13). Şekil 4.13.'de açıkça görüldüğü gibi, yaklaşık -0.15 V dolayında gözlenen anodik pik değerinin, Ni standart eklemeleri sonunda $[I_p(\mu A) = 0.7084 C(\mu M) + 2696 \text{ } r = 0.989, n = 7]$ doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.13. Ham petrolde bulunan nikelin SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında kalibrasyon çalışması

Çizelge 4.3.'te gösterildiği gibi, elde edilen geri kazanım sonuçlarına göre bu çalışmada SW-AdSV yöntemi kullanarak geliştirilen elektroanalitik yöntemde kullanılan BDD elektrotun, Ni'in ham petrol numunelerinde seçici ve doğru bir şekilde tayin edilebileceğini göstermiştir.

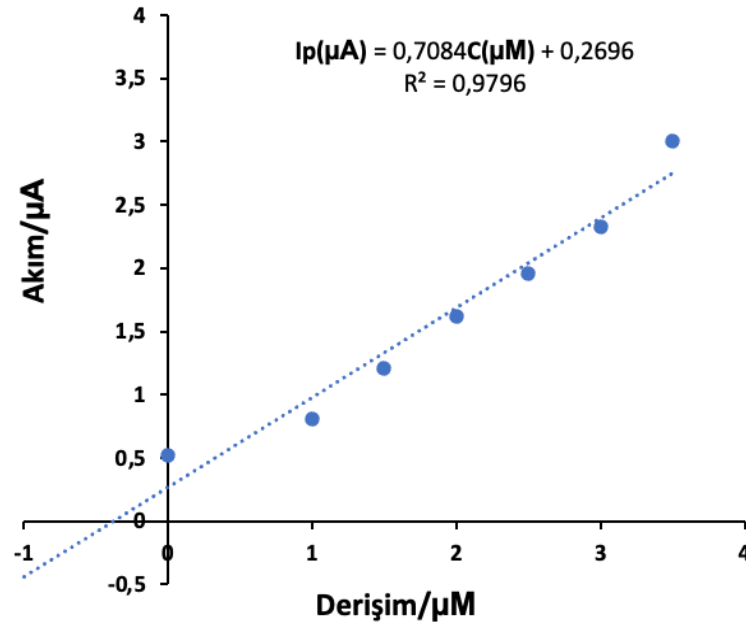
Çizelge 4.3. Ham petrolde standart ekleme yöntemi kullanılarak nikel analizi

İlave edilen(μM)	Bulunan(μM) ^{a,b}	Geri Kazanım ^b (%) $\pm$ %BSS
0.0	0.42	± 4.15
1.5	1.97	103 ± 3.42
2.5	2.72	92 ± 3.75
3.5	3.75	95 ± 4.12

^aSon çözeltideki derişim

^bSonuçlar, üç analizin ortalamasıdır.

Şekil 4.14.'te ise standart katma yöntemi ile çözeltiye eklenen ham petrolün derişiminin akım karşısında elde edilen doğrusal grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.14. SW-AdSV yöntemi ve BDD elektrodu kullanarak BR pH = 3.0 ortamında standart katma tekniği ile çözeltiye ham petrol eklenmesi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ham petrol bölgesel olarak farklılık göstermesine rağmen genel olarak yüksek miktarda ağır metaller içermektedir. Nikel elementi de petrol içindeki yoğunluğu en fazla olan elementlerden biridir. Bu sebeple petrolün yer altından çıkarıldıktan sonra dağıtımı ve rafineri işlemlerinden önce bu elementler boru hatlarında, stok tanklarında veya rafineri sistemlerinde katalizör gibi tehlikelere yol açacağından bu tür elementlerin tayininin yapılması önem arz eder. Bu çalışmada nikelin ilk defa voltametri yöntemi kullanarak ham petrol içinde tayini yapılmıştır.

Yapılan deneylerde çalışma elektrotu olarak, metaller için güvenilirliği daha önceki literatür çalışmalarında kanıtlanan BDD elektrotu kullanılmıştır. Voltametrik yöntem olarak önce CV yöntemi, daha sonra ise SWV yöntemi uygulanmıştır.

Uygulanan CV yöntemi; (-0.5 V) $\rightarrow$ (+0.6 V) $\rightarrow$ (-0.5 V) gerilim tarama aralığında ve her ölçüm sırasında gerilim tarama hızı 100 mVs⁻¹ artırılarak yapıldı. CV yöntemi ile 12.5 – 600 mVs⁻¹ aralığındaki gerilim tarama hızlarından elde edilen logIp-logv, Ip- $\sqrt{v}$ ve Ip-v grafiklerinin doğru denklemleri değerlendirildiğinde; Ip/v grafiğinin eğiminin kısmen üstel değişimi, Ip/ $\sqrt{v}$ grafiğinin eğiminin doğrusal ve logIp/logv eğiminin ise yaklaşık olarak 0.6582 bulunarak 0.5'ten büyük olması BDD elektrotu yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü bir adsorpsiyon olabileceğini göstermektedir.

İkinci olarak uygulanan SW-AdSV yönteminde ise kullanılacak en uygun destek çözeltisi için BR tamponu (0.04 M, pH 3.0-9.0), asetat tamponu (0.01 M, pH 4.8), fosfat tamponu (0.01 M, pH 3.0-7.4) çözeltileri teker teker çalışılmış ve en uygun destek çözeltisi olarak BR pH = 3.0 bulunmuştur. Nikelin tayini çalışmasında SW-AdSV yönteminden en uygun voltamogram elde etmek için SW-AdSV parametreleri kendi içinde geniş aralıklarla teker teker incelendi ve biriktirme gerilimi için $E_{dep} = -1.7$ V, biriktirme süresi için $t_{dep} = 90$ sn, kare dalga adım gerilimi için $\Delta E_s = 0.006$ V, kare dalga amplitüdü için $\Delta E_{sw} = 0.14$ V ve son olarak kare dalga frekansı için $f = 30$ Hz voltamogramı seçilmiştir. En uygun parametreleri seçme çalışmalarında diğer parametreler sabit tutulmuştur.

Kalibrasyon çalışması sırasında elde edilen eğriler yardımıyla LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 0.003 μ M ve 0.01 μ M olarak saptanmıştır. Daha sonra nikelin gerçek bir örnekte incelenmesi amacı ile SW-AdSV yöntemi kullanılarak nikelin ham petrol numunesinde miktar tayini yapılmıştır.

Bu çalışmada geliştirilen yöntem ham petrol numunelerine uygulanmıştır. Çalışma sırasında ham petrol çözeltisi üzerine standart Ni çözeltisinden doğrusallık sınırlarını aşmamak koşulu ile ardışık eklemeler yapılmış ve her eklemeden sonra voltamogramlar kaydedilmiştir. Elde edilen voltamogramlardan görüldüğü üzere yaklaşık -0.15 V dolayında gözlenen anodik pik Ni standart eklemeleri sonunda [$I_p(\mu A) = 0.7084 C(\mu M) + 2696$ $r=0.989$, $n=7$] doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. Elde edilen geri kazanım sonuçlarına göre bu çalışmada geliştirilen elektroanalitik yöntemde kullanılan BDD elektrodun, Ni'in ham petrol numunelerinde seçici ve doğru bir şekilde tayin edilebileceğini göstermiştir.

Yapılan çalışmada BDD elektrodu kullanarak voltametrik yöntem ile nikelin düşük derişimlerde miktar tayini yapılabilmesi tespit edilmiştir. Ayrıca BDD elektrodunun tekrarlanabilirliği ve sürekliliği de bu elektrodun başarısını ön plana çıkarmaktadır. Voltametrik yöntem ile metal tayini çalışmasının diğer yöntemler ile kıyaslandığında daha ucuz olduğu düşünülmektedir. Ayrıca elde edilen yüksek duyarlıklı ve mükemmel voltamogramlar bu tür çalışmaların diğer metaller için de yapılabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Abollino, O., Giacomino, A., & Malandrino, M. (2018). Stripping Voltammetry. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14491-9>
- Angelini, S., Bermejo, J. L., Ravegnini, G., Sammarini, G., & Hrelia, P. (2016). Application of the lymphocyte Cytokinesis-Block Micronucleus Assay to populations exposed to petroleum and its derivatives: Results from a systematic review and meta-analysis. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 770, 58–72. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2016.03.001>
- Attia, M., Farag, S., Jaffer, S. A., & Chaouki, J. (2020). Metal and sulfur removal from petroleum oil using a novel demetallization-desulfurization agent and process. *Journal of Cleaner Production*, 275, 124177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124177>
- Baluchová, S., Daňhel, A., Dejmková, H., Ostatná, V., Fojta, M., & Schwarzová-Pecková, K. (2019). Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules—a review. *Analytica chimica acta*, 1077, 30-66.
- Barwise, A. J. G. (1990). Role of nickel and vanadium in petroleum classification. *Energy & Fuels*, 4(6), 647–652. <https://doi.org/10.1021/ef00024a005>
- Batley, G. E., & Florence, T. M. (1974). An evaluation and comparison of some techniques of anodic stripping voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 55(1), 23–43. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80469-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80469-9)
- Carlos, S. B. Oliveira, A.M. Oliveira-Brett, Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy characterization of a cathodic and anodic pretreated boron doped diamond electrode, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 4599-4605.
- Cinkov'a, K. C. Batchelor-McAuley, M. Marton, M. Vojs, L. ˇ Svorc, ˇ R.G. Compton, The activity of non-metallic boron-doped diamond electrodes with sub-micron scale heterogeneity and the role of the morphology of sp² impurities, *Carbon* 110 (2016) 148–154
- Cobb, S. J., Ayres, Z. J., & Macpherson, J. V. (2018). Boron doped diamond: A designer electrode material for the twenty-first century. *Annual review of analytical chemistry*, 11, 463-484.
- Gondal, M. A., Hussain, T., Yamani, Z. H., & Baig, M. A. (2006). Detection of heavy metals in Arabian crude oil residue using laser induced breakdown spectroscopy. *Talanta*, 69(5), 1072–1078. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.11.023>
- González, P., Cortínez, V. A., & Fontán, C. A. (2002). Determination of nickel by anodic adsorptive stripping voltammetry with a cation exchanger-modified carbon

- paste electrode. *Talanta*, 58(4), 679–690.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00381-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00381-8)
- Kavan, L. Z. Vlckova Zivcova, V. Petrak, O. Frank, P. Janda, H. Tarabkova, M. Nesladek, V. Mortet, Boron-doped diamond electrodes: electrochemical, atomic force microscopy and raman study towards corrosion-modifications at nanoscale, *Electrochim. Acta* 179 (2015) 626–636.
- Khayamian, T., Ensafi, A. A., & Hemmateenejad, B. (1999). Simultaneous spectrophotometric determinations of cobalt, nickel and copper using partial least squares based on singular value decomposition. *Talanta*, 49(3), 587–596.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00052-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00052-1)
- Kokkinos, C., Economou, A., Raptis, I., & Speliotis, T. (2008). Disposable mercury-free cell-on-a-chip devices with integrated microfabricated electrodes for the determination of trace nickel(II) by adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 622(1), 111–118.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.05.051>
- Kondo, T. (2022). Recent electroanalytical applications of boron-doped diamond electrodes. *Current Opinion in Electrochemistry*, 32, 100891.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100891>
- Laviron, E., Roullier, L., Degrand, C., 1980. A multilayer model for the study of space distributed redox modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 112: 11-23.
- Liu, F.B. J.D. Wang, B. Liu, X.M. Li, D.R. Chen, Effect of electronic structures on electrochemical behaviors of surface-terminated boron-doped diamond film electrodes, *Diam. Relat. Mater.* 16 (2007) 454–460.
- Lourencao, C. R.F. Brocenschi, R.A. Medeiros, O. Fatibello-Filho, R.C. Rocha Filho, Analytical applications of electrochemically pretreated boron-doped diamond electrodes, *ChemElectroChem* 7 (2020) 1291e1311, <https://doi.org/10.1002/celc.202000050>.
- Matar, S., & Hatch, L. F. (2001). Primary Raw Materials for Petrochemicals. In S. Matar & L. F. B. T.-C. of P. P. (Second E. Hatch (Eds.), *Chemistry of Petrochemical Processes* (pp. 1–28). Gulf Professional Publishing.
<https://doi.org/10.1016/b978-088415315-3/50002-x>
- Mielech-Łukasiewicz, K. E. Sta'skowska, Sensitive and rapid voltammetric determination of phenothiazine and azaphenothiazine derivatives i pharmaceuticals using a boron-doped diamond electrode, *Anal. Sci.* 31 (2015) 961–969.
- Mielech-Łukasiewicz, B. Starczewska, The use of boron-doped diamond electrode for the determination of selected biocides in water samples, *Water* 11 (2019) 1595–1608.

- Molina, Uribe, U. N., & Murgich, J. (2007). Partial Least-Squares (PLS) Correlation between Refined Product Yields and Physicochemical Properties with the ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils. *Energy & Fuels*, 21(3), 1674–1680. <https://doi.org/10.1021/ef060335n>
- Moraes, T. C.A.R. Salamanca-Neto, L. ˇ Svorc, ˇ E.R. Sartori, Advanced sensing performance towards simultaneous determination of quaternary mixture of antihypertensives using boron-doped diamond electrode, *Microchem. J.* 134 (2017) 173–180.
- Morfobos, M., Economou, A., & Voulgaropoulos, A. (2004). Simultaneous determination of nickel(II) and cobalt(II) by square wave adsorptive stripping voltammetry on a rotating-disc bismuth-film electrode. *Analytica Chimica Acta*, 519(1), 57–64. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.05.022>
- Muzyka, K., Sun, J., Fereja, T. H., Lan, Y., Zhang, W., & Xu, G. (2019). Boron-doped diamond: current progress and challenges in view of electroanalytical applications. *Analytical Methods*, 11(4), 397–414.
- Panizza, M. E. Brillas, C. Comninellis, Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Manag.* 18 (2008) 139–153.
- Sánchez, R., Todolí, J., Lienemann, C.-P., & Mermet, J.-M. (2013). Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.06.005>
- Sancho, D., Debán, L., Campos, I., Pardo, R., & Vega, M. (2000). Determination of nickel and cobalt in refined beet sugar by adsorptive cathodic stripping voltammetry without sample pretreatment. *Food Chemistry*, 71(1), 139–145. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(00\)00136-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00136-9)
- Sartori, E.R. D.N. Clause, I.M.R. Pires, C.A.R. Salamanca-Neto, Sensitive square wave voltammetric determination of tadalafil (Cialis®) in pharmaceutical samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode, *Diam. Relat. Mater.* 77 (2017) 153–158.
- Sedykh, E., Bannykh, L., Korobeinik, G., & Starshinova, N. (2011). Determination of Nickel and Vanadium in Crude Oils by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy after Mineralization in an Autoclave. *Inorganic Materials*, 47. <https://doi.org/10.1134/S0020168511140196>
- Statistical Review of World Energy 2021 - BP, <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf> [Erişim Tarihi: 1 Aralık 2021]
- Tachiki, M. Y. Kaibara, Y. Sumikawa, M. Shigeno, H. Kanazawa, T. Banno, K. S. Song, H. Umezawa, H. Kawarada, Characterization of locally modified diamond

- surface using Kelvin probe force microscope, *Surf. Sci.* 581 (2005) 207–212.
- Tadayon, F., Massoumi, A., & Eslami, M. (1999). Determination of Vanadium, Nickel, and Iron in Crude Oil by High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, 37, 371–374. <https://doi.org/10.1093/chrscl/37.10.371>
- Trellu, C. S. Chakraborty, P.V. Nidheesh, M.A. Oturan, Environmental applications of boron-doped diamond electrodes: 2. soil remediation and sensing applications, *ChemElectroChem* 6 (2019) 2143e2156, <https://doi.org/10.1002/celec.201801877>.
- Tryk, D.A. H. Tachibana, H. Inoue, A. Fujishima, Boron-doped diamond electrodes: The role of surface termination in the oxidation of dopamine and ascorbic acid, *Diam. Relat. Mater.* 16 (2007) 881–887.
- U.S. Energy Information Administration, Annual Energy Outlook 2021 (AEO2021), <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/00%20AEO2021%20Chart%20Library.pdf> [Erişim Tarihi: 3 Aralık 2021]
- Wang, J. (2005). Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review. *Electroanalysis*, 17, 1341–1346. <https://doi.org/10.1002/elan.200403270>
- Zhou, Y. J. Zhi, The application of boron-doped diamond electrodes in amperometric biosensors, *Talanta* 79 (2009) 1189–1196.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mesut Bilal YILDIZ
Uyruğu : T.C.

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Batman Anadolu Lisesi, BATMAN	2006
Üniversite	: İstanbul Teknik Üniversitesi, İSTANBUL Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği	2012
Yüksek Lisans :	University of Southern California, LOS ANGELES Petroleum Engineering	2015

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2015-2022	TPAO	Petrol ve Doğal Gaz Mühendisi