

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

VOLTAMMETRİ VE İCP-AES YÖNTEMLERİYLE
ŞALGAM SUYUNDA AĞIR METAL TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İbrahim ŞAHİN

112637

Balıkesir, Temmuz-2001

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI


**VOLTAMMETRİ VE ICP-AES YÖNTEMLERİYLE
ŞALGAM SUYUNDA AĞIR METAL TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İbrahim ŞAHİN

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

Sınav Tarihi: 26.07.2001

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Mahir ALKAN 

Doç. Dr. F. Nil ERTAŞ 

Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU 

Balıkesir, Temmuz-2001

ÖZET

VOLTAMMETRİ VE ICP-AES YÖNTEMLERİYLE ŞALGAM SUYUNDA AĞIR METAL TAYİNİ

İbrahim ŞAHİN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Balıkesir, 2001

Ülkemizde bir temel gıda olmasa da, oldukça fazla tüketilen içeceklerden biri olan şalgam suyunun içerisindeki toksik metalların düzeyinin doğru, duyar, kolay ve ucuz saptanması oldukça önemlidir. Bu amaçla Türkiye piyasalarında satılan şalgam suyu içerisinde bulunan Cu, Pb, Cd, Zn ve Ni düzeylerinin belirlenmesi için doğrudan voltammetrik sıyırma yönteminin uygulanabilirliği araştırılmış, Hg ve As içeriği ise mikrodalga bozundurmada sonra ICP-AES hidrür oluşturma tekniği ile belirlenmiştir. Şalgam suyunun pH'leri ortalama 4,6 olarak ölçülmüştür. Cu, Pb, Cd ve Zn tayini için askıda civa damla elektrodu ile kare dalda anodik sıyırma voltammetrisi (KDASV), Ni tayini için ise adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi (AdKSV) kullanılmıştır. Sıyırma analizi için biriktirme süresi, karıştırma hızı ve pH optimize edilmiştir. Ayrıca Cu, Pb, Cd, Zn ve Ni için elde edilen voltammetrik sıyırma sonuçları ile ICP-AES sonuçları karşılaştırılmış ve Cu, Pb ve Zn için uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu matrisde örneği bozundurmada ve destek elektrolit kullanmadan ve herhangi bir girişim olmadan Cu, Pb, ve Zn tayini yapılabilmektedir. Ancak Cd tayininde yaklaşık -620 mV da bir organik pikin girişimi gözlenmiş, bu nedenle özellikle 50 µg/L den daha az Cd tayininin örneği bozundurmada yapılamayacağı saptanmıştır. Ni tayininde Zn'nun girişimi gözlenmiş ve bu EDTA ilavesi ile giderilmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Şalgam suyu / Anodik Sıyırma Voltammetrisi / Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi / ağır metaller / bakır / kurşun / kadmiyum / çinko / nikel

ABSTRACT

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN TURNIP JUICE BY VOLTAMMETRY AND ICP-AES METHODS

İbrahim ŞAHİN

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(M. Sc. Thesis / Supervisor : Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Balıkesir, 2001

Accurate, selective, sensitive, simple and cheap determination of heavy metals in turnip juice which is consumed in large quantities in Turkey is important. For this purpose Cu, Pb, Cd, Zn and Ni contents of turnip juice samples marketed in Turkey were investigated at a hanging mercury drop electrode (HMDE) using voltammetric stripping analysis without sample pre-treatment. Deposition time, stirring rate and pH were optimised for the analysis. The average pH of different turnip juices was measured as 4.6. Furthermore, Hg and As contents of these samples were determined ICP-AES hydride technique after microwave digestion. Square wave anodic stripping voltammetric method was used for determination of Cu, Pb, Cd and Zn at HMDE while adsorptive cathodic stripping method was used for Ni determination. Measurements were carried out for non-digested samples and were compared by ICP-AES method. The results with good agreement were obtained for Cu, Pb and Zn. An unknown organic peak interfered with Cd peak was observed at -620 mV during the direct analysis without sample pre-treatment. For this reason Cd could not determined below 50 $\mu\text{g/L}$ without sample pretreatment. The interference of Zn was eliminated by addition of EDTA.

KEYWORDS: Turnip juice / Anodic Stripping Voltammetry / Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry / heavy metals / copper / lead / cadmium / zinc / nickel

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Şalgam Suyu Üretimi	1
1.1.1 Mayanın Hazırlanması	1
1.1.2 Havuç ve Şalgamın Hazırlanması	2
1.1.3 Fermantasyon	2
1.1.4 Diğer Yöntemler	2
1.2. Voltammetri ve Polarografi	3
1.2.1 Kuramsal Bilgi	3
1.2.2 Cihaz	6
1.2.3 Voltammetride Kullanılan Elektrodlar	7
1.2.4 Direk Voltammetrik Teknikler	12
1.2.4.1 Akım-Örnekleme (Tast) Polarografisi:	13
1.2.4.2 Diferansiyel Puls Polarografisi	14
1.2.4.3 Kare-Dalga Voltammetrisi:	16
1.2.5 Sıyırma Teknikleri	17
1.2.5.1 Anodik Sıyırma Voltammetrisi	19
1.2.5.2 Katodik Sıyırma Voltammetrisi	22
1.2.5.3 Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi	22

1.3 ICP-AES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi)	23
1.4 Örnek Hazırlama Yöntemleri	26
1.4.1 Örnek Bozundurma Teknikleri	26
1.4.1.1 Mikrodalga ile Bozundurma İşlemi	27
1.4.1.2 UV Işınlama ile Bozundurma	28
1.4.1.3 Eritiş	28
1.4.2 Kaplar	29
1.4.3 Bozundurma Tepkimelerindeki Yanılgı Kaynakları	30
1.5 Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Gıda Örneklerinde Ağır Metal Analizi Çalışmaları	31
2. MATERYAL VE YÖNTEM	36
2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	36
2.2 Yöntem	38
2.2.1 Voltammetrik Sıyırma Analizleri	38
2.2.1.1 Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltammetrisi İle Cu, Pb, Cd ve Zn'nun Tayini	38
2.2.1.1.1 Destek Elektrolit Kullanılmadan Cu, Pb, Cd ve Zn'nun Doğrudan Tayini	40
2.2.1.1.2 Destek Elektrolit Kullanarak Cu, Pb, Cd ve Zn'nin Doğrudan Tayini	40
2.2.1.2 Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi ile Ni Tayini	41
2.2.2 ICP-AES ile Yapılan Tayinler	41
2.2.2.1 Mikrodalga Örnek Bozundurma Yöntemi	41
2.2.2.2 ICP-AES Ölçümleri	41
3. BULGULAR	43
3.1 Voltammetrik Sıyırma Analizleri	43
3.1.1 KDASV ile Cu, Pb, Cd ve Zn Tayini	43
3.1.1.1 pH Etkisinin İncelenmesi	43
3.1.1.2 Destek Elektrolitin Türünün Etkisi	44
3.1.1.3 Elektroliz Süresinin Etkisi	45
3.1.1.4 Potansiyel Tarama Hızının Etkisi	45
3.1.1.5 Karıştırma Hızının Etkisi	47

3.1.1.6 Organik Pikin Kaynağı	47
3.1.1.7 Destek Elektrolit Kullanılmadan Cu, Pb, Cd ve Zn'nun Doğrudan Tayini	48
3.1.1.8 Destek Elektrolit Kullanarak Cu, Pb, Cd ve Zn'nin Doğrudan Tayini	51
3.1.2 KDAdKSV ile Ni Tayini	52
3.2 ICP-AES ile Yapılan Tayinler	52
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	54
4.1 Voltammetrik Sıyırma Analizleri	54
4.1.1 KDASV ile Cu, Pb, Cd ve Zn Tayini	54
4.1.2 KDAdKSV ile Nikel Tayini	57
4.1.3 ICP-AES ile Yapılan Tayinler	58
4.1.4 Yöntemlerin Karşılaştırılması	58
5. KAYNAKÇA	61

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	İkili ve üçlü elektrod sistemleri	7
Şekil 1.2	Bir polarogram ve önemli nicelikleri	10
Şekil 1.3	Faradayik, faradayik olmayan ve toplam akımın civa damlasının ömrü ile değişimi	12
Şekil 1.4	Tast Polarografisi tarama programı ve polarogramı	14
Şekil 1.5	Diferansiyel puls polarografisi tarama programı ve polarogramı	15
Şekil 1.6	Faradayik ve kapasitif akımların civa damlasının büyümesine bağlı olarak değişimi	16
Şekil 1.7	Kare-Dalga Voltammetrisi tarama programı ve voltamogramı	17
Şekil 1.8	Sıyırma tekniğinin şematik gösterimi	18
Şekil 1.9	Taramanın yönü	19
Şekil 1.10	Adsorptif sıyırma voltammetrisinin şematik gösterimi	23
Şekil 1.11	İndüktif eşleşmiş plazma	24
Şekil 1.12	ICP-AES'nin plazma ve spektrometresinin görünümü	26
Şekil 1.13	Mikrodalga ile bir su molekülünün etkileşimi	27
Şekil 3.1	pH değişiminin pik akımlarına etkisi	43
Şekil 3.2	Elektroliz süresinin pik akımlarına etkisi	45
Şekil 3.3	Zn, Cd, Pb ve Cu metal iyonlarının potansiyel tarama hızı ile pik akımlarının değişimi	46
Şekil 3.4:	Şalgam turpunun ve kırmızı havucun voltamogramları	47

Şekil 3.5	Karıştırma hızı ile metal iyonlarının karıştırma hızı ile pik akımlarının değişimi (a)Zn, (b)Cd, (c)Pb, d)Cu	48
Şekil 3.6	Cu, Pb ve Zn için elde edilen standart katma kalibrasyon grafikleri	49
Şekil 3.7	Şalgam suyu örneğinin desteksiz olarak standart katma yöntemi ile analizinin voltamogramı	49
Şekil 3.8	Şalgam suyu örneğinin üç ölçümünün tekrarlanabilirlik sonuçları	50
Şekil 3.9	Şalgam suyu örneğinin destek elektrolit kullanılarak standart katma yöntemi ile analizinin voltamogramı	51
Şekil 3.10	KDAdKSV ile nikel tayinine ait voltamogram	52
Şekil 3.11	Şalgam suyunun mikrodalga örnek bozundurma sisteminde bozundurulmasına ait sıcaklık-basınç grafiği	53

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası	Adı	Sayfa
Çizelge 1.1	Bazı çözücü, destek elektroliti ve elektrodların çalışma potansiyel aralığı	10
Çizelge 1.2	Civa içerisinde bazı elementlerin çözünürlük değerleri	20
Çizelge 2.1	KDASV yöntemi ile çalışma parametreleri	40
Çizelge 2.2	KDAdKSV yöntemi ile çalışma parametreleri	41
Çizelge 3.1	Zn, Cd, Pb ve Cu metal iyonlarının pik akımlarının pH ile değişimi	44
Çizelge 3.2	Cu, Pb, Cd ve Zn metal iyonlarının değişik desteklerdeki pik akımları ve pik potansiyelleri	44
Çizelge 3.3	Zn, Cd, Pb ve Cu metal iyonlarının farklı potansiyel tarama hızlarındaki pik akımları	46
Çizelge 3.4	Zn, Cd, Pb ve Cu metal iyonlarının farklı karıştırma hızlarındaki pik akımları	47
Çizelge 3.5	Şalgam matriksinde Cu, Pb, Cd ve Zn'nun doğrudan desteksiz tayininde n= 3 için elde edilen ortalama pik akımları	50
Çizelge 3.6	KDASV ile süzölmüş ve süzölmemiş şalgam suyu örneklerinde destek elektrolit kullanılmadan elde edilen analiz sonuçları	50
Çizelge 3.7	KDASV ile süzölmüş ve süzölmemiş şalgam suyu örneklerinde destek elektrolit kullanılarak elde edilen analiz sonuçları	51
Çizelge 3.8	KDAdKSV ile Ni tayini sonuçları	52
Çizelge 3.9	ICP-AES sonuçları	53
Çizelge 4.1	Karşılaştırmalı olarak KDASV, KDAdKSV ve ICP-AES sonuçları	60

ÖNSÖZ

Bu çalışmamda bana her an zaman ayıran, sürekli yanımda ve her açıdan destek olan; karşılaştığım sorunlarımın çözümünün yanında bilimsel gelişimimi sağlamaya çalışan; danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemde hem maddi ve en önemlisi manevi açıdan, her zaman destek olan sevgili anne ve babama da teşekkür ederim.

Ayrıca her türlü laboratuvar olanaklarını kullandığım Necatibey Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Anabilim Dalına ve Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi'ne ve tüm ilgililere de teşekkür ederim.

Balıkesir, 2001

İbrahim ŞAHİN

1. GİRİŞ

Şalgam suyu ekşi, acılı veya acısız, kırmızı renkli ve bulanık bir içecektir. Şalgam suyu, ismini üretiminde kullanılan şalgam turpundan, rengini ise daha çok kırmızı havuçtan alır. Şalgam suyunun üretiminde şalgam turpu, kırmızı havuç, bulgur unu (setik), tuz, maya ve su kullanılmaktadır. Bazı üretimlerde buğday unu da kullanılmaktadır. Acılı şalgam sularının üretiminde kırmızı acı biber de ilave edilmektedir. Şalgam suyu üretimi evlerde, küçük işletmelerde ve fabrikalarda yapılmaktadır.

Şalgam suyu, Hatay, Mersin bölgesinin yiyeceklerini tad yönünden tamamlaması yanında, iştah açıcı özelliği ve sindirim sistemi üzerinde yaptığı etki nedeniyle önemlidir.

Şalgam suyu düşük enerji değeri, içerdiği mineral maddeler (Fe, K, P, Ca), vitaminler (B₁, B₂, C) ile kendine özgü aroması sayesinde hoşça giden ve çokca tüketilen bir içecek olma durumundadır.

1.1 Şalgam Suyu Üretimi

1.1.1 Mayanın Hazırlanması

1.5 kg ekşi hamur, 5 kg bulgur unu, 250 g tuz karıştırılarak 1 L su ile yoğrulur. Elde edilen hamur naylon bir torba içine konup içinde hava kalmayacak şekilde ağzı kapatılır. 10 gün süre ile fermantasyona bırakılır. Bu hamur daha sonra kullanılmak üzere bir bez torbaya aktarılır.

1.1.2 Havuç ve Şalgamın Hazırlanması

Havuçlar yıkanarak toprak kalıntıları giderilir. BaŐ ve kuyruk kısımları kesilen havuçlar uzunlamasına dörde veya ikiye kesilir. Şalgam turpunun kabukları soyulur. BaŐ ve kuyrukları kesilerek atılır ve Şalgam turpları dilimlenir.

1.1.3 Fermantasyon

Havuç ve Şalgam turpları dut ağacından yapılmış fiıya yerleŐtirilir. Hazırlanan maya üst kısma yerleştirildikten sonra kaynatılmıŐ ve içinde 4 kg tuz çözünmüş salamura fiıya dökülür. Su seviyesi maya torbasının üstünde olmalıdır. Fiının ağzı kapatılarak 24 saat beklemeye bırakılır. Bu sürenin sonunda karıŐtırılır ve yüzeydeki köpük alınır. Karıştırma günde iki kez olmak üzere 3 gün sürdürülür. Bu sürenin sonunda fiıya 50 litre kadar soğuk su konarak doldurulur ve fiının ağzı iyice kapatılarak 7-10 gün süre ile fermantasyona bırakılır[1].

1.1.4 Diğeryöntemler

a) Bulgur unu içerisine % 10 oranında ekşi hamur ve % 10 oranında tuz katıldıktan sonra su ile yoğrularak hamur haline getirilir ve fermantasyona terkedilir. Fermantasyon 3-5 gün sürer. Hamurun yüzeyinde çatlakların oluşmasıyla fermantasyon sonlandırılır. Hamurun içerisine 4 katı kadar su katılarak 5–10 dakika süre ile karıştırılarak çözünebilir maddelerin suya geçmesi sağlanır. Böylece suda çözünebilir maddeler ekstrakte edilmiş olur. Bu ekstraksiyon işleminin ikincisinden itibaren her defasında kaba % 0.5 kadar tuz ilave edilir[2].

b) Ekstraksiyon sonucunda elde edilen sıvıya % 1 oranında tuz, % 15 dilimlenmiŐ kırmızı havuç, % 2 dilimlenmiŐ Şalgam turpu ve % 15 kadar da tüketime hazır Şalgam suyu katılarak fermentasyona bırakılır. Fermentasyon 3–7 gün arasında devam eder. Fermentasyon sırasında havutaki renk maddeleri sıvıya geçer ve laktik asit bakterilerinin etkisi ile asit oluşur[2].

Şalgam suyu üretiminde fermentasyon iki aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk aşama bulgur unu, ekşi hamur, tuz ve su karışımından oluşan hamurun fermentasyonu, ikinci aşama ise hamurun bez torbalar içine alınarak salamura ilavesinden sonra kırmızı havuç ve şalgam yumrusu ile birlikte gerçekleştirilen fermentasyondur. İlk aşamada hamurun fermentasyonu yanında değişik bakterilerden (*Lactobacillus*, *plantarum*, *Lactobacillus brevis* gibi) hazırlanan kültürler de kullanılmaktadır[2].

Şalgam suyu özellikle üretim yeri olan Hatay, Mersin, Adana illerinde ve İstanbul, Ankara ve İzmir gibi büyük şehirlerde tüketilmektedir. Son zamanlarda şalgam suyu diğer illerde de tüketilmeye başlanmıştır[2].

1.2. Voltammetri ve Polarografi

1.2.1 Kuramsal Bilgi

Akım–Voltaj–Derişim ilişkilerinin incelendiği yöntem voltammetri denir. Bir başka ifade ile polarlanabilen bir elektroda uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülen akım değerlerinden yararlanarak ilgilenilen tür hakkında bilgi edinilen yöntem voltammetri denir[3].

Bu yöntemde biri polarlanabilen diğeri polarlanmayan iki elektrot arasına pozitif yönde yada negatif yönde gittikçe artan bir potansiyel uygulanır ve her bir uygulanan potansiyele karşılık gelen akım ölçülür. $E = f(I)$ veya $I = f(E)$ eğrileri çizilerek akım, potansiyel ve derişim arasındaki ilişki incelenir. Bu ilişkileri gösteren akım–potansiyel eğrilerine voltamogram denir[3].

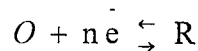
Damlayan civa elektrodunun kullanıldığı voltammetriye polarografi, bu yöntem ile elde edilen akım potansiyel eğrilerine de polarogram denir.

Polarografi, 1922 yılında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından bulunmuştur. Heyrovsky ve arkadaşı Japon kimyacı Shikata çalışmaları sonucunda polarograf olarak adlandırılan bir cihaz yaptılar. 1959 yılında Heyrovski bu alandaki

hizmetlerinden dolayı Nobel ödülü aldı. 1960'lı yılların başında spektroskopik yöntemlerdeki gelişmeler sonucunda daha duyarlı spektroskopik yöntemler uygulama alanı buldu. Ancak 1960'lı yılların ortalarına doğru voltammetrik tekniklerde yapılan gelişmeler sayesinde bu yöntemin duyarlılığı ve seçiciliği büyük oranda arttırıldı. Bu gelişmeler sonucunda voltammetrik tekniklerin uygulama sahası genişledi. Günümüzde birden fazla türün analizini birarada ve eser düzeyde yapabilen voltammetrik teknikler mevcuttur ve kullanımı hızla artmaktadır[3].

Voltammetri, indirgenebilen, yükseltgenebilen veya bir kimyasal reaksiyon sonucunda indirgenebilen veya yükseltgenebilen bir türe dönüşebilen inorganik, organik, katı, sıvı veya gaz, iyonik veya moleküler maddelere uygulanabilir[4]. Pd, Cd, Cu, Zn, Hg, As gibi metallerin, Ni ve Co gibi kompleks oluşturarak elektrod yüzeyine adsorplanabilen maddelerin, S^{2-} , CN^- , Cl^- , F^- gibi anyonların, IO_3^- , NO_2^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} ve SO_2 gibi inorganik bileşiklerin, aromatikler, eterler, nitroaromatikler, aminler, heterosiklik aminler, fenoller, alifatik halojenler, karboksilli asitler, dienler, asetilenler gibi organik bileşiklerin analizi voltammetrik yöntem ile yapılabilmektedir. Ayrıca Cr (III)/Cr (VI), Au (I)/Au (III) ve Fe (II)/Fe (III) gibi elementlerin yükseltgenme basamakları ve buradan giderek türlene çalışmalarını da yapılabilmektedir[4].

Voltammetrik bir yöntemde polarize elektrodlarla çalışılırken çözeltilerde bulunan yükseltgenmiş tür (O) elektrod yüzeyinde aşağıdaki tepkimeye göre;



n sayıda elektron alarak yüzeyde indirgenmiş türü (R) oluştururken, uygulanan potansiyel (E), elektroaktif türlerin derişimi ile Nerst eşitliğine göre bağıntılı olacaktır.

$$E = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln \frac{C_O^0}{C_R^0}$$

Bu eşitlikte yer alan R; ideal gaz sabitini (8.314 J/mol.K), T; K cinsinden mutlak sıcaklığı, F; Faraday sabitini (96.487 kulon) ve n ise alınıp verilen elektron sayısını simgeler. E^0 , ilgili redoks çiftinin standart elektrod potansiyelidir. 25 °C

için 2.303.R.T/F terimi 0.0592 olarak alınır. Yukarıdaki redoks tepkimesi sonucu oluşan akıma Faraday yasalarına uyumlu olduğu için faradayik akım da denir[5].

Elektrod yüzeyine kütle aktarımı çözelti içinde diffüzyon, konveksiyon ve migrasyonla olmak üzere üç yolla gerçekleşir. Diffüzyon, derişimin yüksek olduğu yerden elektrod tepkimesi nedeniyle derişimin düşük olduğu elektrod yüzeyine elektroaktif maddenin kendiliğinden taşınması olayıdır. Konveksiyon, türlerin çözeltiyi karıştırma veya elektrodu döndürme gibi fiziksel bir hareketle taşınımıdır. Diffüzyon akımının izlendiği yöntemlerde genellikle çözelti karıştırılmaz. Böylece yalnızca derişim farkından kaynaklanan bir hareket türüne ilişkin akım izlenebilir[5]. Migrasyon ise yüklü taneciklerin elektriksel alanın etkisi ile zıt yüklü kutba doğru çekilmesinden kaynaklanan bir hareket türüdür. Elektroaktif tür yüklü olduğu sürece zıt yüklü elektrod tarafından çekilecektir. Ancak derişime bağlı olmadığı için, ilgilenilen türün bu yolla aktarımını tümüyle sıfırlayamasak da en aza indirebilmek için ortama destek elektrolit adı verilen tuz veya asit çözeltileri eklenir. Bu çözeltilerdeki iyonlar iyonik göçü önemli ölçüde üstleneceğinden, analitin çok az bir kesimi migrasyonla taşınır hale gelecektir[5].

Elektrod yüzeyinde indirgenme başladıktan sonra elektrod potansiyeli negatife doğru değiştiğinden elektrod tepkime hızı, buna bağlı olarak derişim gradienti (dC/dx) hızla artar ve sınır akıma ulaşıldığında elektroda gelen aktif tür anında indirgenmeye uğradığından, akım ancak diffüzyonla taşınan madde miktarına bağlı olur. Bu nedenle bu akıma diffüzyon kontrollü anlamında diffüzyon akımı denir. Bunun dışında elektrod yüzeyinde elektroaktif tür bir kimyasal tepkime ile oluşuyor ve bu tepkimenin hızı elektrod tepkimesinin hızını belirliyorsa elde edilen akım kinetik kontrollü (kinetik akım, i_k) olacaktır. Benzer şekilde adsorpsiyon akımından da söz edebiliriz[5].

İzlenen indirgenme tepkimesi tersinir ve kütle aktarımı diffüzyon kontrollü ise elektrod potansiyeli ile akım arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \log \frac{i_d - i}{i}$$

Bu eşitlikte yeralan E^0 tersinir tepkimeler için $i = i_d/2$ olduğu anda $E_{1/2}$ ile simgelenen yarıdalga potansiyeline eşit olur. Bu değer elektroaktif türün derişiminden bağımsız olup, indirgenen türün yapısına ve çözelti bileşimine bağlıdır[5].

Voltammetri ve polarografi, sadece element analizinde değil bunun yanında hidroliz, çözünürlük, kompleks oluşumu, adsorpsiyon, kimyasal reaksiyonların stokiyometrik ve kinetik incelemelerinde, elektrod reaksiyonlarının mekanizmalarında ve daha bir çok alanda kullanılabilir[4].

1.2.2 Cihaz

Bir voltammetrik ölçüm cihazının basit şekli Şekil 1.1'de görülmektedir. Bu şekilde çalışma elektrodu ve karşı elektrodan oluşmuş ikili elektrod sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde ohmik düşmeden kaynaklanan çalışma elektrodundaki potansiyel değişmesi söz konusudur. Bunu aşağıdaki şekilde açıklayabiliriz.

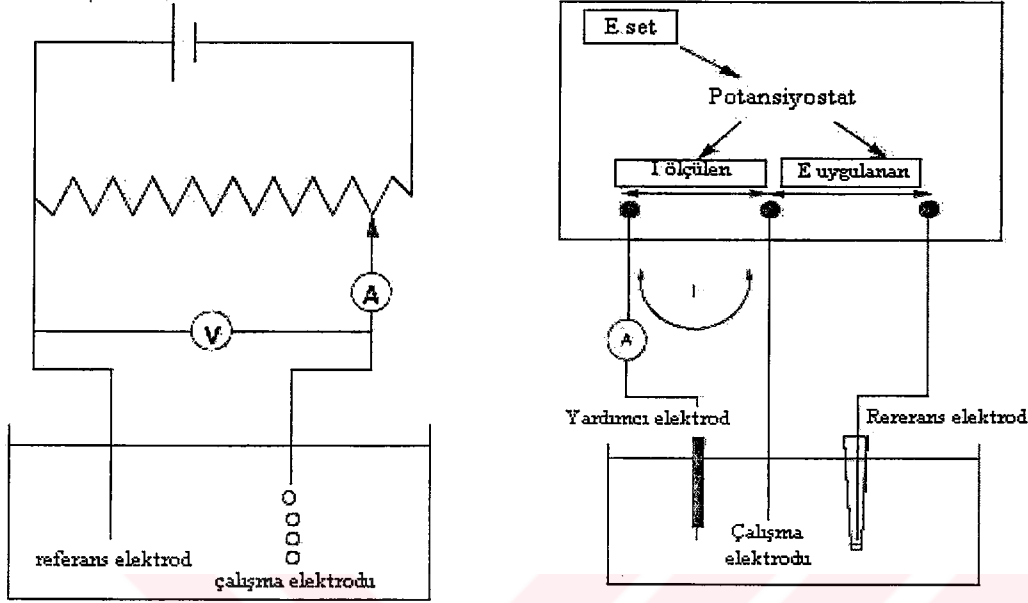
Elektrokimyasal hücreler metalik iletkenler gibi yük akışına karşı direnç gösterirler. Bir elektrokimyasal hücrenin direnci (R) ile akımın (I) çarpımı hücrenin ohmik potansiyeli, IR düşüşü veya ohmik düşme olarak adlandırılır. Bu durumda elektrodun (civa damla elektrodu) potansiyeli

$$E_{gözlenen} = E_{CDE} + IR \quad \text{olacaktır.}$$

Hücrede I amperlik bir akım elde etmek için termodinamik potansiyelden IR volt kadar daha negatif potansiyel uygulamalıyız.

Ohmik düşme akımın büyük olduğu durumlarda ve organik çözücüler gibi yüksek dirence sahip çözenlerde büyük önem kazanır. Ohmik düşme bir yardımcı elektrod kullanılarak ve damlayan civa elektrod-çözelti direncini minimuma indirecek şekilde yerleştirilerek ortadan kaldırılabilir. Bu elektrodun kullanılması durumunda damlayan civa elektrodunun potansiyeli, referans elektroda karşı değerlendirilirken, damlayan civa elektrodu ile referans elektrod arasına potansiyel farkı uygulanır. Böylece; akım damlayan civa elektrodu ile yardımcı elektrod

arasında geçer ve damlayan civa elektrodu ile referans elektrod arasında akım geçişi olmaz[6]. Bunun sonucunda ohmik düşmenin etkisi minimuma düşürülmüş olur.



Şekil 1.1: İkili ve üçlü elektrod sistemleri

1.2.3 Voltammetride Kullanılan Elektrodlar

Voltammetride kullanılan elektrodları genel olarak aşağıdaki gibi sınıflayabiliriz;

- Damlayan Civa Elektrodu (DCE)
- Durgun Civa Damla Elektrodu (DCDE)
- Askıda Civa Damla Elektrodu (ACDE)
- Metalik veya Katı Elektrodlar (Platin, camımsı karbon, altın, karbon pasta)

Durgun veya dönen elektrodlar

Mikroelektrodlar

Film elektrodlar (genellikle civa veya altın film)

Damlayan Civa Elektrodu (DCE): Bir civa haznesinden sürekli olarak civanın akması ile oluşan ve akış hızı civa haznesinin yüksekliği değiştirilerek ayarlanabilen elektroddur. Ölçülen akım civa damlasının büyümesinden düşmesine kadar sürekli olarak ölçülmektedir.

Durgun Civa Damla Elektrodu (DCDE): DCDE bir civa haznesine bağlı bir kapilerden akan civa damlasının bir vida düzeneği yardımıyla kapilerin ucunda belirli bir süre tutulduğu ve polarogramın her damlada bir ölüm alınmasıyla elde edildiği bir elektrod türüdür[4].

Askıda Civa Damla Elektrodu (ACDE) : ACDE bir civa haznesine bağlı bir kapilerden akan civa damlasının bir vida düzeneği yardımıyla kapilerin ucunda asılı tutulduğu elektrod türüdür. Tüm voltamogram tek bir civa damlası ile tamamlanır. Bunun sonucunda önceki işlem sırasında adsorplanan türlerden ve diğer elektrod kirliliklerinden kurtulunmuş olunur[4].

Metalik veya Katı Elektrodlar: Bu elektrodlar platin, altın gibi metalden oluşan elektrodlar, grafitten, camımsı karbondan ve karbon ile nujoln karıştırılması ile elde edilen karbon pasta gibi katılardan meydana gelen katı elektrodlar veya bir katı elektrod üzerine kaplanmış film elektrodlardır. Altın, platin, camımsı karbon, pirolitik grafit ve değişik elektrot modifikasyonları çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır. Bu elektrodlar değişik boyut, Şekil ve yapıda olabilirler. Aynı zamanda durgun(katı elektrodlar, askıda civa damla elektrodu) veya hareketli(dönen disk elektrodu, damlayan civa elektrodu, sabit civa damla elektrodu) elektrodlarda mevcuttur.

Damlayan civa elektrodunun negatif potansiyelerde kullanılabilmesi, sürekli yeni bir yüzey oluşturabilmesi sonucu önceki işlemlerden kalan safsızlıkların civa yüzeyinden uzaklaştırılabilmesi, tekrarlanabilir civa damlalarının oluşması sonucu tekrarlanabilir akımların elde edilmesi, geniş bir potansiyel aralığında uygulanabilmesi, bir çok metalin civa yüzeyinde indirgenerek civa ile amalgam oluşturabilmesi ve hidrojenin civa yüzeyinde indirgenme potansiyelinin büyük olmasından dolayı genellikle çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodu kullanılmaktadır. Bunun için polarografi voltammetrik yöntemler içinde en fazla uygulama alanı bulan yöntemdir.

Çalışma elektrodunun seçimi potansiyel aralığına bağlıdır. Civa elektrodu 0.4-(-2.0) V potansiyel aralığında kullanılabilir. Eğer pozitif bölgede çalışılacak ise

platin çalışma elektrodu olarak kullanılmalıdır. Platin elektrod pH'ya bağı olarak 0.65 V civarında suyun yükseltgenmesi ile pozitif bölgede sınırlanır. Diğer taraftan negatif potansiyeller için platin – 0.45 V civarında hidrojenin çıkışı olduğu için bu potansiyelde kullanılabilir. Civa elektrodu ise asidik ortamda –1.8 V bazik ortamda – 2.3 V'a kadar kullanılabilir. Destek elektrolit olarak tetra alkil amonyum tuzları kullanıldığında negatif sınır –2.5 V'a kadar genişletilebilmektedir[7]. Bazı ortamlarda ise anodik sınırın hangi potansiyel değerinde başlayacağını destek elektrolitin anyonunun yükseltgenme gerilimi yada civa ile olan etkileşimi belirler[8].

Bazı anorganik çözücüler suya göre daha güç indirgenirler ya da yükseltgenirler. Bazı çözücülerin ise hem indirgenme sınırı, hem de yükseltgenme sınırı suya göre daha yüksek potansiyel değerlerine çıkar. Böylece susuz çözücülerin kullanılması ile ve uygun bir elektrod ve destek elektrolit ile hem anodik hem de katodik bölgede geniş bir potansiyel aralığında çalışılabilir.

Çizelge 1.1'de civa, platin ve karbon çalışma elektrodlarının değişik destek elektrolitlerindeki çalışma potansiyel aralıkları görülmektedir[8].

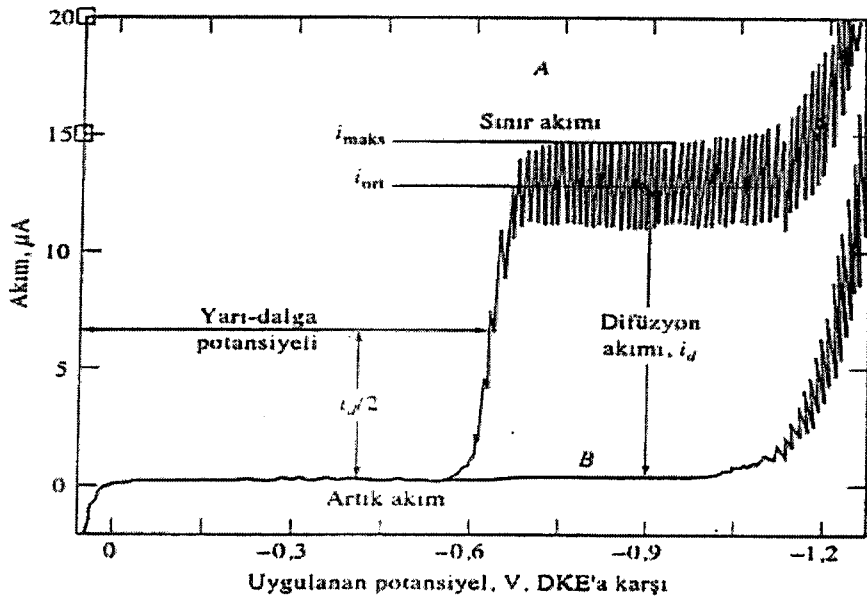
Referans elektrod olarak Hg_2Cl_2/Hg veya $AgCl/Ag$ elektrodları, yardımcı elektrod olarak ise genellikle platin gibi inert elektrodlar kullanılmaktadır.

Voltammetrik yöntemlerde kullanılan çalışma elektrotları polarlanmanın olabilmesi için küçük yüzey alanına sahip olmalıdır. Bunun için kullanılan çalışma elektrodları mikro elektrodlardır. Mikro elektrodların kullanılması sonucunda örnekteki elektroaktif türlerin çok küçük bir miktarı elektrokimyasal tepkimeye girmektedir. Böylece örneğin bileşimi hemen hemen aynı kalmaktadır. Bunun sonucunda aynı örneğin defalarca voltamogramı alınabilmektedir.

Çizelge 1.1.: Bazı çözücü, destek elektroliti ve elektrodların çalışma potansiyel aralığı[8].

Elektrod	Çözücü – destek elektrolit	Anodik potansiyel sınırı (DKE'a göre)	Katodik potansiyel sınırı (DKE'a göre)
Hg	H ₂ O, 1 M H ₂ SO ₄	+ 0.25	- 1.10
Hg	H ₂ O, 1 M KCl	+ 0.10	- 1.80
Hg	H ₂ O, 1 M NaOH	- 0.10	- 2.00
Pt	H ₂ O, 1 M H ₂ SO ₄	+ 1.25	- 0.25
Pt	H ₂ O, 1 M NaOH	- 0.20	- 1.80
C	H ₂ O, 1 M HClO ₄	+ 1.40	- 0.20
C	H ₂ O, 0.1 M KCl	+ 1.00	- 1.25
Pt	CH ₃ CN, 0.1 M TBABF ₄	+ 2.40	- 2.60
Pt	DMF, 0.1 M TBAClO ₄	+ 1.40	- 2.70
Pt	BN, 0.1 M TBABF ₄	+ 2.40	- 1.80
Pt	PC, 0.1 M TEAClO ₄	+ 2.20	- 2.50
Pt	SO ₂ (sıvı), 0.1 M TBAClO ₄	+ 3.50	0.00
Pt	NH ₃ (sıvı), 0.1 M KI	+ 0.10	- 3.00

TBA: tetrabütülamonyum TEA: tetraetilamonyum



Şekil 1.2 : Bir polarogram ve önemli nicelikleri

Şekil 1.2’de görüldüğü gibi bir polarogramın iki karakteristiği vardır. Bunlardan birincisi limit akım, diğeri ise limit akımın yarısına karşılık gelen potansiyel olarak tanımlanan yarı dalga potansiyelidir. Yarı dalga potansiyeli her bir maddenin kendine özgü bir özelliğidir ve bu nedenle nitel analizde kullanılır[3]. Limit akım elektroaktif maddenin miktarı ile orantılı olarak değişmektedir ve bu nedenle nicel analizde kullanılır. Yarı dalga potansiyeli, çözeltinin pH’sına, destek elektrolitin türüne, çözünenin türüne ve çözeltide elektroaktif tür ile kompleksleşebilecek bir türün varlığına bağlı olarak değişmektedir[3].

Bazen polarografik dalganın üst kısmında ani artış ve daha sonra da inişler olur. Böylece dalganın üst kısmında hafif kamburluk veya gerçek dalganın boyunu aşacak keskin pikler meydana gelir. Buna maxima veya polarografik maksimum denir[7]. Maxima, jelatin veya organik yüzey aktif maddeler ilave etmekle ortadan kaldırılabılır. Triton X-100 gibi iyonik olmayan deterjanlar da katılarak maxima yok edilebilir[7].

Elektroaktif bir madde içermeyen ve sadece çözücü ile iletkenliği sağlamak üzere eklenmiş destek elektroliti içeren bir çözeltide oluşan akıma artık akım denir. Artık akım elektriksel çift tabakanın yüklenme akımı (kapasitif akım) ile çözeltide bulunan elektroaktif safsızlıkların meydana getirdiği akımın toplamıdır[8].

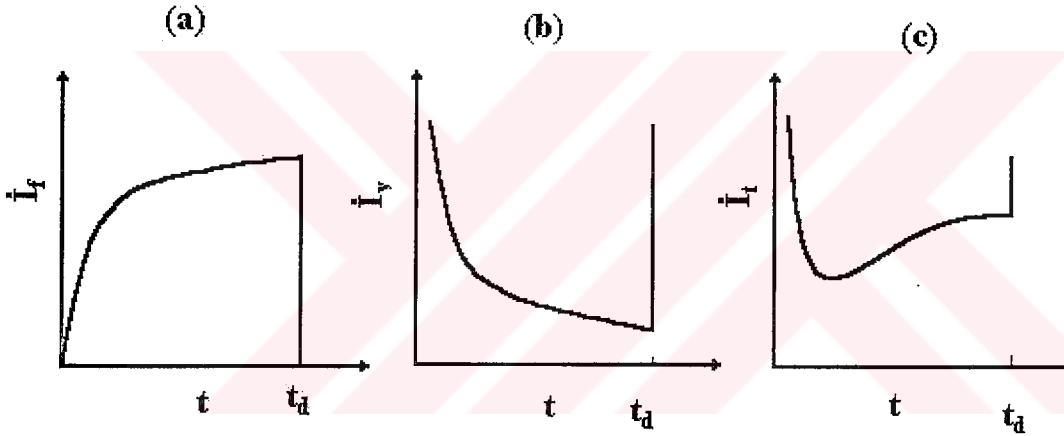
Sulu çözeltilerde oda sıcaklığında oksijen mevcuttur. Çözünmüş oksijen bir mikroelektrodda kolaylıkla indirgenir. Bir sulu çözeltide oksijene ait iki tane indirgenme dalgası meydana gelir. Bunlar oksijenin hidrojen perokside indirgenmesi ve hidrojen peroksidin suya indirgenmesidir. Bu iki indirgenme dalgası diğer türlerin belirlenmesine engel olur. Bunun için çözeltide çözünmüş halde bulunan oksijenin çözeltilerden uzaklaştırılması gerekir. Bunun için çözeltiden belirli bir süre azot gibi inert bir gaz geçirilir. Oksijenin tekrar diffüzyonunu engellemek için analiz esnasında çözeltinin yüzeyinden inert gaz geçirilmeye devam edilir.

Şekil 1.3’de bir damlanın oluşmaya başladığı andan düştüğü ana kadar geçen sürede ölçülen faradayik akımın, faradayik olmayan akımın ve toplam akımın zamanla değişimi görülmektedir. Damlanın büyümesi de gözönünde tutulduğu

zaman, faradayik akım zamanının altında birinci kuvveti ile artar. Faradayik olmayan akım büyük bir değerde başlar ve zamanın üçte birinci kuvveti ile azalır. Damlanın düşmesine yakın olan zamanlarda toplam akımın büyük kısmı faradayik akımdan kaynaklanır. Civa damlasının her kopuşunda akım sıfıra iner ve yeni bir damlanın oluşumu ile beraber yeniden artar. Bu nedenle polarogram, damlanın büyüüp kopması ile elele giden bir kesiklik gösterir[8]. Burada oluşan sınır akımı ilköviç eşitliği ile verilir.

$$I_d = 708,2 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_d^{1/6} \cdot C$$

m, civanın mg/s cinsinden kapilerden akış hızı, C mM cinsinden derişim değeridir. I_d ise, civa kolonunun yüksekliğinin karekökü ile doğru orantılıdır[8].



Şekil 1.3: Faradayik, faradayik olmayan ve toplam akımın civa damlasının ömrü ile değişimi

1.2.4 Direk Voltammetrik Teknikler

- Tast Polarografisi
- Döngüsel Voltammetri
- Normal Puls Polarografisi
- Diferansiyel Puls Polarografisi
- Kare Dalga Voltammetrisi
- Krono-amperometri
- Normal Puls Amperometri

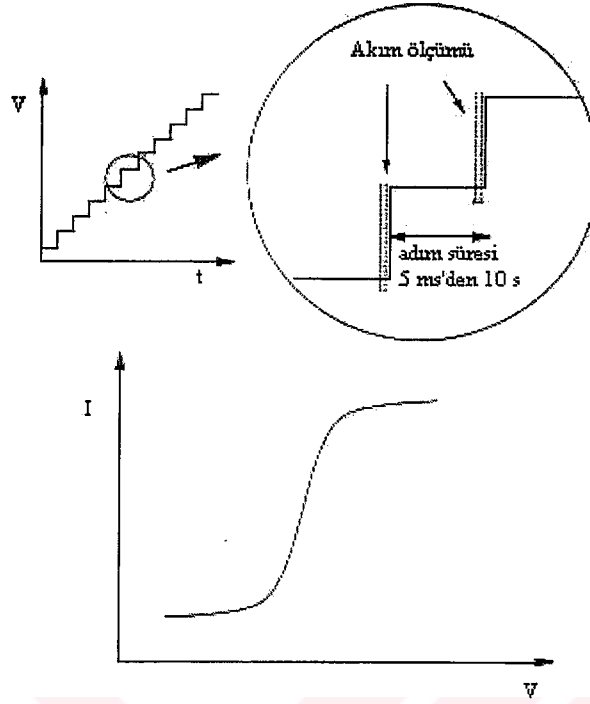
Bunlardan sadece tast polarografisi, diferansiyel puls polarografisi ve kare dalga voltammetrisi aşağıda açıklanmaktadır.

Direkt tarama tekniklerinde elektroaktif tür potansiyel taraması sırasında çalışma elektrodu üzerinde doğrudan elektrolizlenir. Bu tekniklerde yüksek derişimli örneklerde seyreltme her zaman gerekli değildir. Tayin edilecek tür derişimi mg/L düzeyinde veya daha yüksektir. İndirekt tarama tekniklerinde (sıyırma teknikleri) ise analiz öncesi elektroaktif tür çalışma elektrodunda biriktirilir ve daha sonra sıyırma ile analiz tamamlanır. Derişik örneklerin seyreltilmesi önerilir ve tayin edilecek tür derişimi $\mu\text{g/L}$ düzeyinde veya daha düşüktür.

1.2.4.1 Akım-Örnekleme (Tast) Polarografisi:

Klasik polarografi tekniğinin basit bir modifikasyonu ve onun modern voltammetrik cihazlarla birlikte kullanılması, sadece her damlanın ömrünün sonuna doğru akımın ölçülmesini içerir. Burada oldukça tekrarlanabilir zaman aralığından sonra damlayı koparmak için genellikle mekanik bir çekiç kullanılır. Bu özelliğinden dolayı tast (temasın Almancası olan tasten'den dolayı) polarografisi olarak adlandırılır[9].

Akım örnekleme polarografisinde damlanın ömrünün sonuna doğru akım hemen hemen sabit kalmakta ve akımın ölçüldüğü anda elektrod yüzey alanında hemen hemen sabit kalmaktadır[7,9]. Bu özellikleri ile klasik polarografide karşılaştığımız duyarlılığı sınırlayan kapasitif akımın etkisini tast polarografi minimuma indirmiş olur. Ancak sadece akım örnekleme ile kesinlik ve tayin sınırındaki iyileşme fazla değildir. Örneğin: Bond ve Canterford, bakırın gözlenebilme sınırının alışılmış polarografi ile elde edilen yaklaşık $3 \cdot 10^{-6}$ M değerinden akım-örnekleme yöntemi ile ancak $1 \cdot 10^{-6}$ M'a düşürebildiğini göstermişlerdir[10].



Şekil 1.4: Tast Polarografisi tarama programı ve polarogramı

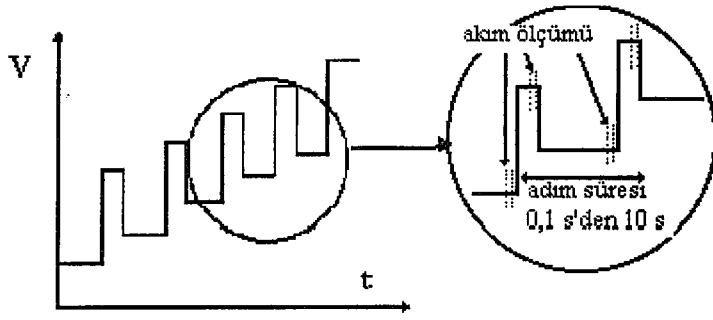
1.2.4.2 Diferansiyel Puls Polarografisi

Şekilde görüldüğü gibi iki tane akım ölçümü yapılmaktadır. Bunlardan birincisi I_1 ve diğeri ise I_2 'dir. Puls başına akımdaki fark (ΔI) potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen diferansiyel eğri pik şeklinde olup yüksekliği derişimle doğru orantılıdır. Tersinir bir reaksiyonda pik potansiyeli yarı-reaksiyonun standart elektrod potansiyeline yaklaşık olarak eşittir.

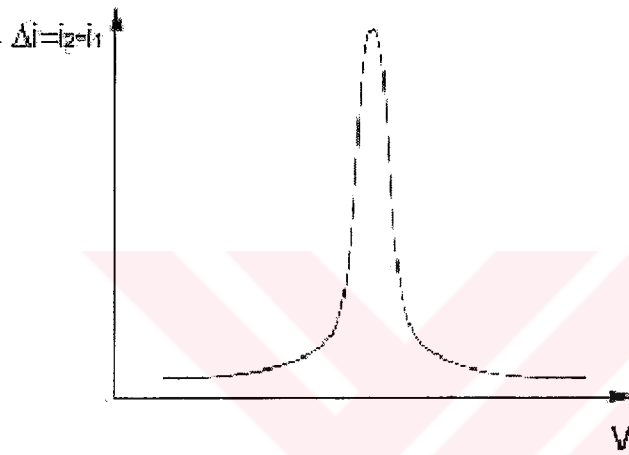
Diferansiyel puls polarografisinde pik maksimumunda ölçülen akım Δi ,

$$(\Delta i)_{maks} = \frac{n F A D^{1/2} C}{\pi^{1/2} (t_1 - t_2)}$$

eşitliği ile verilir.

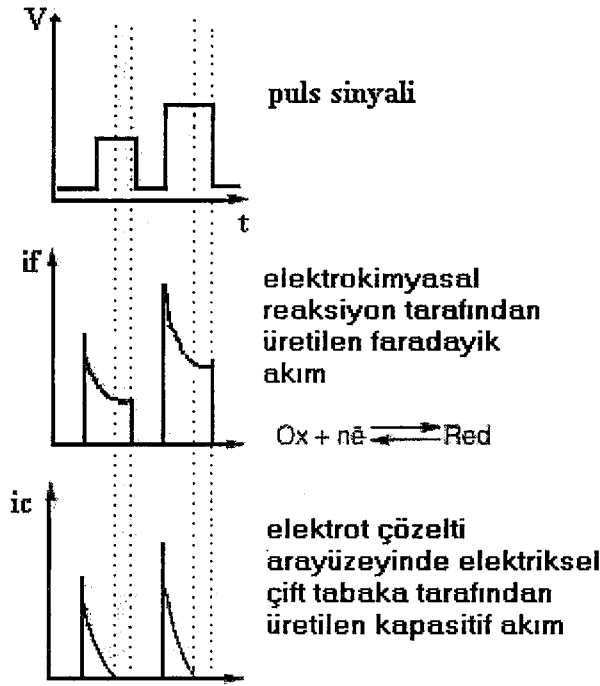


puls süresi < adım süresi



Şekil 1.5: Diferansiyel puls polarografisi tarama programı ve polarogramı

Diferansiyel tip polarogramın bir üstünlüğü, yarı dalga potansiyelleri 0.04 ile 0.05 V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumları elde edilmesidir. Halbuki klasik ve normal puls polarografisi için, yarı dalga potansiyeli farkı en az 0.2 V olmalıdır. Aksi takdirde dalgalarda iyi bir çözüm elde edilemez. Ancak daha önemlisi, aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi diferansiyel puls polarografisi, faradayik akımın artması ve faradayik olmayan akımın azalması sebebiyle polarografik yöntemin duyarlılığını artırır. Genellikle diferansiyel puls polarografisinin gözlenebilme sınırı klasik polarografinin sınırlarından 100-1000 kat daha düşük olup $10^{-7} - 10^{-8}$ M arasındadır.

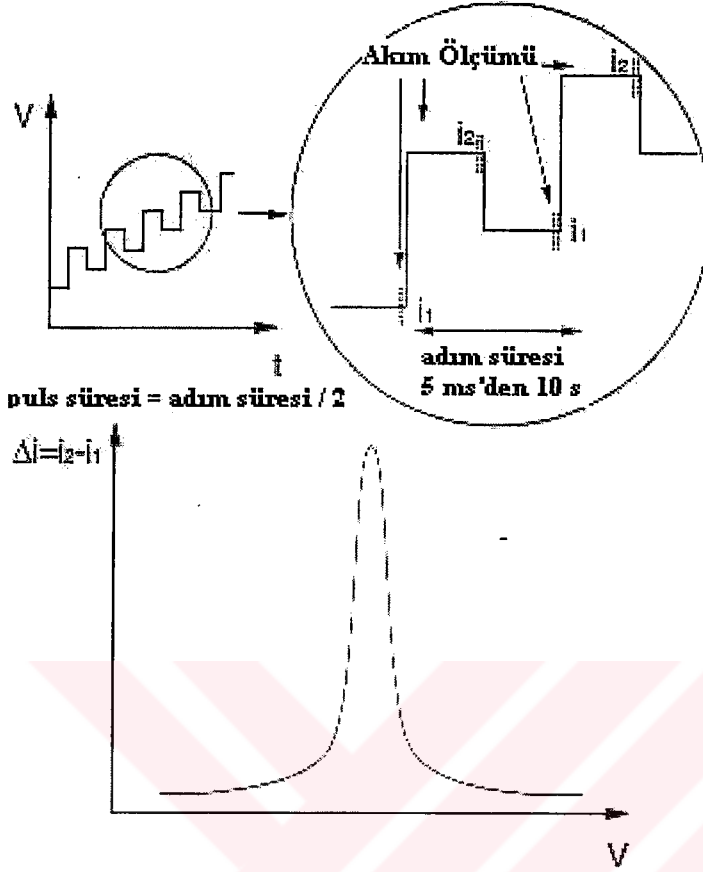


Şekil 1.6: Faradayik ve kapasitif akımların civa damlasının büyümesine bağlı olarak değişimi

1.2.4.3 Kare-Dalga Voltammetrisi:

Kare-dalga voltammetrisinde kullanılan tarama programı Şekil 1.7'deki gibidir. Akım her bir kare dalga pulsunun sonunda ve bir sonraki puls uygulamadan hemen önce ölçülür. Diferansiyel puls polarografisinde olduğu gibi polarogram bir klasik polarogramın birinci türevinin şekline benzer.

Puls polarografi ve diferansiyel polarografiden farklı olarak tüm tarama kare dalga voltammetrisi sırasında tek bir damla üzerinde elde edilir. Kare dalga voltammetrisinin en önemli avantajı son derece hızlı ve duyarlı bir yöntem olmasıdır[6,9]. Kare dalga voltammetrisi bir sıvı kromatografisinden alınan bileşiklerin saptanmasında da kullanılabilir[6].



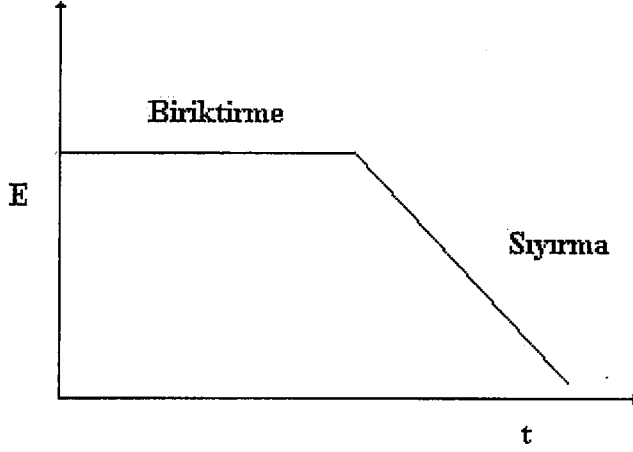
Şekil 1.7: Kare-Dalgı voltammetrisi tarama programı ve voltamogramı

1.2.5 Sıyırma Teknikleri

Sıyırma voltammetrisi ağır metallerin ölçümleri için yüksek duyarlıkta, seçici ve çok etkili bir elektroanalitik tekniktir[11]. Sıyırma yöntemlerinde, analit genellikle karıştırılan bir çözeltide önce bir mikroelektrod üzerine biriktirilir. Bu biriktirme işleminden sonra analit voltammetrik yöntemlerden biri ile tayin edilir[9].

Sıyırma yöntemleri iki aşamadan meydana gelir. Birinci aşamada elektroaktif tür belirli bir potansiyelde mikroelektrod yüzeyinde indirgenerek biriktirilir. Bu biriktirme işleminin süresi elektroaktif türün çözelti içerisindeki miktarına bağlı olarak belirlenir. Elektroaktif tür eser düzeyde ise bu süre uzun tutulur. İkinci aşamada ise elektrod yüzeyinde biriktirilmiş olan elektroaktif tür biriktirme basamağında uygulanan potansiyelle ters bir potansiyel uygulanarak

yükseltgenir. Bu yükseltgenme esnasında herhangi bir voltammetrik yöntem ile elektroaktif tür tayin edilir[9].

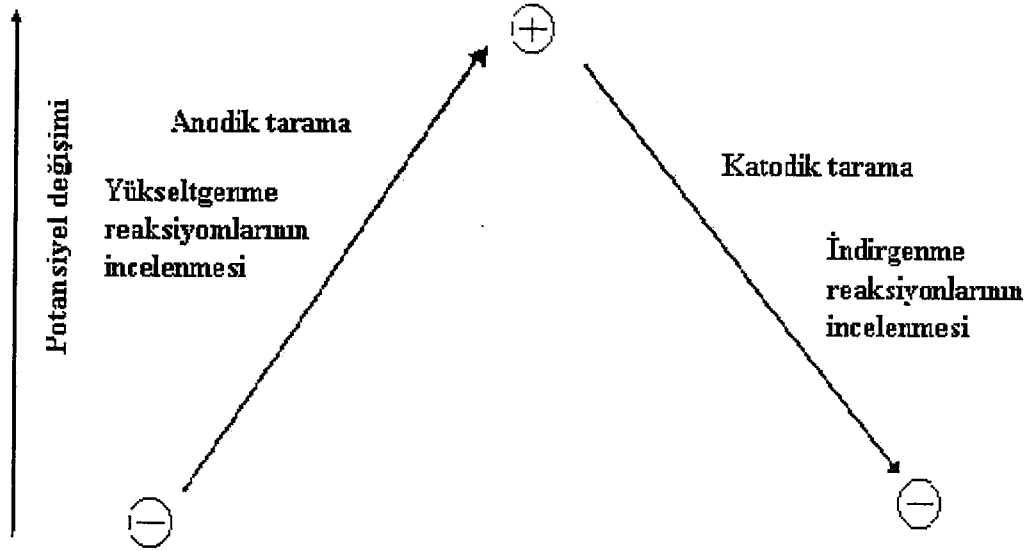


Şekil 1.8: Sıyırma tekniğinin şematik gösterimi

Elektrobiriktirme basamağında analitin yalnızca ufak bir kesri elektrod yüzeyinde birikir. Bu yüzden kantitatif sonuçlar elektrod potansiyelinin kontrol edilmesinin yanısıra, elektrod boyutu, biriktirme süresi, hem numunenin hem de kalibrasyonda kullanılan standart çözeltilerin karıştırma hızı gibi faktörlere de bağlıdır[6].

Sıyırma yöntemleri birçok voltammetrik yöntem ile kullanılmaktadır. Bunlardan en çok diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi kullanılmaktadır. Bu yöntem ile oluşturulan daha dar pikler karışımların analizinde büyük kolaylık sağlar[6]. Kare dalga anodik sıyırma voltammetrisi diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisine göre daha hızlı ve daha duyarlıdır[12].

Sıyırma yöntemleri anodik sıyırma, katodik sıyırma, adsorptif sıyırma ve potansiyometrik sıyırma olarak dört şekilde uygulanabilir. Bunlardan ilk üçü voltammetrik yöntemler iken potansiyometrik sıyırma adından da anlaşıldığı gibi voltammetrik değildir. Çoğu kaynakda bu isimle geçiyor olsada aslında kronopotansiyometrik sıyırma ismi yöntemin özünü anlatması açısından daha doğrudur[13].

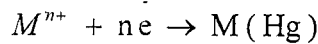


Şekil 1.9: Taramanın yönü

1.2.5.1 Anodik Sıyırma Voltammetrisi

Anodik sıyırma voltammetrisi çözeltinin içeriğindeki metal iyonlarının yeterince negatif potansiyel altında elektrod yüzeyinde metalik olarak önderiştirildiği ve ardından potansiyelin anodik yönde taranarak bu metallerin yükseltgenmesine ilişkin akım değişiminin izlendiği yöntemin adıdır. Bir başka deyişle metalik halde elektrod yüzeyinde toplanan maddenin yüzeyden anodik çözünmesi söz konusudur[5].

Biriktirme Aşaması: Biriktirme aşaması genellikle kontrollü potansiyelde çözelti belli bir süre karıştırılarak gerçekleştirilir. ASV’de metal iyonu kontrollü bir negatif potansiyelde indirgenir. Çalışma elektrodu olarak civa kullanılırsa, amalgam oluşumu gerçekleşir.



Amalgam oluşumu metal iyonunun civa içinde çözünürlüğüne bağlıdır. Bu değerler kimi metaller için Çizelge 1.2’de verilmiştir. Çözünürlük değeri arttıkça o metal için duyarlık da artar, ancak yüksek metal iyonu derişimlerinde doyunluk sınırına ulaşip ulaşılmadığı denetlenmelidir. Çalışma elektroduna uygulanan biriktirme potansiyeli saptanacak metal iyonunun yarı dalga potansiyelinden 0.3 veya 0.5 V daha negatif değerlerde seçilmeli ve analiz öncesi denel olarak

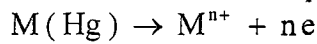
saptanmalıdır. Böylelikle seçimlilik de arttırılmış olur. Biriktirme süresinin de doğru saptanması da çok önemlidir[5].

Çizelge 1 2: Civa içerisinde bazı elementlerin çözünürlük değerleri[5].

Element	Atomik çözünürlük (%)
Ag	0.066
Au	0.133
Pb	1.3
Cd	10.0
In	70.0
Cu	0.006
Tl	43.0
Zn	5.83

Durulma Süreci: Biriktirme aşaması sırasında metaller civa yüzeyinde birikerek, içeriye doğru diffüzenmektedir. Bu derişim dağılımı uzun biriktirme süresi uygulandığında ve elektrod olarak çok ince civa filmi kullanıldığında daha homojen olur. Metallerin civa içerisinde homojen dağılımını sağlamak için biriktirme aşaması ve sıyırma işlemi arasında bir durulma sürecine gereksinim vardır ve bu süre genellikle 10 saniyeden fazla değildir[5].

Sıyırma Aşaması: ASV’de sıyırma, aşamasında potansiyel anodik yönde doğrusal veya diğer modlarla hızla taranır ve böylelikle metal iyonunun yükseltgenerek çözeltiliye geri diffüzyonu gerçekleşir.



Elde edilen voltamogramdaki sıyırma piki, biriktirilen metalin yükseltgenmesine ilişkin olduğundan metalin elektrottaki ve dolayısıyla çözeltideki derişimine ilişkin bilgi verir. Pik potansiyelleri yardımıyla da nitel analiz gerçekleştirilir[5].

Anodik sıyırma voltammetrisinde çalışma elektrodu olarak civa film elektrod kullanıldığında pik akımı

$$I_p = \frac{n^2 \cdot F^2 \cdot \nu^{1/2} \cdot A \cdot l \cdot C_{Hg}}{2,7 \cdot R \cdot T}$$

eşitliği ile verilir. Burada A ve l alanı ve kalınlığı ν ise sıyırma esnasında tarama hızıdır. Eğer çalışma elektrodu civa damla elektrodu ise pik akımı;

$$I_p = 2,72 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C_{Hg}$$

eşitliği ile verilir[14].

Oldukça ince civa filmi için, filmdeki diffüzyon ihmal edilebilir ve pik akımı doğrudan potansiyel tarama hızı ile orantılı olur. Civa film elektrodu yüksek yüzey/hacim oranına sahiptir ve askıda civa damla elektrodundan daha iyi önderiştirme ve yüksek duyarlık sağlar. Ayrıca civa film elektrodlarında pikler daha keskin ve bu nedenle birden fazla element analizinde piklerin ayrılması daha iyidir[14].

Potansiyel taramada en çok kullanılan dalga formu diferansiyel puls modudur. Bu tür tarama, metalin civa damlasından çözeltiye doğru diffüzlendiği ASV için uygundur. İndirgenme akımı maddenin diffüzyonundan bağımsızdır. Kompleksin adsorplanan katmanı sıyırma aşamasında tümü ile indirgenmektedir. Bu nedenle tarama hızı iki katına çıktığında aynı miktar madde yarı sürede indirgeneceği için pik akımı da iki katına çıkar. Bu da yöntemin yüksek duyarlığını açıklamaktadır. Tarama hızı duyarlık ve potansiyel ekseninde piklerin iyi ayrılması koşulları gözönüne alınarak optimize edilir.

Anodik sıyırma voltammetrisi tayin edilen türe, elektroliz süresine, karıştırma hızına, çözelti pH'sına, örnek matriksine ve sıyırma moduna (DP veya SW) bağlıdır. Her iki sıyırma moduda ölçülen toplam sıyırma akımındaki adsorpsiyon akımının etkisini minimize etmek için kullanılabilir. Ama SW sıyırma, DP sıyırmasından önemli derecede hızlı ve daha duyarlıdır. Diğer taraftan matrikste organik maddelerin varlığı, adsorpsiyon veya kompleksleşmeden dolayı yiyecek

analizlerinde örnek hazırlamaksızın eser metallerin belirlenmesinde sıyırma metodlarının uygulamalarını etkilemiştir[12].

ASV uygulamalarında girişimlerin çoğunluğu yükseltgenme potansiyellerinin yakın olmasıyla sıyırma piklerinin üst üste binmesi(Pb, Tl, Cd, Sn veya Bi, Cu, Sb gruplarında olduğu gibi), yüzey aktif organik maddelerin civa elektrod yüzeyine adsorpsiyonu ve metallerin biriktirilmesinde intermetalik bileşiklerin(Cu-Zn) oluşmasıdır. Girişim sonucunda pik yüksekliği ve şeklinde değişimler olmaktadır. Biriktirme potansiyelinin iyi belirlenmesi ve destek elektrolit seçimi ile bu girişimler ortadan kaldırılabılır[14].

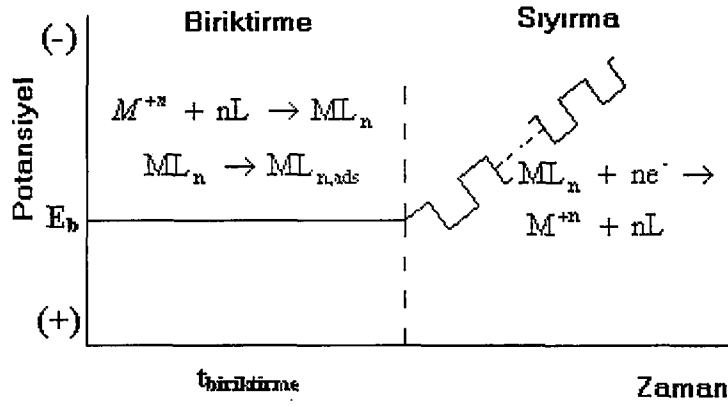
1.2.5.2 Katodik Sıyırma Voltammetrisi

Katodik sıyırma yönteminde mikroelektrod biriktirme basamağında katod sıyırma basamağında ise anot olarak davranır.

Katodik sıyırma voltammetrisi elektrod materyali ile çözünmeyen tuzlar oluşturan organik ve anorganik bileşiklerin saptanmasında kullanılır. Böyle bir bileşik varlığında, çalışma elektroduna bağlı olarak pozitif birikme potansiyelinin uygulaması, elektrod yüzeyindeki tuzun çözünmeyen bir filminin oluşmasıyla sonuçlanır. Bunun için genellikle bir civa çalışma elektrodu gereklidir. Ag elektrodlar da halojenler ya da sülfürler için kullanılır[6]. Bu yöntemde de anodik sıyırma işlemindeki gibi, analiti içeren çözelti sürekli karıştırılmalıdır.

1.2.5.3 Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi

Adsorptif sıyırma voltammetrisi anodik ve katodik sıyırma yöntemlerine benzemektedir. Ancak elektroaktif türün elektrod yüzeyine birikmesi elektrolitik olarak değil fiziksel adsorpsiyon ile meydana gelmektedir. Analit biriktirildikten sonra bir voltammetrik yöntem ile analiz tamamlanır[9]. Adsorptif sıyırma voltammetrisi organik ve anorganik maddelerin çok düşük derişimlerinin tayininde kullanılır. Genellikle elektroaktif tür dimetilglioksim, pirokatesol ve bipiridin gibi yüzey-aktif kompleksleştiricilerle kompleksleri haline dönüştürülür[9].



Şekil 1.10: Adsorptif sıyırma voltammetrisinin şematik gösterimi[14]

Adsorptif sıyırma voltammetrisi ile ligandların metal kapasitelerine göre eşzamanlı olarak iki veya üç metal belirlenebilir[15].

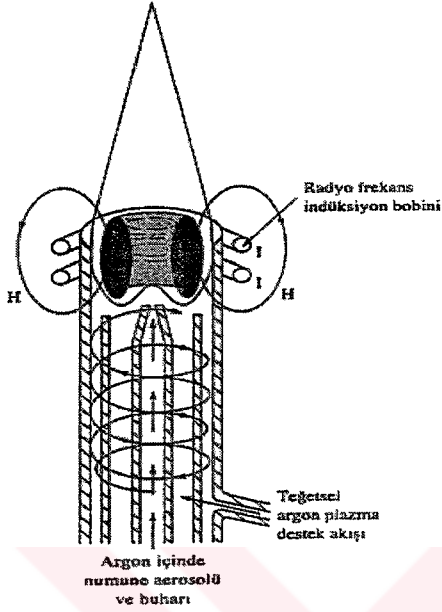
Adsorptif sıyırma voltammetrisi oldukça iyi duyarlığa sahip bir yöntemdir. Adsorptif sıyırma voltammetrisinin duyarlığı ve seçiciliğı yüksek kompleksleşme kapasitesine sahip yeni ligandların geliştirilmesiyle geliştirilebilir[16].

Adsorpsiyon olayı, elektrod yüzeyinde biriken madde miktarı; çözücü, elektrod materyali, iyon şiddeti, pH, kütle transferi, biriktirme potansiyeli ve sıcaklık gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunun yanında adsorpsiyon işleminin tekrarlanabilir olmasını ve elektrodu pasifize etmemesine dikkat edilmelidir[6]. Adsorptif sıyırma yöntemlerinin duyarlığı 10^{-10} - 10^{-11} M aralığındadır.

1.3 ICP-AES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi)

Atomik emisyon spektroskopisinde atomlaştırıcı kaynak olarak indüktif eşleşmiş plazma kullanılan yönteme indüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi denir. Atomlaştırıcı kaynak olarak plazma kullanıldığında çok yüksek sıcaklıklara çıkılabilmekte ve bunun sonucu olarak girişim etkileri azalmakta ve birçok elementin emisyon spektrumlarının elde edilmesi sağlanmaktadır[9,17].

Bu yöntem ile Cl, Br ve S gibi ametallerin, termal bozunmaya karşı yüksek direnç gösteren B, P, W ve U elementlerinin analizi yapılabilmektedir[9].



Şekil 1.11: İndüktif eşleşmiş plazma

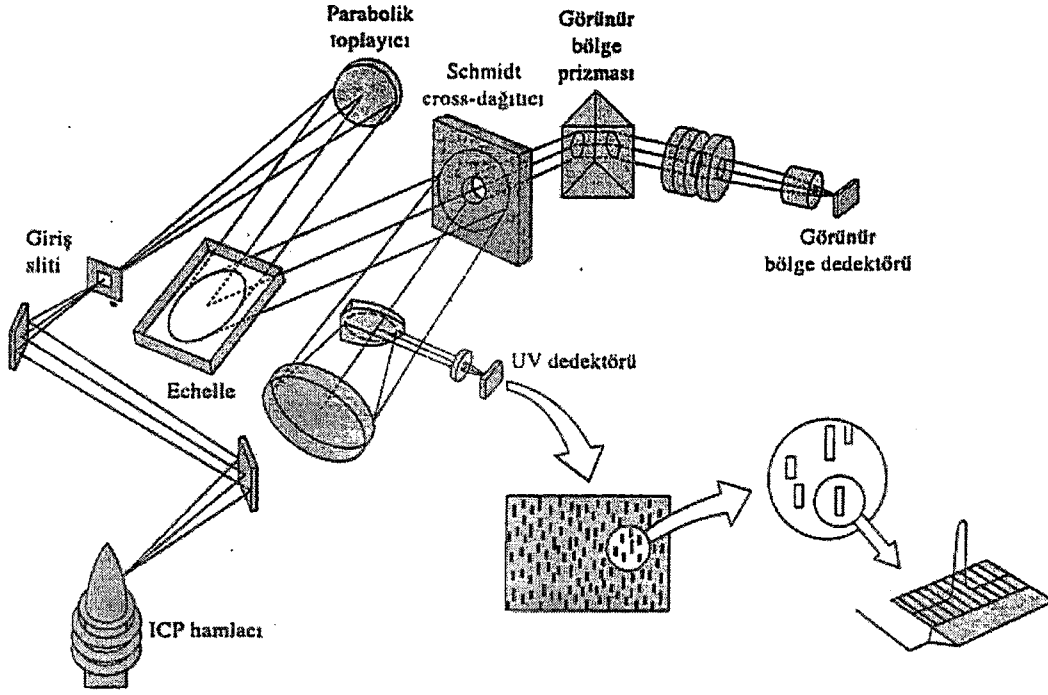
Şekil 1.11'de ortak merkezli üç adet borudan oluşan bir hamlaç görülmektedir. Bu hamlacın en içteki borusundan örnek ve taşıyıcı gaz diğer iki borusunun arasından da argon gazı geçmektedir. Hamlacın üst kısmında radyo frekans(RF) jeneratörüne bağlı bir yük bobini yer almaktadır. Yük bobinine bir RF gücü uygulandığında zaman jeneratör frekansına benzer bir hızda titreşimler veya bobin içinde ve dışına doğru bir alternatif akım oluşur. Argon gazının hamlacıdan dönerek geçmeye başlamasıyla, argon atomlarından ayrılmış olan bazı elektronlar manyetik alanda tutulur ve onlar tarafından ivmelendirilir. Bu şekilde bobin kullanılarak elektronlara enerji verilmesine indüktif eşleşme denir. Bu elektronlar diğer argon atomlarıyla çarpışmaya başlar ve böylece argon atomlarından, elektronlardan ve argon iyonlarından oluşan plazma oluşur. Oluşan bu plazma bir zincir reaksiyonu şeklinde devam eder. Yük bobininden, oluşan plazmaya indüktif enerji transferi H ile gösterilen bölgede olur. Bu bölgede sıcaklık yaklaşık 10.000 Kelvindir[18].

Sisleştirme kısmından argon gazı ile gelen örnek hamlacın en içteki borusundan geçerek plazmaya gelir. Burada örnek kurur, parçalanır, atomlaşır, iyonlaşır ve oluşan atom ve iyonlar uyarılır ve emisyonu bir spektrometreye gönderilir. Plazmanın uç kısmının optik sisteme göre konumu duyarlığı etkilemektedir. Uç kısmın optik sistemle aynı yolda(yönde) olduğu konuma aksiyal, farklı yönde (genellikle dikey) olduğu konuma radyal konum denir. Aksiyal konum radyal konuma göre daha duyarlıdır.

ICP-AES'de ardışık (sequential) ve eşzamanlı (simultane) spektrometreler olmak üzere iki tür spektrometre kullanılabilir. Her iki tür spektrometrede de plazmadan yayımlanan ışınlar bir giriş yarığından geçerek grating monokromatöre düşürülür ve burada ışınlar kırılarak dalga boylarına ayrılır[17].

Şekil 1.12'de bir ICP-AES spektrometresinin optik diyagramı görülmektedir. Işın spektrometreye bir slitten girer ve parabolik toplayıcı ayna üzerine düşürülür. Parabolik toplayıcı ayna ışını echelle optik ağ üzerine gönderir ve echelle optik ağ ile ışın dalga boylarına ayrılır. Işın, ultraviyole ışını ve ultraviyole ile görünür bölge ışın demetlerini de ayıran bir schmidt çapraz dağıtıcı üzerine düşer. Schmidt elemanı, merkezinde görünür ışının geçmesini sağlayan bir delik bulunan silindirik bir yüzeye yerleşmiş bir optik ağdan ibarettir. Ayrılan ışın görünür ve ultraviyole bölge dedektörleri üzerine düşürülür ve ölçüm alınır[9]. Bu cihazda görünür ve ultraviyole bölge olmak üzere iki adet yük eşleşmiş dedektör bulunmaktadır.

ICP-AES ile birden fazla elementin analizi yapılırken elementlerin spektrumlarının çakışmamasına ve çözelti şartlarının uygunluğuna dikkat edilmelidir. Plazma argonunun, nebulizörden geçen argonun ve yardımcı argonun akış hızı, RF güç kaynağının gücü ve örneğin akış hızı optimize edilmelidir.



Şekil 1.12: ICP-AES'nin plazma ve spektrometresinin görünümü

1.4 Örnek Hazırlama Yöntemleri

Eser analizde karşılaşılan örnekler basit yapıya sahip olmayabilir ve içerdikleri diğer maddeler yönüyle analizde girişime sebep olabilirler. Bu nedenle örneğin seçilen analitik yöntemle analize hazır hale getirilmesi çok önemli bir aşamadır.

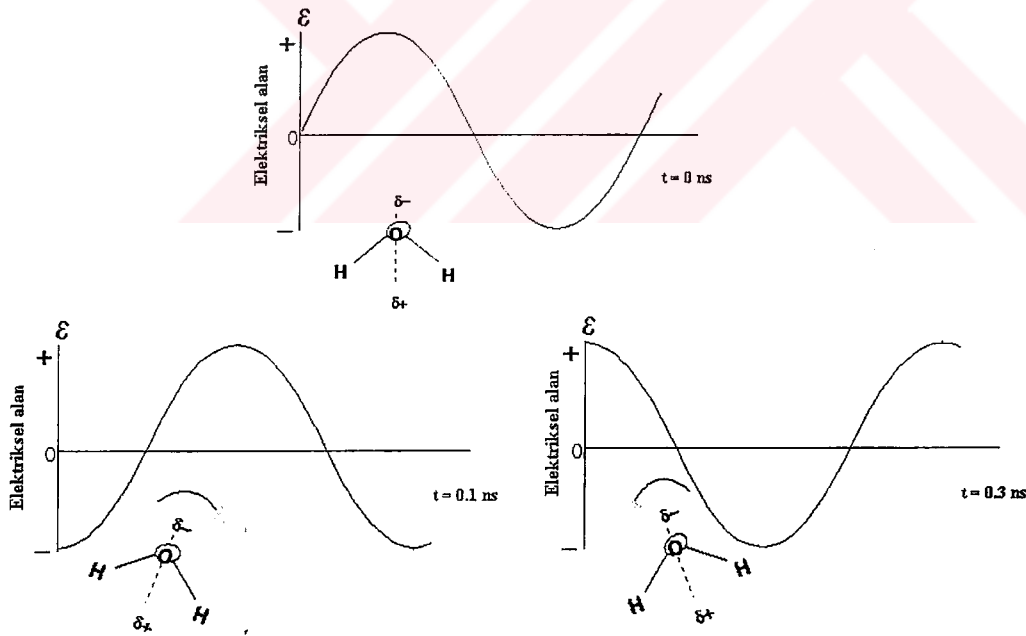
1.4.1 Örnek Bozundurma Teknikleri

Örnekler tayin edilmek istenilen maddenin türüne göre bozundurma işlemlerine tabi tutulur. Anorganik örnekler kayalar, cevherler, tuzlar, suda veya uygun asit veya baz çözeltilerinde ve kompleksleştirici ve reaktifler yardımıyla hazırlanabilir. Bu yolla çözünmeyen maddeler için eritiş yöntemi uygulanır. Organik örnekler katı ise öğütülür ve homojenize edilir. Sıvı örnekler vücut sıvıları, sebze ve meyva suları ya doğrudan yada kuruluğa dek deriştirilip homojenize edildikten sonra analizlenir[19].

Genelde bu işlemler kuru ve yaş yakma olarak iki şekilde yapılabilir. Kuru yakma yönteminde örnek hava veya oksijen ile bir kül fırınında veya oksijen bombasında yakılır.

Yaş yakma (kül etme) organik yapıları örneklerin kuvvetli asit veya yükseltgeyici özellikteki asit karışımları ile parçalama işlemidir. Bunun için HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HClO_4 ve HF gibi asit veya asit karışımları kullanılabilir. HNO_3 çoğu örneği bozunduracak yeterlidir. Bazı örneklerde ise bozundurmaya tamamlamak için HClO_4 , HCl veya H_2SO_4 ilave etmeyi gerektirebilir. Yaş yakma açık sistemlerde ve kapalı sistemlerde yapılabilir. Kapalı sistem ile bozundurma işlemi düşük sıcaklıklarda bozunmayan pek çok madde için yüksek sıcaklıkta tepkime ortamı hazırlandığından çok uygundur. Ayrıca uçucu ürünlerin kaybı da söz konusu değildir.

1.4.1.1 Mikrodalga ile Bozundurma İşlemi



Şekil 1.13: Mikrodalga ile bir su molekülünün etkileşimi

Mikrodalga sinüzoidal hareketi ile bir su molekülünün titreşim hareketi yukarıda görülmektedir. İyonik karaktere sahip veya polar sıvılar dipol dönmesi ve iyonik taşıma ile mikrodalga enerjisiyi absorbe ederek hızlı bir şekilde ısınır.

Mikrodalganın bu özelliği sayesinde ısı doğrudan çözelti bileşenlerine aktarılır ve istenilen sıcaklığa hızla ulaşılır. Böylece açık kapta ısıtma işleminde örneğin her yerinin eşit ısıtılmaması ve uzun süre alması sorunları ortadan kaldırılmış olur[19].

Mikrodalga bozundurma sistemlerinde kap materyali olarak mikrodalga enerjiyi geçiren ancak ısı ve kullanılan kimyasal maddelere dayanıklı maddeler seçilir. Teflon kaplar, iç bölgesi perfloroalkoksi floropolimer ile kaplanmış kaplar ve polieterimid ve polieterketonlar veya mikrodalgayı geçiren diğer kompozit maddelerden yapılan koruyucu kap içinde içi tetraflorometoksil floropolimerler ile kaplanmış kaplar mikrodalga bozundurmada kullanılırlar[19].

1.4.1.2 UV Işınlama ile Bozundurma

UV bozundurma işlemi, düşük sıcaklıklarda örneğe H₂O₂ gibi bir yükseltgen eklendikten sonra UV ışına maruz bırakılmasıyla yapılır[20]. Örnek düşük sıcaklıkta UV ışınla etkileşerek peroksit radikallerini oluştururlar. Bu peroksit radikalleri organik yapıyı parçalar. Bu işlem özellikle elektrod yüzeyini kaplayarak performansını etkileyen yüzey aktif maddeleri içeren deniz suyu ve gölsuları gibi doğal su örneklerinin ağır metal içeriklerinin voltammetrik tayininde ön işlem olarak çok uygundur. UV ışınla ile örnek bozundurma yapar iken UV ışınımın şiddeti, örnek sıcaklığı, örnek seyreltme oranı ve yükseltgen katım oranı optimize edilmesi gerekmektedir[19].

1.4.1.3 Eritiş

Silikatlar, bazı mineral oksitleri ve kimi alaşımlar için yukarıda verilen yöntemlerle çözündürme tam gerçekleşemez. Bu durumda eritiş yöntemine başvurulur. Örnek toz haline getirildikten sonra yaklaşık 10 katı kadar bir alkali metal tuzu ile karıştırılarak, yüksek sıcaklıklarda ısıtılır. Eritiş süresi örneğin türüne bağlı olarak değişmektedir. Bu yöntemin sakıncaları ilave edilen fazla miktardaki tuzdan gelebilecek safsızlıkların ve tuz derişiminin fazla olmasıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda çalışma sonucu uçucu madde kayıpları ve kap materyali ile etkileşimde söz konusudur[19].

1.4.2 Kaplar

Cam: Laboratuvarda kullanılan cam malzemeler genellikle silika içeriği yüksek olan borosilikat camlardan yapılmaktadır. Camların kimyasal dayanıklılığı camın bileşimine, örnek bileşimine, sıcaklığa ve temas süresine bağlıdır. Cam ile örnek arasındaki etkileşimlerin olmaması için bunlara dikkat edilmelidir[19].

Porselen: Porselen 1:8:7:22 oranında NaKO:Al₂O₃:SiO₂ içermektedir. Cama göre daha çok oranda alümina içermektedir. Genellikle yüzeyi % 73 SiO₂, %9 Al₂O₃, %11 CaO ve %6 alkali (NaO + K₂O) bileşiminde olmak üzere sırlanır. Analizlerde karşılaşılan körlerdeki safsızlıklar bu sırların bileşenlerine bağlıdır[19].

Camımsı Silika: Kuartz cam %99.8 oranında SiO₂ içerir. İçerdiği safsızlıklar Na₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, TiO₂ ve Sb'dur. Camımsı silikalar HF ve sıcak fosforik asit ve alkali çözeltiler dışında tüm asitlere karşı oldukça dirençlidir[19].

Çeşitli Oksitler: Birçok seramik metal oksitleri kroze yapımında kullanılabilir. Bunlar Al₂O₃, ZrO₂, BeO, MgO'dir. Bunlardan yalnızca alümina analitik açıdan öneme sahiptir. Alümina asitlere ve düşük sıcaklıklarda alkali eriyiklere karşı dirençlidir[19].

Metaller:

a)Platin: HF'de dahil olmak üzere birçok metale karşı dayanıklıdır, ancak yüksek sıcaklıkta fosforik asitten etkilenir. Öte yandan platin HCl ve HNO₃ karışımlarında ve klorlu ve bromlu suda kolaylıkla çözünür. Erimiş alkali metal karbonatları, boratları, florürleri, nitratları ve bisülfatlarına karşı direnç gösterir[19].

b) Nikel: Nikel kaplar kuvvetli bazik ortamlarda çalışmak için uygundur. Teknik saflıkta Zr az miktarda demir ve krom safsızlığı içerir. Yaygın olarak kullanılan bilinen alaşım %98 Zr ve %1.5 Sn ve az miktarda Fe, Cr ve Ni içerir. Zr metali 100⁰ C'deki derişik nitrik aside ve % 60'lık fosforik aside dayanıklıdır[19].

Grafit: Grafitin kroze malzemesi olarak en önemli uygulaması metallerdeki oksitlerin tayini olup, bu oksitler yüksek sıcaklıklarda grafit ile etkileşerek CO'e ve metal karbürlere indirgenir. Genelde grafitin bu özelliği sakınca yarattığı için geniş çapta kullanılmaz. Ancak sıcaklık 600 °C'nin altında tutulursa grafit krozeler alkali eriyiklerin yükseltgenmesinde kullanılabilir[19].

Plastikler: Piyasada mevcut birçok plastik üründen özellikle iki türü polietilen ve teflon kullanılmaktadır. Polietilen pratik amaçlarla sık kullanılan ve derişik nitrik asit ve glasiyel asetik asit dışında birçok aside karşı dayanıklıdır. Ancak birçok organik çözücüler ile etkileşir. Bu maddenin sakıncası 60 °C'e kadar çalışılabilmesidir. Bu koşulda propilen daha uygundur. 110 °C'dek ısıtılabilir[19].

Politetrafloroetilen: Flor ve sıvı alkali eriyikler dışında tüm anorganik ve organik reaktiflere karşı dayanıklıdır. Gazlara karşı gözenekliliği polietilene göre daha azdır ve çalışma sıcaklık aralığı daha yüksektir[19].

1.4.3 Bozundurma Tepkimelerindeki Yanılgı Kaynakları

Analitik işlemlerdeki yanılgıların önemli bir kesimi bozundurma işlemi sırasında oluşan yanılgılardır. Bu yanılgılar;

Sıçrama veya Tozlaşma ile Kayıplar: Bozundurma tepkimesinde gaz çıkışı oluyorsa kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda işlem yürütülüyorsa az miktarda örnek kaybı her zaman için söz konusudur. Bozundurma sırasında eriyik içinden yada çözelti buharlaşırken kroze duvarlarına yapışan ve dışarı taşan tozlarda bir başka yanılgı kaynağıdır[19].

Uçuculaşma ile Kayıplar: Kolayca buharlaşabilen asitlere ve HX, H₂S, HCN, HCNS, SO₂, CO₂ gibi asit anhidritlere ek olarak anorganik maddelerin bozundurulması sırasında birçok başka bileşik de kayba uğrayabilir. Bunlardan As, Sb, Sn, Se, Hg, Ge, B, Os ve Ru klorür varlığında yükseltgenme ortamında hidrür oluşturan elementler C,P ve Si ve aynı zamanda Cr sayılabilir[19].

Adsorpsiyondan Kaynaklanan Kayıplar: Cam yüzeylerde basit fiziksel adsorpsiyonun yanısıra yüzeyden alkali metal iyonlarının ayrılmasının ardından iyon değiştirme ve çökeltme tepkimelerinin oluşmasından dolayı da yanılıgılar olur. Çok seyreltik çözeltilerde adsorbe bileşik ve iyonların kabın çeperlerinden desorpsiyonu eser analizde büyük önem taşır. Bir örnekten kaba tutunan bir tür, bir sonraki örneğe geçebilir. Bu tür girişim özellikle plastik kapların kullanımında gazlar ve apolar bileşikler bu materyalin içine ve dışına difüzleneceğinden önem kazanır . Genellikle kaba bir kere adsorbe olan iyon su ile yıkamalar sırasında desorbe olmaz. Bu ancak H^+ ve OH^- gibi iyonlar ile yer değiştirme yolu ile sağlanabilir. Anorganik katyonların cam veya kuartz kapların duvarlarına adsorpsiyonunu engeleyebilmek için asitlendirme yoluna gidilir[19].

Bozundurma kabı ile tepkime sonucu kayıplar: Kuru yakma ve eritişle bozundurmada her zaman var olabilen bir tehlike kimi bileşenlerin tepkimeye girmesidir. Eğer tepkime ürünleri az çözünyüyor ise kroze duvarlarına yapışarak kalır ve analizde kayıplara yol açar. Bu kayıplar eser analizde büyük önem taşır[19].

1.5 Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Gıda Örneklerinde Ağır Metal Analizi Çalışmaları

Son yıllarda gıda örneklerindeki ağır ve toksik metal analizleri daha çok şeker, şeker kamışı, bal, süt gibi temel gıda ve bunların hammaddeleri ile rom, şarap viski ve alkolsüz içecekler gibi sık tüketilen ürünler üzerinde yoğunlaşmıştır. Özellikle organik matriks içeren bu tür örneklerde ilgili toksik metallerin analizi için önerilen analiz yöntemlerinin yanında örnek hazırlama yöntemleri, bozundurmanın gerekliliği de tartışılmaktadır. Genellikle son yıllarda bu tür örneklerin analizleri için voltammetrik sıyırma teknikleri duyarlık, seçicilik, kolay uygulanabilirlik ve ucuzluk açılarından önerilmektedir. Buna ilaveten çalışmalar daha çok direkt ve hatta destek elektrolit kullanmadan, yani örneğin bileşimine müdahale etmeden analiz yapabilmek yollarının araştırılmasına yönelik yada organik matriksin etkisinin gözardı edilebileceği örnek hazırlama yöntemlerine yönelik olarak devam etmektedir.

Thuraya ve arkadaşları tarafından beyaz şeker örneklerinde Cu, Pb, Cd ve Zn metal iyonlarının eser miktarları belirlenmiştir. Bunun için beyaz şeker örnekleri özellikle modifiye edilmiş bir sistemde oksijenle yakarak bozundurulmuş ve bu bozundurulan şeker örnekleri daha sonra anodik sıyırma voltammetrisi ile analizlenmiştir. Voltammetrik ölçümler için bu dört metalin eşzamanlı olarak tayininde uygun pH aralığının 3.6-4.2 ve uygun destek elektrolitin de asetik asit/asetat tamponu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- - Bi^3 , Sb^{2+} , As^{3+} - Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} metal iyonlarının girişim etkileri incelenmiştir. Bunun yanında değişik örnek bozundurma teknikleri ile modifiye edilmiş O_2 ile yakma yöntemi kıyaslanmış ve bu yöntemin şeker örnekleri için diğer örnek bozundurma tekniklerinden daha iyi olduğu belirlenmiştir[21].

Bir başka çalışmada Barbeira ve arkadaşları şeker kamışında anodik sıyırma voltammetrisi ile Zn, Pb ve Cu metal iyonlarını belirlemişler ve analiz sonuçları alevli atomik absorpsiyon yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Aynı çalışmada Yamazaki'nin alkollü içkileri örnek bozundurma yöntemi olarak $HClO_4$, HNO_3 ve H_2SO_4 asit karışımı ve düşük sıcaklıkta yakma kullanarak Zn, Pb ve Cu metal iyonlarını ASV ile tayin ettiği ve bu amaçla askıda civa damla elektrodu kullandığı söylenmiştir[11]. Yine Barberia ve arkadaşları bir başka çalışmalarında aynı metal iyonlarını rom içkisi matriksinde destek elektrolitsiz ve örnek bozundurmasız olarak, $\mu g/L$ düzeyinde tayin etmişlerdir. Araştırmacılar rom içindeki organik matriksin etkisinin biriktirme potansiyelinin ve uygun sıyırma tekniğinin seçilmesi ile giderilebileceğini ve ölçümlerin tekrarlanabilirliğini iyileştirdiğini belirtmişlerdir[22]. Benzer çalışma aynı yöntemle viski örneklerine uygulanmış ve örneklerde destek elektrolit kullanılarak ve kullanılmadan Cu, Pb ve Zn analizleri yapılarak elde edilen sonuçlar AAS ile karşılaştırılmıştır. Bu matriksde de uygun voltammetrik sıyırma metodu ve biriktirme potansiyelinin seçiminin ortamda bulunan organik madde etkisini minimuma düşürdüğü belirtilmiştir[23].

Cesar Agra ve arkadaşları ultrason destekli anodik sıyırma voltammetrisi (sono-ASV) diye isimlendirdikleri yöntemle civa film ve camımsı karbon elektrod kullanarak birarada Cu tayini yapmışlardır. Bu çalışmada bira örneği üzerine seyreltik nitrik asit ilave edilmiş ve örnekten argon gazı geçirilmiştir. Ultrason

varlığında bakır elektrod yüzeyinde biriktirildikten sonra sıyırma adımında kare dalga yöntemi kullanılmıştır. Ultrasonun kullanılmadığı durumda elektrod yüzeyinin organik türler tarafından pasifize edildiği ve kütle transferinin yavaş olması nedeniyle ölçülebilir bir sinyal gözlenmediği belirtilmiştir[24].

Sancho ve arkadaşları işlem görmemiş şeker örneklerinde Zn, Cd ve Pb metal iyonlarını diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi ile askıda civa damla elektrodu kullanarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada örnekler teflon kaplarda mikrodalga bozundurmaya uğratıldıktan sonra analizlenmiş ve şeker içerisinde bu metal iyonları $\mu\text{g}/\text{kg}$ seviyesinde tayin edilmiştir. Sonuçlar elektrotermal atomik absorpsiyon yöntemi ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır[25]. Yine aynı kişiler tarafından rafine şekerde arsenik ve bakırın eser düzeyde tayini örneklerin derişik nitrik asit ve % 40'lık hidrojen peroksit ile teflon kapta mikrodalga ile bozundurulması sonucunda sıyırma voltammetrisi ile yapılmıştır. Bakır, diferansiyel puls anodik sıyırma ile askıda civa damla elektrodu kullanarak tayin edilirken, arsenik hidroklorik asitli ortamda diferansiyel puls katodik sıyırma voltammetrisi ile yine askıda civa damla elektrodu kullanarak tayin edilmiştir. Bu çalışmada da sonuçlar elektrotermal atomik absorpsiyondan elde edilenlerle kıyaslanmış ve oldukça uyumlu sonuçlar alınmıştır[26].

Bal matriksinde yapılan bir başka çalışmada, Sanna ve arkadaşları bal örneklerinde DPASV ile civa mikroelevtrodu kullanarak Cu, Pb, Cd ve Zn metal iyonlarının 0.1 $\mu\text{g}/\text{g}$ düzeyinde analizini yapmışlar. Bu çalışmada bal örneklerine gram başına 8 mL derişik nitrik asit ilave edilerek mikrodalgada bir ön bozundurmadan sonra soğutulduktan sonra gram başına 4 mL % 30 hidrojen peroksit ilave edilerek bozundurma tamamlanmış ve çözelti pH'ı NaOH ile 3.5'e ayarlanmıştır. Ölçüm sonuçları alevli atomik absorpsiyon ile elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır[27].

İnam ve Somer'in ülkemizde sütlerde yaptığı çalışmada ise Ankara, Samsun ve İzmir illerinden alınan inek sütü örneklerinde diferansiyel sıyırma voltammetrisi ile selenyum ve kurşun tayinleri yapılmıştır. Çalışmada örnekler 1:1 HCl:HClO₄ karışımında yaş bozundurmaya bozundurulduktan sonra selenyum 0.1 M

hidroklorikli ortamda DPKSV ile, kurşun ise aynı destek ortamında DPASV ile askıda civa damla elektrodu kullanılarak analizlenmiştir. Sütlerdeki selenyum ve kurşun miktarı sırasıyla 21.5 –69.4 µg/L (% RSD 10.3 – 10.7) ve 22.1 – 59.2 µg/L (% RSD 6.8 – 9.9) olarak bulunmuştur[28].

Baldo ve arkadaşları değişik şarap örneklerinde hızlı taramalı anodik sıyırma voltammetrisi ile civa mikroelektrodu kullanarak bakır ve kurşun tayini yapılmışlardır. Çalışmada şarap örnekleri pH 1.5'de hidroklorik asit ile, % 30 w/w hidrojen peroksit ile 2 saat ultraviyole ışına tabii tutularak ve % 30 w/w hidrojen peroksit ile 4 saat ultraviyole ışına tabii tutularak olmak üzere üç örnek bozundurma yöntemi denenmiş ve birbirleriyle kıyaslanmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlar atomik absorpsiyon yöntemi ile elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır[29].

Şaraplarda metal tayini ile ilgili bir başka çalışmayı da Sanllorente ve arkadaşları yapmıştır. Bu çalışmada şarap içindeki nikel tayini DPAdKSV ile dimetil glioksim kullanarak yapılmış ve bunun için biri yaş diğeri ultraviyole bozundurma yöntemi olmak üzere iki yöntem optimize edilmiştir. Örnek bozundurma için önerilen birinci yöntemde 10 mL şarap örneğine 0.5 mL sülfirik asit ilave edilmiş, 280 °C'de 10 saat kuruluğa kadar ısıtıldıktan sonra 1.5 mL hidrojen peroksit ilave edilerek ısıtılmıştır. İkinci yöntemde ise 3 mL şarap örneğine 1.5 mL hidrojen peroksit ilave edilerek ultraviyole bozundurma yapılmış ve her iki yöntem ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır[30].

Yukarıda özetle verilen literatür çalışmalarından da anlaşılacağı üzere günümüzde insanların aldıkları ağır toksik metallerin başlıca kaynaklarından biri de gıdalardır. Toksik metallerin insan vücuduna bulaştırılmasında bu gıda ürünlerinin özellikle üretim aşamalarında kullanılan hammaddeler, su ve katkı maddeleri önemli rol oynamaktadır. Bunlar içerisinde en zararlıları kadmiyum, kurşun ve civadır. Bu üç metal her derişimde toksik özellik göstermekte ve herhangi bir biyolojik fonksiyonu bilinmemektedir. Bir ikinci biyolojik fonksiyonu olmayan metal grubu da arsenik, bizmut, indiyum, antimon ve talyumdur ve bu grup metaller biyolojik sistemde eser düzeyde tolere edilebilmektedir. Ayrıca biyolojik açıdan gerekli olan bir üçüncü metal grubu da bakır, çinko, kobalt, nikel, vanadyum, selenyum, krom ve

demirden oluşmaktadır. Bu grup metaller belirli bir düzeyde biyolojik sistemde gerekli iken bu düzeyin üzerinde alındığında ise toksik özellik göstermektedir. Bu metallere özellikle nikel, krom, bakır ve selenyumun nükleik asitlerle etkileşimi nedeniyle kanserojen etki yaptıkları bilinmektedir[31]. Bu nedenle insan ve çevre ile ilgili her ortamda bu metallere düzeylerinin sürekli kontrol edilmesi gerekmektedir. Ülkemizde bir temel gıda olmasada, oldukça fazla tüketimi olan içeceklerden biri olan şalgam suyunun içerisinde var olan toksik metallerin tespiti de bu açıdan büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışmada Türkiye’de ticari olarak üretilen şalgam suyu içerisinde bulunan Cu, Pb, Cd, Zn ve Ni düzeylerinin doğru ve duyar belirlenmesi için doğrudan voltammetrik sıyırma yönteminin uygulanabilirliği araştırılmış, Hg ve As için ise mikrodalga bozundurmada sonra standart bir metod olan ICP-AES yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca Cu, Pb, Cd, Zn ve Ni için elde edilen voltammetrik sıyırma sonuçları ile ICP-AES sonuçları karşılaştırılmıştır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Analizler sırasında kullanılan Cu, Pb, Zn, Ni, As ve Hg standart çözeltileri Merck Titrisol stock çözeltilerinden uygun seyreltmeler yapılarak 1000 mg/L'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Denemelerde kullanılan HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄ gibi asitler ve NH₃, NaOH, KOH gibi bazlar NaCH₃COO, C₄H₈N₂O₂, Na₂HPO₄.12H₂O, NH₄Cl, gibi kimyasallar (Merck) ve diğer tüm reaktifler analitik saflıktadır. Tüm reaktif ve çözeltiler bidestile su kullanılarak hazırlanmıştır. Voltammetrik çalışmalarda oksijen uzaklaştırmak için kullanılan azot gazı (BOS), ICP-AES çalışmalarında kullanılan argon ve azot gazları (HABAŞ) yüksek saflıktadır.

Kullanılan tüm cam malzemeler 1:1 HNO₃ çözeltisinde 1 gece bekletildikten sonra bol saf su ile yıkanmış ve bidestile su ile durulanarak kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Tekli ve karışık standart çözeltiler stok çözeltilerden uygun hacimlerde alınarak her 100 mL çözeltiye 10 mL 1 M HCl içerecek şekilde günlük hazırlanmıştır.

Değişik markalardaki acılı ve sade şalgam suları marketlerden satın alınmış ve şalgam sularının üretim tarihlerinin birbirine yakın yada aynı olmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca şalgam suyunun temel maddeleri olan şalgam turpu ve siyah havuç, mevsiminde Mersin pazarından satın alınmıştır. Şalgam sularını süzmek için mavi bant süzgeç kağıdı kullanılmıştır.

Karışık standartların hazırlanmasında, çözeltilerin aktarılmasında ve örneklerin alınmasında Biohit proline marka otomatik mikro pipet kullanılmıştır.

Voltammetrik ölçümler Trace Master 5 software ile kontrol edilen MDE 150 Polarografik Stand ve POL 150 Polarografik analizörden oluşan Radiometer Trace

Lab 50 sistemi kullanılarak yapılmıştır. Denemelerde çalışma elektrodu olarak askıda civa damla elektrodu, yardımcı elektrod olarak platin tel ve referans elektrod olarak Ag/AgCl elektrodu içeren üçlü elektrod sistemi kullanılmıştır. Askıda civa damlası oluşturmak için kullanılan civa Radiometer üretimi olup 6 kez distillenmiştir

pH ölçümleri için Orion 920 A pH metre ve Orion-Ross kombine cam elektrod kullanılmış ve cihazın kalibrasyonu iki noktadan orion standart pH tamponları ile yapılmıştır. Tüm tartım işlemlerinde Sartorius marka analitik terazi kullanılmış ve tartım öncesi standart kütlelerle kalibrasyonu yapılmıştır. Mikrodalga ile bozundurmada CEM marka MARS 5 kapalı sistem mikrodalga örnek bozundurma cihazı kullanılmıştır. Bu cihazın örnek bozundurma kapları teflon olup her kullanım öncesi HNO₃ ve su ile ayrı ayrı olarak 15 dakika mikrodalgaya maruz bırakılarak temizlenmiştir.

ICP ölçümleri Winlab 32 software kontrollü ve FIAS-AS 90 otosampler bağlantılı, şimultane ve aksiyal görünümlü Perkin Elmer Optima 3100 XL ICP-AES ile yapılmıştır. Hg ve As ölçümleri yine aynı cihazda Perkin Elmer Hidrür kiti kullanılarak yapılmıştır.

2.2 YÖNTEM

Bu çalışmada Türkiye piyasalarında, marketlerde satılan şalgam suyu matriksinde Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, As ve Hg gibi metal iyonlarının analizleri yapılmıştır. Bu metal iyonlarının Cu, Pb, Cd, Zn ve Ni Voltammetrik olarak, As ve Hg ise ICP-AES ile tayin edilmiştir. Cu, Pb, Cd ve Zn iyonları şalgam suyu matriksinde birarada doğrudan ve destek elektrolit kullanılmadan, doğrudan ve destek elektrolit kullanılarak, kare dalga anodik sıyırma yöntemi ve askıda civa damla elektrodu kullanılarak tayin edilmiş ve kıyaslanmıştır. Ni tayini ise aynı şekilde askıda civa elektrodu kullanarak ancak kare dalga adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile saptanmıştır. Hg ve As tayinleri ise mikrodalga bozundurmanın ardından ICP-AES ile hidrür oluşturma tekniği kullanılarak yapılmıştır.

2.2.1 Voltammetrik Sıyırma Analizleri

2.2.1.1 Kare Dalga Anodik Sıyırma Voltammetrisi İle Cu, Pb, Cd ve Zn'nun Tayini

Cu, Pb, Cd ve Zn metal iyonlarının KDASV ile bir arada doğrudan tayini için pH, destek elektrolitin türü, tarama hızı, biriktirme süresi ve karıştırma hızı gibi uygun parametreler incelendi.

pH Etkisi

Değişik şalgam suyu örneklerinin pH'leri ölçüldü. Bunun için pH-metre pH'si 4 ve 7 olan standart tampon çözeltileri ile kalibre edildi. Ayrıca pH'sı 3-6 arasında asetat ve fosfat tamponlarından oluşan destek çözeltilerinin 10 mL'sine 10 mg/L Cu, Pb, Cd ve Zn içeren karışık standart çözeltiden 100 µL ilave edilerek voltamogram alındı ve pik akımları ile pik potansiyellerinin pH ile değişimi incelendi.

Destek Elektrolitin Türünün Etkisi

Son derişimi 0,1 M olan sodyum asetat, sodyum sitrat, potasyum hidroksit, hidroklorik asit, disodyum hidrojen fosfat ve asetat tamponu destek elektrolitlerinin 10 mL'sinin içerisine 10 mg/L Cu, Pb, Cd ve Zn içeren çözeltiden 100 µL ilave edildi ve voltamogram alındı. Elde edilen sonuçlarla destek elektrolitin türü ile Cu, Pb, Cd ve Zn metal iyonlarının pik akımları ve yarı dalga potansiyellerinin değişimi incelendi.

Elektroliz Süresinin Etkisi

Şalgam suyu örneğinde 30-390 saniye aralığında ve 30'ar saniye artışlarla elektroliz süresinin pik akımına olan etkisi incelendi.

Potansiyel Tarama Hızının Etkisi

9 mL saf su ve 1 mL destek çözeltinin mg/L 2 mV/s, 2.5 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s ve 25 mV/s tarama hızlarında voltamogram alındı. Bunun üzerine son derişimi 0,1 mg/L olan Cu Pb, Cd ve Zn içeren karışık standart çözeltiden 100 µL ilave edilerek aynı tarama hızlarında voltamogram alındı ve kör düzeltmesi yapılarak pik akımları belirlendi.

Karıştırma Hızının Etkisi

9 mL saf su ve 1 mL destek çözeltinin ve bu çözeltiliye son derişimi 0,1 mg/L olacak şekilde Cu, Pb, Cd ve Zn içeren karışık standart çözeltiden 100 µL ilave edilen örneğin karıştırma hızı 0, 150, 225, 300, 400, 525, 650 ve 800 rpm olacak şekilde voltamogramları alındı. Kör düzeltmesi yapılarak sonuçlar elde edildi.

Organik Pikin Kaynağı

Organik pikin kaynağının belirlenmesi için mevsiminde taze olarak pazardan alınan şalgam turpu ve kırmızı havuç rendelenerek suyu çıkarıldı ve bu suların ayrı

ayrı 10 mL'sinin 0,1 M hidroklorik asit desteğinde Çizelge 2.1'deki koşullarda voltamogramları alındı

2.2.1.1.1 Destek Elektrolit Kullanılmadan Cu, Pb, Cd ve Zn'nun Doğrudan Tayini

Piyasadan alınan şalgam sularından 10 mL alınarak herhangi bir işlem yapmadan önce örneğin değişik elektroliz sürelerinde voltamogramları alınarak uygun elektroliz süresi belirlendikten sonra standart katma yöntemi uygulanarak uygun derişimlerde Cu, Pb, Cd ve Zn içeren karışık standart çözeltilerinden 50-100 µL katılarak tayin yapıldı. Bu matriksde ölçümün tekrarlanabilirliğini görmek için örnek ve standartların voltamogramı ard arda üç kez alındı. İşlem mavi band süzgeç kağıdından süzölmüş şalgam suları için yinelendi. Elektroliz süresi, karıştırma hızı ve potansiyel tarama hızı dışındaki diğer parametreler cihaz üretici firma tarafından önerilen şekliyle Çizelge 2.1'deki gibi seçildi.

Çizelge 2.1: KDASV yöntemi ile çalışma parametreleri

<i>Purge süresi</i>	: 300 s	<i>Başlangıç potansiyeli</i>	: - 1200 mV
P_{N_2}	: 0.5 bar	<i>Bitiş potansiyeli</i>	: + 50 mV
<i>Elektroliz süresi</i>	: 45 s	<i>Adım(step) süresi</i>	: 0.04 s
<i>Durulma (bekleme) süresi</i>	: 10 s	<i>Adım(step) genliğı</i>	: 1 mV
<i>Civa büyüme süresi</i>	: 0.5 s	<i>Puls genliğı</i>	: 50 mV
<i>Karıştırma hızı</i>	: 800 rpm	<i>Tarama hızı</i>	: 25 mV/s

2.2.1.1.2 Destek Elektrolit Kullanarak Cu, Pb, Cd ve Zn'nin Doğrudan Tayini

Yine piyasadan alınan ve desteksiz doğrudan tayin için kullanılan şalgam suyu örneğinden 10 mL alındı ve üzerine 1 M asetik asit asetat tamponundan 1 mL ilave edildi ve aynı koşullarda voltamogram alınarak bu matriksde ilgili metal iyonlarının pik potansiyelleri ve pik akımları incelendi. Aynı işlem mavi band süzgeç kağıdından süzölmüş şalgam suları için yinelendi.

2.2.1.2 Adsorptif Katodik Sıyırma Voltammetrisi ile Ni Tayini

10 mL şalgam suyu üzerine 1.5 mL $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ pH 9.7 tamponu, 0.1M etilendiamintetraasetik asitten 0.050 mL ilave edilerek voltamogramı alındı ve bu çözeltinin üzerine 0,01 M dimetilglioksimden 0.1 mL ilave edilerek tekrar voltamogram alındı. Kör düzeltmesi yapılarak sonuçlar elde edildi. Ni tayini için kare dalga adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile analiz yapılırken aşağıdaki çalışma parametreleri kullanıldı[32].

Çizelge 2.2: KDAAdKSV yöntemi ile çalışma parametreleri

<i>Purge süresi</i>	: 300 s	<i>Başlangıç potansiyeli</i>	: - 700 mV
P_{N_2}	: 0.5 bar	<i>Bitiş potansiyeli</i>	: - 1200 mV
<i>Elektroliz süresi</i>	: 45 s	<i>Adım(step) süresi</i>	: 0.04 s
<i>Durulma (bekleme) süresi</i>	: 10 s	<i>Adım(step) genliği</i>	: 2 mV
<i>Civa büyüme süresi</i>	: 0.7 s	<i>Puls genliği</i>	: - 50 mV
<i>Karıştırma hızı</i>	: 400 rpm	<i>Tarama hızı</i>	: 50 mV/s

2.2.2 ICP-AES ile Yapılan Tayinler

2.2.2.1 Mikrodalga Örnek Bozundurma Yöntemi

10 mL şalgam suyu örnekleri üzerine 1 veya 2 mL derişik HNO_3 ve 1 mL H_2O_2 ilave edildi. Bozundurma sıcaklığının belirlenmesi için 10 dakikada kademeli olarak 130 ve 150 olmak üzere iki farklı sıcaklıkta 15 dakika mikrodalga bozundurmaya tabii tutulmuştur. Bozundurmanın tamamlanmasından sonra soğutulmuş ve bidestile su ile 50 mL'ye seyreltilmiştir.

2.2.2.2 ICP-AES Ölçümleri

Bozundurulan örneklerde toplam Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonları standart analiz metodlarına göre doğrudan ölçümle yapılırken toplam As ve Hg hidrür sistemi kullanılarak analizlendi.

Cu, Pb, Cd, Zn ve Ni Tayinleri

Cu, Pb, Cd, Zn ve Ni metal iyonlarını ve her 100 mL içinde 10 mL 1:1 HCl ve 2 mL 1:1 HNO₃ içeren 1, 10, 100 mg/L derişime sahip karışık standart çözelti ve bu karışık standart çözeltinin yine içerisinde her 100 mL içinde 10 mL 1:1 HCl ve 2 mL 1:1 HNO₃ içeren kalibrasyon kör çözeltisi hazırlanmıştır[12]. Bozundurulmuş örnekler, standartlar ve kör çözelti otosampler'a yerleştirildikten sonra Cu, Pb, Cd, Zn ve Ni metal iyonları standart analiz metodlarında verilen ICP-AES yöntemine göre tayin edilmiştir. ICP-AES cihazında çalışma parametrelerinden plazma argon akış hızı; 15 L/dakika, yardımcı argon akış hızı; 0.5 L/dakika, nebulizör argon akış hızı; 0.8 L/dakika, radyo frekans gücü; 1450 watt ve örnek akış hızı; 1.5 mL/dakika olarak seçilmiştir. Örnek 60 saniye süreyle plazmaya 1.5 mL / dakika hızla gönderilmiş ve ölçümler üç kez tekrarlanmıştır. Herbir standart ve örnek çözelti ölçümü arasında 30 saniye süreyle kör çözelti geçirilerek yıkanmıştır. Analiz öncesi Hg lambası kalibrasyonu yapılmış ve en derişik çözelti ile herbir element için dalgaboyu ayarlanmıştır.

Hidrür Sistemi ile Hg ve As Tayinleri

Taşıyıcı çözelti olarak As için % 10'luk HCl, Hg için % 3'lük HCl ve hidrür oluşturma reaktifi olarak % 0.2'lik NaBH₄ (% 0.05 NaOH içeren) çözeltisi cihaz üreticisi firma tarafından önerildiği şekilde kullanılmış, ayrıca bir optimizasyon yapılmamıştır. Hazırlanan bu çözeltilere hidrür sisteminin bağlantıları yapıldıktan sonra analiz ve yöntem parametreleri yukarıda verildiği şekilde seçilmiştir. Bundan farklı olarak Hg analizinde örnek 120 saniye As de ise 90 saniye süreyle ve 1.5 mL / dakika hızla plazmaya gönderilmiş ve süre sonunda 10-20 saniye süre arasında üç defa ölçüm alınmıştır. Herbir standart ve örnek çözelti arasında 2 mL / dakika hızla 20 saniye süreyle taşıyıcı çözelti geçirilerek yıkama yapılmıştır. Her ölçüm arasında ölçülecek çözelti ile taşıyıcı hortum 10 saniye süreyle yıkanmıştır.

3. BULGULAR

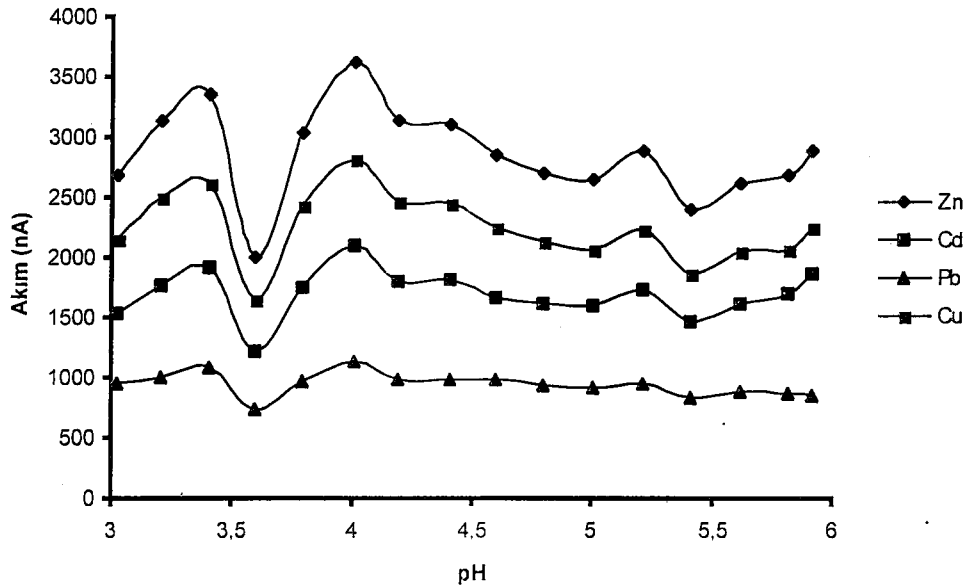
3.1 Voltammetrik Sıyırma Analizleri

Bu bölümde Cu, Pb, Cd ve Zn nun birarada tayinleri KDASV ile, Ni tayini ise KDAdKSV ile yapılmıştır.

3.1.1 KDASV ile Cu, Pb, Cd ve Zn Tayini

3.1.1.1 pH Etkisinin İncelenmesi

Değişik şalgam sularında pH ölçümleri sonucunda pH'nin 4.5-4.7 arasında değiştiği bulunmuştur. Ayrıca pH 3-6 aralığında asetat ve fosfat tamponlarında Cu, Pb, Cd ve Zn için elde edilen pik akımları (I_p) ve pik potansiyellerinin pH ile değişimi Çizelge 3.1 ve Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Buna göre bu iyonların birarada tayini için uygun pH aralığının 3.8-4.4 olacağı görülmektedir.



Şekil 3.1: pH değişiminin pik akımlarına etkisi

Çizelge 3.1: Zn, Cd, Pb ve Cu metal iyonlarının pik akımlarının pH ile değişimi

pH	$I_{pik Zn}$ (nA)	$I_{pik Cd}$ (nA)	$I_{pik Pb}$ (nA)	$I_{pik Cu}$ (nA)
3.027	2681	1539	950	2151
3.204	3130	1773	998	2496
3.407	3343	1911	1079	2622
3.597	2006	1212	737	1650
3.796	3035	1752	974	2438
4.008	3616	2092	1138	2815
4.196	3129	1805	987	2472
4.408	3096	1816	990	2447
4.602	2844	1675	976	2243
4.801	2699	1609	929	2128
5.004	2651	1605	916	2068
5.209	2883	1731	952	2237
5.410	2401	1467	835	1861
5.620	2613	1618	883	2045
5.817	2676	1693	859	2074
5.920	2883	1868	854	2255

3.1.1.2 Destek Elektrolitin Türünün Etkisi

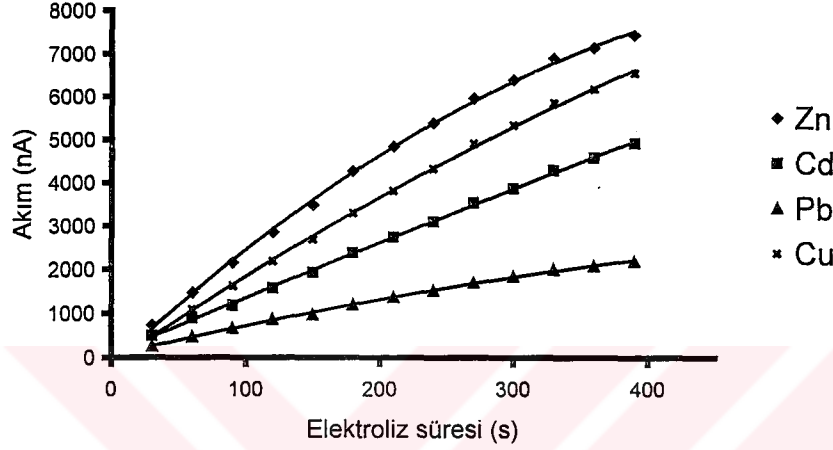
Son derişimi 0.1 M olan sodyum asetat, sodyum sitrat, potasyum hidroksit, hidroklorik asit, disodyum hidrojen fosfat ve asetat tamponu destek elektrolitlerinde Cu, Pb, Cd ve Zn metal iyonlarının pik akımları ve yarı dalga potansiyellerinin değişimi Çizelge 3.2’de verilmiştir. Bu tablodan bu metal iyonlarının birarada tayini için asetik asit asetat tamponu ve hidroklorik asit desteklerinin uygun olduğu ve pik akımlarının en yüksek olduğu destek elektrolitin asetat tamponu olduğu belirlendi. Ayrıca sodyum sitrat ve potasyum hidroksit desteklerinde yapılan çalışma sonucu bu desteklerde sağlıklı ölçümler gözlenemedi.

Çizelge 3.2: Cu, Pb, Cd ve Zn metal iyonlarının değişik desteklerdeki pik akımları ve pik potansiyelleri

Elektrolit	I_{pik} (nA)				E_{pik} (mV)			
	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu
Hidroklorik asit	1387	956	559	564	- 981	- 581	- 373	- 79
Sodyum asetat	465	837	-	284	- 1036	- 575	-	- 125
Asetat tamponu	1848	1155	624	1306	- 976	- 548	- 355	+ 49
Fosfat tamponu	1072	872	16.95	1207	- 999	- 567	- 417	- 19

3.1.1.3 Elektroliz Süresinin Etkisi

Şalgam suyu örneğinde Cu, Pb, Cd ve Zn metal iyonlarının doğrudan tayini için 30-390 saniye aralığında ve 30'ar saniye artışlarla elektroliz süresinin pik akımına olan etkisi Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Elektroliz süresinin pik akımlarına etkisi

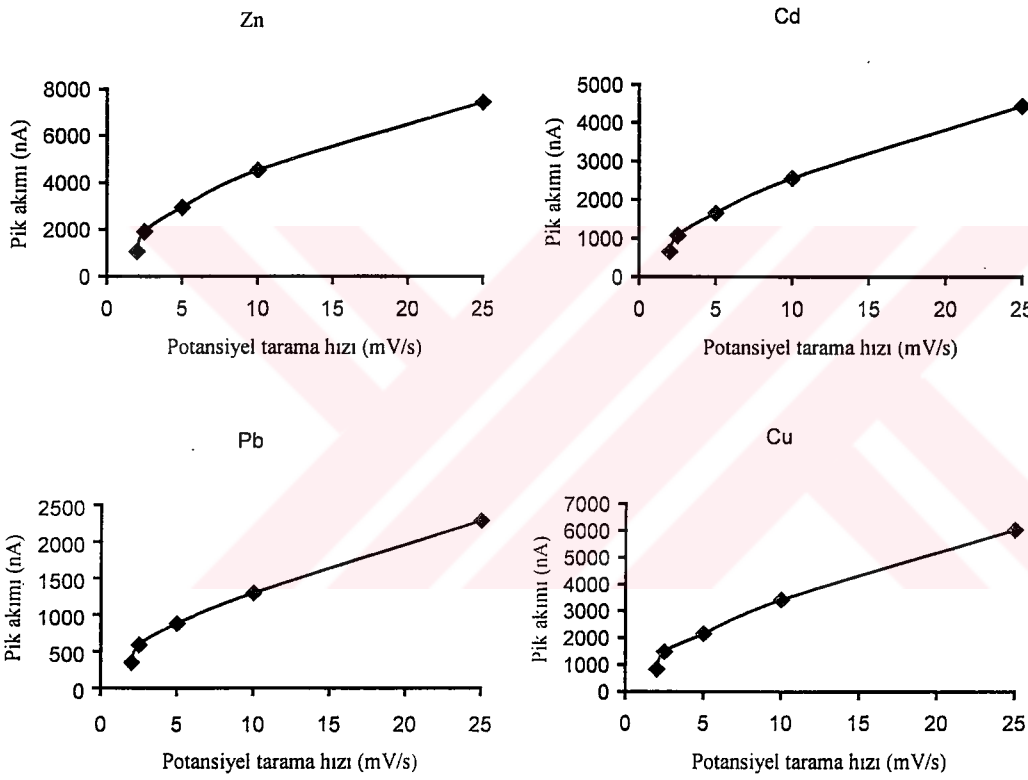
Bu verilerden bu metal iyonları için pik akımlarının elektroliz süresi ile beklendiği gibi arttığı ve elektroliz süresinin örnekteki derişimlerine göre seçilmesi gerektiği gözlenmiştir. Şalgam suyu örnekleri bu metal içerikleri açısından değişkenlik gösterdiğinden elektroliz süresinin de örneğe göre seçilmesi uygun görülmüştür.

3.1.1.4 Potansiyel Tarama Hızının Etkisi

Tarama hızının pik akımına etkisini görmek için 2 mV/s, 2.5 mV/s, 5 mV/s, 10 mV/s ve 25 mV/s tarama hızlarında Cu Pb, Cd ve Zn içeren çözelti için alınan voltamogramdan elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3 ve Şekil 3.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3: Zn, Cd, Pb ve Cu metal iyonlarının farklı potansiyel tarama hızlarındaki pik akımları

Tarama hızı (mV/s)	I_{pik} (nA)			
	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
25	7454	4435	2287	6033
10	4532	2555	1297	3418
5	2942	1654	878	2159
2.5	1898	1073	587	1480
2	1058	649	345	841



Şekil 3.3: Zn, Cd, Pb ve Cu metal iyonlarının potansiyel tarama hızı ile pik akımlarının değişimi

Bu verilerden de beklendiği gibi pik akımının tarama hızı ile arttığı gözlenmiş ve çalışma için duyarlılığın daha iyi ve zamanın daha kısa olduğu potansiyel tarama hızı 25 mV/s olarak seçilmiştir.

3.1.1.5 Karıştırma Hızının Etkisi

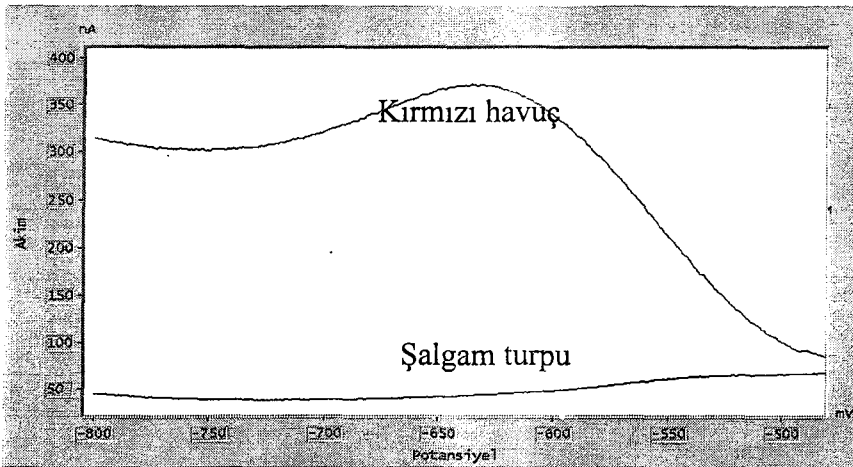
Karıştırma hızının pik akımına etkisi Çizelge 3.4 ve Şekil 3.5’de verilmiştir. Pik akımlarının dört metal iyonu için de karıştırma hızı ile arttığı görülmüştür. Bu nedenle karıştırma hızı 800 rpm olarak seçilmiştir.

Çizelge 3.4: Zn, Cd, Pb ve Cu metal iyonlarının farklı karıştırma hızlarındaki pik akımları

Karıştırma Hızı (rpm)	I _{pik} (nA)			
	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
0	47	89	60	63
150	308	233	126	195
225	437	297	159	340
300	674	413	219	534
400	803	496	259	684
525	1018	605	312	866
650	1339	771	395	1053
800	1507	849	431	1180

3.1.1.6 Organik Pikin Kaynağı

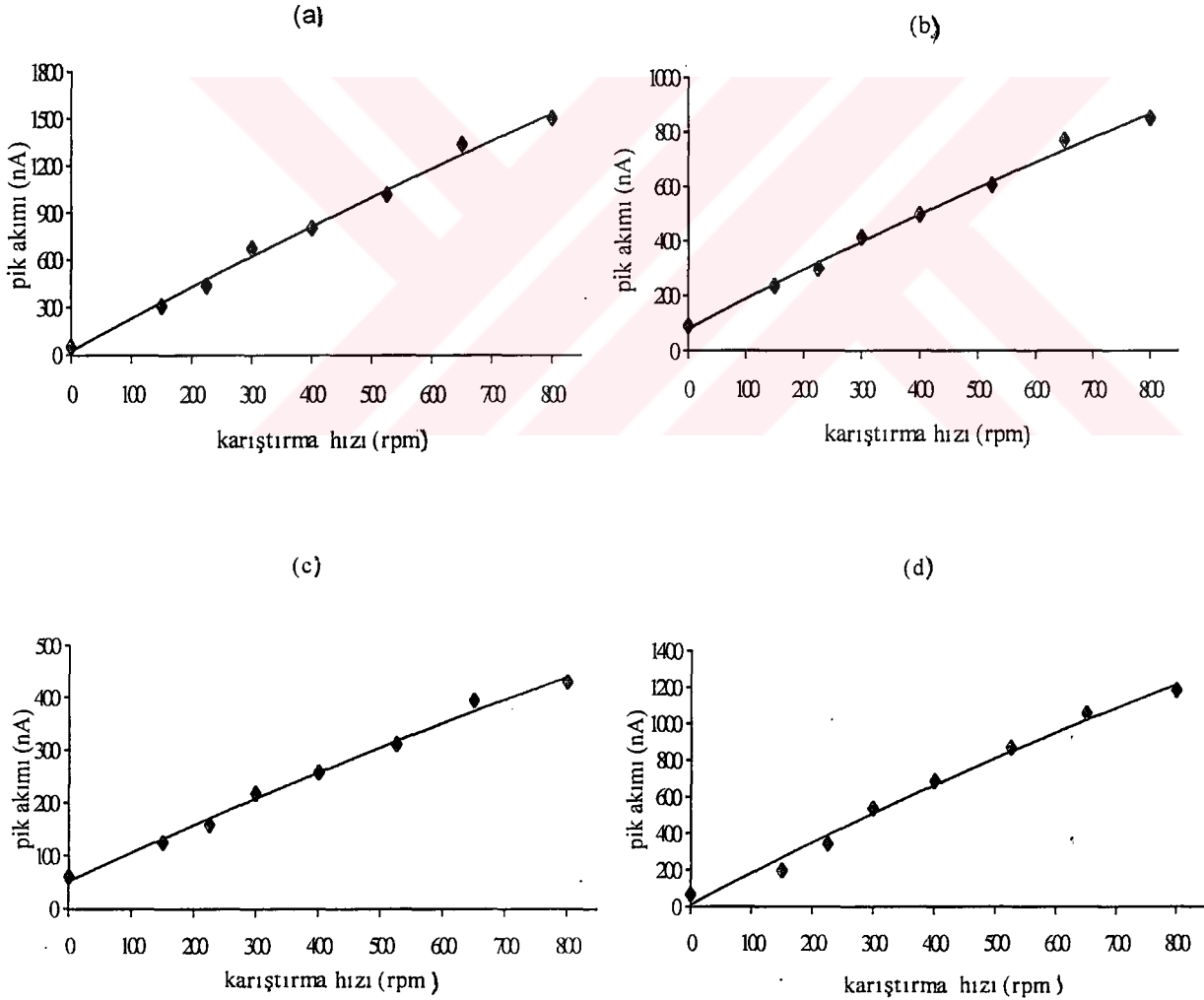
Mevsiminde Mersin pazarından alınan şalgam turpu ve kırmızı havuç sularının voltamogramı Şekil 3.4’de verilmiştir.



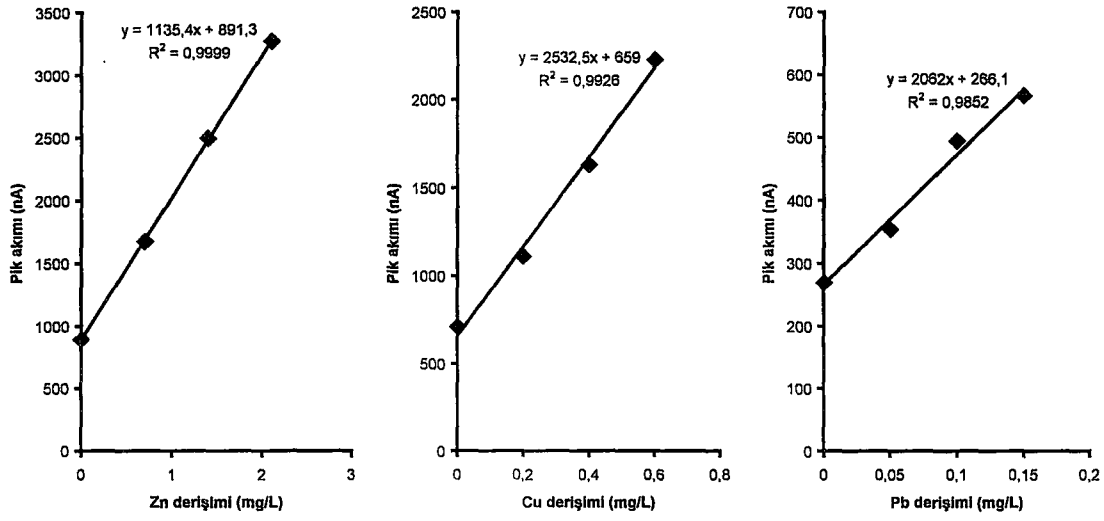
Şekil 3.4: Şalgam turpunun ve kırmızı havucun voltamogramları

3.1.1.7 Destek Elektrolit Kullanılmadan Cu, Pb, Cd ve Zn'nun Doğrudan Tayini

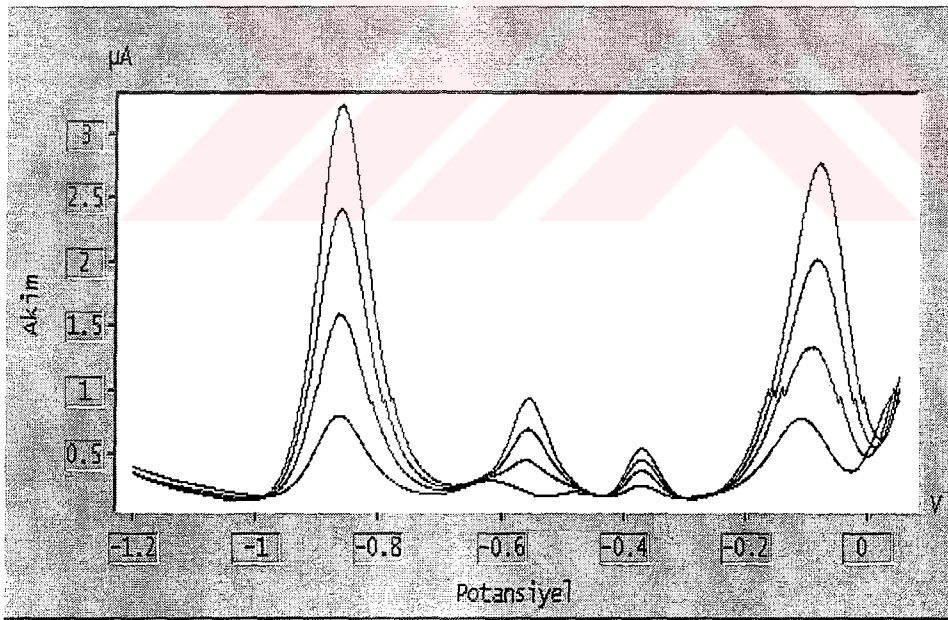
Piyasadan alınan şalgam suyu örneklerinin Cu, Pb, Cd ve Zn'nun KDASV ile standart katma yöntemi kullanarak doğrudan tayininde elde edilen voltamogramı Şekil 3.7'de verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.8'de aynı örnek ve standartlar için tekrarlanan üç ölçümün voltamogramı gösterilmiştir. Benzer çalışma, örnekler süzülerek de yapılmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.6'da verilmiştir. Bu dört metal için standart katma ile elde edilen kalibrasyon grafikleri de Şekil 3.6'da ayrı ayrı görülmektedir.



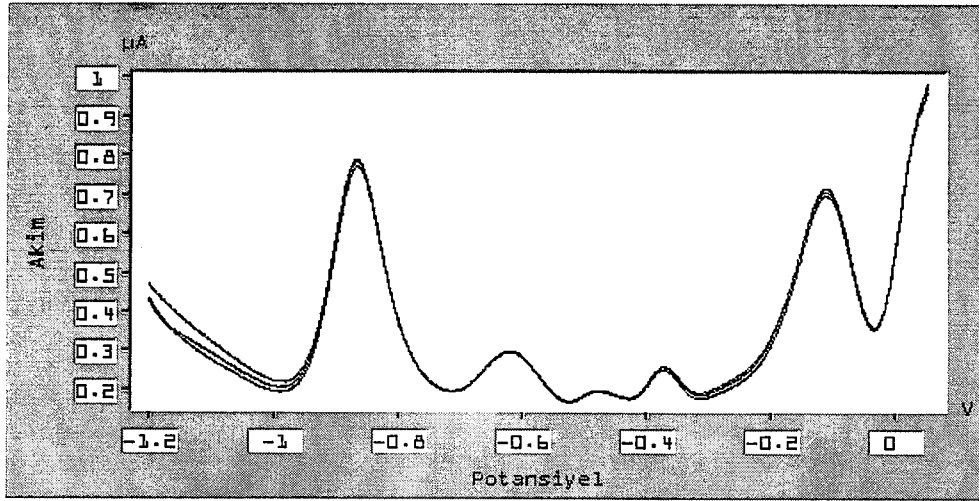
Şekil 3.5: Karıştırma hızı ile metal iyonlarının pik akımlarının değişimi
(a)Zn, (b)Cd, (c)Pb, d)Cu



Şekil 3.6: Cu, Pb ve Zn için elde edilen standart katma kalibrasyon grafikleri



Şekil 3.7: Şalgam suyu örneğinin desteksiz olarak standart katma yöntemi ile analizinin voltamogramı



Şekil 3.8: Şalgam suyu örneğinin üç ölçümünün tekrarlanabilirlik sonuçları

Çizelge 3.5: Şalgam matriksinde Cu, Pb, Cd ve Zn'nun doğrudan desteksiz tayininde n= 3 için elde edilen ortalama pik akımları

	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺
\bar{x} i_p (nA)	781	297	256	708
s	9.5	1.5	3.5	8.5

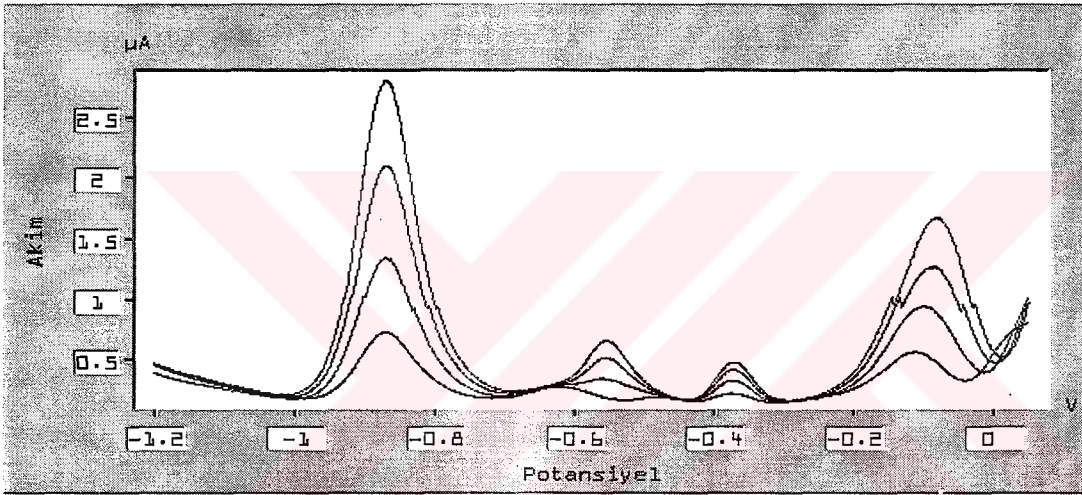
Çizelge 3.6: KDASV ile süzölmüş ve süzölmemiş şalgam suyu örneklerinde destek elektrolit kullanılmadan elde edilen analiz sonuçları

Metal iyonu	Süzölmemiş örnek				Süzölmüş örnek			
	\bar{x} (µg/L)	s	% RSD	Güven sınırı (N=5 % 95 için)	\bar{x} (µg/L)	s	% RSD	Güven sınırı (N=5 % 95 için)
Zn	530	32.61	6.15	530 ± 40	569	14.06	2.47	569 ± 23
Cd	saptanamadı	-	-	-	saptanamadı	-	-	-
Pb	57	6.34	9.29	57 ± 9	63	5.59	8.94	63 ± 8
Cu	251	23.31	11.18	251 ± 37	254	17.79	6.99	254 ± 44

\bar{x} : aritmetik ortalama, s: standart sapma, %RSD: yüzde bağıl standart sapma

3.1.1.8 Destek Elektrolit Kullanarak Cu, Pb, Cd ve Zn'nin Doğrudan Tayini

Bir önceki çalışmada desteksiz tayin için kullanılan aynı örneğin Cu, Pb, Cd ve Zn içeriği asetik asit/asetat tamponunda KDASV ile standart katma yöntemi kullanarak doğrudan tayin edilmiş ve elde edilen voltamogram Şekil 3.9'da verilmiştir. Benzer çalışma örnekler süzülerek de yapılmış ve sonuçlar karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.7'de gösterilmiştir.



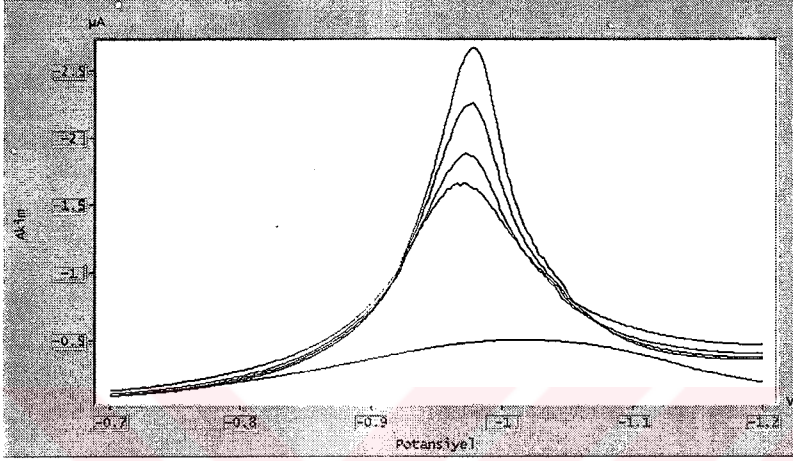
Şekil 3.9: Şalgam suyu örneğinin destek elektrolit kullanılarak standart katma yöntemi ile analizinin voltamogramı

Çizelge 3.7: KDASV ile süzölmüş ve süzölmemiş şalgam suyu örneklerinde destek elektrolit kullanılarak elde edilen analiz sonuçları

Metal iyonu	Süzölmemiş örnek				Süzölmüş örnek			
	\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	s	% RSD	Güven sınırı (N=5 % 95 için)	\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	s	% RSD	Güven sınırı (N=5 % 95 için)
Zn	539	8.93	1.66	539 ± 11	580	20.85	3.6	580 ± 26
Cd	saptanamadı	-	-	-	saptanamadı	-	-	-
Pb	62	2.7	4.33	62 ± 3	65	1.14	1.76	65 ± 2
Cu	236	20.66	8.74	236 ± 28	253	11.9	4.7	253 ± 14

3.1.2 KDAdKSV ile Ni Tayini

10 mL şalgam suyu üzerine 1.5 mL $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ tamponlu ortamda pH=9.7 de dimetilglioksim ile nikelin standart katma yöntemiyle tayininden elde edilen voltamogramı Şekil 3.10'da görülmektedir. Üç paralel örneğin analizi sonucu elde edilen veriler Çizelge 3.8'de verilmiştir.



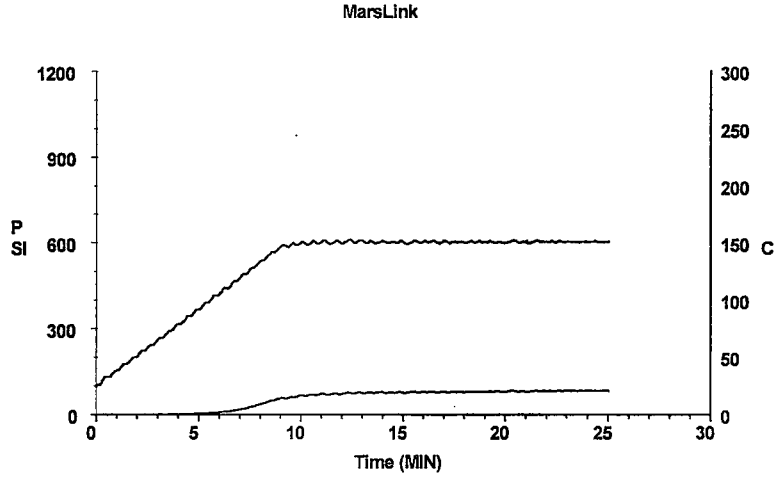
Şekil 3.10: KDAdKSV ile nikel tayinine ait voltamogram

Çizelge 3.8: KDAdKSV ile Ni tayini sonuçları

Metal iyonu	\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	s	% RSD	Güven sınırları (N=5, %95 için)	r
Ni	310	7.37	2.38	310 ± 18	0,9942

3.2 ICP-AES ile Yapılan Tayinler

Şekil 3.11'de şalgam suyu örneklerine uygulanan sıcaklık programı görülmektedir. 1 mL HNO_3 'ün ve 1 mL H_2O_2 ilavesi ve 130°C 'de 15 dakika bekletme yeterli olmazken, bozundurma için 2 mL derişik HNO_3 ve 1 mL %30'luk H_2O_2 ilavesi ve bozundurma sıcaklığının 10 dakikada kademeli olarak 150°C ye çıkarılmasından sonra 15 dakika mikrodalga bozundurma ile oldukça berrak ve renksiz bir çözelti elde edilmiştir.



Şekil 3.11: Şalgam suyunun mikrodalga örnek bozundurma sisteminde bozundurulmasına ait sıcaklık-basınç grafiği

ICP – AES yöntemi ile Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} 'in analiz sonuçları Çizelge 3.9'da verilmiştir.

Çizelge 3.9: ICP-AES sonuçları

Metal iyonu	\bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	s	% RSD	Güven sınırları (N=5, %95 için)	r
Zn	515	6.44	1.25	515 ± 8	0.99999
Cd	Saptanamadı	-	-	-	0.99999
Pb	58	4.65	8.02	58 ± 6	0.99999
Cu	218	7.73	3.5	218 ± 9	0.99999
Ni	49	3.89	7.94	49 ± 5	0.99999

\bar{x} : aritmetik ortalama, s: standart sapma, %RSD: yüzde bağıl standart sapma, r: korelasyon katsayısı

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1 Voltammetrik Sıyırma Analizleri

4.1.1 KDASV ile Cu, Pb, Cd ve Zn Tayini

pH Etkisinin İncelenmesi

Cu, Pb, Cd ve Zn'nun KDASV ile bir arada tayini için pik akımlarının maksimum olduğu pH'nun 4 ve uygun pH aralığının 3.8 ile 4.4 arasındadır. Bu pH aralığı, bu metallerin birarada tayini için yapılan çalışmada da aynı şekilde bulunmuştur[21]. Ayrıca değişik şalgam sularının ortalama pH'larının 4.6 olması, örnekdeki Cu, Pb, Cd ve Zn'nun birarada ve doğrudan tayini için pH etkisi açısından uygun olmaktadır.

Destek Elektrolitin Türünün Etkisinin İncelenmesi

Destek elektrolitin türü pik akımı değerini dolayısıyla duyarlılığı etkilemektedir. Bu nedenle uygun destek elektrolit seçiminde ayırmanın niteliği yanında duyarlık da dikkate alınmalıdır. Destek elektrolitinin belirlenmesi için yapılan çalışmada hidroklorik asit, sodyum asetat, asetik asit/asetat tamponu, fosfat tamponu, sodyum sitrat ve potasyum hidroksit destek elektrolitleri kullanılmış bunlardan ilk dördünde pik çakışması olmaksızın bu metal iyonlarının birarada tayin edilebileceği, asetik asit/asetat ve hidroklorik asit desteklerinde ise pik akımlarının en fazla olduğu bulunmuştur. Bu da Thurayâ ve arkadaşlarının yaptığı çalışmayla benzerlik göstermiştir. Sodyum sitrat ve potasyum hidroksit ile yapılan çalışmalarda sağlıklı sonuçlar alınamamış, sodyum asetat desteğinde kadmiyum ve kurşun piklerinin birbirine çok yaklaştığı ve kurşun pikinde düzensizlikler gözlenmiştir. Ancak aynı literatürde sodyum asetat desteğinde kurşun pikinin ters yönde çıkması ve düşük derişimlerde bakır pikindeki yarılmadan bahsedilmemiştir. Potasyum

hidroksitte ise çinko ve kadmiyum pikleri birbirine karışmış ve hepsinde pik akımlarının azaldığı gözlenmiştir. Literatürde de benzer etkilerin yanında, potasyum hidroksitte çinko pikinde genişleme, sodyum sitratta ise bakır ve çinko pikinde genişleme belirtilmiştir[21]. Bu nedenle destek elektrolit olarak hidroklorik asit ve asetik asit/asetat tamponu uygun bulunmuş ve çalışmalarda pik akımının en yüksek olduğu asetik asit/asetat tamponu kullanılmıştır.

Elektroliz Süresinin Etkisi

Elektroliz süresinin etkisinin incelenmesinde Şekil 3.2'deki verilerden şalgam suyu içerisinde bulunan metal iyonlarının pik akımlarındaki sürekli artıştan, doygunluk sınırına ulaşmadığı anlaşılmıştır. Ancak her şalgam suyu örneğinde metal iyonu içeriğinin farklı olması nedeniyle biriktirme süresinin çalışılacak örnekteki derişime göre seçilmesi uygun bulunmuştur. Bu süre karıştırma hızına da bağlı olarak değişik şalgam suyu örneklerinde 45-120 saniye arasında değişim göstermektedir.

Potansiyel Tarama Hızının Etkisi

Potansiyel tarama hızı pik akımını doğrudan etkilemektedir. Tayin edilen metal iyonu için Çizelge 3.3 ve Şekil 3.3'deki verilerden potansiyel tarama hızının artması ile pik akımın ve dolayısıyla duyarlılığın arttığı gözlenmiştir. Ancak 50 mV/s ve daha büyük potansiyel tarama hızlarında metal iyonlarına ait pik akımı gözlenememiştir. Bu iyonların elektrod yüzeyine çok hızlı gelmesi nedeniyle civa damlası üzerinde yeterince birikememesine bağlanmıştır. Bu nedenle çalışmalarda potansiyel tarama hızı 25 mV/s olarak kullanılmıştır.

Karıştırma Hızının Etkisi

Çizelge 3.4 ve Şekil 3.4'den karıştırma hızının artması ile dört metal iyonu için de pik akımlarının arttığı görülmüştür. Karıştırma ile birim zamanda elektrod yüzeyine gelen madde miktarının artması nedeniyle bu beklenen bir sonuçtur. Bu

nedenle çalışma için cihaz seçeneği ile sınırlandığımız en yüksek karıştırma hızı olan 800 devir/dakika seçilmiştir.

Destek Elektrolit Kullanılmadan Cu, Pb, Cd ve Zn'nun Doğrudan Tayini

Şalgam suyu örneğinin destek elektrolit kullanmadan doğrudan uygun biriktirme süresi sonunda alınan voltamogramında (Şekil 3.5-3.7) – 620 mV pik potansiyelinde ve yaklaşık 0.3 μ A düzeyinde pik akımına sahip bilinmeyen bir pik gözlenmekte ve kadmiyum piki ile çakışmaktadır. Bu nedenle şalgam suyu örneklerinde 50 μ g/L'nin altındaki kadmiyum tayin edilememektedir. Aynı örneğin bozundurulduktan sonra alınan voltamogramında ise bu pikin kaybolduğu görülmüş ve buradan bu pikin şalgam suyu matriksinde bulunan bir organik maddeye ait olduğu anlaşılmıştır. Taze şalgam turpu ve kırmızı havuç sularının ayrı ayrı voltamogramları alındığında; kırmızı havucun voltamogramında şalgam suyundaki organik madde ile aynı pik potansiyeline(-620 mV) sahip bir pik gözlenmiştir. Bu da şalgam suyundaki organik maddenin kaynağının kırmızı havuç olduğunu göstermektedir. Bu maddenin ne olduğu ve voltammetrik analizinin yapılabilirliğinin araştırılması daha sonraki bir çalışmaya bırakılmıştır. Ancak bu pikin akım değeri elektroliz süresinin arttırılması ile değişmemesinden civa damlası yüzeyine adsorbe olduğu ve doyunluğa eriştiği sonucu çıkarılabilir. Bu da bu organik maddenin daha düşük derişimlerde tayin edilebileceği düşüncesini akla getirmektedir.

Cu, Pb ve Zn'nun doğrudan desteksiz standart katma yöntemi ile tayini için ise oldukça tekrarlanabilir ve iyi sonuçlar alınmıştır. Çizilen standart katma kalibrasyon grafiklerinin doğru denklemleri ve regresyon katsayıları Cu, Pb ve Zn için sırasıyla $y = 2.5325.x + 0.659$ ve $r = 0.9963$; $y = 2.062.x + 0.2661$ ve $r = 0.9926$; $y = 1.1354.x + 0.8913$ ve $r = 0.9999$ olarak bulunmuştur. Ayrıca ölçümün tekrarlanabilirliği oldukça iyi olarak bulunmuştur(Cu, Pb ve Zn için nA cinsinden sırasıyla 708 ± 8.5 , 256 ± 3.5 ve 781 ± 9.5). Standart katma grafiklerinin doğrusal olması elektrod yüzeyine herhangi bir adsorpsiyonun olmadığını göstermektedir. Ancak bu, örnekte tayin edilen metalin toplamının saptandığı anlamına gelmemeli sonuçlar bir başka standart yöntemle desteklenmelidir. Bu tartışma yöntemlerin karşılaştırılması bölümünde yapılmıştır.

Çizelge 3.6'da süzölmüş ve süzölmemiş aynı örneğın doğrudan analizinde 5 paralel örneğın ayrı ayrı Cu, Pb ve Zn içeriklerinin tayininden elde edilen sonuçlar uyumlu olmakla birlikte süzölmüş örneklerde sonuçlar bir miktar fazla bulunmuştur. Yine süzölmüş örneklerde standart sapmaların daha düşük olduğu dikkati çekmiştir.

Destek Elektrolit Kullanılarak Cu, Pb, Cd ve Zn'nun Doğrudan Tayini

Süzölmüş ve süzölmemiş aynı şalgam suyu örneklerinin asetik asit/asetat tamponunda (pH = 4.008) KDASV ile standart katma yöntemi ile doğrudan tayininde de bir önceki desteksiz tayininde olduğu gibi uyumlu sonuçlar alınmış ve burada da benzer şekilde süzölmüş örneklerde sonuç biraz büyük çıkmıştır. Cu ve Pb'nun standart sapmaları süzölmüş örnekte küçük iken Zn'nun ki bir miktar büyük bulunmuştur.

Destekli ve desteksiz doğrudan ölçüm sonuçları birbiri ile kıyaslandığında pek fazla bir farkın olmadığı görölmekle birlikte % RSD'nin en küçük olduğu süzölmüş ve asetik asit/asetat tamponu destekli çalışma önerilebilir.

4.1.2 KDAdKSV ile Nikel Tayini

Şalgam suyunda amonyum-amonyak tamponunda (pH = 9.7) dimetilglioksim ile nikelin standart katma yöntemi ile tayininde de süzölmüş ve süzölmemiş örneklerde uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Her iki örnekte de çinkonun girişimi gözlenmiş ve bu girişim EDTA ilavesi ile giderilmiştir. Örneğın çinko içeriğine bağılı olarak eklenecek EDTA'nın miktarının optimize edilmesi gerektiğı dikkat çekmiştir. Bunun dışında herhangi bir organik madde girişimi gözlenmemiştir. Ancak zemin akımının biraz yüksek olduğu farkedilmiştir. Bunun nedeni ortamda çok az miktarda bulunabilecek organik elektroaktif türlerden oluşan faradayik akım olduğu düşünölmüştür. Çalışmada şalgam suyu örneğinde KDAdKSV ile nikel içeriğı $310 \pm 18 \mu\text{g/L}$ (n= 5, % 95 için), standart sapması 7.37 ve % RSD 2.38 olarak bulunmuştur. Standart katma kalibrasyon grafiğinin denklemi ve korelasyon katsayısı sırasıyla $y = 0,0428.x + 13,16$ ve $r = 0,9942$ olarak hesaplanmıştır. Bu yolla şalgam suyunda nikelin çinko girişimini elimine ettikten sonra tayin

edilebileceği söylenebilir. Ancak doğruluğu ve tekrarlanabilirliğinin araştırılması gerekmektedir.

4.1.3 ICP-AES ile Yapılan Tayinler

ICP-AES’de metal iyonlarının tayininde örnek bozundurma için mikrodalga bozundurma yöntemi kullanılmıştır. Bunun için 2 mL derişik HNO₃ ve 1 mL % 30’luk H₂O₂ ilavesi ile 10 dakikada kademeli olarak 150 °C’a çıkarılma ve 15 dakika bu sıcaklıkta tutma ile toplam 25 dakika sonunda berrak ve renksiz çözelti elde edilmiştir. ICP-AES ile yapılan analizlerde de Cd bulunmazken, Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, As ve Hg tayinlerinde korelasyon katsayıları oldukça iyidir (r=0.99999). Ayrıca fikir edinmek amacıyla değişik markalardaki şalgam sularında mikrodalga bozundurmada sonra hidrür oluşturma tekniği ile ICP-AES yöntemi kullanılarak yapılan As ve Hg analizlerinde, genellikle arseniğe rastlanmamıştır. Yine bazı markalarda civaya rastlanmazken, bazılarında 2-150 µg/L düzeyinde civa bulunmuştur. Bu sonuç ülkemizde bu tür gıda ürünlerinin analizlerinin sıkça yapılması ve üretiminin sürekli denetlenmesi gerektiğini göstermektedir.

4.1.4 Yöntemlerin Karşılaştırılması

Çizelge 4.1’de gösterilmiş olan voltammetrik analiz sonuçları ve ICP-AES sonuçları incelendiğinde Cu, Pb ve Zn için ICP-AES sonuçlarının bir miktar düşük olmakla birlikte genel olarak uyumlu olduğu gözlenmektedir. Bu nedenle süzölmüş örneklerde % RSD’sinin küçük olması nedeniyle doğrudan ve destek elektrolit olarak asetik asit/asetat tamponu kullanılmasıyla KDASV ile Cu, Pb ve Zn tayinin seçimli, doğru, kesinliği iyi, yeterince duyar ve ucuz olarak yapılabileceği söylenebilir. Ayrıca örneğin doğasına hiç müdahale etmeden doğrudan desteksiz tayinin avantajında da göz ardı edilmemesi gerekir. Ancak maya ve organik madde içeriği nedeniyle zamanla bakteriyel faaliyetlerin başlaması örneğin kapağı açıldıktan sonra özellikle sıcak havalarda hemen analizlenmesini gerektirmektedir. Aksi halde yöntemin tekrarlanabilirliği bozulmaktadır.

KDAdKSV ile nikel tayininde ise ICP-AES sonuçlarının oldukça düşük bulunduğu görölmektedir. Ancak bu mantıklı bulunmamaktadır. Her iki analizi

gerek regresyon katsayısı ve gerekse % RSD açısından ayrı ayrı değerlendirdiğimizde bir sorun görülmemekle birlikte bunun aynı örnek için yapıldığı göz önüne alındığında elde edilen sonuç ilginçtir. Voltammetrik yöntemin uygulanmasında bir takım organik girişimler varlığı nedeniyle zemin akımının yüksek olması, ya da çinkonun gerçekte giderilememesi, pozitif bir girişim olarak düşünülebilir. Ancak konunun daha ayrıntılı incelenmesi gerekmektedir. Bu ise daha sonraki çalışmalara bırakılmıştır.

Dünya sağlık örgütüne göre gıda, hava ve suda kurşun ve kadmiyumun vücut ağırlığına göre müsaade edilen düzeyi sırasıyla 1-1.2 µg/kg ve 3.5-4 µg/kg iken bakırın günlük alınabilirliği 2-4 mg'dır. Buna göre günde bir bardak şalgam suyu içen ortalama 70 kg bir insan için bakır açısından bir sorun görülmemektedir. Ayrıca tamamiyle toksik özeliği olan ve hiç bulunmaması istenen kadmiyumun piyasalarda satılan şalgam sularında bulunmaması sevindiricidir. Buna ek olarak kurşun içeriği de tolere edilen miktarın altındadır. Çinko ise biyolojik gerekliliği olan bir metal olduğundan düzeyi zararlılığı açısından sorun değildir. Ancak yukarıda da bahsedildiği üzere civa içeriğinin bazı markalarda yüksek olması düşündürücüdür.

Çalışmanın sonucu olarak, şalgam suyu matriksinde örneği hiçbir işleme tabi tutmadan, doğrudan KDASV ile ACDE kullanarak Cu, Pb ve Zn'nun doğru ve yeterince duyar tayininin yapılabileceği, Cd'un ise organik pikin girişimi nedeniyle, özellikle düşük derişimlerde, ancak örneğin bozundurulması ile mümkün olacağı ortaya konmuştur. Bunun yanında çalışma, matriksde bulunan bu organik maddenin nitel ve nicel analizinin yapılabilirliğinin araştırılması gibi yeni bir konuya yolaçmıştır. Ayrıca biraz daha araştırılması gerekmele birlikte, AdKSV ile doğrudan Ni tayininin de yapılabileceği konusunda umutlar görülmüştür. Buna ek olarak alınan sonuçlar voltammetrik olarak analizlenebilen As, Hg, Co, Cr ve Se gibi önemli diğer iyonların da bu matriksde ve değişik elektrotlarla çalışılabileceğini düşündürmektedir. Bundan sonraki çalışmalarımız bu yönde olacaktır.

Çizelge 4.1: Karşılaştırmalı olarak KDASV, KDAAdSV ve ICP-AES sonuçları (µg/L)

Metal iyonu	KDASV						KDAAdSV				ICP-AES			
	Süzülmemiş			Süzülmüş			Süzülmemiş		Süzülmüş		Bozundurulmuş			
	Desteksiz	Destekli	Desteksiz	Destekli	Desteksiz	Destekli	$\bar{x} \pm ts/N^{1/2}$	%RSD	$\bar{x} \pm ts/N^{1/2}$	%RSD	$\bar{x} \pm ts/N^{1/2}$	%RSD		
Zn	530 ± 40	6.15	539 ± 11	1.66	569 ± 23	2.47	580 ± 26	3.6	-	-	515 ± 8	1,25		
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Pb	57 ± 9	9.29	62 ± 3	4.33	63 ± 8	8.94	65 ± 2	1.76	-	-	58 ± 6	8.02		
Cu	251 ± 37	11.18	236 ± 28	8.74	254 ± 44	6.99	253 ± 14	4.7	-	-	218 ± 9	3.5		
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	242 ± 82	14	310 ± 18	2,38	49 ± 5	7.95

5. KAYNAKÇA

- [1] Dođan, E., Şalgam suyu üretim ve bileŐiminin araştırılması, Lisans Tezi, Uludađ Üniversitesi Ziraat Fakóltesi Gıda Bilimi ve Teknolojisi Bölümü, Bursa, 1-5 (1992).
- [2] Özler, N., Şalgam suyu üretimi üzerine araŐtırmalar, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa, 15-17 (1995).
- [3] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry Çeviri Ed. Kılıç, E., Köseoğlu, F., Bilim Yayıncılık, 460-496 (1996).
- [4] Radiometer Trace Lab 50 Introduction Manual
- [5] Yenigül, B., Ertaş, F.N., Voltammetrik Analiz Yöntemleri I, Eser Analiz Yaz Okulu Kitabı Ed., Henden, E., Gökçel, İ., Ertaş, F.N., Ege Üniversitesi, 154-169 (2001).
- [6] Aycan, Ő., Polarografik ve Voltammetrik Teknikler, Yıldız Teknik Üniversitesi Yayını 1-269 (1994).
- [7] Ewing, G.W., Instrumental methods of chemical analysis, McGraw – Hill International Editions 16, 288-301 (1985).
- [8] Yıldız, A., Genç, Ö., BektaŐ, S., Enstrümental analiz yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, 17, 331-372 (1997).
- [9] Skoog, A.D., Holler, F.J., Nieman, T.A., Principles of instrumental analysis, Harcourt Brace & Company, Çeviri ed., Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, 230-669 (1998).
- [10] A.M.Bond and D.R.Canterford, Anal. Chem. 44, 721 (1972).
- [11] Barbeira, P.J.S., Mázo, L.R., Stradiotto, N.R., “Determination of trace amounts of zinc, lead and copper in sugar cane spirits by anodic stripping voltammetry”, *Analyst*, 120, 1647-1650 (1995).
- [12] Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., Standard Methods for The Exemination of Water and Waste Water, 19th Edition, (1995).

- [13] Tural, H., Kronopotansiyometrik Sıyırma (PSA), Eser Analiz Yaz Okulu Kitabı Ed., Henden, E., Gökçel, İ., Ertaş, F.N., Ege Üniversitesi, 189-196 (2001).
- [14] Wang, J., "Analytical Electrochemistry", VCH publishers, Inc., New York, 45-51 (1994).
- [15] Iladou, E.N., Girousi, S.T., Dietze, U., Otto, M., Voulgaropoulos, A.N., Papadopoulos, C.G., "Simultaneous determination of nickel, cobalt, cadmium, lead and copper by adsorptive voltammetry using 1-phenylpropane-1-pentylsulfonylhydrazone-2-oxime as a chelating agent" *Analyst*, 122, 597-600 (1997).
- [16] Sucio, P., Vega, M., Roman L., "Determination of cadmium by differential pulse adsorptive stripping voltammetry" *Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 23, 99-106 (2000).
- [17] Henden, E., Plazma Yayım Spektroskopisi, Eser Analiz Yaz Okulu Kitabı Ed., Henden, E., Gökçel, İ., Ertaş, F.N., Ege Üniversitesi, 133-141 (2001).
- [18] Boss, C.B., Fredeen, K.J., Concepts instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Perkin Elmer* (1999).
- [19] Ertaş, H., Ertaş, F.N. Örnek Hazırlama Teknikleri, Eser Analiz Yaz Okulu Kitabı Ed., Henden, E., Gökçel, İ., Ertaş, F.N., Ege Üniversitesi, 23-39 (2001).
- [20] Golimowski, J., Golimowska, K., "UV – photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples" *Analytica Chimica Acta*, 325, 111-133 (1996).
- [21] Karadakhı, T.M., Najib, F.M., Mohammed, F.A., "Determination of traces of Zn, Cd, Pb and Cu in white sugar by anodic stripping voltammetry and a modified oxygen – flask combustion technique" *Talanta*, 34, 12, 995-999 (1987).
- [22] Barbeira, P.J.S., Stradiotto, N.R., "Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry" *Talanta*, 44, 185-188 (1997).
- [23] Barbeira, P.J.S., Stradiotto, N.R., "Anodic stripping voltammetric determination of Zn, Pb and Cu traces in whisky samples" *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 361, 5, 507-509 (1998).
- [24] Gutierrez, C.A., Hardcastle, J.L., Ball, J.C., Compton, R.G., "Anodic stripping voltammetry of copper at insonated glassy carbon-based electrodes: application to the determination of copper in beer" *Analyst*, 124, 7, 1053-1057 (1999).

- [25] Sancho, D., Vega, M., Deban, L., Pardo, R., Gonzalez, G., "Determination of zinc, cadmium and lead in untreated sugar samples by anodic stripping voltammetry" *Analyst*, 122, 727-730 (1997).
- [26] Sancho, D., Vega, M., Deban, L., Pardo, R., Gonzalez, G., "Determination of copper and arsenic in refined beet sugar by voltammetry without sample pretreatment" *Analyst*, 123, 743-747 (1998).
- [27] Sanna, G., Pilo, M.I., Piu, P.C., Tapparo, A., Seeber, R., "Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes" *Analytica Chimica Acta*, 415, 165-173 (2000).
- [28] İnam, R., Somer, G., "A direct method for the determination of selenium and lead in cow's milk by differential pulse stripping voltammetry" *Food Chemistry*, 69, 345-350 (2000).
- [29] Baldo, M.A., Bragato, C., Daniele, S., "Determination of lead and copper in wine by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes: assessment of the influence of sample pretreatment procedures" *Analyst*, 122, 1-5 (1997).
- [30] Sanllorente, S., Ortiz, M.C.O., Arcos, M.J., "Optimization of digestion procedure for the determination of nickel in wine differential-pulse adsorptive stripping voltammetry" *Analyst*, 123, 513-517 (1998).
- [31] Comprehensive Analytical Chemistry, Ed., Svehla, G., Elsevier, 27, 350 (1992).
- [32] Radiometer Trace Lab 50 Application-TR 403-9803A