

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



**KURŞUN FİLM ELEKTROTTA ADSORPTİF KATALİTİK
SİYİRMA VOLTAMMETRİSİ İLE MOLİBDEN TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAİL DENİZ

BALIKESİR, NİSAN- 2014

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



**KURŞUN FİLM ELEKTROTTA ADSORPTİF KATALİTİK
SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ İLE MOLİBDEN TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAİL DENİZ

BALIKESİR, NİSAN- 2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

Nail DENİZ tarafından hazırlanan “KURŞUN FİLM ELEKTROTTA ADSORPTİF KATALİTİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ İLE MOLİBDEN TAYİNİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 18.04.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

.....

Üye

Prof. Dr. Zekerya DURSUN

.....

Üye

Prof. Dr. Derya KARA FISHER

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2012/63 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**KURŞUN FİLM ELEKTROTTA ADSORPTİF KATALİTİK SİYIRMA
VOLTAMMETRİSİ İLE MOLİBDEN TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
NAİL DENİZ
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR.NURİ NAKİBOĞLU)**

BALIKESİR, NİSAN - 2014

Bu çalışmada camsı karbon elektrot üzerine oluşturulan kurşun film yüzeyine adsorplanan ARS-Mo(VI) kompleksinin klorat varlığındaki katalitik indirgenmesine dayalı voltammetrik yöntem incelenmiştir. Deneysel parametreler sırasıyla pH:5 asetik asit-asetat tamponu, kurşun derişimi: 4×10^{-4} M, ARS derişimi: 7×10^{-7} M, klorat derişimi: 8×10^{-2} M, biriktirme potansiyeli:-0.56V ve biriktirme süresi:60 s olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiğinin denklemi $I_p(\mu A) = 0.057C_{Mo} + 0.654$ ($r = 0.997$), doğrusal çalışma aralığı 4.1-15.0 $\mu g/L$ ($N=9$), gözlenebilme sınırı (3_{Sy}) ve tayin sınırı (10_{Sy}), kalibrasyon grafiğinin standart hatası esas alınarak, sırasıyla 1.2 $\mu g/L$ ve 4.1 $\mu g/L$ ($N=8$) olarak hesaplanmıştır. Yöntem seçiciliği için Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} ve Triton X-100 girişimcileri incelenmiş olup, 150 kat Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} pik akımını arttırıcı yönde, 200 kat Cr^{3+} , 150 kat Zn^{2+} ve her derişimde Mg^{2+} pik akımını azaltıcı yönde etki etmiştir. Ayrıca Sb^{3+} her derişimde girişim yapmakta ve pikin tamamen kaybolmasına neden olmaktadır. Girişimci etkilerini önlemek için ortama 1×10^{-4} M EDTA eklenmiştir. Yöntem içme suyu örneklerine uygulanmıştır ve geri kazanım (1ppb için % 98.3, 3ppb için % 110.7) hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: molibden, Alizarin Red S, adsorptif katalitik siyırma voltammetrisi

ABSTRACT

DETERMINATION OF MOLYBDENUM BY ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRY AT LEAD FILM ELECTRODE

MSC THESIS

NAİL DENİZ

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMİSTRY

(SUPERVISOR: PROF.DR.NURİ NAKİBOĞLU)

BALIKESİR, APRIL 2014

In this study, voltammetric method based on catalytic reduction of ARS-Mo (VI) complex, absorbed upon lead film surface generated by glassy carbon electrode, in the presence of chlorate was investigated. Experimental parameters were determined as pH:5 acetic acid-acetat buffer, concentration of lead: 4×10^{-4} M, concentration of ARS: 7×10^{-7} M, concentration of chlorate: 8×10^{-2} M, accumulation potential: -0.56 V and accumulation time: 60s, respectively. Calibration equation observed under optimum conditions was $I_p(\mu A) = 0.057C_{Mo} + 0.654$ ($r = 0.997$), linear working range was 4.1-15.0 $\mu g/L$ ($N = 9$), limit of detection (3Sy) and limit of quantification (10Sy) were calculated basen on standart error of calibration plot as 1.2 $\mu g/L$ and 4.1 $\mu g/L$ ($N = 8$), respectively. Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} and Triton X-100 were used as an interference to determine the selectivity of the method, 150 times Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} increase the peak current while 200 times Cr^{3+} , 150 times Zn^{2+} and Mg^{2+} in every concentration decrease the peak current. Besides, in the presence of Sb^{3+} the peak current of ARS-Mo(VI) was disapeared. 1×10^{-4} M EDTA was added into the medium prevent interference effects. The method was applied to drinking water samples and recovery (for 1 ppb % 98.3, for 3 ppb % 110.7) was calculated.

KEYWORDS: molybdenum, Alizarin Red S, adsorptive catalytic stripping voltammetry

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Molibden.....	1
1.1.1 Doğadaki Molibden Kaynakları.....	1
1.1.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	2
1.1.3 İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri.....	3
1.1.4 Bitkiler Üzerine Etkisi.....	3
1.1.5 Hayvanlar Üzerine Etkisi.....	4
1.1.6 Toksik Etkisi ve Sınır Değerler.....	4
1.1.7 Kullanım Alanları.....	4
1.2 Molibden Tayin Yöntemleri.....	5
1.2.1 Spektroskopik Yöntemler.....	6
1.2.1.1 UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ile Molibden Tayini.....	6
1.2.1.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi(AAS) ile Molibden Tayini..	7
1.2.1.3 Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) ile Molibden Tayini.....	10
1.2.1.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) ile Molibden Tayini.....	12
1.2.2 Elektroanalitik Yöntemler.....	14
1.2.2.1 Voltammetrik Molibden Tayin Yöntemleri.....	14
1.2.3 Molibden Tayin Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	17
1.3 Elektrokimyasal Sıyırma Voltammetrisi.....	19
1.4 Elektroanalitik Kimyada Katalitik Sistemler.....	20
1.4.1 Voltammetride Kullanılan Katalitik Sistemler.....	21
2. MATERYAL VE METOD.....	24
2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	24
2.2 Prosedür.....	25
2.3 Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Alizarin Red S Varlığında Molibden Tayini.....	26
2.3.1 ARS-Molibden Kompleksinin ve ARS-Molibden- Klorat Sisteminin Voltammetrik Karakteristikleri.....	26
2.3.2 pH Etkisi.....	27
2.3.3 Ligand(ARS) Derişiminin Etkisi.....	27
2.3.4 Kurşun Derişiminin Etkisi.....	28
2.3.5 Potasyum Klorat Derişiminin Etkisi.....	28
2.3.6 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	28
2.3.7 Biriktirme Süresinin Etkisi.....	28
2.3.8 Girişimcilerin Etkisi.....	29

2.3.9	Yöntem Validasyonu	29
2.3.10	Yöntemin Molibden İçerikli Su Örneklerine Uygulanması.....	29
2.3.10.1	Ticari İçme Suyu Örneklerinde Molibden Tayini.....	30
2.3.10.2	Ticari İçme Suyu Örneklerinde Molibden Geri Kazanım Çalışmaları	30
3.	BULGULAR	31
3.1	Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Alizarin Red S Varlığında Molibden Tayini	31
3.1.1	ARS-Molibden Kompleksinin ve ARS-Molibden- Klorat Sisteminin Voltammetrik Karakteristikleri.....	31
3.1.2	pH Etkisi	36
3.1.3	Ligand(ARS) Derişiminin Etkisi	38
3.1.4	Kurşun Derişiminin Etkisi	40
3.1.5	Potasyum Klorat Derişiminin Etkisi	42
3.1.6	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	44
3.1.7	Biriktirme Süresinin Etkisi	46
3.1.8	Girişimcilerin Etkisi.....	49
3.1.9	Yöntem Validasyonu	54
3.1.10	Yöntemin Molibden İçerikli Su Örneklerine Uygulanması.....	57
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA	59
4.1	Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Alizarin Red S Varlığında Molibden Tayini	59
4.1.1	ARS-Molibden Kompleksinin ve ARS-Molibden- Klorat Sisteminin Voltammetrik Karakteristikleri.....	59
4.1.2	pH Etkisi	60
4.1.3	ARS Derişiminin Etkisi	61
4.1.4	Kurşun Derişiminin Etkisi	61
4.1.5	Potasyum Klorat Derişiminin Etkisi	61
4.1.6	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	62
4.1.7	Biriktirme Süresinin Etkisi	62
4.1.8	Yöntem Validasyonu	63
5.	KAYNAKLAR.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: a) Wulfenit b) Powellit.....	1
Şekil 2.1: Basi C3 hücre standı ve İvium Compact stat potansiyostat/galvanostat	25
Şekil 2.2: Elektrodun Hazırlanması ve Ölçüm Prosedürü	26
Şekil 3.1: Molibden-ARS-Potasyumklorat Sistemine ait voltammogramlar....	31
Şekil 3.2: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sisteminin artan tarama hızlarındaki (50-400 mV) döngüsel voltammogramları.....	32
Şekil 3.3: Akım fonksiyonu(I/√v)-tarama hızı değişimi.....	33
Şekil 3.4: Akımın logaritmasının, tarama hızının logaritmasına göre değişimi	34
Şekil 3.5: Artan KClO ₃ derişimlerinde alınan voltammogramlar	35
Şekil 3.6: Ortamda KClO ₃ varken ve yokken ölçülen akım oranlarının klorat derişiminin kare kökü ile değişimi($I_c/I_p - \sqrt{C_{KClO_3}}$).....	36
Şekil 3.7: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sisteminin farklı pH'lerdeki voltammogramları	37
Şekil 3.8: pH-pik akımı değişimi.....	38
Şekil 3.9: pH-pik potansiyeli değişimi	38
Şekil 3.10: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sisteminin farklı ARS derişimlerdeki voltammogramları	39
Şekil 3.11: ARS derişimi-pik akımı değişimi.....	40
Şekil 3.12: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sisteminin farklı kurşun derişimlerdeki voltammogramları	41
Şekil 3.13: Kurşun derişimi-pik akımı değişimi.....	42
Şekil 3.14: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sisteminin farklı potasyum klorat derişimlerdeki voltammogramları	43
Şekil 3.15: Potasyum klorat derişimi-pik akımı değişimi	44
Şekil 3.16: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sisteminin farklı biriktirme potansiyellerindeki voltammogramları	45
Şekil 3.17: Biriktirme potansiyeli-Pik akımı değişimi	46
Şekil 3.18: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sisteminin farklı biriktirme sürelerindeki voltammogramları	47
Şekil 3.19: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sisteminin farklı biriktirme sürelerindeki voltammogramları	47
Şekil 3.20: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sisteminin farklı biriktirme sürelerindeki voltammogramları	48
Şekil 3.21: Biriktirme süresi-Pik akımı değişimi	49
Şekil 3.22: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sistemine Co ²⁺ 'nin girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar	50
Şekil 3.23: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sistemine Cu ²⁺ 'nin girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar	50
Şekil 3.24: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sistemine Mg ²⁺ 'nin girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar	51
Şekil 3.25: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sistemine Cr ³⁺ 'nin girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar	51
Şekil 3.26: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sistemine Fe ³⁺ 'nin girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar	52

Şekil 3.27: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sistemine Sb ³⁺ 'nın girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar	52
Şekil 3.28: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sistemine Cd ²⁺ 'nın girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar	53
Şekil 3.29: ARS-Mo(VI)-KClO ₃ katalitik sistemine Triton X-100'ın girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar.....	53
Şekil 3.30: Kalibrasyon için elde edilen voltammogramlar	55
Şekil 3.31: Kalibrasyon grafiği.....	56
Şekil 3.32: Kalibrasyon grafiği.....	56
Şekil 3.33: Örnek uygulaması	57

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Molibdenin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	2
Tablo 3.1: ARS-Molibden-Potasyum klorat katalitik sisteminin döngüsel voltammogramlarından elde edilen veriler	32
Tablo 3.2: ARS-Molibden-Potasyum klorat katalitik sisteminin döngüsel voltammogramlarından elde edilen veriler	33
Tablo 3.3: ARS-Molibden-Potasyum klorat katalitik sisteminin $KClO_3$ derişimlerine bağı elde edilen veriler	35
Tablo 3.4: ARS-Mo(VI)- $KClO_3$ katalitik sistemi için farklı pH'lerde elde edilen veriler	37
Tablo 3.5: ARS derişiminin pik akımına etkisi.....	39
Tablo 3.6: Kurşun derişiminin pik akımına etkisi.....	41
Tablo 3.7: Potasyumklorat derişiminin pik akımına etkisi	43
Tablo 3.8: Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisi	45
Tablo 3.9: Biriktirme süresinin pik akımına etkisi.....	48
Tablo 3.10: Girişimcilerin pik akımına etkisi	54
Tablo 3.11: Molibden derişiminin pik akımına etkisi	55
Tablo 3.12: Molibden katılmış su örneklerinde elde edilen geri kazanımlar...	58

ÖNSÖZ

Üniversite hayatım boyunca gerek eğitimliği gerekse kişilik olarak her daim örnek aldığım, yüksek lisansım boyunca ihtiyacım olan laboratuvar ve uygun çalışma koşullarını en uygun şekilde karşılayan, bilgi birikimini ve tecrübesini her daim aktaran ve tüm bunların yanında samimiyetini, sıcaklığını ve arkadaşça yaklaşımını esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. İbrahim ŞAHİN'e, Yrd. Doç. Dr. Zeki TÜNAY'a ve Yrd. Doç. Dr. Özlem KARAKOÇ'a,

Sağlamış olduğu laboratuvar olanakları ve altyapıdan dolayı Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürlüğü'ne ve Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Ana Bilim Dalı Başkanlığı'na,

Üniversite hayatımla beraber tanıdığım bilgi ve tecrübesiyle her daim yanımda olan ve uzun yıllar olacağını umduğum sevgili abim Yrd.Doç.Dr. Ahmet KARAHAN'a,

Eğitim ve öğretimin ailede başladığını gösteren, karşılıksız güven duygusuyla her zaman yanımda olan ve desteklerini günden güne arttıran sevgili ANNEM, BABAM ve ABİM'e canı gönülden teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

1.1 Molibden

Molibden aşırı miktarlarda toksik özellik gösterebilen, canlılar için gerekli esansiyel elementlerdendir. Molibden saf halde gümüşümsü, beyaz renkli ve çok serttir. Yer kabuğunda 0,05-40 $\mu\text{g/g}$ arasında ortalama olarak 1,5 $\mu\text{g/g}$ olduğu tahmin edilmektedir [1]. Molibden, (Mo), 6B grubundaki geçiş metallere olup, molar kütlesi 95.94 g/mol, atom numarası 42 olan bir elementtir. Molibden geçiş metali olmasından dolayı beş yükseltgenme basamağına sahiptir (+6, +5, +4, +3, +2). Bunlar arasında en kararlı ve en çok rastlanan hali +6 halidir [3].

1.1.1 Doğadaki Molibden Kaynakları

Molibden; toprakta, çeşitli kayalarda, minerallerde, suda, biyolojik örneklerde, havada, yakıtlarda, bakır madenlerinde ve tungsten filizlerinde eser oranlarda veya daha fazla miktarlarda bulunabilmektedir [3]. Molibden, Wulfenit (PbMoO_4) veya Powellit (CaMoO_4) gibi minerallerde bulunsa da asıl ticari molibden kaynağı Molibdenittir (MoS_2). Molibdenin en önemli mineralleri Şekil 1.1'de gösterilmiştir [4].



Şekil 1.1: a) Wulfenit b) Powellit

Molibden denizlerde ve okyanuslarda en fazla bulunan geçiş metalidir [1], denizlerde 6-20 µg/L, kaynak sularında ise 0.25-1 µg/L bulunmaktadır [5]. Bitki dokularındaki molibden derişimi ise 0.07-2.5 mg/kg arasında değişmektedir ve genellikle 1 mg/kg'ın altındadır [6].

Molibdenin doğada ⁹²Mo, ⁹⁴Mo, ⁹⁵Mo, ⁹⁶Mo, ⁹⁷Mo, ⁹⁸Mo ve ¹⁰⁰Mo olmak üzere yedi tane izotopu bulunmaktadır. Molibden metal halinde doğal olarak bulunmaz ancak diğer elementler ile birlikte bileşikleri halinde bulunabilir. Toprakta ve doğal sularda baskın şekilde molibdat anyonu (MoO₄²⁻) şeklinde bulunur [7]. Molibden(VI) oksit (MoO₃), sodyum molibdat (Na₂MoO₄.2H₂O), amonyum hepta molibdat ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O) molibden ile ilgili yaygın olarak kullanılan tuzlardır [3].

1.1.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Molibden saf halde, parlak gümüş beyazı renginde ve katı haldedir. Toz halinde üretildiğinde mat gri renklidir. Kimyasal özellikleri bakımından krom ve tungsten ile benzerlik gösteren molibden; yüksek erime ve kaynama noktası, yüksek ısı dayanımı, yüksek ısı iletkenliği ve saf metaller arasında en düşük ısıl genleşme gibi üstün özelliklere sahiptir. Molibdenin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1' de verilmiştir [15].

Tablo 1.1: Molibdenin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sembol, Atom numarası	Mo, 42
Element Özelliği	Geçiş Metali
Grup, Periyot, Blok	6, 5, d
Atom Ağırlığı	95,94 g/mol
Yoğunluk	10,28 g/cm ³
Erime ve Kaynama Noktası	2623-4693 °C
Elektron Dağılımı	[Kr]4d ⁵ 5s ¹
Yükseltgenme Seviyeleri	2, 3, 4, 5, 6
İyonlaşma Enerjisi	684,2 kJ/mol
Kristal Yapısı	Kübik Hacim Merkezli

1.1.3 İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Molibden insanlarda en az dört enzimde (ksantin oksidaz, aldehit oksidaz, sülfid oksidaz, sitokrom C oksidaz) kofaktör olarak rol alır ve eksikliğinde nörolojik hastalıklar ortaya çıkar. Bunlardan başka; büyüme, hücresel solunum, pürin ve demir metabolizmasına da katıldığı belirtilmektedir. Günlük molibden ihtiyacı tahıllar, sebzeler, baklagiller ve süten karşılanır [8].

İnsanlarda molibden zehirlenmesi kalp yetmezliğine, şiddetli gastrointestinal rahatsızlıklara, ishale, zayıflamaya ve hatta ölüme neden olabilir. Molibdenin aşırısı kemiklerin deformasyonuna, dişlerde zayıflığa, metabolizmadaki yağ ve proteinlerin zarar görmesine neden olabilir. İdrar ve serumda yüksek miktarda ürik asit bulunması, iştahsızlık, ishal ve yavaş büyüme aşırı molibdenin kronikleştiğinin göstergesidir [1]. Son zamanlardaki çalışmalarda molibdatın AIDS virüsünün etkisini kıran ve antitümör etkinliğini arttıran etkileri olduğu görülmüştür [9].

1.1.4 Bitkiler Üzerine Etkisi

Molibdenin rutin kontrolü bitkilerin sağlığı ve büyümesi için önemlidir, bu nedenle bitkilerin büyümesine destek olması için gübrelere eser miktarda molibden eklenir. Bitkilerde, enzimlerle birlikte azotun kullanılması, nitrat ve moleküler azotun indirgenmesi için gereklidir. Molibdenin olmadığı topraklar çoraklaşır ve tarım için elverişsiz bir hal alır. Bunun yanında molibden noksanlığı nitrat yıkımını engellediği için nitrat birikimi olur, yaprakların şeklinde değişimler görülür ve kenarlarında nekrozlar oluşur [10]. Topraktaki aşırı molibden derişimi ise bitkilerin anormal ve sağlıksız büyümesine neden olur [1]. Özellikle oksijen taşınmasında ve azotu bağlaması açısından fizyolojik fonksiyonu vardır [11].

1.1.5 Hayvanlar Üzerine Etkisi

Molibden yetersizliğine bağlı anormal durumlar belirtilmezken fazlalığında, bakır ile molibden arasında etkileşim olduğundan bakır yetersizliğine (molibdenosis) bağlı rahatsızlıklar ortaya çıkar. Büyümede gecikmelere, yem tüketimi ve yemden yararlanmada azalmaya, kemiklerde deformasyona, kardiyovasküler bozukluklara, yumurtlamanın azalmasına, hayvanların tüylerinde dökülme ve azalmalara neden olur [12].

1.1.6 Zehir Etkisi ve Sınır Değerler

Molibden zehir özelliği olan bir elementtir. Zehirlilik derecesi molibdenin türüne ve birlikte alındığı diğer elementlere bağlı olarak artar. Molibden oksit, amonyum molibdat gibi bileşikleri metalik molibdenden daha tehlikelidir [3] ve S, W, Cu, Pb, Zn ile birlikte alındığında molibdenin zehir etkisi artar [13].

İnsanlar için günlük yaklaşık olarak 25 µg gereklidir ve 150 µg/kg (vücut ağırlığı) miktarında alındığında zehirli olabilir [14]. Çoğu doğal sular düşük miktarlarda molibden içerir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), içme sularında maksimum molibden derişimini 0.07 mg/L olarak önermiştir ve içme sularındaki molibden derişiminin genellikle 0.01 mg/L'den daha az bulunduğunu belirtmiştir [7].

1.1.7 Kullanım Alanları

Kimyasal özellikleri bakımından krom ve tungsten ile benzerlik gösteren molibden; yüksek erime ve kaynama noktası, yüksek ısı dayanımı, yüksek ısı iletkenliği ve düşük ısıl genleşme gibi üstün özelliklere sahip olmasından dolayı endüstrinin bir çok alanında geniş kullanım alanına sahiptir [15].

Molibden hava taşıtlarının motor parçalarının yapımında, yüksek sıcaklığa maruz kalan parçaların yapımında, nükleer reaktörlerin ısı değiştiricilerinde, yüksek sıcaklığa ve korozyona karşı çok dayanıklı alaşımların yapımında özellikle çelik ve demirsiz alaşım yapımında molibden kullanımı çok önemli bir yere sahiptir. Bazı camlarla aynı genleşme katsayısına sahip olması ve elektriksel iletkenliğinin uygun

olması nedeniyle molibden, camların metal kaplamalarında, örneğin elektronik tüplerin üretiminde kullanılır. Boya sanayinde pigment olarak, korozyon önleyici boya yapımında kullanılır [3].

Petrol endüstrisinde, petrol ürünlerinden organik yapılarındaki sülfürün uzaklaştırılmasında, katalizör olarak kullanılır. Mo-99 nükleer izotop endüstrisinde kullanılır. Molibden sülfür (MoS_2) özellikle yüksek sıcaklıklarda iyi bir yağlayıcıdır. Saf metal halindeki molibden; tel, şerit, çubuk veya levha şekline getirilerek, dirençli ısıtma elemanlarının hazırlanmasında veya karbon ve oksijen etkisiyle bozulduğu için koruyucu bir atmosfer altında, ateşe dayanıklı fırın parçalarının yapımında kullanılır. Bu parçalar 1700 °C'ye kadar çıkabilirler [15].

Canlı hücrelerinde eser miktarda bulunan molibden, bitkiler için gerekli olan bir elementtir. Ayrıca baklagillerde bakterilerin azot bağlama sürecinde katalizör işlevi görür. Molibden trioksit (MoO_3) ve sodyum molibdat (Na_2MoO_4) bitkilerin beslenmesinde eser miktarda kullanılır [15].

1.2 Molibden Tayin Yöntemleri

Molibden aşırı miktarlarında zehir özellik gösterebilen, canlılar için gerekli esansiyel elementlerdendir. Bu nedenle eser miktarlarda tayini oldukça önemlidir. Molibden tayini için geliştirilen yöntemleri kromatografik, spektroskopik ve elektroanalitik yöntemler olarak sınıflandırabiliriz. Spektroskopik yöntemleri de ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi, atomik absorpsiyon spektroskopisi(AAS), atomik emisyon spektroskopisi(AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi(ICP-MS) olarak sıralayabiliriz.

1.2.1 Spektroskopik Yöntemler

1.2.1.1 Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi ile Molibden Tayini

Ultraviyole(UV) ve görünür bölge spektroskopisi, molibden ile ligandın tepkimesi sonucu oluşan renkli bir kompleksin veya molibden derişimi ile doğru orantılı renkli bir tepkime ürününün renk değişimlerini, ultraviyole veya görünür bölgede ölçümüne dayanan yöntemlerdir.

Bu amaçla tiyosiyanat yöntemi, katalitik-kinetik spektrometrik yöntemler, alizarin red S yöntemi, 3.3'.5.5'-tetrametilbenzidin(TMB) yöntemi, bromopirogallol red(BPR) yöntemi, resaktofenon *p*-hidrobenzoilhidrazon(RAPHBH) yöntemi, salisilaldehit asetoasetik asit hidrazon yöntemi, tiyosiyanat-metiltrioktil amonyum klorid yöntemleri kullanılmaktadır.

Tiyosiyanat yöntemi: Molibden tayini için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Yöntem, asitli ortamda molibden ile tiyosiyanat arasında oluşan portakal kırmızısı rengindeki kompleksin özütlenerek edilerek 460-470 nm dalga boyunda soğurma yapması ilkesine dayanır. Asitli ortamda Mo(IV)-SCN kompleksinin oluşması için 5 dakika beklenir. Bu çözelti, akış hızı 2.5 mL/dk olan ve Amberlite XAD-7 içeren katı faz ekstraktöründen geçirilir. Son olarak akış hızı 1mL/dk olan 2.5 mL aseton ile elue edilir ve 461 nm'de absorbans ölçülür. Kalibrasyon grafiği 5mg/L molibden derişimine kadar doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 38µg/L, geri kazanımı %97 ve yüzde bağıl standart sapması %4 olarak hesaplanmıştır. Yöntem kayalarda, toprakta, sedimentlerde ve maden cevherlerinde molibden tayini için uygulanmıştır [1].

Tiyosiyanat-metiltrioktil amonyum klorid yöntemi: Shrivastava K. ve arkadaşları tiyosiyanat yöntemini geliştirerek çevresel ve biyolojik örneklerde iz düzeydeki molibdenin tayini için yeni ve duyar bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem Mo(V)'nın asidik ortamda tiyosiyanat ve metiltrioktil ile tepkimesine dayanmaktadır. Molibdenin oluşan kırmızı renkli bu kompleksi 1-pentanolde N-fenilbenzimidol tiyüre ile özütlenmiş ve spektrofotometrik tayini gerçekleştirilmiştir. Örnek uygulamalarında Mo(VI) içeren örnekler askorbik asit ile

Mo(V)'e indirgenir. Bu yöntem oluşan kompleksin metiltrioktil amonyum klorür ile sıvı-sıvı ekstraksiyonundan dolayı diğer yaygın tiyosiyanat yöntemlerine göre daha duyarlıdır. 470 nm'de molibdenin molar soğurma katsayısı $7.6 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, gözlenebilme sınırı 5ng/mL olarak hesaplanmıştır. 20-1000 ng/mL arasında kalibrasyon grafiği çizildiğinde korelasyon katsayısı 0.999 ve eğim 0.81 olarak bulunmuştur. Yüzde bağıl standart sapma ise 200ng/mL Mo(V) içeren çözeltinin 6 tekrarlı ölçümü sonucunda %1.4 olarak hesaplanmıştır. Birçok girişimci metal iyonu test edilmiş ve herhangi bir girişim gözlenmemiştir. Önerilen bu yöntem çevresel ve biyolojik örneklerdeki molibden tayini için başarıyla uygulanmıştır [19].

Salisilaldehit asetoasetikasit hidrazon yöntemi: Srilalitha V. ve arkadaşları, asidik ortamda salisilaldehit asetoasetikasit hidrazon(SAAH) ile Mo(VI) arasında oluşan kompleksin 470nm'de maksimum absorbans verdiği basit ve duyar bir spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntem, pH:1'de Mo(VI) ile SAAH'ın 1:2 oranında katılmasıyla turuncu renkte kompleks oluşturması ilkesine dayanır. Optimum koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiğinin denklemi $A=0.650C_{\text{Mo}}+0.005$ olarak belirlenmiş ve korelasyon katsayısı 0.999 olarak bulunmuştur. Yöntem 0.097 ile 0.968 µg/mL arasında doğrusaldır. Gözlenebilme sınırı 0.054 µg/mL olarak hesaplanmıştır. Bu yöntem sentetik karışımlarda ve Mo(VI) içeren alaşımlarda başarıyla uygulanmıştır [18].

1.2.1.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ile Molibden Tayini

AAS, eser ve kısmen ultra eser element tayininde önemli duyarlılığa sahip olan ve molibden tayini için yaygın olarak kullanılan spektroskopik yöntemlerden birisidir. Kullanılan teknikler elektro termal atomik absorpsiyon spektrofotometresi(ETAAS) ve alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi(FAAS) olarak ikiye ayrılır. FAAS ile molibden tayininde pozitif girişimler gözlenir. Çalışmalar sonucunda pozitif hata gözlenmemesi için molibdenin yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olduğu göz önünde bulundurularak iyon bastırıcılar kullanılır buna örnek olarak alüminyum gösterilebilir [1].

ETAAS'de atomlaşma verimi FAAS'e göre yaklaşık olarak %60 oranında daha iyidir. ETAAS daha duyarlı bir yöntem olmasına rağmen çeşitli problemlerden

kaçınmak için bu yöntem ile çalışılırken daha dikkatli olmak gerekir ve analiz öncesinde cihaz parametrelerinin optimizasyonu gereklidir. ETAAS için ön deriştirme işlemi gerekmez fakat FAAS ile çalışıldığında ön deriştirme işlemi gerekli olabilir. ETAAS ve FAAS kıyaslandığında ETAAS'nın daha duyarlı bir yöntem olduğu görülmektedir ve belirtme alt sınır değerleri sırasıyla 0.005 ng/mL ve 30ng/mL olarak verilmiştir. AAS ile molibden tayninde 313.3 nm dalga boyunda çalışılır. Molibden sıcaklığa dayanıklı bir element olduğundan kayıp olmayacak şekilde yüksek sıcaklık küllemesi yapılmalıdır. Bu sıcaklık molibden için 1700 °C'dir [1].

ETAAS'nın oldukça duyar, diğer yöntemlere oranla ucuz ve direk tayin için uygun olması gibi bir çok avantajı vardır. Fakat ETAAS ile molibden tayinini termal olarak kararlı bileşiklerin oluşması zorlaştırmaktadır. Bu bileşikler MoO₂, MoO₃ ve Mo₄O₁₁ ve karbitler olarak da katı haldeki MoC ve MoC₂'dir. Uçucu olmayan bu türlerin erime noktaları 2687 °C ve 2692 °C dir ve atomlaşma verimini düşürmektedir[8]. Bu nedenle ETAAS'de pirolitik grafit kaplı tüplerin kullanılması önerilir[1]. Diğer bir problem ise enjeksiyonlar arasındaki güçlü hafıza etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu hafıza etkisi molibdenin, grafit yüzeyin aktif bölgeleriyle güçlü etkileşiminden dolayı ortaya çıkar. Bu istenmeyen etkilerden kaçınmanın yolu metalik ya da metalik karbid kaplı atomlaştırıcıların kullanılmasıyla mümkündür [8].

ETAAS'de kurutma ve soğutma süresince azot ve argon gazları kullanılabilir. Azot gazı ekonomik olması açısından, argon gazı ise duyarlılığı iyileştirdiği için avantaj sağlar [1].

ETAAS ile farklı örneklerde molibden tayninde külleme adımında kaybı önlemek için matriks modifiyeler denenmiştir. Bu nedenle, sütte molibden tayini için nitrik asit varlığında matriks modifiye olarak BaF₂ kullanılarak hafıza etkisi düşürülmüş ve daha yüksek duyarlık elde edilmiştir. Süt ve idrar örneklerinde molibden tayninde ise matriks modifiye olarak H₂O₂+HNO₃ kullanılmış olup zemin absorpsiyon sinyali düşürülmüştür. Serum örneklerinde direk molibden tayini için Pd+Mg(NO₃)₂ ve BaF₂+Mg(NO₃)₂ karışımları kullanılarak iyi sonuçlar elde edilmiştir. Deniz suyunda molibden tayini için Pd(NO₃)₂ ya da Pd+Mg(NO₃)₂ matriks modifiye olarak kullanılmıştır. Diğer taraftan bazı uygulamalarda matriks modifierler yerine katalitik karakteristiklerinden dolayı daha düşük sıcaklıklarda

inorganik oksitlerin indirgenmesini sağlayan platin grubu metaller de önerilmiştir. Bazı lantanitler atomlaşma adımından önce intermetalik bileşik oluşturdukları için matriks modifiye olarak kullanılmıştır [8].

Eser metallerin tayininde yorucu ve uzun zaman alan örnek bozundurma işlemlerinden kaçınmak için örnek çamur haline getirilir ve sıvı fazı ETAAS ile analiz edilir. Bu teknik molibden tayini için yaygın olarak kullanılmamaktadır. Ultrason destekli bu özütleme yöntemi düşük kütledeki örnekler ve katı çevresel örneklerdeki molibden tayini için imkan vermektedir. Bu uygulamanın aynısı ekstraksiyonda HF kullanılarak da uygulanmıştır. Fakat organik matrikslerde karbon kalıntılarının ortaya çıkması ve zemin soğurma sinyalinin yükselmesi gibi ciddi sorunlar görülmüştür. Bu teknik kan, süt ve idrarda molibden tayini için uygulanmıştır [8].

Lopez-Garcia I. ve arkadaşları süt, süt tozu ve bebek mamalarında ETAAS ile molibden tayini için direkt ve sıvı kromatografik iki yöntem önermişlerdir. 110 °C'de 30s birinci kurutma, 130 °C'de 30 s ikinci kurutma, 1800 °C'de 20s kütleme, 2600 °C 'de 5 s atomlaşma, 2600 °C'de 3 s temizlik yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Doğrudan tayinde %10(m/v)'luk 10 mL süt tozu çözeltisi, %25(m/v) H₂O₂ ve %75(m/v) HF ile hazırlanarak 25 µL örnek fırına verilmiştir. Matriks modifier olarak Pd kullanılmıştır. Bu yöntemde belirtme alt sınırı 2 µg/L, 5 ölçüm için bağıl standart sapma %1.9 olarak hesaplanmıştır. Sıvı kromatografik önderiştirme yapılırken hazırlanan %10(m/v)'luk süt numunesi tetrametilamonyum hidroksit çözeltisi ile 50 mL'ye seyreltilmiştir. Hazırlanan bu çözelti 90 °C'de ısıtılır ve nitrik asit ya da amonyum hidroksit ile pH'ı 10.5'e ayarlanır. 5mL/dk. akış hızı ile Amberlite IRA-743 kolonundan geçirilir ve kolon %5'lik NaOH çözeltisi ile yıkanır. Önderiştirme sonucunda molibdenin tayini için belirtme alt sınırı 0.04 µg/L, bağıl standart sapma %3.5 olarak hesaplanmıştır [8].

Gürkan ve arkadaşları Mo'nin önderiştirilmesi için bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntem içeceklerde (şarap, portakal ve şeftali suyu) ve gıda örneklerinde (elma, pirinç, salatalık ve muz) molibden tayini için kullanılmıştır. Alevli atomik soğurma spektrometresi (FAAS) ile metal tayininden önce, non-iyonik yüzey aktif madde Triton X-114 varlığında, tiosiyanat ve setilpiridin kloridin aşırısında ve pH 2.0'da, molibdenin Victoria pure

blue (VPB) ile kompleks oluşturması temeline dayanmaktadır. Optimum koşullarda molibden tayini için doğrusal aralık 7.5-1800 $\mu\text{g/L}$, belirtme alt sınırı 2.18 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır [20].

Burguera J.L ve arkadaşları kan ve serumda ETAAS ile eser ya da ultraeser miktarlarda molibden tayini için mikrodalga destekli, akış enjeksiyonlu çöktürme ve bozundurma sistemi geliştirmişlerdir. 95 $^{\circ}\text{C}$ 'de 40s birinci kurutma, 120 $^{\circ}\text{C}$ 'de 10s ikinci kurutma, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 'de 5 s külleme, 2800 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 s atomlaşma, 2800 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2 s temizlik yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Örnek mikrodalga ışınlarına maruz kaldıktan sonra, örneğin 0.5 mL'si potasyum ferrosiyanür ile çöktürülerek 0.5 mol/L HNO_3 özeltisi ile akış yönünde taşınmıştır. Girişimci etkilerini engellemek için çökelmeyi molibdene seçimli hale getirmek için, %5 (w/v) sodyum potasyum tartarat(demir), %2 (w/v) tiyoüre (bakır, çinko) ortama ilave edilmiştir. Kırmızımsı kahverengi renkte molibdenil ferrosiyanür çökeleği reaktör üzerinde toplanmıştır. Çökelek 0.1 mL 3 mol/L NaOH ile çözeltisi ile özölmüştür. Kapilerden 20 μL örnek atomlaşma için verilmiştir. Molibden tayini için belirtme alt sınırı 0.1 $\mu\text{g/L}$, doğrusal aralık 0.2-20.00 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Kan ve serumda molibden tayini için bağlı standart sapma sırasıyla %3.8 ve %3.3 olarak hesaplanmıştır [21].

1.2.1.3 Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) ile Molibden Tayini

Dünya çapında bir çok laboratuvarında gözlenen genel eğilim, örnek başına çoklu element analizi için, tek element tayini yapan AAS kullanımının yerini aynı anda çoklu element analiz yapan indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisinin alması olmuştur. ICP-OES oklu element tayini için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisidir. ICP-OES'in molibden tayini için duyarlığı $\mu\text{g/L}$ düzeyindedir ve kalibrasyon grafiği konsantrasyonun 30-50 katına kadar doğrusaldır. Jeolojik örneklerde yüksek derişimlerde bulunan demir, alüminyum ve diğer girişimci etkilerinden kurtulmak için ICP-OES ölçümlerinden önce yeterli derecede önderişirme ve ayırma tekniklerinin uygulanması gereklidir. ICP-OES cihazı aynı anda 165-1050 nm dalga boyu aralığında çoklu element analizi yapabilir. Bu cihazın ve sürdürülebilir maliyetinin pahalı olması gibi dezavantajları olsa da yüksek

duyarlık, düşük belirtme sınırı, geniş çalışma aralığı, çoklu element analizi gibi üstünlükleri vardır [1].

ICP-OES ile şimdiye kadar idrar, kemik, süt tozu, serum, biyolojik maddeler ve hayvansal gıdalarda molibden tayini için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Biyolojik maddelerde ICP-OES ile molibden tayininde matriks etkileri tayini zorlaştırmıştır. Bu teknikte AAS de karşılaşılan birçok girişimci etkisine rastlanmamaktadır. Fakat kalsiyum, bakır, demir ve alüminyum varlığından dolayı molibden tayininde spektral etkiler gözlenmektedir. Dahası biyolojik örneklerdeki alkali ve toprak alkali metaller nebulizasyon verimini düşürür ve zemin siyalini olumsuz yönde etkiler. Kalibrasyonda bu etkilerden kaçınmak için matriksten molibdenin ayrılması gerekmektedir. Bu ayırma işlemi molibdenin uygun reçineler üzerinde kompleks oluşturması ve reçinelerin yıkanmasıyla gerçekleştirilir. Diğer tekniklerde molibden kompleksinin örneğin 8-hidroksikinolin ile oluşan kompleksin ekstraksiyonuna dayanır [22].

Gil Raul A. ve arkadaşları ultrasonik nebulizasyon destekli, sabit faz olarak herhangi bir kompleksleştirici kullanmadan ekmek mayası ile doldurulmuş kolondan örneği geçirerek gerçekleştirdikleri biosorpsiyon ile önderiştirme yaparak ICP-OES ile musluk ve göl sularında molibden tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Örnek pH'ı 7'ye ayarlanarak 10 mL örnek 5 mL/dak. akış hızı ile 2 dakika kolondan geçirilmiştir ve 1.5 M HCl ile 1.8 mL/dak. akış hızı ile 0.5 dakika elüsyon yapılmıştır. Bu önderiştirme ile duyarlık 480 kat iyileştirilmiştir ve yöntemin belirtme alt sınırı ($3S_y$) 21 ng/L, 5 µg/L molibden içeren örneğin 10 tekrar ölçümü ile yüzde bağıl standart sapma %2.2 olarak hesaplanmıştır [13].

Ahmed Boucherit ve arkadaşları aerosol faz ekstraksiyonu olarak adlandırılan yeni bir ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Önderiştirme adımı bu yeni metot uygulandıktan sonra sıvı fazda molibden tayini ICP-OES ile yapılmıştır. Bu yeni yöntem örnek ile özüt çözeltisinin yüzey temasını maksimuma çıkarmak için nebulizatör kullanımına dayanmaktadır. Yöntem parametreleri karıştırma zamanı, etken şelat konsantrasyonu ve inorganik asit derişimidir. Molibdenin ekstraksiyonu organofosfor şelatları ile yapılmıştır. Bu şelatları örnek olarak n-hekzanda çözülmüş tribütil fosfat (TBP) ve bis(2-etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA) verilebilir. Molibden ekstraksiyonun aerosol faz altında yapılması bilinen klasik yöntemlere oranla daha

hızlıdır ve denge durumuna ulaşması daha da kısadır. Kısa sürede ve düşük reaktif kullanımıyla gerçekleştirilen molibden ekstraksiyonunda verimi artırılmıştır. Yöntem deniz sularında molibden tayini için başarıyla uygulanmış ve belirtme sınırı 2 µg/L olarak hesaplanmıştır. 10 mL örnek için geri kazanım %98 bağlı standart sapma ise %3 bulunmuştur [23].

Philiswa N. Nomngongo ve arkadaşları petrol örneklerinde Mo, Sb, V'nin eser miktarlarını ayırmak ve önderiştirmek için kuvvetli iyon değıştiriciler (Dowex 50W-x8 and Dowex 1-x8) kullanmışlardır. Organik matrikslerden bu metaller nicel olarak, Dowex 1-x8 reçinesi ile tutulmuştur. İyon değıştirici reçineden her metal için 20 mL etanol, 3 mL akış hızı ile geçirilmiştir. Na, Ca ve K gibi metalleri uzaklaştırmak için 5 mL amonyum asetat tamponu ve son olarak da istenilen metalleri elüe edebilmek için 5 mL 2 M HNO₃ geçirilmiştir. Toplanan elüsyonun analizi ICP-OES ile yapılmıştır. Çeşitli benzin istasyonlarından alınan petrol örneklerinde yöntem uygulanmış ve molibden için belirtme alt sınırı 0,14 µg/L, bağlı standart sapma ise <%4 olarak hesaplanmıştır [24].

1.2.1.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi (ICP-MS) ile Molibden Tayini

ICP-MS'in son yirmi yılda spesifik çoklu element metotlarına ihtiyaç duyulmasıyla birlikte kullanımı artmıştır. ICP-MS kusursuz seçicilik ve duyarlık, eş zamanlı tayin ve izotopların tayini gibi avantajlara sahiptir [1].

Matriks etkisi ve spektral girişimler ciddi problemlere neden olsa da ICP-MS'in yüksek kütle spektral çözünürlüğe sahip olması ile giderilebilir. ICP-MS ile molibden tayininde; ⁹⁵Mo için ⁷⁹Br¹⁶O⁺ ve ⁴⁰Ar³⁹K¹⁶O⁺, ⁹⁸Mo için ise ⁸¹Br¹⁷O⁺ spektral girişim yapar. Kütle spektroskopisi molibden tayini için 0.003-0.09 µg/L belirtme alt sınırına sahiptir. Matriks içeriği yüksek olan deniz suyunda, idrarda ve atık sularda molibden tayininde iki yaklaşım vardır. Bunlardan birincisi seyreltme yaparak matriks etkisini azaltmak ve direkt analiz yapmak, ikinci yaklaşım ise molibdeni ayırdıktan sonra tayin yapmaktır [3].

ICP-MS ile eser ve ultra eser metal tayini örnek materyalindeki iki veya daha fazla izotopun miktarlarının belirlenmesiyle doğru ve kesin bir şekilde yapılabilir. Toplam molibden tayinine dair bir çok teknik geliştirilmiştir [1].

Naeem Khan ve arkadaşları Güney Kore'deki bebek mamalarında aynı anda molibden, krom ve selenyum tayini için önderiştirme ve tayin yöntemlerinin analitik metot validasyonunu amaçlamışlardır. Örnekteki metaller yaş yakma ve mikrodalga yöntemleriyle önderiştirildikten sonra analiz sonuçlarını karşılaştırmak amacıyla ICP-MS ve ICP-OES ile tayin edilmiştir. Mikrodalga ile önderiştirmek için 1 g örnek üzerine 7 mL HNO₃ ve 1 mL H₂O₂ eklenmiş ve 190 °C ve 1000 W altında 30 dakika mikrodalgada bozundurulmuştur. 15 dakikalık soğutmadan sonra gerekli seyreltmeler yapılmış ve örnek ICP-MS ve ICP-OES ile analiz edilmiştir. Yaş yakma ile önderiştirmek için 2 g örnek üzerine 25 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ eklenmiş ve ısıtıcı bloğuna yerleştirilmiştir. Sıcaklık 50 °C'den başlayıp artarak 160 °C'ye çıkarılmıştır. Bu sıcaklık aralığında yakma 10-12 saat devam etmiştir. Yakma sonucunda yaklaşık olarak 5 mL renksiz çözelti kalmıştır ve HNO₃ ile 7 mL'ye tamamlanmıştır. Gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra örnek ICP-MS ve ICP-OES ile analiz edilmiştir. Yaş yakma ile geri kazanım değerleri sırasıyla Mo, Se ve Cr için % 95.7, % 101.6 ve % 119.2 olarak, mikrodalga ile geri kazanım değerleri sırasıyla Mo, Se, Cr için % 102.2, %98.9 ve % 111.5 olarak hesaplanmıştır. Örnekler mikrodalga ile önderiştirildikten sonra ICP-OES ile analiz edilmiş ve belirtme alt sınır değerleri sırasıyla Mo, Se, Cr için 0.909, 5.890 ve 4.443 µg/kg olarak, ICP-MS ile analiz edilmiş ve belirtme alt sınır değerleri sırasıyla Mo, Se, Cr için 0.062, 0.133 ve 0.063 µg/kg olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemde molibden için geri kazanım değerleri ICP-OES için % 109.4, ICP-MS için ise % 98.7 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda ICP-MS'in daha duyar ve aynı anda eser element analizi için daha iyi bir yöntem olduğunu göstermektedir [25].

Helen J. Reid ve arkadaşları tetrametilamonyum hidroksit ve hidrojen peroksit ile önderiştirme adımından sonra ICP-MS ile süt numunelerinde molibden ve iyot tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Mo⁺'nın MoO²⁺'ya dönüşmesini engellemek için kütle spektrofotometresinde çarpışma reaksiyon hücresinde He+O₂ (1.0 mL min⁻¹ ve 0.6 mL min⁻¹) karışımını ve iç standart olarak Sb kullanmışlardır. Sertifikalı referans örnekte var olan molibden konsantrasyonu 0.29±0.13 µg/g iken

kullanılan bu yöntemle molibden konsantrasyonu $^{98}\text{Mo}/^{121}\text{Sb}$ için $0.22\pm 0.04 \mu\text{g/g}$ olarak hesaplanmıştır [26].

1.2.2 Elektroanalitik Yöntemler

1.2.2.1 Voltammetrik Molibden Tayin Yöntemleri

Molibden tayininde kullanılan elektroanalitik yöntemlerin doğruluk, duyarlılık, seçicilik, düşük reaktif tüketimi ve kullanım kolaylığı gibi bir çok avantajı vardır. Bunun yanında kullanılan cihazların ucuz, taşınabilir ve sürdürülebilir maliyetlerinin oldukça düşük olması gibi üstünlükleri de mevcuttur. Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda son yirmi yılda adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi (AdCSV) ve adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi (AdCtSV) ile eser element analizlerinde önemli derecede ilerleme gözlenmiştir. Adsorptif katodik sıyırma ve adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi ile molibden tayini için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler molibdenin organik ligandlarla kompleks oluşturması ve kompleksin elektrot yüzeyinde adsorptif olarak biriktirilmesi ve adsorplanan türün elektrokimyasal olarak indirgenmesi ilkesine dayanır [27,28]. Organik ligandlara örnek olarak Alizarin Red S [29], Alizarin moru [28], morin [27], kloroanilik asit [30], pirogallol kırmızısı [2], tiron [10] verilebilir.

Adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisinde gözlenen indirgenme akımı kimyasal katalizler kullanılarak zenginleştirilmesinden dolayı metal tayinlerinde oldukça düşük gözlenebilme limitlerine (ng/mL) sahiptir. Adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisinde molibden tayini için; molibdenin cıvadaki çözünürlüğünün düşük olması ve elektroanalitik metotlardaki uygulamalarda türüne az rastlanılan redoks özelliklerinin bulunmasından dolayı civa damla elektrotların kullanımı oldukça yaygındır[10]. Fakat cıvanın zehir etkisi nedeniyle yeni elektrot materyalleri arayışları sürmektedir. Molibden tayininde katı elektrotlar (bizmut film, kurşun film), kimyasal modifiye karbon pasta elektrotlar ve karbon nanotüp modifiye karbon pasta elektrotlar civa elektrotlar yerine seçenek olarak kullanılmaktadır [28].

Nakiboglu N. ve arkadaşları asılı civa damla elektrodu (HMDE) yüzeyine adsorplanmış Mo(VI)-ARS kompleksindeki molibdenin indirgenmesinin persülfat tarafından katalizlenmesine dayanan adsorptif katalitik sıyırma voltammetrik molibden tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemde pik akımını etkileyen parametreler destek elektrolit, pH, ARS derişimi, biriktirme potansiyeli ve persülfat derişimi sırasıyla; asetik asit-fosforik asit karışımı, pH=4.25, 1.25×10^{-7} M, 0 mV ve 1×10^{-3} M olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiğinin denklemi $I_p = 62.899C_{Mo} + 17.356$ ve korrelasyon katsayısı 0.999 olarak bulunmuştur. Yöntemin belirtme alt sınırı ve tayin sınırı destek elektrolitin standart sapması esas alınarak sırasıyla 0.046 ve 0.150 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. İçme suyu örneklerinde 1 ve 3 $\mu\text{g/L}$ molibden derişimleri için geri kazanımlar sırasıyla % 90 ve % 93 ve 3 $\mu\text{g/L}$ için bağıl standart sapma % 2.88 olarak bulunmuştur [29].

Ensafi A.A. ve arkadaşları asılı civa damla elektrodu yüzeyine adsorplanmış molibden ve bakırın pirogallol kırmızı (PGR) ile oluşturdukları komplekslerindeki molibden ve bakırın adsorptif katodik sıyırma voltammetrik birlikte tayini için duyar bir yöntem geliştirmişlerdir. Bakır ve molibden için pik potansiyeli sırasıyla +0.13 ve -0.22 V'da gözlenmektedir. Yöntemde pik akımını etkileyen parametreler destek elektrolit, pH, PGR derişimi, klorat derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi sırasıyla; Briton-Robinson tamponu, pH=2.5, 1.4×10^{-5} M, 2 M, 0.00 V ve 90 s olarak belirlenmiştir. Yöntemin molibden ve bakır için belirtme alt sınırı 0.1 $\mu\text{g/L}$ ve 0.3 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Molibden için doğrusal aralık 0.8-80 $\mu\text{g/L}$, kalibrasyon grafiği denklemi $I_p = 37.41(\pm 0.88)C_{Mo} - 13.03(\pm 3.85)$ ve korelasyon katsayısı 0.9966 olarak hesaplanmıştır. Yöntem nehir suyu, musluk suyu ve alaşımlarda başarıyla uygulanmıştır [2].

Piech R. ve arkadaşları yenilenebilir civa film elektrot (Hg(Ag)FE) yüzeyine adsorplanmış molibden ve kloroanilik asit kompleksindeki molibdenin(VI) diferansiyel puls modunda adsorptif katodik sıyırma voltammetrik tayini için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Hg(Ag)film elektrodunda iyi bir yenilenebilir yüzey ve kararlılık gözlenmiştir. Yaklaşık olarak 2000 ölçüm yapılabilmektedir, hazırlanması kolaydır ve bu işlem otomatik olarak yapılabilmektedir. Hg(Ag)FE elektrodunun yüzey alanı 3.5 mm^2 ve biriktirme süresi 60 s olduğunda molibden için belirtme sınırı 8 $\mu\text{g/L}$ kalibrasyon grafiği denklemi $I_p = 16.75C_{Mo} - 0.45$ olarak hesaplanmıştır.

Girişimciler Se, W ve Cr olarak belirlenmiştir. Yöntem sularda ve sediment örneklerinde uygulanmıştır [31].

Piech R. ve arkadaşları civa film elektrotta adsorptif sıyırma voltammetrisi ile mantarlarda molibden tayini için oldukça duyar bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntemde pik akımını etkileyen parametreler destek elektrolit, pH, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi sırasıyla; kloroanilik asit, pH=2.5, 0.00 V, 20 s olarak belirlenmiştir. Yöntem işleyişi; elektrot koşullandırması -1.10 V'da 7 s , 0.00 V'da 20 s 500 rpm karıştırma hızıyla kompleksin biriktirilmesi, 3 s bekleme ve ardından -0.250 V'dan -0.850 V'a katodik tarama olarak belirlenmiştir. Yöntem seçilmiş 12 mantar çeşidine uygulanmıştır. Optimum koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiği denklemi $I_p=3.22(\pm 0.06)C_{Mo}+36.5(\pm 0.9)$ ve doğrusal olarak 2-200 nM olarak hesaplanmıştır [30].

Deng P.-H. ve arkadaşları sodyum dodesil sülfat modifiyeli karbon pasta elektrot (SDS/CPE) yüzeyine adsorplanmış Mo(VI)-Morin kompleksindeki molibdenin adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi ile voltammetrik tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Yalın karbon pasta elektrodu ile karşılaştırıldığında Mo(VI)-Morin kompleksinin pik akımında zenginleşme ve pik potansiyelinde negatif kayma olduğu gözlemlenmiştir. Pik akımını etkileyen parametreler destek elektrolit, morin derişimi, biriktirme potansiyeli, biriktirme süresi ve tarama hızı sırasıyla; 0.1 M sülfirik asit, 3×10^{-5} M, -0.1 V, 60 veya 120 s ve 0.1 V/s olarak belirlenmiştir. Optimum koşullar belirtme alt sınırı 4.0×10^{-10} M doğrusal aralık 8.0×10^{-10} - 6.0×10^{-8} M olarak hesaplanmıştır. Bi^{3+} ve Al^{3+} 'nın girişim yaptığı gözlemlenmiştir [27].

Deng P. ve arkadaşları asetilen siyah pasta elektrot (ABPE) yüzeyine adsorplanmış Mo(VI)-alizarin violet (AV) kompleksindeki molibdenin adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi ile voltammetrik tayini için duyar bir yöntem geliştirmişlerdir. Alışılmış olan karbon ve grafit tozu yerine küçük parçacık boyutu, geniş yüzey alanı, iyi kimyasal kararlılık gibi avantajları olan asetilen siyah elektrot materyali olarak kullanılmıştır. Pik akımını etkileyen parametreler destek elektrolit, pH, alizarin violet derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi sırasıyla; potasyum hidrojen ftalat, pH=3.6, $C_{Mo} \geq 1.0 \times 10^{-6}$ M ise $C_{AV}=4.0 \times 10^{-5}$ M $C_{Mo} < 1.0 \times 10^{-6}$ M ise $C_{AV}=4.0 \times 10^{-6}$ M, -200mV, 120 s olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda ($C_{AV}=4.0 \times 10^{-6}$ M) molibden için belirtme alt sınırı 2.0×10^{-9} M doğrusal

aralık 6×10^{-9} - 1.0×10^{-6} M olarak hesaplanmıştır. Yöntem çeşitli bitkisel gıdalarda başarıyla uygulanmıştır [28].

Wang J. ve arkadaşları camımsı karbon elektrot üzerine kaplanmış bizmut film elektrot yüzeyine adsorplanmış Mo(VI)-kloroanilik asit(CAA) kompleksindeki molibdenin kare dalga modunda adsorptif sıyırma voltammetrisi ile voltammetrik tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Pik akımını etkileyen parametreler destek elektrolit, pH, CAA derişimi, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresi sırasıyla; asetik asit-asetat tamponu, pH=5.5, 50 μ M, -0.55 V ve 60 s olarak belirlenmiştir. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.2 μ g/L ve doğrusal aralık 5-50 μ g/L olarak hesaplanmıştır. Sadece V'un girişim yaptığı gözlemlenmiştir. Yöntem deniz suyu örneklerinde uygulanmıştır [32].

Tyszcuk K. ve arkadaşları *in situ* kaplanmış kurşun film elektrot yüzeyine adsorplanmış Mo(VI)-Alizarin S kompleksindeki molibdenin kare dalga modunda adsorptif sıyırma voltammetrisi ile voltammetrik tayini için yöntem geliştirmişlerdir. Pik akımını etkileyen parametreler destek elektrolit, pH, Alizarin S derişim, kurşun nitrat derişimi kurşun film kaplaması için biriktirme potansiyeli ve süresi, Mo(VI)-Alizarin S kompleksi için biriktirme potansiyeli ve süresi sırasıyla; asetik asit-asetat tamponu, pH=4.6, 6×10^{-7} M, 3.75×10^{-4} M, -1.45 V ve 30 s, -0.65 V ve 60 s olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiği denklemi $I_p = 19.2C_{Mo} + 12$, korrelasyon katsayısı 0.999, belirtme alt sınır değeri 9×10^{-10} M, doğrusal aralık 2×10^{-9} - 5×10^{-8} M ve 1×10^{-8} M molibden derişimi için bağıl standart sapma %3.9 olarak hesaplanmıştır. Girişimciler V, Ti ve Triton X-100 olarak belirlenmiştir ve bu girişimcilerden Triton X-100 UV bozundurma yapılarak V ve Ti için ise ortama 1×10^{-4} M EDTA eklenerek girişimci etkisi giderilmiştir. Yöntem doğal sularda başarıyla uygulanmıştır [33].

1.2.3 Molibden Tayin Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Spektrofotometrik yöntemler molibden tayini için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir ve kayalarda, toprakta, sedimentlerde, metal alaşımlarında, maden cevherlerinde, çevresel ve biyolojik örneklerde çeşitli uygulamaları vardır. Spektrofotometrik molibden tayin yöntemlerinde oldukça duyar yöntemler mevcut

olsa da örneği analize hazırlama sırasında yapılan önderiştirme işlemleri zaman alıcıdır. Bunun yanında oluşan komplekslerin sıcaklığa bağlı olması ve renkli olması çeşitli sorunlar yaratabilmektedir.

AAS ile molibden tayininde yaygın olarak ETAAS ve FAAS kullanılır kıyaslandıklarında ETAAS daha duyar bir yöntemdir. ETAAS ile molibden tayininde külleme adımında yüksek sıcaklıklara çıkıldığında örnek kaybı ve termal olarak kararlı bileşiklerin oluştuğu gözlenmiştir. Örnek kaybını en aza indirmek için kimyasal modifiyerler kullanılması, kararlı bileşiklerin oluşumunu engellemek için ise grafit kaplı tüplerin kullanılması gerekmektedir. Bu dezavantajların yanında ciddi hafıza etkilerinin oluştuğu da gözlenmiştir. Tüm bunları engellemek ayrı bir sürdürülebilir maliyet gerektirmektedir ve ayrıca zaman alıcıdır.

ICP-OES çoklu element analizi yapabilmesi, geniş doğrusal aralığa sahip olması ve kısa analiz süresine sahip olması gibi önemli özellikleri vardır. Molibden tayini için belirtme sınır değeri $\mu\text{g/L}$ düzeyindedir ve kalibrasyon grafiği konsantrasyonun 30-50 katına kadar doğrusaldır. Yüksek derişimlerde demir, bakır ve alüminyum varlığından dolayı molibden tayininde spektral girişimler gözlenmektedir. Bu yüzden önderiştirme ve ayırma tekniklerinin analiz öncesinde uygulanması gerekmektedir.

ICP-MS ile eser molibden tayini oldukça duyar, doğru ve güvenilirdir. Analizlerin hızlı olması, küçük örnek miktarı ile analizin gerçekleştirilmesi, geniş doğrusal aralığa sahip olması gibi avantajları vardır. Matriks etkisi ve spektral girişimler ciddi problemlere neden olmaktadır ve ancak yüksek kütle spektral çözünürlüğe sahip cihazlarla çözülmektedir. Torcun tıkanması ve karbon biriktirmesi gibi kirlilik problemleride gözlenmektedir. Ayrıca molibden tayininde ^{95}Mo için $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$ ve $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$, ^{98}Mo için ise $^{81}\text{Br}^{17}\text{O}^+$ spektral girişimler yapmaktadır. Tüm bunları engellemek ve duyarlığı iyileştirmek için ayırma ve önderiştirme tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Sürdürülebilir kullanım açısından pahalı bir yöntemdir.

Elektroanalitik yöntemlerin uygulamaları son yirmi yılda önemli ölçüde artmıştır. Voltammetrik yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle adsorptif katalitik sıyrma voltammetrisi ile oldukça duyar molibden tayin yöntemleri

geliştirilmiştir. Adsorptif sıyırma voltammetrisinde katalitik sistemlerin kullanılması doğrusal aralığın genişlemesine ve seçiciliğin artmasına imkan verir. Kullanılan liganda göre duyarlık ve girişimciler değişiklik göstermektedir. Voltammetrik cihazların ucuz, yerinde analize uygun olması ve sürdürülebilir maliyetlerinin düşük olması önemli özelliklerindedir. Bunun yanında analiz öncesi önderiştirme tekniklerini yerinde uygulamak mümkündür.

1.3 Elektrokimyasal Sıyırma Voltammetrisi

Elektrokimyasal sıyırma teknikleri duyarlığın 10^{-9} - 10^{-12} M düzeyine dek iyileştirilebildiği iki aşamalı tekniklerdir.

İlk aşamada; iz düzeydeki türler, uygun bir potansiyel altında veya doğrudan fiziksel adsorpsiyonla, genellikle karıştırma koşullarında, elektrot yüzeyinde önderiştirilir.

İkinci aşamada; potansiyelin anodik veya katodik yönde taranması sonucu yüzeyde deriştirilen maddeye ilişkin akım-potansiyel eğrilerinden gidilerek analiz gerçekleştirilir. Önderiştirmenin niteliği ve sıyırma aşamasında potansiyelin taranma yönüne göre bu teknik farklı adlar alır.

Ön deriştirme işleminin yürütüldüğü biriktirme aşamasında genellikle karıştırılan çözeltilerde ve belli bir potansiyel altında çalışılır. Bu aşamada kullanılacak elektrodun yüzeyinin olabildiğince küçük olması istenir. Böylelikle saptanacak türün bir kesimi küçük bir hacimde toplanarak, istenilen düzeyde deriştirilebilir. Bu amaçla çoğunlukla asılı civa damla (HMDE) veya bir katı destek üzerinde elektrolizle oluşturulmuş ince film elektrotlar kullanılır [16].

Önderiştirmenin niteliği ve sıyırma aşamasında potansiyelin taranma yönüne göre teknikler [16];

- i) Anodik Sıyırma Voltammetrisi (ASV)
- ii) Katodik Sıyırma Voltammetrisi (CSV)
- iii) Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi (AdSV)

iv) Potansiyometrik Sıyırma Analizi (PSA)

v) Sabit akımda Potansiyometrik Sıyırma Analizi (SAPSA)

1.4 Elektroanalitik Kimyada Katalitik Sistemler

Var olan voltammetrik yöntemlerin duyarlılığını arttırma ve duyarlılığı daha da iyi olan yeni yöntemlerin geliştirilmesi çalışmaları devam etmektedir. Voltammetride duyarlılığı daha da iyileştirmek için iki seçenek vardır. Bunlardan birincisi faradaik akım-gürültü akımı(zemin akımı) oranını arttırmak, diğeri ise faradaik akımı arttırmaktır. Günümüzde durgun civa, asılı civa ve diğere elektrotların kullanıldığı modern tekniklerle gürültü akımının ana bileşeni olan kapasitif akım azaltılmıştır. Faradaik akımın arttırılması ise elektroaktif türün elektrot yüzeyinde elektrolitik olarak veya adsorpsiyonla biriktirilmesi ve ardından sıyırılması ile gerçekleştirilen sıyırma teknikleri ile yapılmaktadır [17].

Adsorptif sıyırma voltammetrisi; Uygun bir ligandla kompleksleştirilmiş metal iyonu veya bir organik maddenin; adsorpsiyonla elektrot yüzeyinde biriktirildikten sonra sıyırma adımıyla yüzeyde biriktirilen metal iyonuna ait kompleksin farklı voltammetrik yöntemlerle indirgenme veya yükseltgenme akımının ölçülmesi ilkesine dayanır [17].

Adsorptif sıyırma voltammetrisinde gözlenen bu akım;

i) Adsorplanan kompleksteki metalin yükseltgenmesi veya indirgenmesi

ii) Adsorplanan kompleksteki ligandın yükseltgenmesi veya indirgenmesi

iii) Katalitik hidrojen çıkışından kaynaklanabilir.

Bu üç durumda analitik olarak üstünlük taşır. Adsorptif sıyırma tekniği ile 10^{-10} - 10^{-12} M aralığında duyarlık elde edilebilir [3].

Adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi; Faradaik akımı daha da arttırmanın yollarından biride elektrot yüzeyinde biriken maddenin bir yükseltgen ile yükseltgenmesini ve tekrar elektrot tepkimesine girmesini sağlamaktır. Bu şekilde elektrot tepkimesi bir döngü şeklinde tekrar tekrar gerçekleşerek akım arttırılmış

olur. Bu durumda tekniğin adı Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi (AdCtSV) olmaktadır.

Bu tür sistemlerde ligand derişimi, yükseltgeyici derişimi, inert elektrolit derişimi ve pH gibi çözeltili parametreleri ile biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli, potansiyel tarama hızı ve tarama modu gibi ölçüm parametreleri optimize edilmelidir.

Katalitik tepkimeler genellikle tersinmezdir. Bu nedenle en yüksek analitik sinyaller doğrusal tarama ve diferansiyel puls modunda elde edilir. Duyarlılığı ve seçiciliğinin yüksek olması nedeniyle diferansiyel puls modu tercih edilmektedir. Katalitik sistemlerin adsorptif sıyırma voltammetrisindeki uygulamalarının bir diğeri avantajı da analitik derişim aralığının genişlemesi ve seçiciliğinin artmasıdır. Seçiciliğinin iyileşmesinin nedeni tayin edilen elementin faradaik akımının çözeltide bulunan diğeri maddelerin faradaik akımına oranındaki artma ve katalizleyici iyonun yükseltgeyici madde ile tepkimesinin seçiciliğidir. Buna ek olarak katalitik tepkimeler yükseltgeyici maddenin dolaylı tayinine de olanak verir. Örneğin ClO_3^- ve BrO_3^- iyonları elektroaktif olmasına rağmen bu şekilde dolaylı olarak tayin edilebilirler. İndirgendikten sonra cıva ile amalgam oluşturmayan ancak elektrot yüzeyinde metal filmi oluşturan elementlerin de (Pt grubu elementler) AdCtSV ile tayini yapılabilir. Bu elementlerin iyonları uygun bir ligandla kompleksleştirilerek elektrot yüzeyinde adsorpsiyonla biriktirilir ve oluşturdukları katalitik hidrojen akımları ölçülür [17].

1.4.1 Voltammetride Kullanılan Katalitik Sistemler

Voltammetride kullanılan katalitik sistemler tepkime mekanizmaları dikkate alınarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [17].

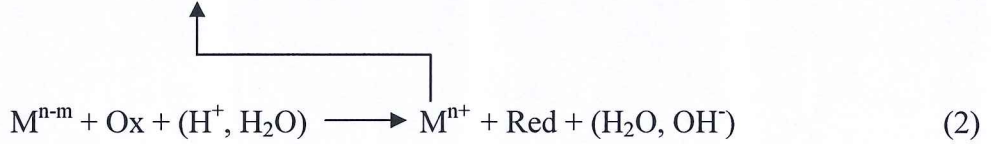
- i) Kinetik-katalitik sistemler
- ii) Birinci tür katalitik sistemler
- ii) İkinci tür katalitik sistemler
- iv) Ligand katalizli sistemler

v) Karma (kompozit) katalitik sistemler

vi) Hidrojen katalitik sistemler

ii) Birinci Tür Katalitik Sistemler

Birinci tür katalitik sistemler mekanizma yönüyle en basit olan katalitik tepkimelerden oluşur. Buna göre analitin çalışma elektrodunda indirgenmiş formu elektrot yüzeyine yakın bir çözelti tabakasında bir yükseltgeyici ile voltammetrik aktif olan başlangıç haline yükseltgenir. Bu tür durumlara hem metal iyonlarında, hem de elektroaktif organik bileşiklerde rastlanır. Böyle bir tepkime mekanizması aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Burada M^{n+} ve M^{n-m} M metalinin veya organik maddenin sırasıyla yükseltgenmiş ve indirgenmiş formunu göstermektedir. 1 ve 2 eşitlikleri ile verilen döngüye M^{n+} birçok kez katılır ve böylece oldukça büyük bir faradaik akım elde edilir. Elektroaktif organik bileşikler de birinci türden katalitik sistemler oluşturabilmektedir. Yukarıda verilen genel mekanizmada M^{n+} 'nın elektroaktif bir organik bileşik olduğu durumda genellikle C=C, C=O ve S-S bağları içeren bu bileşiklerin elektrokimyasal indirgenmeleri, ortama H_2O_2 , IO_3^{-} , BrO_3^{-} , ClO_3^{-} ve $S_2O_8^{2-}$ gibi yükseltgenlerin ilavesi ile katalizlenir.

Birinci türden katalitik sistemlerde herhangi bir voltammetrik teknik için faradaik akımdaki artış aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$\frac{\dot{i}_{cat}}{\dot{i}_{dif}} = Bk^{1/2} C_{ox}^{1/2} X^{1/2}$$

Burada B uygulanan voltammetrik tekniğe bağlı bir sabit, k katalitik tepkimenin hız sabiti, C_{ox} yükseltgeyici türün derişimi ve X bir kinetik parametredir.

Katalitik akım da difüzyon akımında olduğu gibi metal iyonu derişimi ile orantılıdır. Fakat bu akım değeri difüzyon akım değeriinden büyüktür ve buna katalitik etki denir. Eşitlikten, akımın yükseltgeyici maddenin derişiminin karekökü ile doğru orantılı olduğu da görölmektedir. Ancak, yükseltgeyicinin yüksek derişimlerinde elektrot materyalini de yükseltgeyebileceği dikkate alınmalıdır [17].

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Hazırlanan çözeltilerde 18.2 MΩ dirence sahip deiyonize su kullanılmıştır. Kullanılan tüm cam malzemeler deterjan ile yıkanmış ve çeşme suyunda durulanmıştır, sonrasında 1:1 HNO₃ (Sigma Aldrich) çözeltisinde bekletilmiş ve ardından çeşme suyu ile tekrar yıkanmış son olarak deiyonize su ile durulanmış ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

Mo (VI) ana stok çözeltisi 1000 ppm standart (Merck) çözeltisinden uygun miktarlarda alınarak hazırlanmıştır. Tampon sistemi için, asetik asitten (Carlo Erba) uygun miktarlarda alınıp az miktarda su, üzerine ilave edilmiş ve gerekli olan miktara deiyonize su ile tamamlanmıştır. Yükseltgen olarak kullandığımız potasyum klorat (Sigma Aldrich) ve elektrot yüzeyini kaplamada ihtiyacımız olan kurşun nitrat (Merck) uygun miktarlarda alınarak deiyonize suda çözülerek hazırlanmıştır. ARS çözeltileri ARS'nin monohidrat tuzundan (Sigma Aldrich) uygun miktarlarda alınarak ana stok çözeltisi hazırlanmıştır. Son olarak EDTA (Carlo Erba) ana stok çözeltisi uygun miktarda alınmış ve deiyonize suda çözülerek hazırlanmıştır.

Voltammetrik ölçümler İvium Compact stat potansiyostat/galvanostat ve BASİ C3 hücre standı kullanılarak yapılmıştır(Şekil2.1). Ölçümlerde kullanılan üçlü elektrot sisteminde çalışma elektrodu olarak kurşun modifiye camı karbon elektrot, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak da KCl ile doygun Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.



Şekil 2.1: Basi C3 hücre standı ve Ivium Compact stat potansiyostat/galvanostat

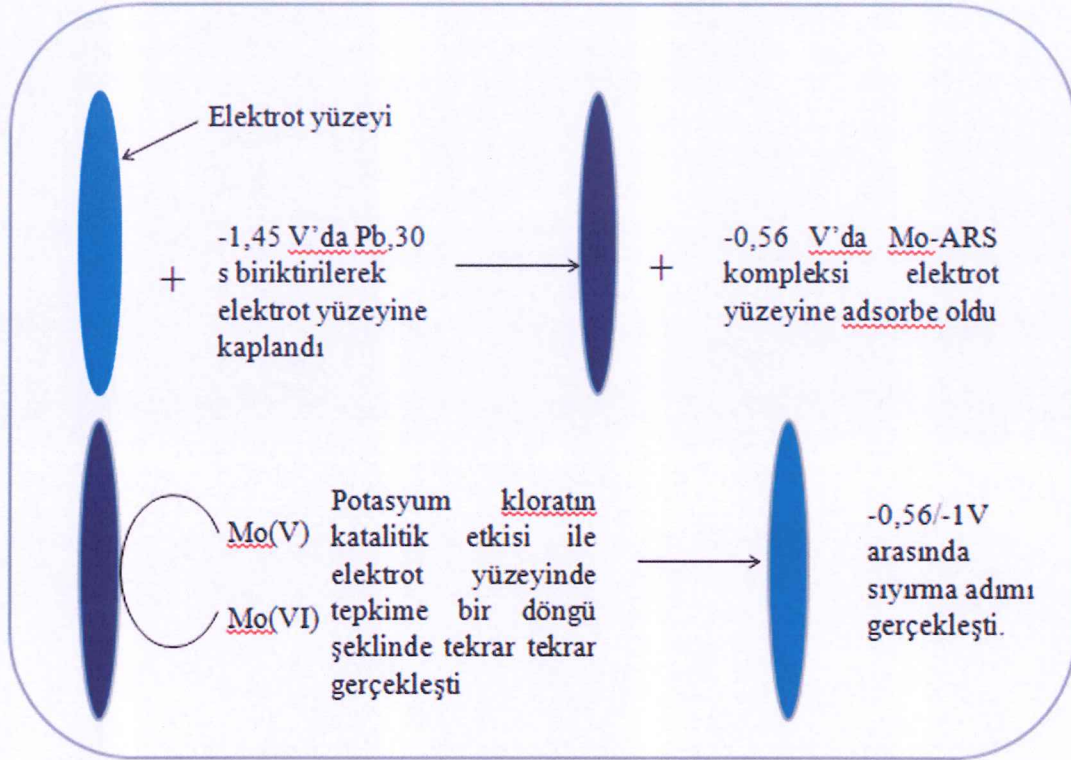
2.2 Analitik İşlem

Öncelikli olarak çalışma elektrodu olan camısı karbon elektrodun koşullandırılması işlemi yapılır. 0.1 M asetik asit/asetat destek elektrolit çözeltisi içinde +1.2 V potansiyel altında 120 s bekletilir ve +1 V ile -1 V arasında sabit zemin elde edilinceye kadar 100 mV/s tarama hızında ardışık döngüsel voltammogramlar alınır.

Koşullandırma işlemi tamamlandıktan sonra hücre ve elektrot temizliği yapılır. Hücre içerisine destek elektrolit olarak asetik asit/asetat varlığında tayin işlemi için gerekli olan miktarlar eklenir ve in situ olarak camısı karbon elektrot yüzeyin -1.45 V'da 30 s biriktirme ile kurşun kaplanır. -0.56 V'da 60 s biriktirilerek Mo-ARS kompleksi elektrot yüzeyine adsorbe olur.

Mo-ARS kompleksinin elektrot yüzeyine adsorbe olduğu sırada potasyum kloratın katalitik etkisi ile Mo(VI)'nın Mo(V)'e indirgenen hali tekrar Mo(VI)'ya yükseltgenir ve elektrot yüzeyinde tepkime bir döngü halinde tekrar tekrar gerçekleşir. Son adımda elektrot yüzeyinde biriktirilen kompleks -0.56/-1 V arasında sıyrılarak yöntem tamamlanmış olur. Çalışma elektrodunun tekrar kullanıma hazırlanması için +0.5 V da 30 s bekletilerek kimyasal temizlemesi, nujol ile kauçuk

yüzeyde parlatılması ile ise mekanik temizlemesi yapılır. Yöntem prosedürünün şematik hali Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Elektrodun Hazırlanması ve Ölçüm Prosedürü

2.3 Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Alizarin Red S Varlığında Molibden Tayini

2.3.1 ARS-Molibden Kompleksinin ve ARS-Molibden- Klorat Sisteminin Voltammetrik Karakteristikleri

Molibden ile ARS ligandının oluşturduğu kompleksin voltammetrik davranışlarını incelemek ve katalitik etkinin varlığını göstermek için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu ortamında $7 \times 10^{-7} \text{M}$ ARS+ $4 \times 10^{-4} \text{M}$ Pb çözeltisinin, $7 \times 10^{-7} \text{M}$ ARS+ $4 \times 10^{-4} \text{M}$ Pb+10ppb Mo(VI) çözeltisinin, $7 \times 10^{-7} \text{M}$ ARS+ $4 \times 10^{-4} \text{M}$ Pb+10ppb Mo(VI)+ $8 \times 10^{-2} \text{M}$ KClO₃ çözeltisinin ve son olarak $7 \times 10^{-7} \text{M}$

ARS+ 4×10^{-4} M Pb+10ppb Mo(VI)+ 8×10^{-2} M KClO₃+15ppb Mo(VI) çözeltisinin diferansiyel puls tarama modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramları alınır ve pik akımları ölçülerek değerlendirildi.

Akım-potansiyel eğrileri farklı tarama hızlarında (50-400 mV/s) 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu ortamında 7×10^{-7} M ARS+ 4×10^{-4} M Pb+ 8×10^{-2} M KClO₃+5ppb Mo(VI) içeren çözeltilerin döngüsel voltammogramları alınır.

0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu ortamında 7×10^{-7} M ARS + 4×10^{-4} M Pb + 2×10^{-8} M Mo çözeltisinin ve sırasıyla 10^{-2} M, 2×10^{-2} M, 4×10^{-2} M, 6×10^{-2} M, 8×10^{-2} M KClO₃ ilaveriyle oluşan çözeltilerin ayrı ayrı voltammogramları alınır.

2.3.2 pH Etkisi

ARS-Mo(VI) kompleksinin oluşturduğu pikin en düzgün şekle ve en şiddetli pik akımına ulaştığı pH'yi belirleyebilmek için pH 3.5, 3.75, 4, 4.25, 4.5, 4.75, 5, 5.25, 5.5 ve 5.75 olan 0.1 M asetik asit-asetat tamponları kullanılarak, DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak ayrı ayrı voltammogramlar alınır ve pik akımları ölçülerek değerlendirilir. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 7×10^{-7} M ARS, 4×10^{-4} M Pb, 8×10^{-2} M KClO₃, 2×10^{-8} M Mo(VI) olacak şekilde ayarlanır. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli -600 mV, biriktirme süresi 60 s, puls genliği 50 mV, tarama hızı 100 mV/s kullanılır.

2.3.3 Ligand(ARS) Derişiminin Etkisi

ARS derişiminin molibdene bağlı pik akımına etkisini incelemek için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 2×10^{-8} M Mo ve 8×10^{-2} M KClO₃ içeren çözeltiye artan derişimlerde ARS eklenerek, DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alınır ve pik akımları ölçülerek değerlendirilir. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli -600 mV, biriktirme süresi 60 s, puls genliği 50 mV, tarama hızı 100 mV/s kullanılır.

2.3.4 Kurşun Derişiminin Etkisi

Kurşun derişiminin molibdene bağlı pik akımına etkisini incelemek için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 7×10^{-7} M ARS, 2×10^{-8} M Mo ve 8×10^{-2} M KClO_3 içeren çözeltiye artan derişimlerde kurşun eklenerek, DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alınır ve pik akımları ölçülerek değerlendirilir. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli -600 mV, biriktirme süresi 60 s, puls genliği 50 mV, tarama hızı 100 mV/s kullanılır.

2.3.5 Potasyum Klorat Derişiminin Etkisi

KClO_3 derişiminin molibdene bağlı pik akımına etkisini incelemek için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 2×10^{-8} M Mo ve 7×10^{-7} M ARS içeren çözeltiye artan derişimlerde ClO_3^- eklenerek, DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alınır ve pik akımları ölçülerek değerlendirilir. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli -600 mV, biriktirme süresi 60 s, puls genliği 50 mV, tarama hızı 100 mV/s kullanılır.

2.3.6 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin molibdene bağlı pik akımına etkisini incelemek için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 2×10^{-8} M Mo, 7×10^{-7} M ARS ve 8×10^{-2} M KClO_3 içeren çözeltinin -0.525/-0.750 potansiyel aralığında DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alınır ve pik akımları ölçülerek değerlendirilir. Cihaz parametreleri olarak biriktirme süresi 60 s, puls genliği 50 mV, tarama hızı 100 mV/s kullanılır.

2.3.7 Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin molibdene bağlı pik akımına etkisini incelemek için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 7×10^{-7} M ARS ve 8×10^{-2} M KClO_3 içeren çözeltiye 3 farklı derişimde (10^{-9} , 10^{-8} ve 2×10^{-8}) Mo(VI) eklenerek 0-450 s

arasında artan biriktirme sürelerinde DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alınır ve pik akımları ölçülerek değerlendirilir. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli -560 mV, puls genliği 50 mV, tarama hızı 100 mV/s kullanılır.

2.3.8 Girişimcilerin Etkisi

Yöntem seçiciliği için Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Cd^{2+} ve Triton X-100 iyonlarının girişim etkileri incelendi. Bunun için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 7×10^{-7} M ARS, 8×10^{-2} M KClO_3 ve 2×10^{-8} M Mo(VI) içeren çözelti ortamına söz konusu girişimci iyondan sırasıyla 100, 150 ve 200 kat katılır ve optimum koşullarda voltammogramlar alınır.

2.3.9 Yöntem Validasyonu

Yöntemin validasyonu için deneysel parametrelerin ve cihaz parametrelerinin optimum koşullarında öncelikle ARS için daha sonra da artan derişimde Mo(VI) ilaveleri için ayrı ayrı voltammogramlar alınarak kalibrasyon grafiği oluşturulur. Kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi ve kör sinyallerinin standart sapmasından yararlanarak belirtme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ve doğrusal aralık hesaplanır.

2.3.10 Yöntemin Molibden İçerikli Su Örneklerine Uygulanması

Yöntem ticari içme suyu örneklerinde molibden tayini için uygulanır. Öncelikle standart katma grafikleri oluşturularak örneklerin molibden içerikleri belirlenir. Daha sonra yöntem geçerliliğinin kontrolü için ticari içme suyu örneklerine değişik derişimlerde (1 ve 3 ppb) molibden ilave edilerek geri kazanımlar hesaplanır.

2.3.10.1 Ticari İçme Suyu Örneklerinde Molibden Tayini

Ticari içme suyu örneklerinin analizi, 2 kat seyreltilmiş örneklerde yapılmıştır. 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 7×10^{-7} M ARS ve 8×10^{-2} M KClO₃ içeren çözeltinin DP modunda, biriktirme potansiyeli -560 mV, biriktirme süresi 60 s, puls genliği 50 mV, tarama hızı 100 mV/s olacak şekilde -600 mV'tan -1200 mV'a kadar potansiyel taranarak voltammogramlar alınır.

Daha sonra hücre çıkartılıp elektrotların temizliği yapılır ve 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 7×10^{-7} M ARS, 8×10^{-2} M KClO₃ ve 5 ml örnek içeren çözeltinin ve artan derişimlerde molibden ilaveleri yapılarak aynı koşullarda voltammogramları alınır. Bu sayede ticari içme suyu örneklerinin molibden içerikleri saptanır.

2.3.10.2 Ticari İçme Suyu Örneklerinde Molibden Geri Kazanım Çalışmaları

Ticari içme suyu örneklerine son derişimi 1 ve 3 ppb olacak şekilde standart Mo(VI) çözeltisinden gerekli miktarda eklenmiştir.

0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 7×10^{-7} M ARS ve 8×10^{-2} M KClO₃ içeren çözeltinin DP modunda, biriktirme potansiyeli -560 mV, biriktirme süresi 60 s, puls genliği 50 mV, tarama hızı 100 mV/s olacak şekilde -600 mV'tan -1200 mV'a kadar potansiyel taranarak voltammogramlar alınır.

Daha sonra hücre çıkartılıp elektrotların temizliği yapılır ve 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 7×10^{-7} M ARS, 8×10^{-2} M KClO₃ ve 5 ml örnek içeren çözeltinin ve artan derişimlerde molibden ilaveleri yapılarak aynı koşullarda voltammogramları alınır.

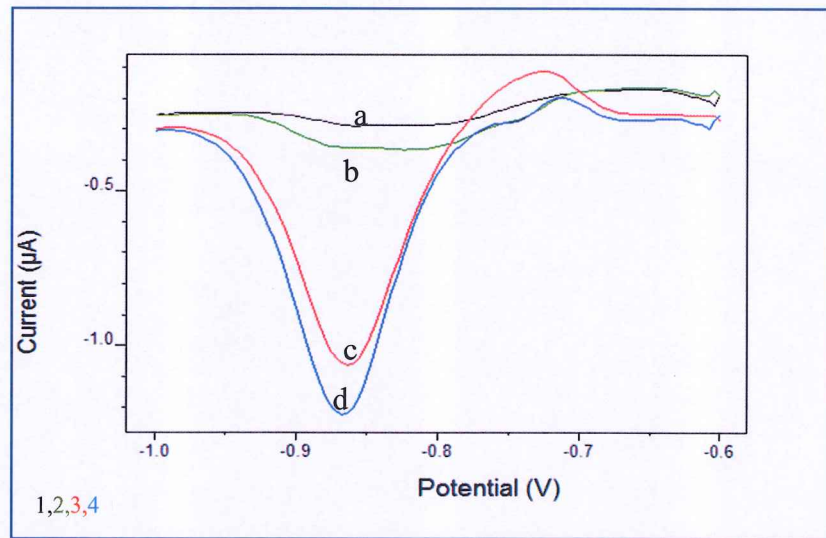
Bu işlemler 1 ve 3 ppb molibden içeren su örnekleri için tekrarlı olarak yapılır. Bu sayede 1 ve 3 ppb molibden içeren su numuneleri için geri kazanım değerleri hesaplanır.

3. BULGULAR

3.1 Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Alizarin Red S Varlığında Molibden Tayini

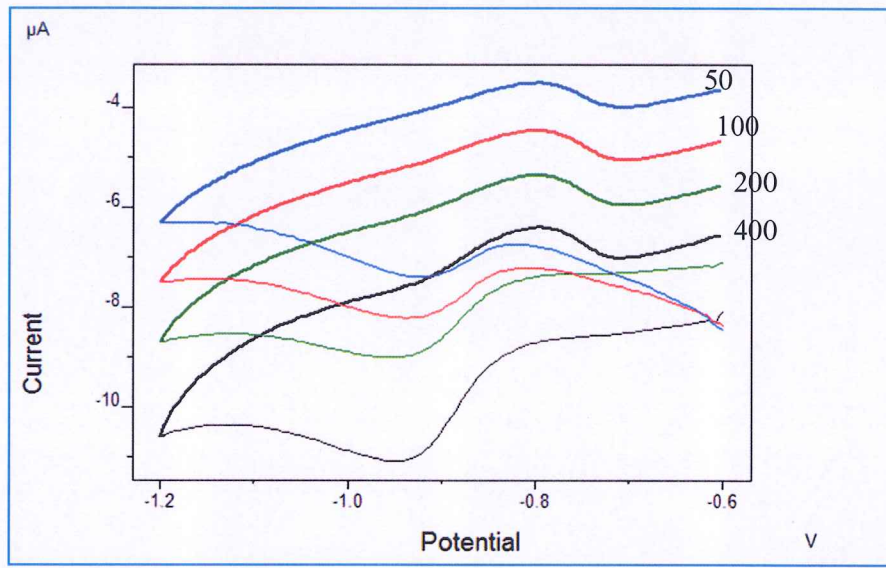
3.1.1 ARS-Molibden Kompleksinin ve ARS-Molibden- Klorat Sisteminin Voltammetrik Karakteristikleri

Molibden-ARS kompleksinin voltammetrik davranışlarını incelemek ve katalitik etkinin varlığını göstermek için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu ortamında $7 \times 10^{-7} \text{ M}$ ARS+ $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ Pb çözeltisinin, $7 \times 10^{-7} \text{ M}$ ARS+ $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ Pb+10ppb Mo(VI) çözeltisinin, $7 \times 10^{-7} \text{ M}$ ARS+ $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ Pb+10 ppb Mo(VI)+ $8 \times 10^{-2} \text{ M}$ KClO₃ çözeltisinin ve son olarak $7 \times 10^{-7} \text{ M}$ ARS+ $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ Pb+10ppb Mo(VI)+ $8 \times 10^{-2} \text{ M}$ KClO₃+15 ppb Mo(VI) çözeltisinin diferansiyel puls tarama modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramları alınarak incelenmiş ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Molibden-ARS-Potasyum klorat Sistemine ait voltammogramlar (a)pH 5 Asetik asit/Asetat tamponu+ $7 \times 10^{-7} \text{ M}$ ARS+ $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ Pb (b) a+10 µg/L Mo(VI) (c) b+ $8 \times 10^{-2} \text{ M}$ KClO₃ (d) c+15 µg/L Mo(VI)

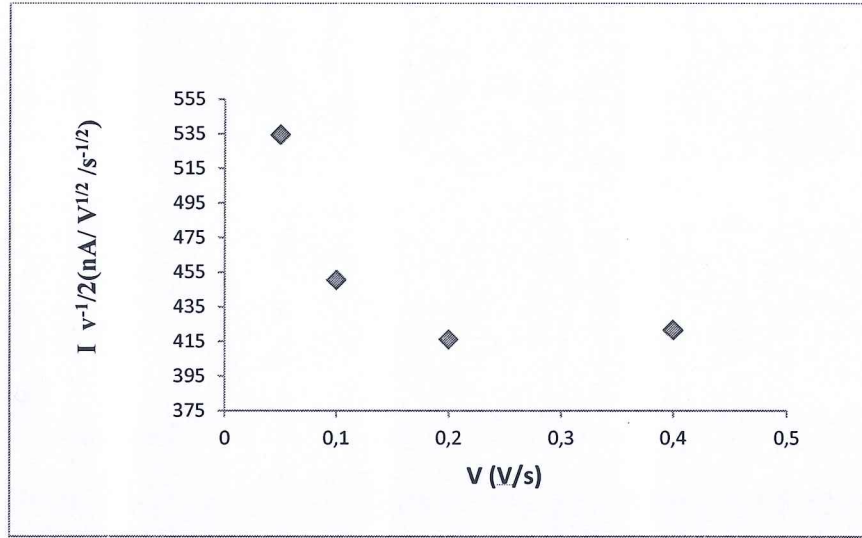
Katalitik etkinin varlığını desteklemek için 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 V/s tarama hızlarında 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu ortamında $7 \times 10^{-7} \text{M}$ ARS+ $4 \times 10^{-4} \text{M}$ Pb+ $8 \times 10^{-2} \text{M}$ KClO₃+5ppb Mo(VI) içeren çözeltilerin önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramları alındı ve akım fonksiyonu($\text{nA/mV}^{1/2}\text{s}^{-1/2}$) tarama hızına karşı grafiğe geçirildi. Artan tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramlar Şekil 3.2’de, elde edilen veriler Tablo 3.1’de ve akım fonksiyonu-tarama hızı grafiği Şekil 3.3’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sisteminin artan tarama hızlarındaki (50-400 mV) döngüsel voltammogramları (pH 5 Asetik asit/Asetat tamponu, $C_{\text{ARS}}: 7 \times 10^{-7} \text{M}$, $C_{\text{Pb}}: 4 \times 10^{-4} \text{M}$, $C_{\text{KClO}_3}: 8 \times 10^{-2} \text{M}$ $C_{\text{Mo(VI)}}: 5 \mu\text{g/L}$)

Tablo 3.1: ARS-Molibden-Potasyum klorat katalitik sisteminin döngüsel voltammogramlarından elde edilen veriler

v (V/s)	I (nA)	\sqrt{v}	I/\sqrt{v}
0,05	119,73	0,224	534,51
0,10	142,42	0,316	450,7
0,20	186,05	0,447	416,22
0,40	266,5	0,632	421,68

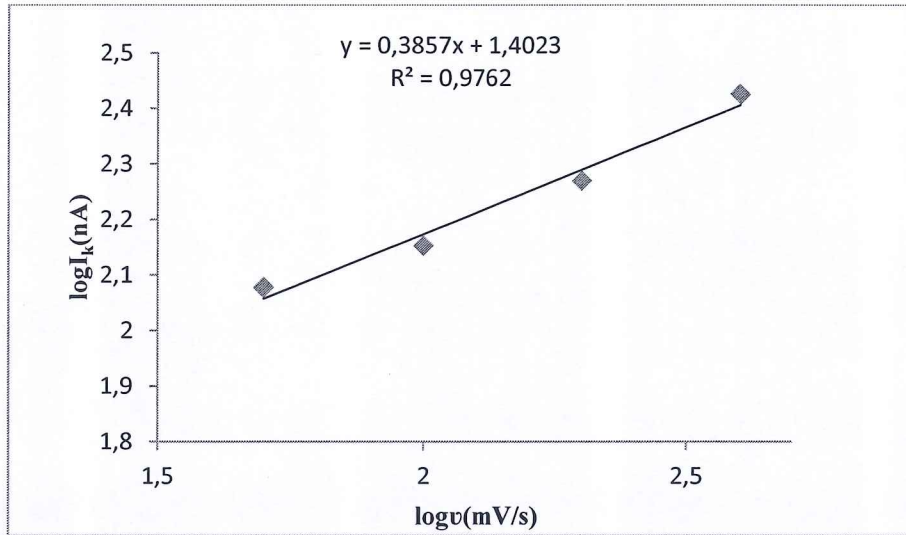


Şekil 3.3: Akım fonksiyonu(I/\sqrt{v})-tarama hızı değişimi ((50-400 mV/s) pH 5 Asetik asit/Asetat tamponu, $C_{ARS}: 7 \times 10^{-7} M$ $C_{Pb}: 4 \times 10^{-4} M$, $C_{KClO_3}: 8 \times 10^{-2} M$ $C_{Mo}: 5 \mu g/L$)

Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 V/s tarama hızlarında 0,1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu ortamında $7 \times 10^{-7} M$ ARS+ $4 \times 10^{-4} M$ Pb+ $8 \times 10^{-2} M$ KClO₃+5 $\mu g/L$ Mo(VI) içeren çözeltilerin önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramları alındı ve katodik pik akımlarının logaritmik ifadeleri($\log I_k$) tarama hızının logaritmik ifadelerine($\log v$) karşı grafiğe geçirildi. Artan tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramlar Şekil 3.2’de, elde edilen veriler Tablo 3.2’de ve $\log I_a$ - $\log v$ arasındaki değişim Şekil 3.4’de gösterilmiştir.

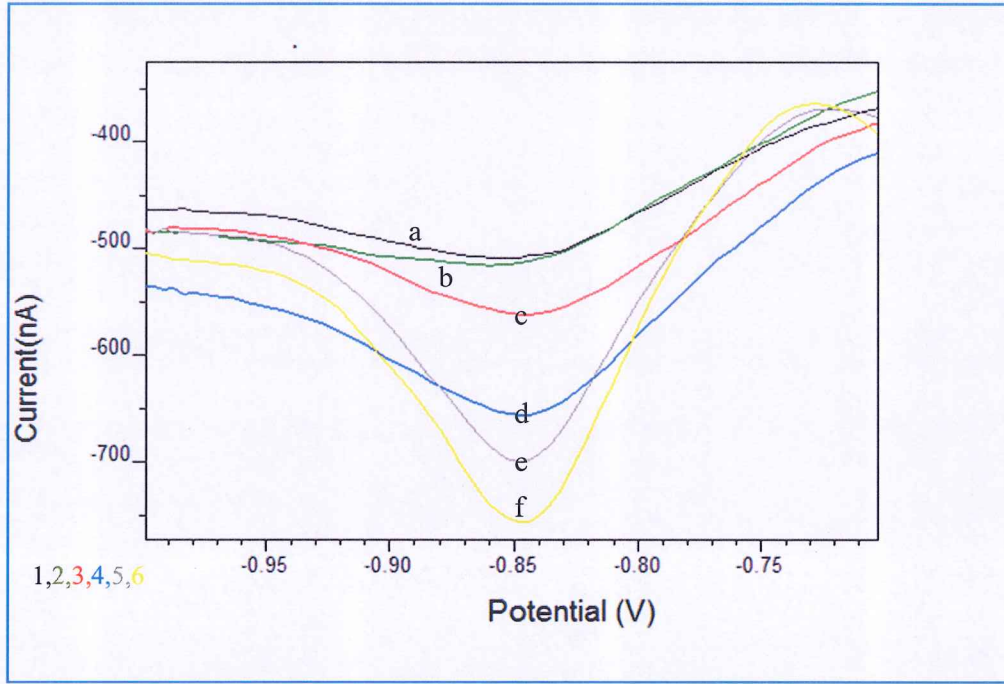
Tablo 3.2: ARS-Molibden-Potasyum klorat katalitik sisteminin döngüsel voltammogramlarından elde edilen veriler

v (V/s)	I_k (nA)	$\log(v)$	$\log(I_k)$
0,05	119,73	1,699	2,078
0,10	142,42	2	2,153
0,20	186,05	2,301	2,27
0,40	266,5	2,602	2,426



Şekil 3.4: Akımın logaritmasının, tarama hızının logaritmasına göre değişimi ((50-400 mV/s) pH 5 Asetik asit/Asetat tamponu, $C_{ARS}: 7 \times 10^{-7} M$ $C_{Pb}: 4 \times 10^{-4} M$, $C_{KClO_3}: 8 \times 10^{-2} M$ $C_{Mo}: 5 \mu g/L$)

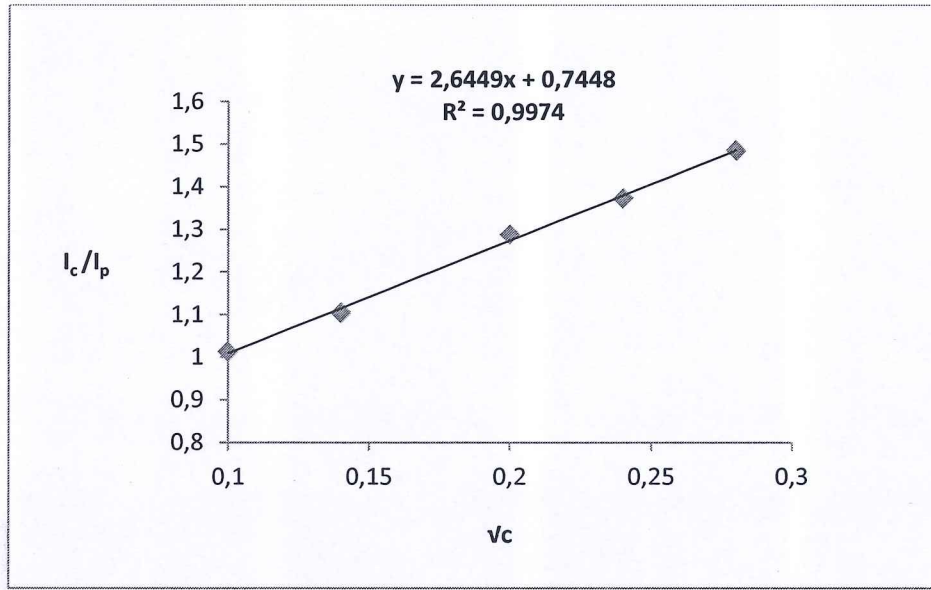
Katalitik etkinin varlığını desteklemek için diğer bir çalışmada 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu ortamında $7 \times 10^{-7} M$ ARS + $4 \times 10^{-4} M$ Pb + $2 \times 10^{-8} M$ Mo çözeltisinin ve sırasıyla $10^{-2} M$, $2 \times 10^{-2} M$, $4 \times 10^{-2} M$, $6 \times 10^{-2} M$, $8 \times 10^{-2} M$ $KClO_3$ ilaveleriyle oluşan çözeltilerin, DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak ayrı ayrı voltammogramları alındı ve katalitik akım/difüzyon akımı (I_c/I_p) – potasyum klorat derişiminin kareköküne ($\sqrt{C_{KClO_3}}$) karşı grafiğe geçirildi. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli -600 mV, biriktirme süresi 60 s, puls genliği 50 mV, tarama hızı 100 mV/s kullanıldı. Artan $KClO_3$ derişimlerinde alınan voltammogramlar Şekil 3.5'da, elde edilen veriler Tablo 3.3'de ve $I_c/I_p - \sqrt{C_{KClO_3}}$ arasındaki değişim Şekil 3.6'de gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Artan $KClO_3$ derişimlerinde alınan voltammogramlar (a) pH5 Asetik asit/asetat tamponu + $7 \times 10^{-7} M$ ARS + $4 \times 10^{-4} M$ Pb + $2 \times 10^{-8} M$ Mo, (b) a + $10^{-2} M$ $KClO_3$ (c) a + $2 \times 10^{-2} M$ $KClO_3$ (d) a + $4 \times 10^{-2} M$ $KClO_3$ (e) a + $6 \times 10^{-2} M$ $KClO_3$ (f) a + $8 \times 10^{-2} M$ $KClO_3$

Tablo 3.3: ARS-Molibden-Potasyum klorat katalitik sisteminin $KClO_3$ derişimlerine bağılı elde edilen veriler

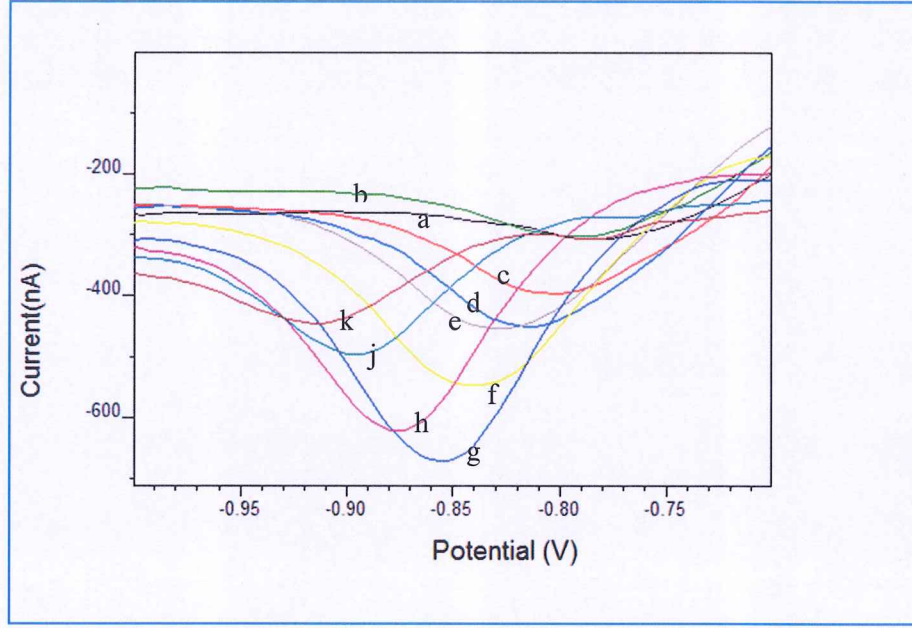
$C_{KClO_3}(M)$	$\sqrt{C_{KClO_3}}$	$I(\mu A)$	I_c / I_p
--(kör)	--(kör)	0,509	--
10^{-2}	0,1	0,516	1,013
2×10^{-2}	0,14	0,562	1,104
4×10^{-2}	0,2	0,656	1,288
6×10^{-2}	0,24	0,699	1,373
8×10^{-2}	0,28	0,756	1,485



Şekil 3.6: Ortamda $KClO_3$ varken ve yokken ölçülen akım oranlarının klorat derişiminin kare kökü ile değişimi ($I_c/I_p - \sqrt{C_{KClO_3}}$) (C_{KClO_3} : 10^{-2} / 8×10^{-2} M pH 5 Asetik asit/Asetat tamponu, C_{ARS} : 7×10^{-7} M C_{Pb} : 4×10^{-4} M, C_{Mo} : 2×10^{-8} M)

3.1.2 pH Etkisi

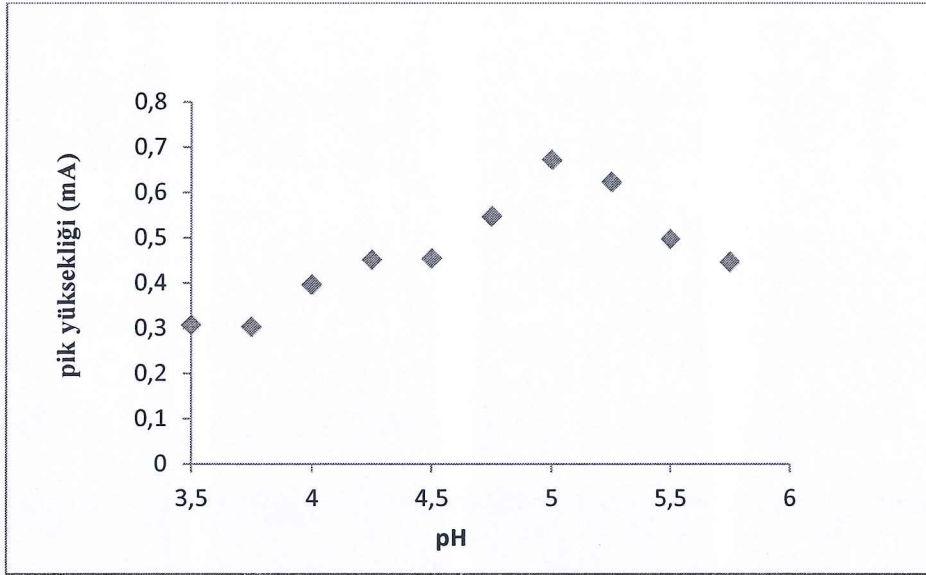
ARS-Molibden-Potasyum klorat katalitik sistemine ait pik akımlarına pH'nin etkisini incelemek için 7×10^{-7} M ARS + 4×10^{-4} M Pb + 8×10^{-2} M $KClO_3$ + 2×10^{-8} M Mo(VI) ortamında; pH 3.5, 3.75, 4, 4.25, 4.5, 4.75, 5, 5.25, 5.5 ve 5.75 olan 0.1 M asetik asit-asetat tamponları kullanılarak, DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı. Farklı pH'lerde alınan voltammogramlar Şekil 3.7'de, elde edilen veriler Tablo 3.4'de, pH-pik akımı değişimi Şekil 3.8'da ve pH-pik potansiyeli değişimi Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



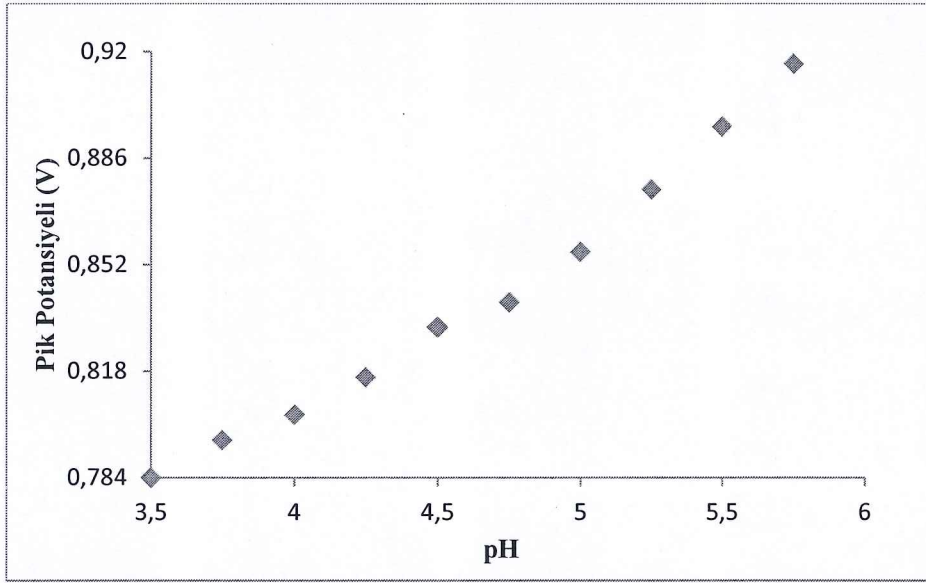
Şekil 3.7: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sisteminin farklı pH'lerdeki voltammogramları (a) pH 3.5 (b) pH 3.75 (c) pH 4 (d) pH 4.25 (e) pH 4.5 (f) pH 4.75 (g) pH 5 (h) pH 5.25 (j) pH 5.5 (k) pH 5.75 ($C_{ARS}: 7 \times 10^{-7} M$, $C_{Pb}: 4 \times 10^{-4} M$, $C_{KClO_3}: 8 \times 10^{-2} M$, $C_{Mo}: 2 \times 10^{-8} M$)

Tablo 3.4: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sistemi için farklı pH'lerde elde edilen veriler

pH	Pik Akımı (μA)	Pik Potansiyeli (V)
3.5	0.307	0.784
3.75	0.303	0.796
4	0.396	0.804
4.25	0.451	0.816
4.5	0.454	0.832
4.75	0.547	0.840
5	0.672	0.856
5.25	0.623	0.876
5.5	0.497	0.896
5.75	0.446	0.916



Şekil 3.8: pH-pik akımı değişimi (pH=3.5-5.5 $C_{ARS}: 7 \times 10^{-7} M$, $C_{Pb}: 4 \times 10^{-4} M$, $C_{KClO_3}: 8 \times 10^{-2} M$ $C_{Mo}: 2 \times 10^{-8} M$)

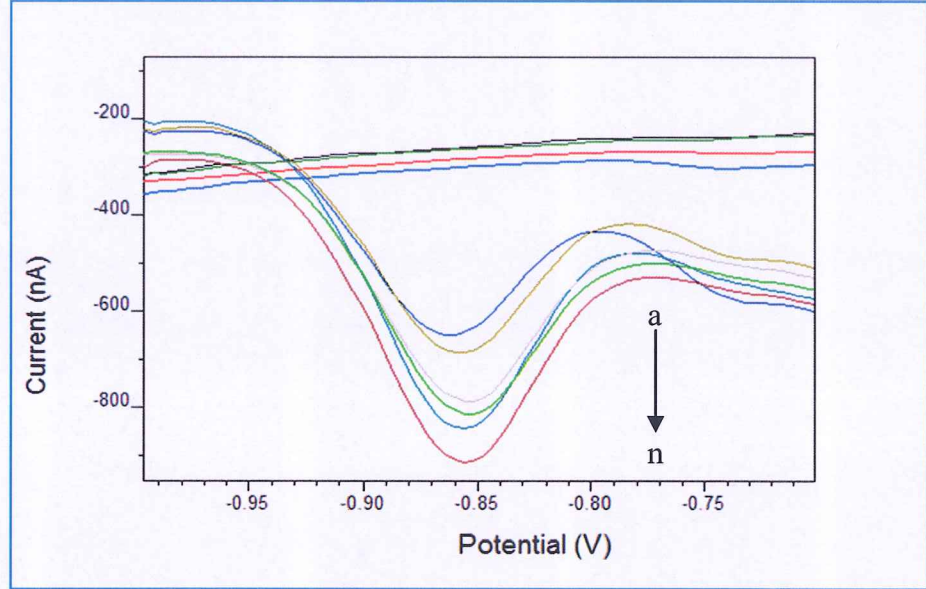


Şekil 3.9: pH-pik potansiyeli değişimi (pH=3.5-5.5 $C_{ARS}: 7 \times 10^{-7} M$, $C_{Pb}: 4 \times 10^{-4} M$, $C_{KClO_3}: 8 \times 10^{-2} M$ $C_{Mo}: 2 \times 10^{-8} M$)

3.1.3 Ligand(ARS) Derişiminin Etkisi

ARS derişiminin pik akımına etkisini incelemek için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, $4 \times 10^{-4} M$ Pb, $2 \times 10^{-8} M$ Mo ve $8 \times 10^{-2} M$ $KClO_3$ içeren çözeltiliye artan derişimlerde ARS eklenerek, DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.9'da, ARS

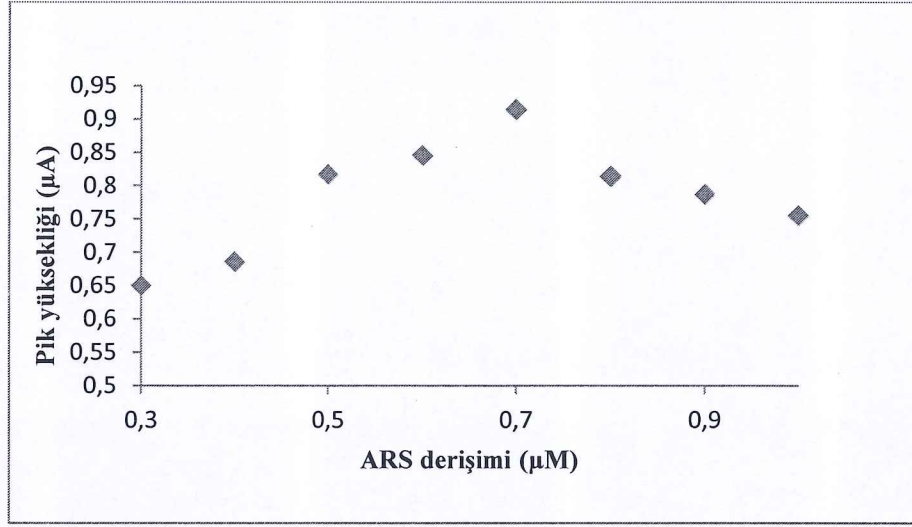
derişiminin pik akımına etkisi Tablo 3.5’de ve ARS derişimi-pik akımı değişimi Şekil 3.10’de gösterilmiştir.



Şekil 3.10: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sisteminin farklı ARS derişimlerindeki voltammogramları. ARS derişimleri; (a) 10⁻⁹M (b) 5x10⁻⁹M (c) 10⁻⁸M (d) 5x10⁻⁸M (e) 3x10⁻⁷M (f) 4x10⁻⁷ M (g) 5x10⁻⁷M (h) 6x10⁻⁷M (j) 7x10⁻⁷M (k) 8x10⁻⁷M (m) 9x10⁻⁷M (n) 10⁻⁶M (0.1 M pH 5 Asetik asit-asetat tamponu, C_{Pb}: 4x10⁻⁴M, C_{KClO₃}: 8x10⁻² M, C_{Mo}: 2x10⁻⁸ M)

Tablo 3.5: ARS derişiminin pik akımına etkisi

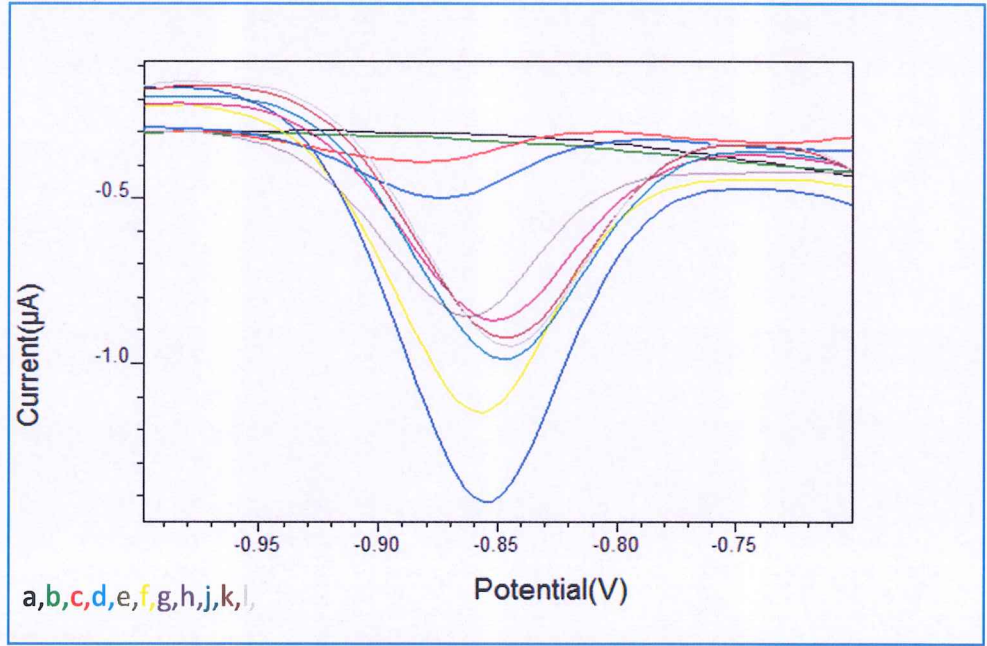
ARS derişimi(μM)	Pik Yüksekliği(μA)
0.3	0.65
0.4	0.686
0.5	0.817
0.6	0.845
0.7	0.914
0.8	0.814
0.9	0.787
1	0.755



Şekil 3.11: ARS derişimi-pik akımı değişimi ($C_{ARS}=10^{-9}$ - 10^{-6} M 0.1 M pH 5 Asetik asit-asetat tamponu, $C_{Pb}: 4 \times 10^{-4}$ M, $C_{KClO_3}: 8 \times 10^{-2}$ M, $C_{Mo}: 2 \times 10^{-8}$ M)

3.1.4 Kurşun Derişiminin Etkisi

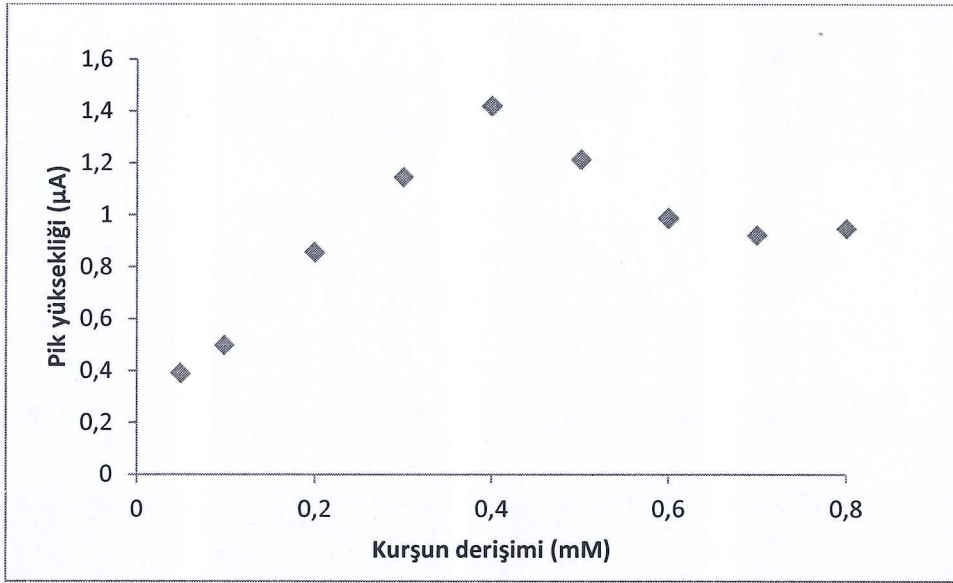
Kurşun derişiminin pik akımına etkisini incelemek için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 7×10^{-7} M ARS, 2×10^{-8} M Mo ve 8×10^{-2} M $KClO_3$ içeren çözeltiye artan derişimlerde kurşun eklenerek, DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.11'de, kurşun derişiminin pik akımına etkisi Tablo 3.6'de ve kurşun derişimi-pik akımı değişimi Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sisteminin farklı kurşun derişimlerdeki voltammogramları. Kurşun derişimleri; (a)10⁻⁶M (b) 10⁻⁵M (c) 5x10⁻⁵M (d) 10⁻⁴M (e) 2x10⁻⁴M (f) 3x10⁻⁴M (g) 4x10⁻⁴M (h) 5x10⁻⁴M (j) 6x10⁻⁴M (k) 7x10⁻⁴M (l) 8x10⁻⁴M (0.1 M pH 5 Asetik asit-asetat tamponu, C_{ARS}: 7x10⁻⁷M, C_{KClO₃}: 8x10⁻² M, C_{Mo}:2x10⁻⁸ M)

Tablo 3.6: Kurşun derişiminin pik akımına etkisi

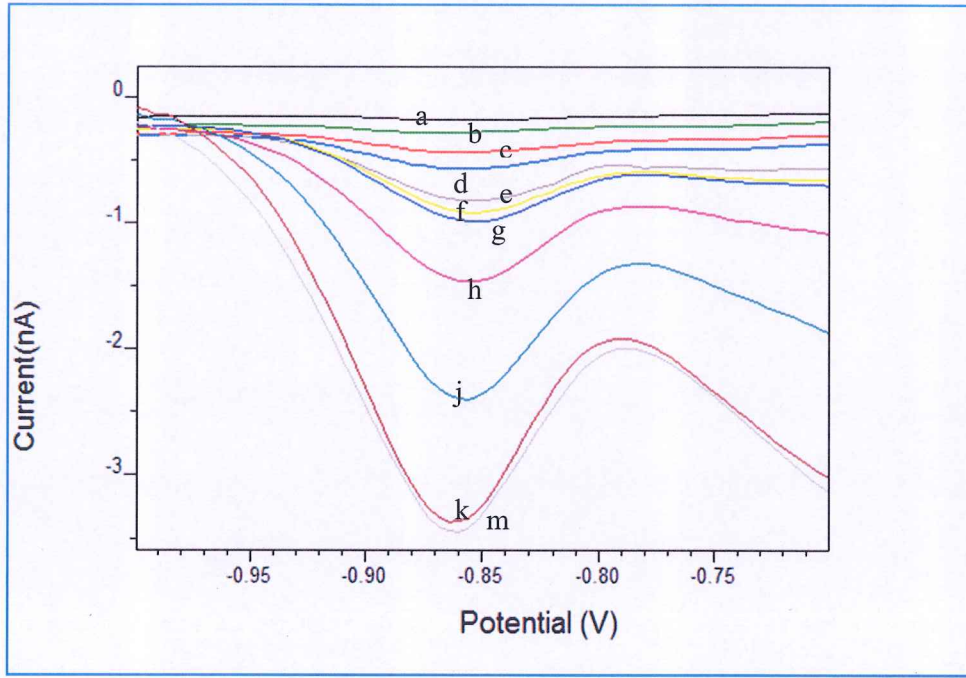
Pb derişimi(mM)	Pik Yüksekliği(µA)
0.05	0.390
0.1	0.499
0.2	0.857
0.3	1.146
0.4	1.419
0.5	1.214
0.6	0.988
0.7	0.922
0.8	0.947



Şekil 3.13: Kurşun derişimi-pik akımı değişimi ($C_{Pb}=10^{-6}-8 \times 10^{-4}$ M, 0,1 M pH 5 Asetik asit-asetat tamponu, $C_{ARS}: 7 \times 10^{-7}$ M, $C_{KClO_3}: 8 \times 10^{-2}$ M, $C_{Mo}: 2 \times 10^{-8}$ M)

3.1.5 Potasyum Klorat Derişiminin Etkisi

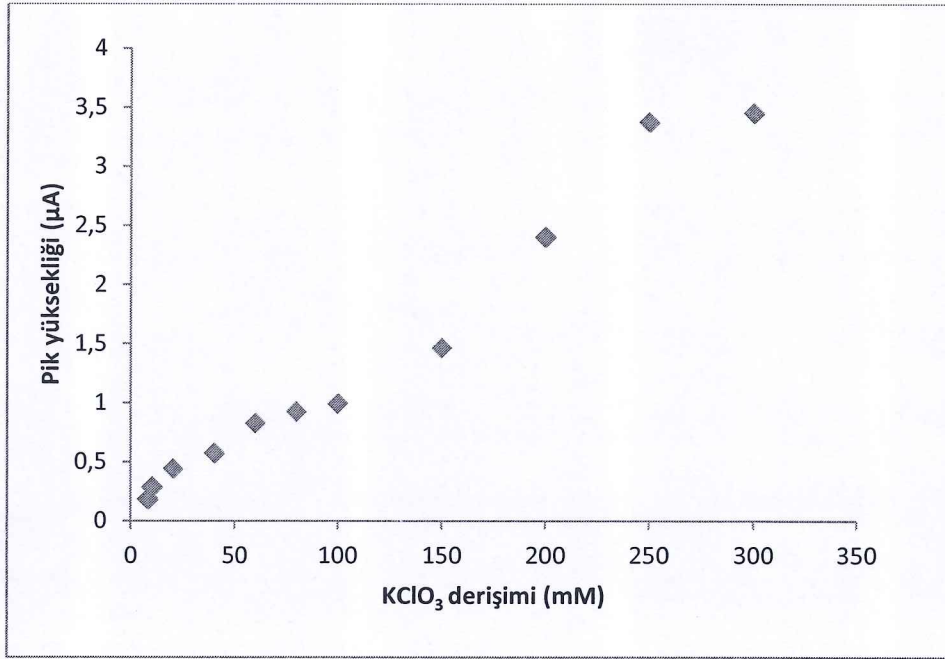
$KClO_3$ derişiminin pik akımına etkisini incelemek için 0,1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 2×10^{-8} M Mo ve 7×10^{-7} M ARS içeren çözeltiye artan derişimlerde ClO_3^- eklenerek, DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.13'de, ClO_3^- derişiminin pik akımına etkisi Tablo 3.7'de ve ClO_3^- derişimi-pik akımı değişimi Şekil 3.14'de gösterilmiştir.



Şekil 3.14: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sisteminin farklı potasyum klorat derişimlerindeki voltammogramları. Potasyum klorat derişimleri; (a) 8×10^{-3} M (b) 10^{-2} M (c) 2×10^{-2} M (d) 4×10^{-2} M (e) 6×10^{-2} M (f) 8×10^{-2} M (g) 10^{-1} M (h) 1.5×10^{-1} M (j) 2×10^{-1} M (k) 2.5×10^{-1} M (m) 3×10^{-1} M (0.1 M pH 5 Asetik asit-asetat tamponu, $C_{ARS}: 7 \times 10^{-7}$ M, $C_{Pb}: 4 \times 10^{-4}$ M, $C_{Mo}: 2 \times 10^{-8}$ M)

Tablo 3.7: Potasyum klorat derişiminin pik akımına etkisi

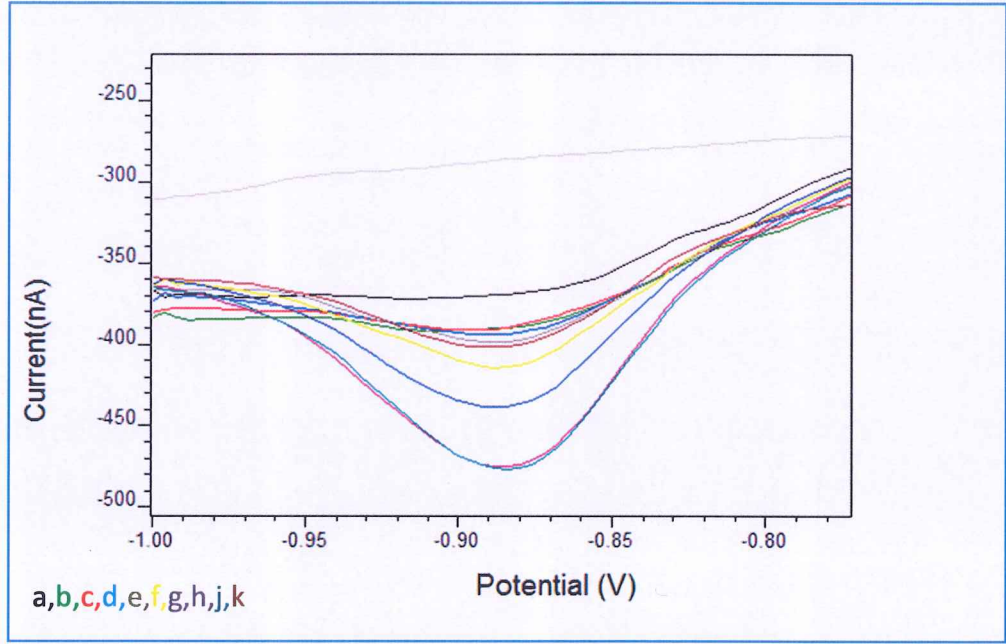
KClO ₃ derişimi(mM)	Pik Yüksekliği(μ A)
8	0.184
10	0.286
20	0.44
40	0.572
60	0.826
80	0.924
100	0.991
150	1.464
200	2.402
250	3.374
300	3.45



Şekil 3.15: Potasyum klorat derişimi-pik akımı değişimi ($C_{KClO_3}=8 \times 10^{-3}-3 \times 10^{-1}$ M, 0.1 M pH 5 Asetik asit-asetat tamponu, $C_{ARS}: 7 \times 10^{-7}$ M, $C_{Pb}: 4 \times 10^{-4}$ M, $C_{Mo}: 2 \times 10^{-8}$ M)

3.1.6 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

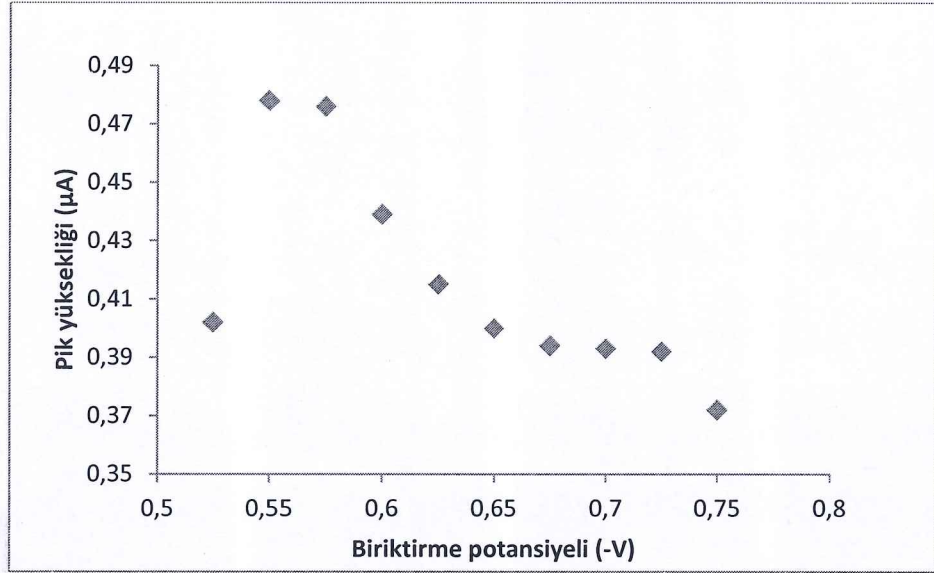
Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisini incelemek için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 2×10^{-8} M Mo, 7×10^{-7} M ARS ve 8×10^{-2} M $KClO_3$ içeren çözeltinin -0.525/-0.750 potansiyel aralığında DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.15'da, biriktirme potansiyellerinin pik akımına etkisi Tablo 3.8'de ve biriktirme potansiyeli-pik akımı değişimi Şekil 3.16'de gösterilmiştir.



Şekil 3.16: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sisteminin farklı biriktirme potansiyellerindeki voltammogramları. Biriktirme potansiyelleri; (a) 0.75 V (b) 0.725 V (c) 0.7 V (d) 0.675V (e) 0.650 V (f) 0.625 (g) 0.600 V (h) 0.575 V (j) 0.550 V (k) 0.525 V (0.1 M pH 5 Asetik asit-asetat tamponu, C_{ARS}: 7x10⁻⁷M, C_{Pb}: 4x10⁻⁴M, C_{Mo}: 2x10⁻⁸ M, C_{KClO₃}: 8x10⁻² M)

Tablo 3.8: Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisi

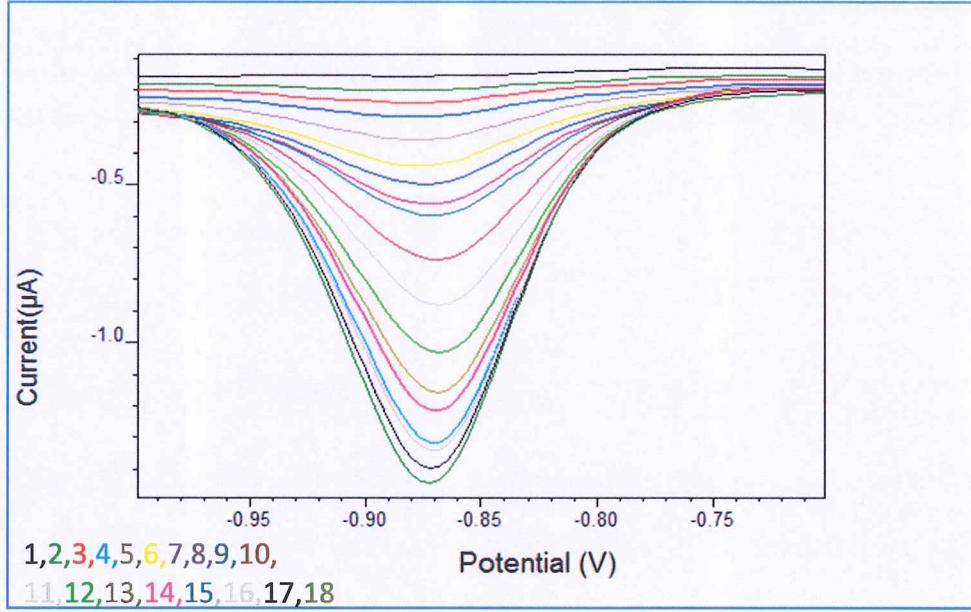
Biriktirme Potansiyeli(-V)	Pik Yüksekliği(µA)
-0.525	0.402
-0.550	0.478
-0.575	0.476
-0.600	0.439
-0.625	0.415
-0.650	0.400
-0.675	0.394
-0.700	0.393
-0.725	0.392
-0.750	0.372



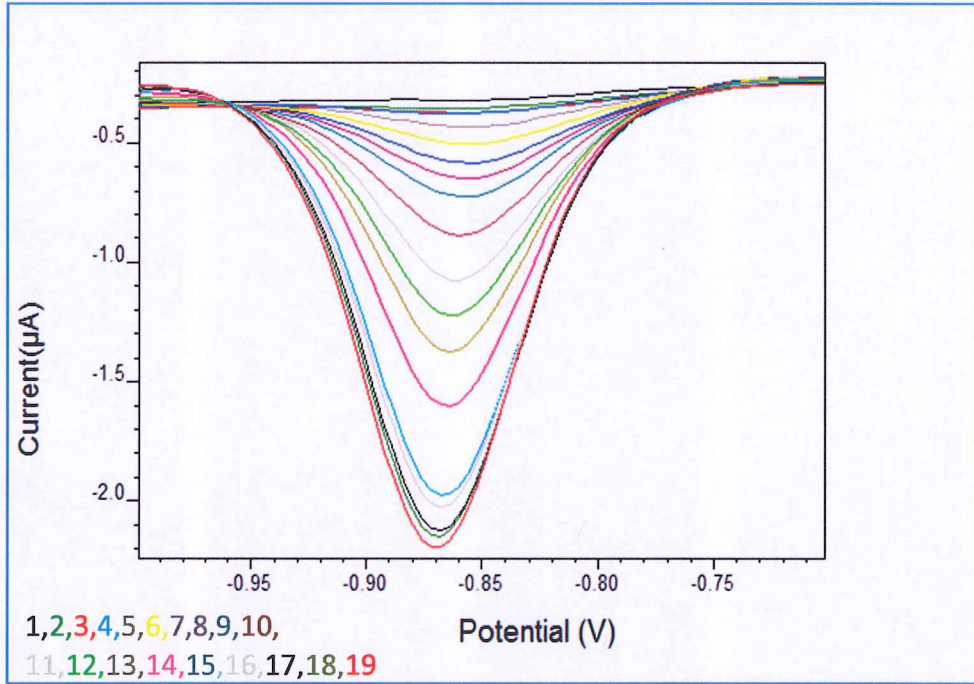
Şekil 3.17: Biriktirme potansiyeli-Pik akımı değişimi (-0.525/-0.75 V, 0.1 M pH 5 Asetik asit-asetat tamponu, $C_{ARS}: 7 \times 10^{-7} M$, $C_{Pb}: 4 \times 10^{-4} M$, $C_{Mo}: 2 \times 10^{-8} M$, $C_{KClO_3}: 8 \times 10^{-2} M$)

3.1.7 Biriktirme Süresinin Etkisi

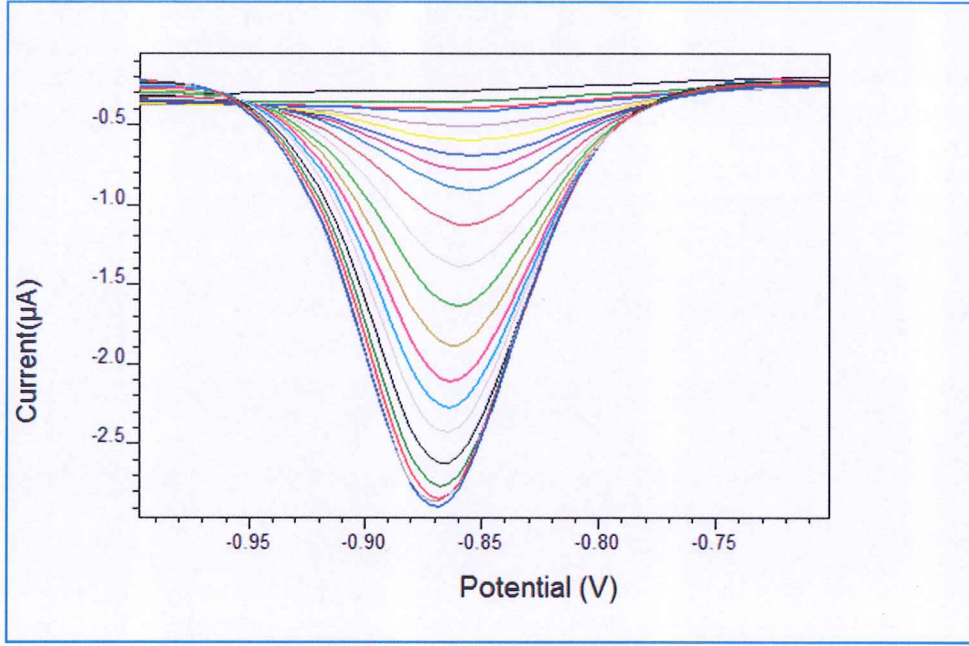
Biriktirme süresinin pik akımına etkisini incelemek için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, $4 \times 10^{-4} M$ Pb, $7 \times 10^{-7} M$ ARS ve $8 \times 10^{-2} M$ $KClO_3$ içeren çözeltiliye 3 farklı derişimde (10^{-9} , 10^{-8} ve $2 \times 10^{-8} M$) Mo(VI) eklenerek 0-450 s arasında artan biriktirme sürelerinde DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.17, 3.18 ve 3.19'de, biriktirme sürelerinin pik akımına etkisi Tablo 3.9'de ve biriktirme süresi-pik akımı değişimi Şekil 3.20'de gösterilmiştir.



Şekil 3.18: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sisteminin farklı biriktirme sürelerindeki voltammogramları. Biriktirme süreleri; (1)-(18), 0-360 s arasında değişmektedir. (0.1 M pH 5 Asetik asit-asetat tamponu, C_{ARS}: 7x10⁻⁷M, C_{Pb}: 4x10⁻⁴M, C_{KClO₃}: 8x10⁻² M, C_{Mo}:10⁻⁹ M)



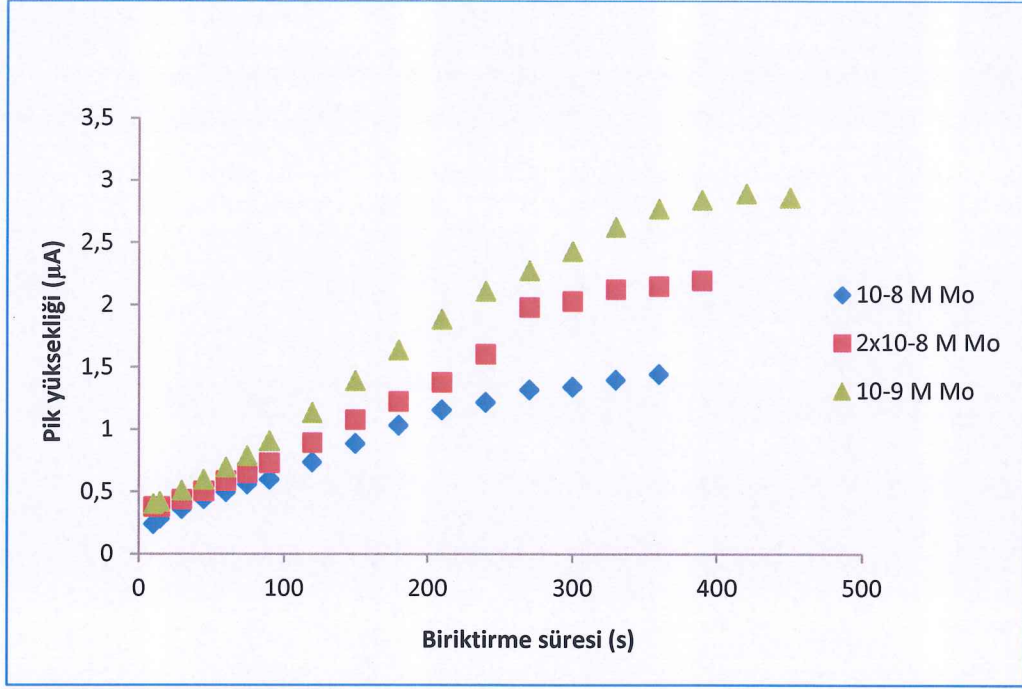
Şekil 3.19: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sisteminin farklı biriktirme sürelerindeki voltammogramları. Biriktirme süreleri; (1)-(19), 0-390 s arasında değişmektedir. (0.1 M pH 5 Asetik asit-asetat tamponu, C_{ARS}: 7x10⁻⁷M, C_{Pb}: 4x10⁻⁴M, C_{KClO₃}: 8x10⁻² M, C_{Mo}:10⁻⁸ M)



Şekil 3.20: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sisteminin farklı biriktirme sürelerindeki voltammogramları. Biriktirme süreleri; (1)-(21), 0-450 s arasında değişmektedir

Tablo 3.9: Biriktirme süresinin pik akımına etkisi

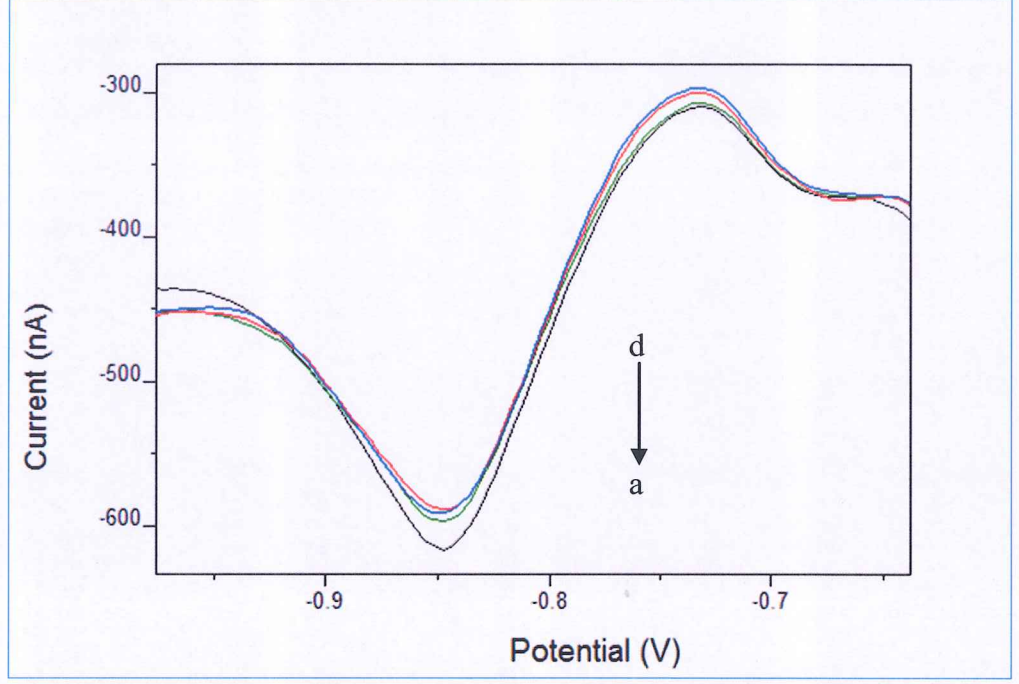
Biriktirme süresi (s)	Pik Yüksekliği (µA) (10 ⁻⁹ M Mo(VI))	Pik Yüksekliği (µA) (10 ⁻⁸ M Mo(VI))	Pik Yüksekliği (µA) (2x10 ⁻⁸ M Mo(VI))
0	0.155	0.206	0.321
5	0.199	0.276	0.359
10	0.241	0.375	0.398
15	0.284	0.376	0.417
30	0.360	0.435	0.507
45	0.440	0.503	0.594
60	0.497	0.583	0.692
75	0.559	0.649	0.786
90	0.598	0.727	0.906
120	0.737	0.890	1.131
150	0.884	1.075	1.389
180	1.031	1.223	1.636
210	1.156	1.377	1.882
240	1.216	1.602	2.109
270	1.316	1.978	2.274
300	1.341	2.026	2.428
330	1.397	2.123	2.624
360	1.443	2.147	2.769
390		2.193	2.842
420			2.892
450			2.859



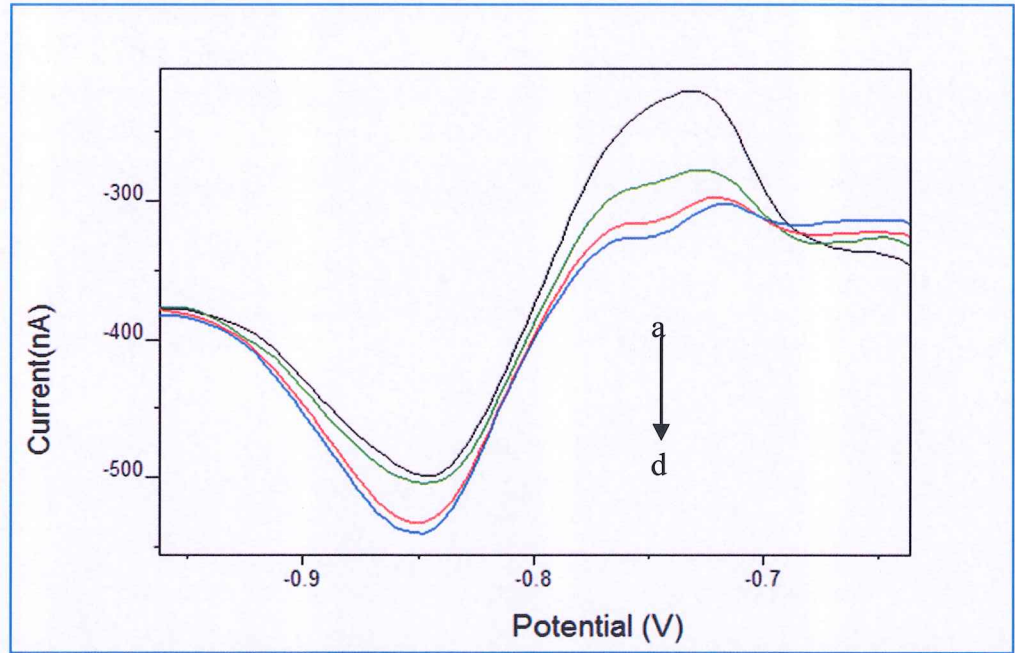
Şekil 3.21: Biriktirme süresi-Pik akımı değişimi

3.1.8 Girişimcilerin Etkisi

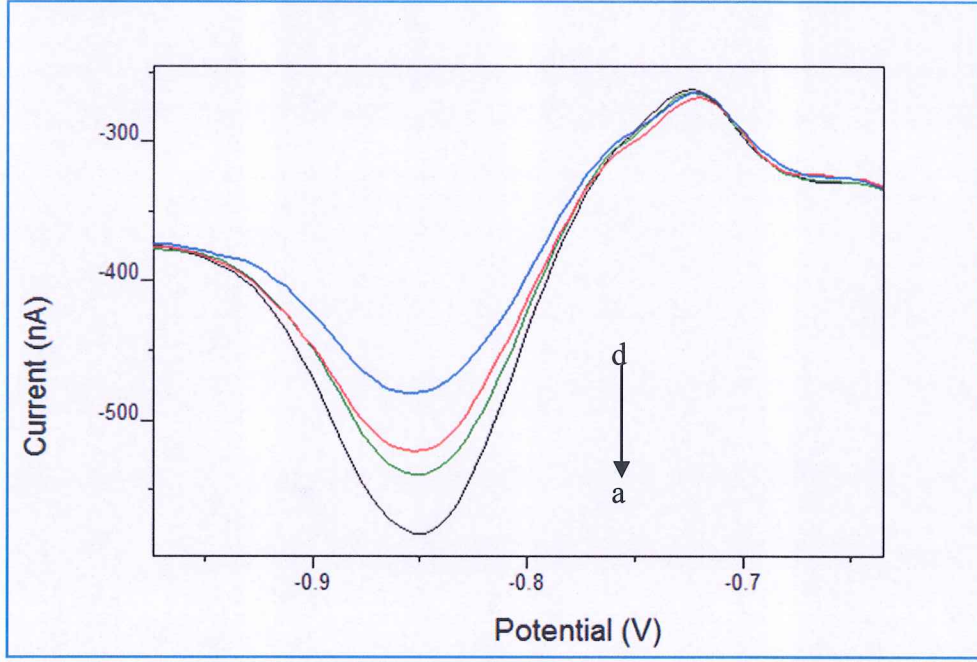
Yöntem seçiciliği için Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Cd^{2+} ve Triton X-100 iyonlarının girişim etkileri incelendi. Bunun için 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 7×10^{-7} M ARS, 8×10^{-2} M KClO_3 ve 2×10^{-8} M Mo(VI) içeren çözelti ortamına söz konusu girişimci iyondan sırasıyla 100, 150 ve 200 kat katıldı ve optimum koşullarda voltammogramlar alındı. Pik yüksekliğinde $\pm\%5$ 'lik den daha fazla değişim yapan derişimin girişim yaptığı kabul edildi. İncelenen metallerin voltammogramları Şekil 3.22-28'de, molibdenin pik yüksekliğine etkisi yüzde bağıl hata olarak Tablo 3.10'da gösterilmiştir.



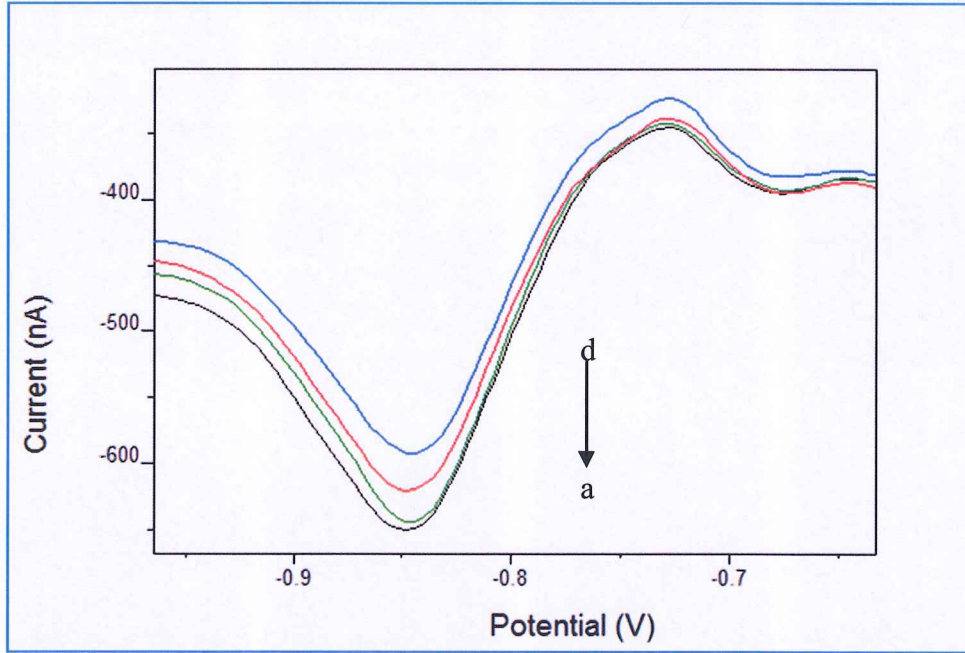
Şekil 3.22: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sistemine Co²⁺,nın girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar. (a)kör, (b) a+C_{Co}²⁺:2x10⁻⁶ M, (c) a+C_{Co}²⁺:3x10⁻⁶ M, (d) a+C_{Co}²⁺:4x10⁻⁶ M



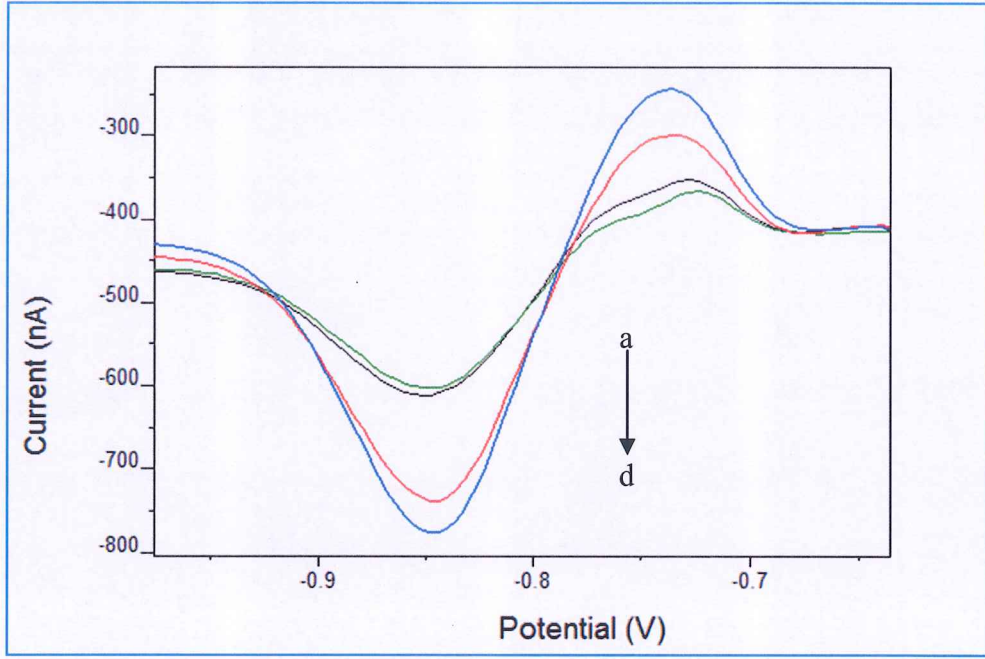
Şekil 3.23: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sistemine Cu²⁺,nın girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar. (a)kör, (b) a+C_{Cu}²⁺:2x10⁻⁶ M, (c) a+C_{Cu}²⁺:3x10⁻⁶ M, (d) a+C_{Cu}²⁺:4x10⁻⁶ M



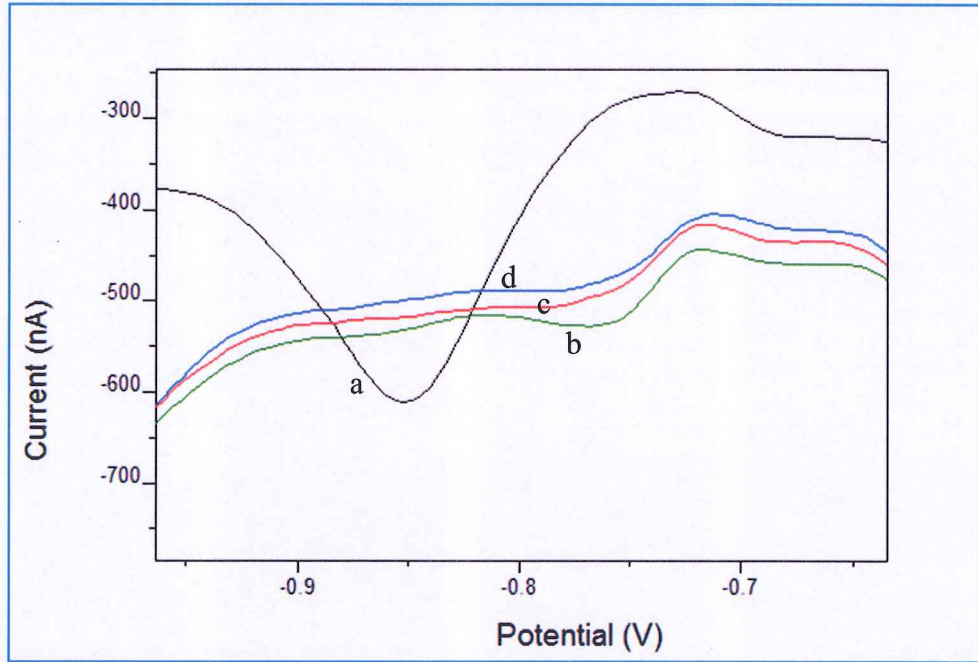
Şekil 3.24: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sistemine Mg²⁺,nın girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar. (a)kör, (b) a+C_{Mg}²⁺:2x10⁻⁶ M, (c) a+C_{Mg}²⁺:3x10⁻⁶ M, (d) a+C_{Mg}²⁺:4x10⁻⁶ M



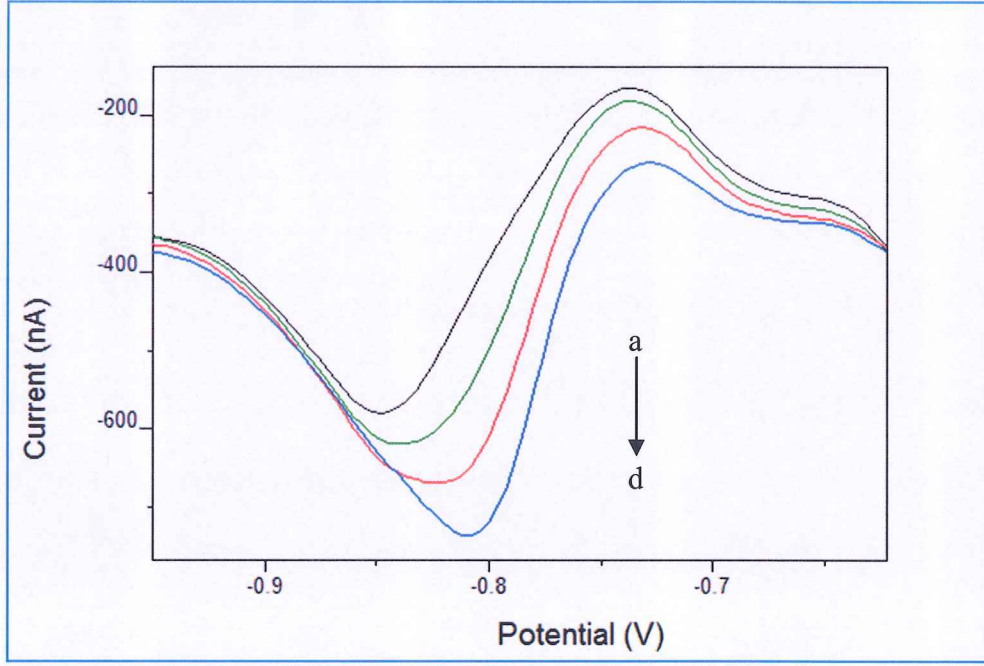
Şekil 3.25: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sistemine Cr³⁺,nın girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar. (a)kör, (b) a+C_{Cr}³⁺:2x10⁻⁶ M, (c) a+C_{Cr}³⁺:3x10⁻⁶ M, (d) a+C_{Cr}³⁺:4x10⁻⁶ M



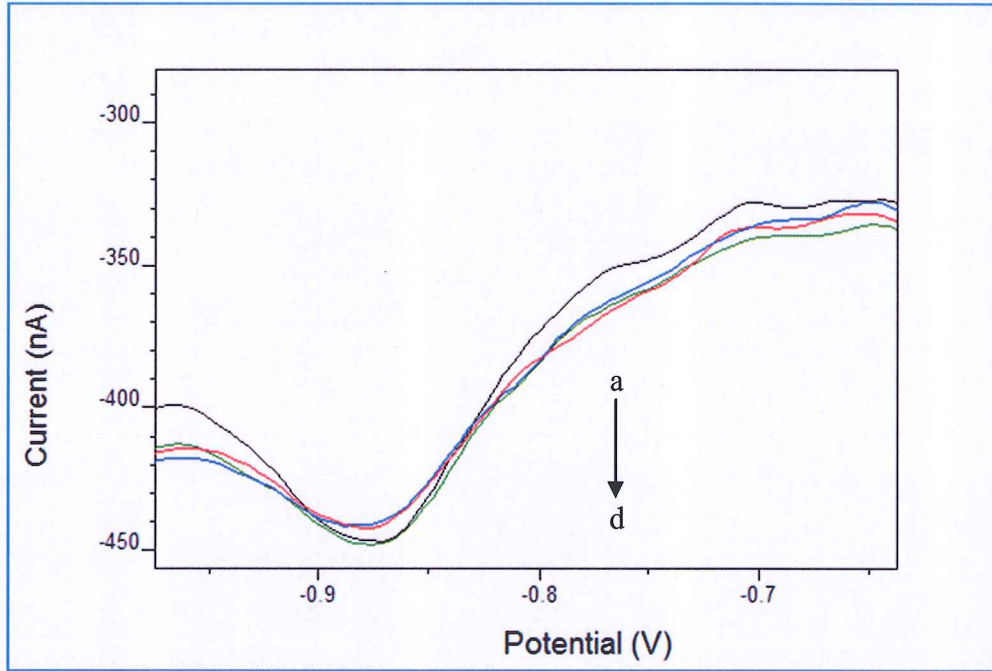
Şekil 3.26: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sistemine Fe³⁺,nın girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar. (a)kör, (b) a+C_{Fe³⁺}:2x10⁻⁶ M, (c) a+C_{Fe³⁺}:3x10⁻⁶ M, (d) a+C_{Fe³⁺}:4x10⁻⁶ M



Şekil 3.27: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sistemine Sb³⁺,nın girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar. (a)kör, (b) a+C_{Sb³⁺}:2x10⁻⁶ M, (c) a+C_{Sb³⁺}:3x10⁻⁶ M, (d) a+C_{Sb³⁺}:4x10⁻⁶ M



Şekil 3.28: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sistemine Cd²⁺'nin girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar. (a) kör, (b) a+C_{Cd²⁺}:2x10⁻⁶ M, (c) a+C_{Cd²⁺}:3x10⁻⁶ M, (d) a+C_{Cd²⁺}:4x10⁻⁶ M



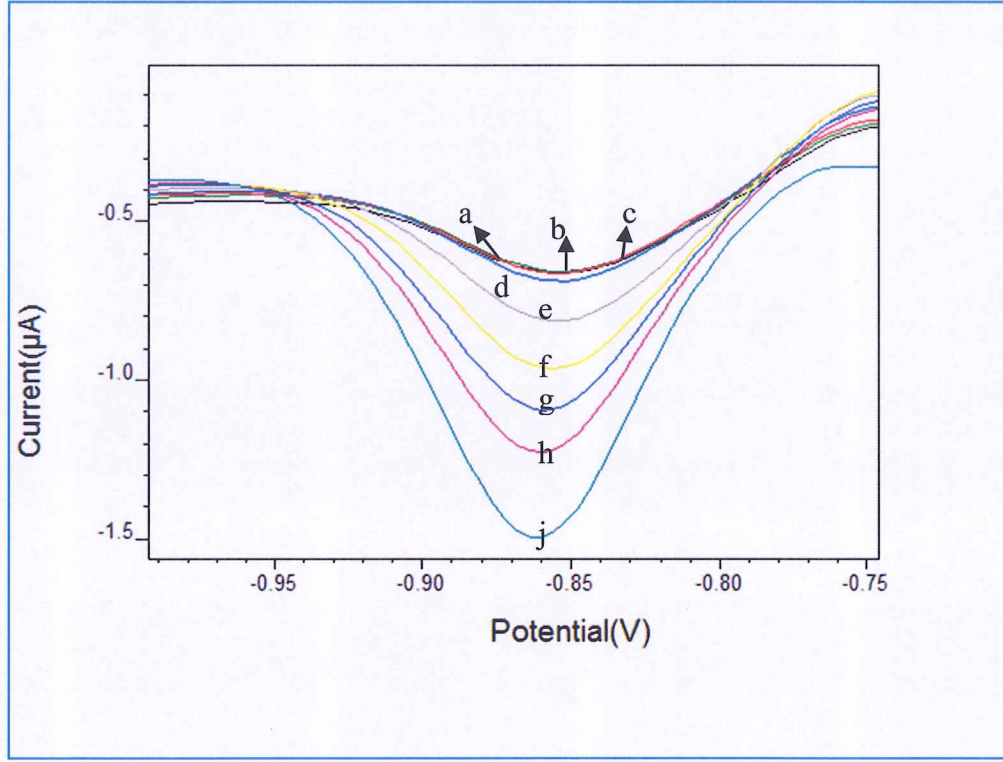
Şekil 3.29: ARS-Mo(VI)-KClO₃ katalitik sistemine Triton X-100'ün girişim etkisinin incelendiği voltammogramlar. (a) kör, (b) a+C_{TritonX-100}:2x10⁻⁶ M, (c) a+C_{TritonX-100}:3x10⁻⁶ M, (d) a+C_{TritonX-100}:4x10⁻⁶ M

Tablo 3.10: Girişimcilerin pik akımına etkisi

Girişimci İyon	Yüzde Bağlı Hata		
	200 kat girişimci	150 kat girişimci	100 kat girişimci
Co ²⁺	-4,54	-4,2	-3,35
Cu ²⁺	+8	+6,6	+0,8
Mg ²⁺	-17,35	-10,14	-7,39
Cr ³⁺	-9,06	-4,6	-1,08
Fe ³⁺	+26,8	+20,8	+1,63
Sb ³⁺	Potansiyelde kayma ve pik bozukluğu gözlemlenmiştir.		
Cd ²⁺	+27,07	+15,52	+6,7
Triton X-100	-1,34	-1,19	-0,22

3.1.9 Yöntem Validasyonu

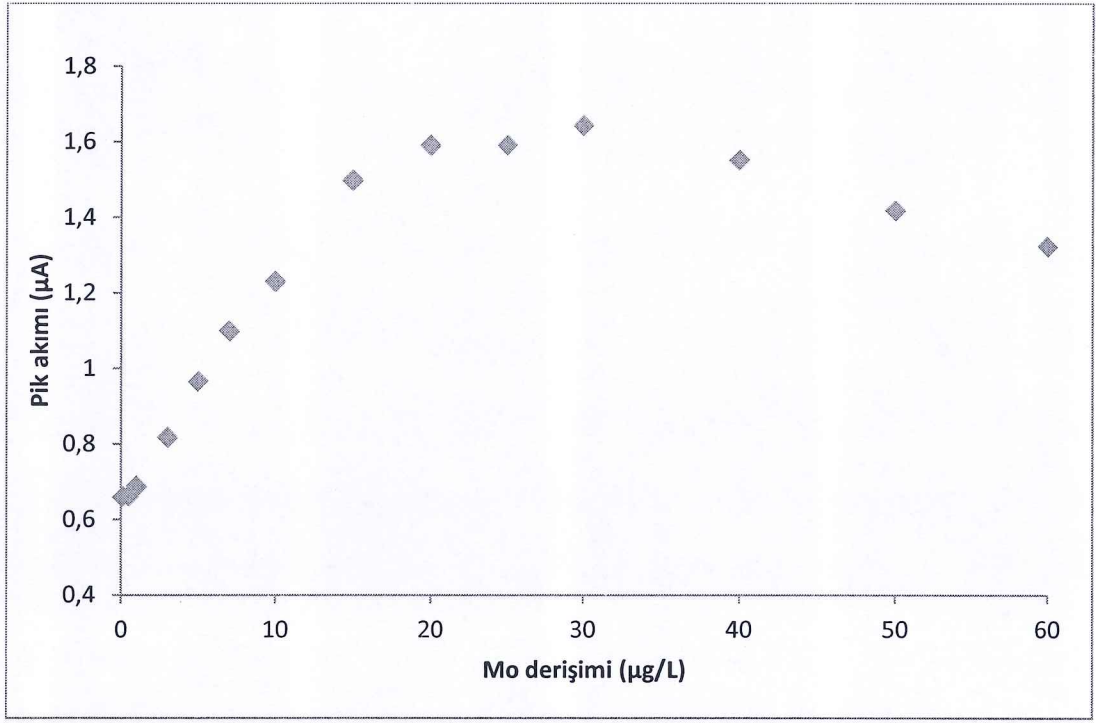
0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu, 4×10^{-4} M Pb, 7×10^{-7} M ARS, 8×10^{-2} M KClO₃ içeren çözeltiye artan derişimlerde Mo(VI) ilave edilerek optimum koşullarda voltammogramlar alınmış ve Mo(VI) derişimine bağlı olarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.21'de, elde edilen veriler Tablo 3.11'de ve oluşturulan kalibrasyon grafiği Şekil 3.22'de gösterilmiştir. Optimum koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiğinin denklemi $I_p(\mu A) = 0.057C_{Mo} + 0.654$ ($r=0.997$), doğrusal çalışma aralığı 4.1-15.0 $\mu g/L$ ($N=9$), gözlenebilirlik sınırı ($3s_y$) ve tayin sınırı ($10s_y$), kalibrasyon grafiğinin standart hatası esas alınarak, sırasıyla 1.2 $\mu g/L$ ve 4.1 $\mu g/L$ ($N=8$) olarak hesaplanmıştır.



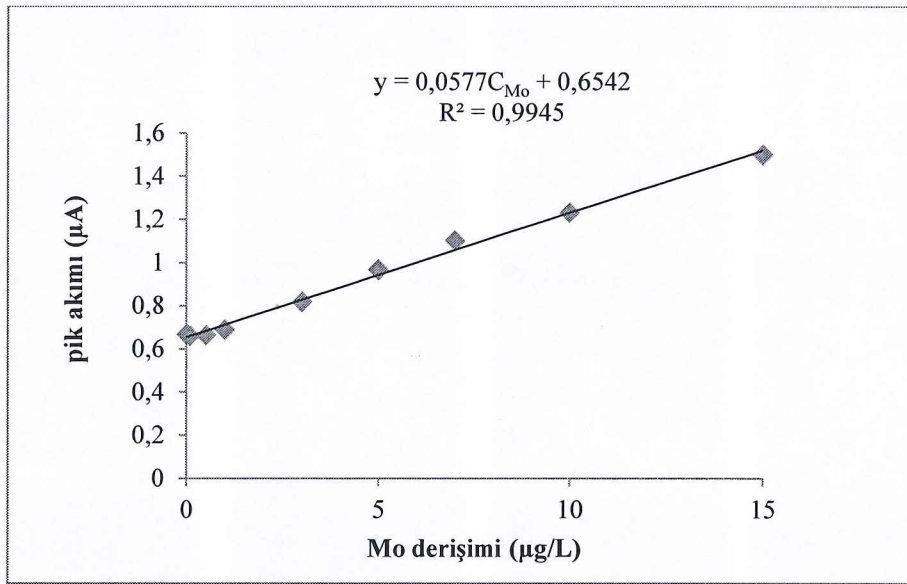
Şekil 3.30: Kalibrasyon için elde edilen voltammogramlar. (a) 0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu+ 4×10^{-4} M Pb+ 7×10^{-7} M ARS+ 8×10^{-2} M KClO₃, (b) a+0.1 ppb Mo(VI), (c) a+0.5 ppb Mo(VI), (d) a+1 ppb Mo(VI), (e) a+3 ppb Mo(VI), (f) a+ 5 ppb Mo(VI), (g) a+7 ppb Mo(VI), (h) a+10 ppb Mo(VI), (j) a+15 ppb Mo(VI)

Tablo 3.11: Molibden derişiminin pik akımına etkisi

Mo(VI) derişimi (ppb)	Pik akımı (µA)
0	0,640
0,1	0,660
0,5	0,668
1	0,688
3	0,817
5	0,966
7	1,099
10	1,230
15	1,498



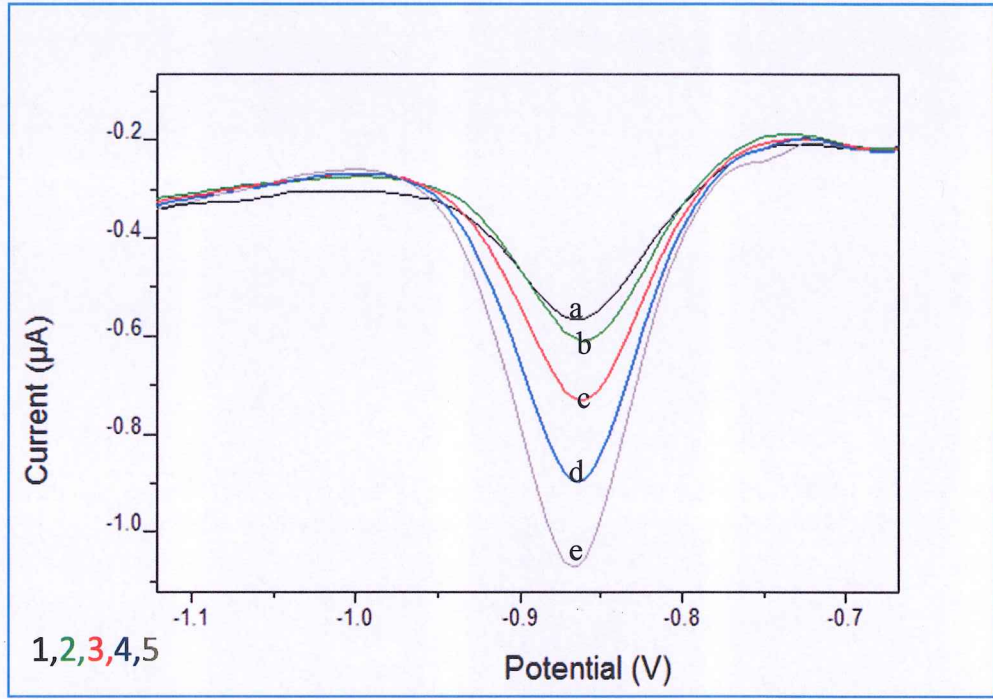
Şekil 3.31: Kalibrasyon grafiği



Şekil 3.32: Kalibrasyon grafiği

3.1.10 Yöntemin Molibden İçerikli Su Örneklerine Uygulanması

Öncelikle standart katma grafikleri oluşturularak ticari içme suyundaki molibden miktarı belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği ticari içme suyu örneğinde geri kazanım çalışmaları (1 ve 3 ppb Mo(VI)) ile kontrol edilmiştir. Ticari içme suyuna ait voltammogramlar Şekil 3.23'te verilmiştir.



Şekil 3.33: Örnek uygulaması (a) kör:0.1 M pH 5 asetik asit-asetat tamponu+ 4×10^{-4} M Pb+ 7×10^{-7} M ARS+ 8×10^{-2} M KClO₃, (b) örnek, (c) a+1 ppb Mo(VI), (d) a+3 ppb Mo(VI), (e) a+5ppb Mo(VI)

Ticari içme suyu örneklerinde bulunan molibden derişimi ve yöntemin doğrulu ve tekrarlanabilirliği açısından yapılan geri kazanım çalışmasında bulunan değerler Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3.12: Molibden katılmış su örneklerinde elde edilen geri kazanımlar

Örnek	Eklenen Mo(VI) (ppb (µg/L))	Bulunan Mo(VI) (ppb (µg/L))	Geri Kazanım (% R)	% BSS
İçme suyu	---	0,74±0,11 ^a	---	14,86
İçme suyu	1	1,71±0,14 ^a	98,3	8,19
İçme suyu	3	4,14±0,16 ^b	110,7	3,86

^a 6 ayrı tayinin ortalaması, ^b 3 ayrı tayinin ortalaması

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

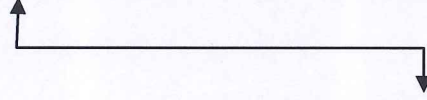
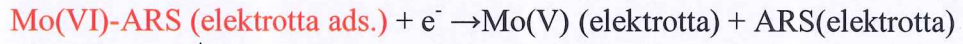
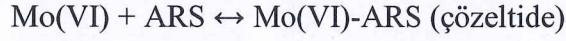
4.1 Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Alizarin Red S Varlığında Molibden Tayini

Bu çalışmada camsı karbon elektrot üzerine oluşturulan kurşun film yüzeyine adsorplanan ARS-Mo(VI) kompleksinin klorat varlığındaki katalitik indirgenmesine dayalı voltammetrik yöntem incelenmiştir. Bu amaçla aşağıda belirtilen çalışmalar yapılmış ve sonuçları yorumlanmıştır.

4.1.1 ARS-Molibden Kompleksinin ve ARS-Molibden- Klorat Sisteminin Voltammetrik Karakteristikleri

Mo(VI)-ARS kompleksinin voltammetrik davranışları 0.1 M pH=5 asetik asit-asetat tamponu ortamında incelenerek elde edilen voltammogramlardan kurşun film elektrotta ARS ve 10 µg/L Mo(VI) varlığında -870 mV civarında bir pik gözlenirken (Şekil:3.1 2 nolu voltammogram) ortama 8×10^{-2} M KClO₃ eklendiğinde akımda önemli ölçüde artış gözlenmiştir ve bu artış molibden ilavesi ile daha da artmaktadır (Şekil:3.1, 3 ve 4 nolu voltammogram). Buradan kurşun film elektrotta molibdenin indirgenmesinin klorat tarafından katalizlendiği açıkça anlaşılmaktadır. Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için farklı tarama hızlarında 0.1 M asetik asit-asetat tamponunda (pH=5) ARS, Mo(VI) ve klorat içeren çözeltide alınan voltammogramlardan elde edilen akımlar değerlendirilip $\log I = f(\log v)$ grafiğinin doğrusal olması ve eğiminin yaklaşık 0.5 olmasından elektrot tepkimesinin adsorbsiyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır. Buna ek olarak katalitik etkinin varlığını ortaya koymak için aynı voltammogramlardan akım fonksiyonu-tarama hızı grafiği oluşturulmuş ve bu grafiğin eksponansiyel olarak azalma göstermesi nedeniyle katalitik etkinin varlığı anlaşılmıştır. Alınan döngüsel voltammogramlarda tarama hızıyla akımın arttığı ancak pik potansiyelinde önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Diğer yandan eğer elektrot tepkimesi katalitik bir tepkime ise klorat varlığında ve yokluğunda elde edilen akım değerlerinin oranı (I_c/I_p) klorat

derişiminin karekökü ile doğrusal değişmelidir. Bunu anlamak için ARS ve Mo(VI) derişimi sabit olmak üzere farklı klorat derişimlerinde alınan voltammogramlardan elde edilen pik akımları oranı klorat derişiminin kareköküne karşı grafiğe geçirilmiş ve beklendiği gibi doğrusal ilişki ($R^2=0.9974$) gözlenmiştir. Sonuç olarak gerek klorat ilavesiyle akımda artış gözlenmesi, gerek akım fonksiyonunun tarama hızı ile eksponansiyel değişmesi ve gerekse klorat varken ve yokken elde edilen akım oranlarının klorat derişiminin karekökü ile doğrusal değişmesi, kurşun film elektrotta Mo(VI) indirgenmesinin klorat tarafından katalizlendiğini göstermektedir. Tüm bu değerlendirmelere göre elektrot tepkime mekanizmasının aşağıdaki şekilde olabileceği düşünölmektedir;



4.1.2 pH Etkisi

ARS-Molibden-Potasyumklorat katalitik sistemine ait pik akımlarına pH'nin etkisini incelemek için 7×10^{-7} M ARS + 4×10^{-4} M Pb + 8×10^{-2} M KClO₃ + 2×10^{-8} M Mo(VI) ortamında; pH 3.5, 3.75, 4, 4.25, 4.5, 4.75, 5, 5.25, 5.5 ve 5.75 olan 0.1 M asetik asit-asetat tamponları kullanılarak, DP modunda -600 mV'tan -1000 mV'a potansiyel taranarak alınan voltammogramlardan ölçölen akım değerleri pH'ye karşı grafiğe geçirildiğinde pik akımının pH=5'te maksimum yapacak şekilde arttığı ve daha sonra azaldığı görölmektedir. Bu nedenle optimum çalışma pH'si bundan sonraki çalışmalar için 5 olarak alınmıştır. Ayrıca pik potansiyellerinde pH artması ile negatife kayma gözlenmiştir. Pik potansiyeli ile pH arasında çizilen grafik 0.784-0.916 V aralığında doğrusal olduğu görölmüştür.

4.1.3 ARS Derişiminin Etkisi

Adsorptif sıyırma voltammetrisinde ligand derişimi gerek kararlı kompleksin oluşması ve gerekse serbest ligandın kompleksteki bağılı ligandla yarışmalı adsorbsiyonunun bozucu etkisi nedeniyle önemli bir parametredir. Bu nedenle ligand derişimi optimize edilmelidir. Bu amaçla farklı ARS derişimlerinde elde edilen pik akımları ile ARS derişimi grafiğe geçirilmiştir. Buna göre 10^{-9} M'dan 7×10^{-7} M ARS derişimine kadar pik akımı artmış ve daha sonra azalma göstermiştir. Bu nedenle sonraki çalışmalar için ARS derişimi 7×10^{-7} M olarak seçilmiştir. Pik akımındaki azalmanın serbest ARS ile yarışmalı adsorbsiyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.4 Kurşun Derişiminin Etkisi

Kurşun film elektrodu hazırlanmasında kullanılacak kurşun derişimini belirlemek için 10^{-6} - 8×10^{-4} M kurşun derişimi aralığındaki çözeltilerde kurşun filmi oluşturularak Mo(VI)'nın ARS varlığında klorat ile katalizlenen pik akımı değerlerinin 4×10^{-4} M kurşun derişimine kadar arttığı ve daha sonra 6×10^{-4} e kadar azaldığı ve sonrasında ise sabit kaldığı görülmektedir. Bu verilerden film hazırlama film hazırlama çözeltilisindeki kurşun derişiminin duyarlıkta önemli olduğu ve 4×10^{-4} M derişimin en iyi duyarlığı sağladığı anlaşılmıştır.

4.1.5 Potasyum Klorat Derişiminin Etkisi

Adsorptif katalitik sıyırma tekniğinde adsorblanan türdeki katyonun indirgenmesini katalizleyen yükseltgeyici derişimi ile pik akımının arttığı bilinmektedir. Elektrot olarak asılı civa damla veya metal filmler kullanıldığında yükseltgeyicinin aşırısı elektrot materyali ya da yüzeyini de yükseltgediği için, yükseltgeyici derişiminin hem duyarlığı iyileştirecek hem de elektrot materyaline zarar vermeyecek şekilde optimize edilmesi gerekir. Bu nedenle burada yükseltgeyici olarak kullanılan klorat derişimi 8×10^{-3} ile 3×10^{-1} M aralığında değiştirilerek elde edilen pik akımları değerlendirilmiştir. Elde edilen pik akımları klorat derişimine karşı grafiğe geçirildiğinde kloratın elektrot yüzeyindeki kurşunu yükseltgemediği ve

0.1 M klorat derişimine kadar pik akımında hafif bir artış gözlenirken 0.15 M'dan itibaren daha yüksek derişimlerde, pik akımında oldukça önemli artışlar görülmüştür. Ancak bu derişimlerde potasyum klorat aşırı miktarda harcanmakta ve içme suyu örneklerinde duyarlığın yeterli olması nedeniyle potasyum klorat derişimi için keyfi olarak 0.08 M alınmıştır. Bununla birlikte daha yüksek potasyum klorat derişimlerinde yöntemin duyarlığının artacağı ve gerektiğinde kolaylıkla 0.1 M ve daha derişik potasyum klorat kullanılabilceği görüldü edilmemelidir.

4.1.6 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Adsorptif sıyırma voltammetrisinde gerek seçimli adsorbsiyonun sağlanması gerekse duyarlığı etkilemesi nedeniyle biriktirme potansiyelide önemli bir deneysel parametredir. Kurşun film elektrotta Mo(VI)'nin katalitik piki -800 ile -970 mV aralığında gözlenmektedir. Bu nedenle biriktirme potansiyeli olarak -800 mV'tan daha pozitif potansiyeller denenmiştir. Ayrıca, en pozitif potansiyel kurşunun yükseltgenmesine neden olmayacak şekilde seçilmelidir. Bu nedenle biriktirme potansiyeli etkisi için -525 mV ile -750 mV aralığı seçilmiştir. Buna göre -550 mV'a kadar pik akımının arttığı -550 ile -575 mV arasında hemen hemen değışmediğı ve -575 mV'dan daha negatif potansiyellerde ise giderek azaldığı görülmüştür. Bu nedenle en yüksek pik akımının elde edildiğı aralıkta olacak şekilde -560 mV biriktirme potansiyeli olarak seçilmiştir.

4.1.7 Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresi adsorptif sıyırma voltammetrisinde duyarlığı ve elektrot yüzeyinin doygunluğunu ve bazen de seçiciliğı etkileyen önemli bir deneysel parametredir. Bu nedenle 10^{-8} , 2×10^{-8} ve 10^{-9} Mo(VI) derişimlerinde ayrı ayrı olmak üzere biriktirme süresinin pik akımına olan etkisi incelenmiştir. Buna göre 10^{-8} ve 2×10^{-8} M Mo(VI) derişimlerinde 300 s biriktirme süresine kadar elektrot yüzeyinin doygunluğa erişmediğı 10^{-9} M Mo(VI) derişiminde ise 400 s'e kadar pik akımının doğrusal olarak arttığı gözlenmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere biriktirme süresi 300-400 s olarak alındığında oldukça duyar Mo(VI) tayininin yapılabileceğı

görülmektedir. Ancak literatürde kurşun film elektrodu ve Mo(VI)-ARS kompleksini kullanmış olan yöntemle karşılaştırmak amacıyla çalışmalar 60 s biriktirme süresi ile sürdürülmüştür.

4.1.8 Yöntem Validasyonu

Yöntem validasyonu için doğrusal çalışma aralığı, doğrusallık, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, seçicilik, kesinlik ve geri kazanım parametreleri incelenmiştir. Doğrusal çalışma aralığı, doğrusallık, gözlenebilme sınırı ve tayin sınırını belirlemek için optimum koşullarda kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan kalibrasyon grafiğinin doğrusallık sınırı 15 µg/L Mo(VI) derişimi olarak saptanmış ve doğru denklemi $I_p = 0.0577C_{Mo} + 0.6542$ ($R^2=0.9945$, $N=8$) şeklindedir. Tayin katsayısı, R^2 , değerinin doğrusallık için genel kabul gören 0.995 değerine çok yakın olması doğrusallık kriterinin sağlandığını göstermektedir. Ayrıca kalibrasyon grafiğinin standart hatası ($s_{y/x}=0,023225$) esas alınarak gözlenebilme sınırı ($3s_{y/x}$) ve tayin sınırı ($10s_{y/x}$) sırasıyla 1.2 µg/L ve 4.1 µg/L olarak hesaplanmıştır. Buradan doğrusal çalışma aralığı, tayin sınırı ve doğrusallık sınırı arası olarak değerlendirilmiş ve 4.1-15 µg/L alınmıştır. Oysa doğrusal aralık kloratın katalitik etkisinin olmadığı literatürde 0.2-4.8 şeklinde verilmiştir. Buradan kloratın katalitik etkisi ile kurşun film elektrotta Mo(VI)-ARS kompleksine dayalı yöntemin derişim aralığının daha da genişletildiği görülmektedir.

Seçicilik çalışmaları için için Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Cd^{2+} ve Triton X-100 iyonlarının girişim etkileri girişimci yokken ve varken pik akımında $\pm\% 5$ değişim kriteri esas alınarak incelenmiştir. Buna göre 200 kat Co^{2+} ve Triton X-100'ün, 100 kat Cu^{2+} , Cr^{3+} ve Fe^{3+} ün girişim yapmadığı, buna karşılık 100 kat Mg^{2+} ve Cd^{2+} 'nın $\% 6-7$ civarında pik akımını etkilediği görülmüştür. Ayrıca 150 kat Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} pik akımını arttırıcı yönde, 200 kat Cr^{3+} ve 100 kat Mg^{2+} pik akımını azaltıcı yönde etkilemektedir. Diğer taraftan her derişimde Sb^{3+} girişim yapmakta ve pikin tamamen kaybolmasına neden olmaktadır. Bunun nedeni Sb^{3+} 'ün ARS ile Mo(VI) den daha kararlı kompleks yapmasına dayandırılabilir. Sb^{3+} dışındaki girişimci etkilerini önlemek için ortama 10^{-4} M EDTA eklenmiştir.

Yöntem içme suyu örneklerinde Mo(VI) tayini için uygulanmış ve doğruluğu bu örneklerde geri kazanım çalışmalarıyla kontrol edilmiştir. Çalışılan içme suyu örneğindeki Mo(VI) miktarı 0.74 ± 0.11 (N=6) olarak saptanmıştır. Bu sonuç yöntemin dedeksiyon limitinin altında ve % BSS değeri 14.86'dır ki bu değer dedeksiyon limitinin altındaki bir sonuç için kabul edilebilir bir kesinliktir. Genellikle içme sularındaki Mo(VI) değeri burada da olduğu gibi $10 \mu\text{g/L}$ 'den azdır. Bu değer dünya sağlık örgütünün içme suları için kabul ettiği $70 \mu\text{g/L}$ değerinden oldukça küçüktür. Dedeksiyon limiti ve tayin sınırına yakın olan $1 \mu\text{g/L}$ ve $3 \mu\text{g/L}$ Mo(VI) derişimlerinde elde edilen yüzde geri kazanım değerleri (% 98.3 ve %110.7) kabul edilebilir aralıkta bulunmuştur. Ayrıca bunların yüzde bağıl standart sapmaları sırasıyla % 8.19 ve % 3.86 olarak hesaplanmıştır. Kesinlik için genel kabul gören kriterin %BSS < 10 olması esas alındığında yöntemin kabul edilebilir bir kesinliğe sahip olduğu söylenebilir. Buna göre yöntemin hem doğruluğu hem de kesinliği kabul edilebilir niteliktedir.

Sonuç olarak, kurşun film elektrot yüzeyinde adsorblanan ARS-Mo kompleksindeki Mo(VI)'nın indirgenmesi klorat varlığında katalizlenmiş ve oldukça yüksek akım değerleri elde edilmiştir. Biriktirme süresi için 300-400 s değerleri alındığında yöntemin duyarlılığının daha da iyileşeceği görülmektedir. Böylece var olan yöntemin hem duyarlılığı iyileştirilmiş, hem derişim aralığı genişletilmiştir. Ayrıca katalitik tepkime için mekanizma önerilmiş ve yöntem içme suyu örneklerine başarıyla uygulanmıştır. Film elektrodu yerinde (*in situ*) ve tüm reaktifler varlığında oluşturulabilmekte ve ardışık ilavelerde elektrodun çözelti ortamından uzaklaştırılması gerekmemektedir. Geliştirilen adsorptif katalitik sıyırma yöntemi Sb^{3+} içermeyen ve eser düzeyde Mo(VI) içeren su örnekleri için önerilebilir. Su örnekleri dışındaki diğer örnekler için validasyon çalışmaları yapılması gerekmekte olup, bu çalışmalar daha sonraya bırakılmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] Das, K. A., Chakraborty, R., Cervera, L. M. ve Guardia, D. L. M., “A review on molybdenum determination in solid geological samples”, *Talanta*, 71, 987-1000, (2007).
- [2] Ensafi, A. A., Khayamian, T. ve Khaloo, S. S., “Application of adsorptive cathodic differential pulse stripping method for simultaneous determination of copper and molybdenum using pyrogallol red”, *Analytica Chimica Acta*, 505, 201-207, (2004).
- [3] Tünay, Z., “Alizarin Red S Varlığında Molibden ve Bor’un Ayrı Ayrı Voltammetrik Tayini”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2010).
- [4] Okudan, D., “Kobalt ve Molibden İçeren Kullanılmış Hidrodesülfürizasyon Katalizör Atıklarına Asidik ve Alkali Liç Uygulaması”, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, (2009).
- [5] Pyrzyńska, K., “Determination of molybdenum in environmental samples”, *Analytica Chimica Acta*, 590, 40-48, (2007).
- [6] Azeredo, L. C., Azeredo, M. A. A., Castro, R. N., Saldanha, M. F. C., ve Perez, D. V., “Separation and Determination of Molybdenum by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Using Quercetin Immobilization on Silica Gel”, *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 2181, (2002).
- [7] Burguera, J. L. ve Burguera, M., “Molybdenum in Human Whole Blood of Adult Residents of the Merida State”, *Journal of trace Elements in Medicine and Biology*, 21, 178-183, (2007).
- [8] Lopez-Garcia, I., Vinas, P., Romero-Romero, R. ve Hernandez-Cordoba, M., “Liquid Chromatography-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry for

- the Separation and Preconcentration of Molybdenum in Milk and Infant Formulas”, *Analytica Chimica Acta*, 597, 187-194, (2007).
- [9] Taşçıoğlu, S., Şendil, O. ve Beyreli, Ş., “Micellar Effect on the Sensitivity of Spectrophotometric Mo(VI) Determination Based on the Formation of Gallic Acid Complex Providing Evidence for the Polyoxoanion Structure of Molybdate İons”, *Analytica Chimica Acta*, 590, 217, (2007).
- [10] Ensafi, A. A. ve Khaloo, S. S., “Determination of Traces Molybdenum by Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry”, *Talanta*, 65, 781-788, (2005).
- [11] Huang, C.-Y., Lee, N.-M., Lin, S.-Y. ve Liu, C.-Y., “ Determination of Vanadium, Molybdenum and Tungsten in Complex Matriks Samples by Chelation İon Chromatography and On-line Detection With Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 466, 161-174, (2002).
- [12] İpek, H., “Molibden”, *Harran Üniversitesi, Veteriner Fakültesi, Fizyoloji Anabilimdalı, Şanlıurfa, YYÜ.Vet. Fak. Derg.*, 14, 73-76, (2003).
- [13] Gil, R. A., Pasini-Cabello, S., Takara, A., Smichowski, P., Olsina, R. A. ve Martinez, L. D., “ A Novel On-line Preconcentration Method for Trace Molybdenum Determination by USN-ICP OES with Biosorption on Immobilized Yeasts”, *Microchemical Journal*, 86, 156-160, (2007).
- [14] Filik, H., Tütem, E. ve Apak, R., “Use of Molybdenum-thiocynate-rhodamine 6G Ternary Complex for Spectrophotometric Molybdenum Determination Without Extraction”, *Analytica Chimica Acta*, 505, 77-82, (2004).
- [15] Wikipedia, “Molibden [online]”, (23 Eylül 2013), tr.wikipedia.org/wiki/Molibden
- [16] Ertaş, F. N., Gökçel, H.İ. ve Anık, Ü., “Elektrokimyasal Sıyırma Voltammetrisi” (ed: H. İ. Gökçel), *Emin Dikman 1.Ulusal Lisasnüstü Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu*, İzmir:Ege Üniversitesi Basımevi, 99-112, (2010).

- [17] Nakiboğlu, N., “Elektroanalitik Kimyada Katalitik Tepkimeler”, (ed: H. İ. Gökçel), *Emin Dikman 1.Ulusal Lisansüstü Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu*, İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi, 139-158, (2010).
- [18] Srilalitha, V., Prasad, A. R. G., Kumar, K. R. ve Seshagiri, V., “Spectrophotometric Determination of Trace Amount of Molybdenum(VI) Using Salicylaldehyde Acetoacetic Acid Hydrazone”, *Chemical Bulletin*, 55(69), (2010).
- [19] Shrivasa, K., Agrawal, K. ve Harmukh, N., “Trace Level Determination of Molybdenum in Environmental and Biological Samples Using Surfactant-mediated Liquid-liquid Extraction”, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 325-329, (2009).
- [20] Gürkan, R., Aksoy, Ü., Ulusoy, H. İ. ve Akçay, M., “Determination of Low Levels of Molybdenum (VI) in Food Samples and Beverages by Cloud Point Extraction Coupled With Flame Atomic Absorption Spectrometry”, *Journal of Food Composition and Analysis*, 32, 74-82, (2013).
- [21] Burguera, J. L., Burguera, M. ve Rondon, C., “ An On-line Flow-injection Microwave-assisted Mineralization and Precipitation/Dissolution System for the Determination of Molybdenum in Blood Serum and Whole Blood by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry”, *Talanta*, 58, 1167-1175, (2002).
- [22] Marczenko, Z. ve Lobinski, R., “Determination of Molybdenum in Biological Materials”, *International Union of Pure and Applied Chemistry(UIPAC)*, 63, 1627-1636, (1991).
- [23] Boucherit, A., Khalaf, H., Paredes, E. ve Todoli, J. L., “Development of a new Aerosol Phase Extraction Method for Metal Determination Through Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry”, *Talanta*, 99, 330-334, (2012).
- [24] Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., Kamau, J. N., Msagati, T. A. M. ve Moodley, B., “Preconcentration of Molybdenum, Antimony and Vanadium in Gasoline

- Samples Using Dowex 1-x8 Resin and Their Determination With Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry”, *Talanta*, 110, 153-159, (2013).
- [25] Khan, N., Jeong, I. S., Hwang, I. M., Kim, J. S., Choi, S. H., Nho, E. Y., et al., “Method Validation for Simultaneous Determination of Chromium, Molybdenum and Selenium in Infant Formulas by ICP-OES and ICP-MS”, *Food Chemistry*, 141, 3566-3570, (2013).
- [26] Reid, H. J., Bashammakh, A. A., Goodall, P. S., Landon, M. R., O’Connor, C. ve Sharp, B. L., “ Determination of Iodine and Molybdenum in Milk by Quadrupole ICP-MS”, *Talanta*, 75, 189-197, (2008).
- [27] Deng, P.-H., Feng, Y.-I. ve Fei, J.-J., “A New Electrochemical Method for the Determination of Trace Molybdenum (VI) Using Carbon Paste Electrode Modified with Sodium Dodecyl Sulfate”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 661, 367-373, (2011).
- [28] Deng, P.-H., Feng, Y.-I. ve Fei, J.-J. and Zhang, J., “Determination of Molybdenum by Adsorptive Anodic Stripping Voltammetry of Molybdenum-Alizarin Violet Complex at an Acetylene Black Paste Electrode”, *Food Chemistry*, 124, 1231-1237, (2011).
- [29] Nakiboglu, N., Tünay, Z. ve Şahin, İ., “Determination of Molybdenum by Adsorptive Catalytic Stripping Voltammetry in the Presence of Alizarin Red S and Persulphate”, *Fresenius Environmental Bulletin*, 20(4), (2011).
- [30] Piech, R., Niewiara, E., Paczosa-Bator, B. and Szlosarczyk, M., “The Determination of Molybdenum in Selected Mushrooms by Stripping Voltammetry”, *Central European Journal of Chemistry*, 9(2), 352-356, (2011).
- [31] Piech, R., Bas, B. and Kubiak, W. W., “The Cyclic Renewable Mercury Film Silver Based Electrode for determination of Molybdenum(VI) Traces Using Adsorptive Stripping Voltammetry”, *Talanta*, 76, 295-300, (2008).

- [32] Wang, J., Thongngamdee, S. and Lu, D., “Adsorptive Stripping Voltammetric Measurement of Trace Molybdenum at the Bismuth Film Electrode” *Electroanalysis*, 18, 59-63, (2006).
- [33] Tyszczyk, K. and Korolczuk, M., “Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Trace Concentrations of Molybdenum at an in Situ Plated Lead Film Electrode”, *Analytica Chimica Acta*, 624, 232-237, (2008).