

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



KALEM GRAFİT ELEKTROTTA ADSORPTİF ANODİK
SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ İLE ANTIMON TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEFNE GÖKMEN

BALIKESİR, EYLÜL - 2012

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



KALEM GRAFİT ELEKTROTTA ADSORPTİF ANODİK
SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ İLE ANTIMON TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEFNE GÖKMEN

BALIKESİR, EYLÜL - 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Defne GÖKMEN tarafından hazırlanan "KALEM GRAFİT ELEKTROTTA ADSORPTİF ANODİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ İLE ANTİMON TAYİNİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 12.09.2012 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
Doç. Dr. Nuri Nakiboğlu


.....

Üye
Prof. Dr. Zekerya Dursun


.....

Üye
Yrd. Doç. Dr. Sema Bağdat Yaşar


.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Hilmi NAMLI

.....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2011/35 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**KALEM GRAFİT ELEKTROTTA ADSORPTİF ANODİK SIYIRMA
VOLTAMMETRİSİ İLE ANTIMON TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
DEFNE GÖKMEN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ.DR. NURİ NAKİBOĞLU)

BALIKESİR, EYLÜL - 2012

Bu çalışmada kalem grafit elektrot kullanılarak Alizarin Red S (ARS) varlığında Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Sb^{3+} tayin koşulları incelenmiştir. ARS ile kompleksleşmiş Sb^{3+} anodik yönde potansiyel tarandığında 0.0 V civarında bir yükseltgenme piki vermektedir. Pik akımına etki eden pH (2,00), destek elektrolit türü (kloroasetik asit/kloroasetat tamponu) ve ARS derişimi ($2,5 \times 10^{-5}$ mol/L) gibi çözelti parametreleri ve tarama hızı (30 mV/s) ve puls genliği (50 mV) gibi cihaz parametreleri optimize edilmiştir. Ayrıca kalem ucu türünün pik akımına etkisi de incelenmiş ve 2B ucunda en yüksek pik akımı elde edilmiştir. Optimum koşullarda 0,7 mm çapında 2B türü uç kullanılarak ($A=2,24$ mm²) elde edilen kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığı ve doğru denklemi sırasıyla 0,15-0,80 µg/L ve $I_p(\mu A)=12,03C_{Sb} + 2.93$ ($R^2 = 0,9889$) olarak bulunmuştur. Kör çözeltisinin standart sapması esas alınarak gözlenebilme sınırı (3s) ve tayin sınırı (10s) sırasıyla 0,04 µg/L ve 0,15 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntem içme sularında Sb^{3+} tayini için uygulanmış ve 0,50 µg/L ve 0,75 µg/L Sb^{3+} eklenmiş içme suyu örneklerinde geri kazanımlar sırasıyla %99,98 ve %105,15 olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: antimon, kalem grafit elektrot, alizarin red s, voltammetri

ABSTRACT

DETERMINATION OF ANTIMONY WITH ADSORPTIVE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY AT PENCIL GRAPHITE ELECTRODE

MSC THESIS

DEFNE GÖKMEN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. NURİ NAKİBOĞLU)

BALIKESİR, SEPTEMBER 2012

Conditions for determination of Sb^{3+} in the presence of Alizarin Red S by adsorptive anodic stripping voltammetry at pencil graphite electrode was investigated in this study. Antimony(III) complexed with ARS gives an oxidation peak about 0.0 V when scanning the potential toward anodic direction. The solution parameters such as pH (2.00), type of supporting electrolyte (chloroacetic acid-acetate buffer) concentration of ARS (2.5×10^{-5} mol/L) and instrumental parameters such as scan rate (30 mV/s) and puls amplitude (50 mV) were optimized. Additionally, the effect of pencil graphite lead type was also examined and the highest peak current was obtained for 2B pencil lead. Linear range and the equation of the calibration graph obtained in the optimum conditions by using 2B pencil lead in diameter of 0.7 mm^2 ($A=2.24 \text{ mm}^2$) were found as $0.15 - 0.80 \text{ } \mu\text{g/L}$ and $I_p(\mu\text{A})=12.03C_{Sb} + 2.93$ ($R^2 = 0.9889$), respectively. The detection limit and the quantitation limit of the method based on the standard deviation of the blank solution were calculated as 0.04 and 0.15, respectively. The method was applied to drinking water samples and the recoveries in the samples spiked with $0.50 \text{ } \mu\text{g/L}$ and $0.75 \text{ } \mu\text{g/L}$ of Sb^{3+} were calculated as 99.98% and 105.15%, respectively.

KEYWORDS: antimony, pencil graphite electrode, alizarin red s, voltammetry

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 Antimon.....	1
1.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	1
1.1.2 Çevremizde Yayılması	3
1.1.2.1 Atmosfere Yayılması	3
1.1.2.2 Toprağa Karışması	3
1.1.2.3 Sulara Karışması	4
1.1.3 Antimona Maruz Kalınabilecek Kaynaklar.....	4
1.1.4 Vücudumuza Girmesi ve Ayrılması.....	5
1.1.5 Canlı Sağlığına Etkileri	5
1.1.6 Toksik Etkisi	6
1.1.7 Kullanım Alanları.....	7
1.2 Antimon Tayin Yöntemleri	8
1.2.1 Spektroskopik Yöntemlerle Antimon Tayini	8
1.2.2 NAA ile Antimon Tayini.....	12
1.2.3 Elektroanalitik Yöntemlerle Antimon Tayini	13
1.3 Voltammetride Kullanılan Elektrotlar	17
1.3.1 Cıva Kökenli Elektrotlar	19
1.3.2 Karbon Esaslı Elektrotlar	19
1.3.2.1 Kalem Grafit Elektrot.....	20
1.4 Alizarin Red S	21
2. MATERYAL ve METOD	22
2.1 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler.....	22
2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
2.3 Kalem Grafit Elektrodun Hazırlanması ve Aktivasyonu	24
2.4 ARS-Antimon Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri	24
2.5 pH Etkisi.....	24
2.6 ARS Derişiminin Etkisi.....	25
2.7 Puls Genliğinin Etkisi.....	25
2.8 Tarama Hızının Etkisi	25
2.9 Kalem Grafit Uç Türünün Etkisi	25
2.10 Kalibrasyon Grafiği.....	26
2.11 Girişim Etkileri.....	26
2.12 Örnek Uygulaması.....	26
3. BULGULAR.....	27
3.1 ARS-Antimon Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri	27

3.2	pH Etkisi.....	33
3.3	ARS Derişiminin Etkisi.....	35
3.4	Puls Genliğinin Etkisi.....	36
3.5	Tarama Hızının Etkisi	38
3.6	Kalem Grafit Uç Türünün Etkisi	39
3.7	Kalibrasyon Grafiği.....	40
3.8	Girişim İncelemeleri.....	42
3.9	Örnek Uygulamaları	43
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	45
4.1	ARS-Antimon Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri	45
4.2	pH Etkisi.....	46
4.3	ARS Derişiminin Etkisi.....	47
4.4	Puls Genliğinin Etkisi.....	47
4.5	Tarama Hızının Etkisi	47
4.6	Kalem Grafit Uç Türünün Etkisi	48
4.7	Kalibrasyon Grafiği.....	48
4.8	Girişim İncelemeleri.....	49
4.9	Örnek Uygulaması.....	49
4.10	Sonuç	49
5.	KAYNAKÇA	50

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Voltammetrik çalışma elektroları ve antimon tayininde kullanılan elektrotlar	18
Şekil 1.2: Alizarin Red S Molekül Yapısı	21
Şekil 2.1: Bas-i C3 hücre standı ve voltammetrik hücresi.....	22
Şekil 2.2: Üçlü elektrot sistemi ve azot gazı girişi	23
Şekil 3.1: Tek başına Sb^{3+} , tek başına ARS ve ARS-Sb kompleksinin elektrot tepkimesinin karakteristik voltammogramları	28
Şekil 3.2: 10^{-3} mol/L ARS'nin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları	28
Şekil 3.3: 10^{-3} mol/L Sb^{3+} 'nin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları	29
Şekil 3.4: 10^{-3} mol/LARS+ 10^{-3} mol/L Sb^{3+} 'nin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları.....	29
Şekil 3.5: 10^{-3} mol/L ARS'nin pik yüksekliğinin tarama hızına göre değişimi	31
Şekil 3.6: 10^{-3} mol/L Sb^{3+} 'ün pik yüksekliğinin tarama hızına göre değişimi ..	32
Şekil 3.7: 10^{-3} mol/LARS+ 10^{-3} mol/L Sb^{3+} 'ün pik yüksekliğinin tarama hızına göre değişimi	32
Şekil 3.8: A) 10^{-3} mol/L ARS, B) 10^{-3} mol/L Sb^{3+} ve C) 10^{-3} mol/L ARS+ 10^{-3} mol/L Sb^{3+} çözeltilerinin döngüsel voltammogramları.....	33
Şekil 3.9: Pik yüksekliğinin ortam pH'si ile değişim voltammogramları	34
Şekil 3.10: Pik yüksekliğinin pH'ye bağlı olarak değişimi	35
Şekil 3.11: Pik yüksekliğinin ARS derişimi ile değişim voltammogramları ...	35
Şekil 3.12: Pik yüksekliğinin ARS derişimine bağlı olarak değişimi	36
Şekil 3.13: Pik yüksekliğinin puls genliği ile değişim voltammogramları.....	37
Şekil 3.14: Pik yüksekliğinin puls genliği ile değişimi	38
Şekil 3.15: Pik yüksekliğinin tarama hızının ile değişim voltammogramları ..	38
Şekil 3.16: Pik yüksekliğinin tarama hızı ile değişimi	39
Şekil 3.17: Pik yüksekliğinin uç türü ile değişim voltammogramları	40
Şekil 3.18: Kalibrasyon için elde edilen voltammogramlar	41
Şekil 3.19: Kalibrasyon grafiği.....	42
Şekil 3.20: Standart katma voltammogramları	43
Şekil 3.21: Standart katma voltammogramları	44

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	2
Tablo 1.2: Çevresel ve biyolojik örneklerdeki antimon derişimleri.....	8
Tablo 1.3: Antimon tayininde kullanılan elektroanalitik yöntemlerden bazıları.....	14
Tablo 3.1: ARS'nin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramlarında elde edilen pik akımları.....	30
Tablo 3.2: Sb ³⁺ 'ün farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramlarından elde edilen pik yükseklikleri.....	30
Tablo 3.3: 10 ⁻³ mol/LARS+10 ⁻³ mol/L Sb ³⁺ 'ün farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramlarından elde edilen pik akımları.....	31
Tablo 3.4: Çeşitli pH'lerde elde edilen pik yükseklikleri.....	34
Tablo 3.5: Çeşitli ARS derişimlerinde elde edilen pik yükseklikleri.....	36
Tablo 3.6: Çeşitli puls genliklerinde elde edilen pik yükseklikleri.....	37
Tablo 3.7: Çeşitli tarama hızlarında elde edilen pik yükseklikleri.....	39
Tablo 3.8: Farklı uç türlerinde elde edilen pik yükseklikleri.....	40
Tablo 3.9: Artan derişimlerde Sb ³⁺ eklemelerinde elde edilen pik akımları....	41
Tablo 3.10: Bazı metallerin yüzde bağıl hata olarak girişim miktarları.....	42
Tablo 3.11: Antimon eklenmiş su örneklerinde geri kazanım.....	44
Tablo 4.1: Sb ³⁺ tayini için saptanan çözelti ve cihaz parametreleri.....	48

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın planlanmasında, yürütülmesinde, sonlandırılmasında ve en önemlisi benim yetişmemde büyük katkıları olan değerli hocam Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na,

Deneysel beceri ve bilgi kazanmamda bana yol gösteren hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem KARAKOÇ ve Yrd. Doç. Dr. İbrahim Şahin'e,

Sağladığı alt yapıdan dolayı Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne ve Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne,

Balıkesir'de bulunduğum süre boyunca bana aile özlemini unutturan ve hiçbir zaman yalnız bırakmayan dostum H.Ecem KARA ve Ailesine, 2 yıl boyunca beraber çalıştığım değerli arkadaşım Nail DENİZ'e ve FEF/Kimya Bölümü'nde okuyan tüm dostlarıma,

Bana ve aileme maddi ve manevi her türlü desteği gösteren, bugünlere gelmemde katkıları olan değerli büyüklerim Faruk CENGİÇ ve Atilla SÖNMEZGÜL'e,

Doğduğum günden bugüne kadar sabırla her türlü zorlukta yanımda olan, maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ANNEM ve BABAM'a,

Teşekkür eder, saygılarımı sunarım...

1. GİRİŞ

1.1 Antimon

Antimon ve bileşikleri yer kabuğunda doğal olarak bulunan, eski çağlardan beri bilinen ve kullanımını giderek yaygınlaşan nispeten toksik bir elementtir[1,2]. Atom numarası 51 olup simgesi Sb'dir. Antimon, periyodik tablonun 5A grubunda 4. sıradadır ve arsenik ile bizmut arasında yer almaktadır. —3, 0, +3 ve +5 olmak üzere dört yükseltgenme basamağına sahiptir. Genellikle çevresel, biyolojik ve jeokimyasal örneklerde +3 ve +5 değerlikli olarak bulunmaktadır. Sb^{3+} en yaygın olanı ve en kararlı olanıdır. Doğada en çok bulunan antimon bileşikleri, antimon III sülfür (Sb_2S_3) ve antimon III oksit (Sb_2O_3)'dir. Antimonun bu bileşikleri bakır, gümüş ve kurşun cevherleri içerisinde yaygın olarak bulunmaktadır[4].

1.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Antimon, kimi özellikleri bakımından metallere, kimi özellikleri de ametallere benzemesinden dolayı yarı metal (metaloit) olarak adlandırılmaktadır[2]. Antimonun çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir. Antimon çok kırılğan metaldir. Olağan koşullar altında kararlıdır. Havadan ve sudan etkilenmez, elektriği ve ısıyı az iletir. Elektrokimyasal serilerde hidrojenden sonra yer aldığından, seyreltik asit çözeltilerinde, hidrojen iyonları ile yer değiştirmez. Soğuk ve seyreltik asitlerden etkilenmez[3].

Tablo 1.1: Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri [2]

Atom Numarası	51
Element özelliği	Yarımetal
Grup, periyot, orbital	5A grubu, 5. Periyot , p orbitali
Atomik kütlesi	121,75 g/mol
Yoğunluğu	6,697 g/cm ³
Erime noktası	630,63°C
Kaynama noktası	1587°C
İzotopları	12 tane
Elektron dağılımı	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
Birinci iyonlaşma enerjisi	834 kJ/mol
İkinci iyonlaşma enerjisi	1595 kJ/mol
Üçüncü iyonlaşma enerjisi	2443 kJ/mol
Standart potansiyeli	0,21 V (Sb ³⁺ /Sb)
Kristal yapısı	Simple trigonal
Manyetik özelliği	Paramanyetik

Antimonun kararlı olan tek allotropik formu vardır. Fakat doğada sarı ve siyah amorf formlarında kararsız allotroplarına da rastlanmıştır. Kütle numaraları 121 ve 123 olan iki kararlı izotopu vardır. Doğada bulunma oranları sırayla %57,25 ve %42,75'dir. Antimonun radyoaktif izotopu olan Sb 125, nükleer patlamalar veya nükleer yakıt işleyen santrallerde ortaya çıkan bir parçalanma ürünüdür ve yarılanma süresi 2,7 yıldır.

Antimonun doğada en çok bulunan bileşiklerinden biri olan antimon trioksit, kübik ve ortorombik formda var olabilen bir dimorfiktir. Kübik formu 570°C 'nin altındaki sıcaklıklarda kararlıdır. Antimon trioksit, amfoter özelliktedir. Bazlar, bazı organik asitler ve hidroklorik asit içerisinde çözünebilir. Nitrik asit ve diğer yükseltgen reaktifler antimon trioksiti antimon pentaoksite çevirirler[3].

Stibin (SbH₃), antimonun -3 değerlikte bulunduğu gaz halindeki bir bileşiktir. Katotta antimonun bulunduğu asit ve baz çözeltilerinin elektrolizinde, antimon bileşiklerinin indirgenmesi sırasında ve antimon alaşımları veya metal antimonidler üzerine asit ilavesiyle oluşur. Stibin toksik özelliğe sahiptir[4].

1.1.2 Çevremizde Yayılması

Antimon ve bileşikleri yer kabuğunda doğal olarak var olan maddelerdir. Bu sebeple rüzgârla taşınma, volkanik patlamalar, orman yangınları gibi doğal olaylarla ve antropojenik aktiviteler sonucundan çevremize yayılabilmektedirler[3].

1.1.2.1 Atmosfere Yayılması

Atmosferdeki antimonun çoğu, antropojenik kaynaklardan yayılır. Bu antropojenik kaynaklar; metal eritme ve rafine işlemleri yapan tesisler, kömür yakılan güç santralleri ve çöp küllendirme merkezleridir.

Antimon oldukça uçucu bir element olduğundan, yukarıdaki işlemlerle uçar ve 1 µm'den daha küçük partiküller üzerinde yoğunlaşır. Bu partiküller çökme veya yağmur yoluyla atmosferden uzaklaştırılır. Uçuculuk ve partikül ebatları göz önüne alındığında, antimon ve antimon trioksit için ortalama atmosferde kalma süreleri sırasıyla 1,9 ve 3,2 gün olarak tahmin edilmektedir. Daha küçük partiküller ise 30 gün kadar kalabilmektedir[3].

1.1.2.2 Toprağa Karışması

Antimon ve bileşikleri toprağın ana bileşenlerindedir. Doğal ve antropojenik aktiviteler sonucunda çevremize yayılan antimonun çoğu, sonunda toprakta ve sedimentlerde kalmaktadır. Antimon ve antimon trioksit üreten endüstriler çok büyük miktarlarda antimonu toprağa vermektedir. Antimonun toprağa karışmasında etkili olan diğer kaynaklar ise; kent çöplükleri ve arıtma tesisi çamurlarıdır.

Birleşmiş Milletler Jeolojik İncelemeler Kurumu toprakta ve kayalarda yaptığı incelemeler sonucunda, 50 element içerisinde antimonun en düşük üçüncü derişime sahip olduğunu belirtmiştir. Çeşitli topraklardaki antimon bileşikleri ve bunlar arasındaki dönüşüm tam olarak anlaşılmış değildir. Antimonun toprak ve sedimentlerdeki adsorpsiyonu demir, mangan ve alüminyum içeriğiyle ilişkilidir. Adsorpsiyonun en fazla zayıf asidik koşullarda gerçekleştiği belirtilmiştir[3].

1.1.2.3 Sulara Karışması

Doğadaki antimon ve bileşikleri, toprağın rüzgâr vasıtasıyla taşınması, atık suların akarsulara ve su kanallarına verilmesi gibi doğal ve antropojenik aktiviteler gibi çeşitli aktiviteler sonucunda sulara karışmaktadırlar.

Birleşmiş Milletler Jeolojik incelemeler Kurumu tarafından yapılan su kaynaklarındaki çözünmüş antimon miktarlarının belirlenmesi çalışmalarında, 1077 bölgeden alından su örneklerinin ölçümlerin sadece %6'sı sınır değer olan 5 µg/L 'nin üzerinde çıkmıştır. Yeraltı sularındaki antimon derişimi de yüzey sularına benzer özellikler göstermektedir.

Su içerisindeki antimon bileşiklerinin gerçekleştirdiği kimyasal ve biyokimyasal mekanizmalar tam anlamıyla anlaşılmamıştır. Fakat oksijensiz sedimentler içerisindeki mikroorganizmaların antimonu metilleyebildiği bilinmektedir. Metilstibonik asit ve dimetilstibonik asitin doğal sularda bulunması bu olayı doğrulamaktadır[3].

1.1.3 Antimona Maruz Kalınabilecek Kaynaklar

Antimon çevremizde çok eser miktarlarda bulunmaktadır. Antimona su içerek, çeşitli besin maddelerini tüketerek ve havayı soluyarak maruz kalabileceğimiz gibi toprağa, suya dokunarak da maruz kalabiliriz.

Havadaki antimon derişimi yaklaşık olarak 170 ng/m³ 'tür. Fakat antimon cevherini işleyen ya da antimon oksit üreten fabrika yakınlarında antimon derişimi 1000 ng/m³ gibi yüksek değerlere ulaşabildiği görülmüştür.

Nehirlerde ve göllerde çözünmüş antimon derişimi 5 µg/L den daha küçüktür. Antimon balıklarda ve diğer su canlılarında birikim yapmamaktadır. Antimon madenlerinin ve işleme tesislerinin atıklarının verildiği kirletilmiş nehirlerde çözünmüş antimon derişiminin 8 µg/L gibi yüksek değerlere ulaşabildiği görülmüştür.

Topraklarda ve sedimentlerde antimon derişimi birkaç $\mu\text{g/g}$ seviyesindedir[4]. Birleşmiş milletler ulusal öncelik listesinde (US-NPL) bulunan, tehlikeli atık bölgelerinden ve antimon işleme tesislerinin var olduğu bölgelerden alınan toprak örneklerinde antimon derişimi 109 ile 2550 $\mu\text{g/g}$ aralığında olduğu belirlenmiştir.

Yiyecekler genellikle küçük miktarlarda antimon içermektedirler. Her gün ortalama 5 μg antimonu yiyerek ve içerek vücudumuza alırız. Etlerde, sebzelerde ve deniz ürünlerinde ortalama antimon derişimi 0,2–1,1 $\mu\text{g/kg}$ aralığındadır[3].

1.1.4 Vücudumuza Girmesi ve Ayrılması

Antimon insan vücuduna; su, çeşitli yiyecekler, toprak ve antimon içerikli maddeler kullandığımızda girer. Aynı zamanda antimon içeren hava ve tozları soluduğumuzda da antimon vücudumuza girer. Derimizin üzerine işleyen antimonun vücuda girip giremediği bilinmemektedir.

Yediğimiz ve içtiğimiz besinlerdeki küçük miktarlarda antimon bir kaç saat sonra kanımıza karışır. Çok yüksek dozlarda yenilen ya da içilen antimon kusmalara sebep olabilir. Bu sayede alına antimonun çoğunun mideden kana geçmesi önlenir.

Antimon kanımıza girdikten sonra, vücudumuzun birçok bölümüne gider. Antimonun çoğu özellikle karaciğer, akciğer, bağırsak ve dalağa gitmektedir. Vücudumuzda birkaç hafta kalan antimon, sonunda üre ve dışkı yoluyla atılır[3].

1.1.5 Canlı Sağlığına Etkileri

Antimonun insan sağlığı ve çevreye doğrudan verdiği zararlar tamamen anlaşılmiş değildir. Bu element insan ve hayvanlarda yüksek dozlarda zehirlidir ve arsenik zehirlenmesiyle benzer belirtiler gösterir. Herhangi bir biyolojik fonksiyonu olup olmadığı bilinmemekte fakat diğer toksik ağır metaller gibi bazı bölgesel hastalıkların tedavisinde uygulanmıştır.

Hafif derecede antimona maruz kalma mide bulantısı ve baş dönmesine, sürekli deri temasında deri iltihaplanmasına neden olurken; akut antimon

zehirlenmelerinde karın ağrısı, kusma ve ishal görülebilmektedir. Aşırı antimon zehirlenmelerinde ise böbrek ve karaciğer yetmezliği ve ölüme sebep olabilir.

Antimonun solunması durumu ise insanlar için kanserojen olabilir. Son yıllarda otizm ve ani ölüm sendromu gibi hastalıkların artmasının antimon bileşiklerinin yaygınlaşmasına bağlı olduğu düşünülmektedir [1].

Fareler, tavşanlar ve Gine domuzları üzerinde yapılan laboratuvar testleri göstermiştir ki; yüksek seviyelerde antimona maruz kalma küçük hayvanların ölümüne sebep olabilmektedir.

Yüksek seviyelerde antimon soluyan farelerde akciğer, kalp, karaciğer hasarları görülmüştür. Uzun süre düşük seviyede antimon soluyanlarda göz tahrişi, saç kaybı ve akciğer hasarı görülmüştür. Birkaç aylık süre içerisinde yüksek seviyede antimon soluyan hayvanlarda üreme problemleri görülebilmektedir.

Düşük seviyede antimona maruz kalan köpeklerde ve farelerde kalp problemleri görülmüştür. Yaşamlarının büyük bir bölümünde çok düşük seviyelerde antimon içirilen fareler içirilmeyenlere göre daha kısa zamanda ölmüşlerdir. Bir kaç hafta içerisinde çok yüksek seviyelerde antimon içirilen köpeklerde kilo kaybı ve ishal gözlemlenmiştir.

Bir günden az bir süre için derileri üzerine çok küçük miktarlarda antimon yerleştirilen tavşanlarda deri tahrişi oluşmuştur. Tavşan derisi üzerine büyük miktarlarda antimon yerleştirildiğinde ise ölüme neden olmuştur[3].

1.1.6 Toksik Etkisi

Antimonun dört temel yükseltgenme basamağı vardır. Bunlar; -3, 0, +3, +5 dir. Üç değerlikli antimonun beş değerlikli antimona göre daha toksik olduğu bilinmesine rağmen, kirlilik yönetmelikleri tarafından su ve toprak sistemlerindeki maksimum kontaminasyon, toplam antimon derişimi olarak dikkate alınmıştır. Şu anda Avrupa Birliği'nin kabul ettiği içme sularındaki maksimum antimon seviyesi 5 µg/L'dir. Çoğu yerde bu 20 µg/L'ye kadar çeşitlilik göstermektedir[1].

Antimon ve bileşikleri, Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Kurumu (US-EPA) ve Avrupa Birliği tarafından öncelikli kirleticiler olarak göz önüne alınmaktadır. Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Kurumu içme suyunda antimonun kabul edilebilir maksimum derişimi 6 µg/L olarak belirlemiştir.

Sınırlardan tehlikeli atıkların geçirilmesindeki sınırlamalarla ilgili yapılan Basel Toplantısında, belirtilen tehlikeli maddeler listesinde antimona da yer verilmiştir[4].

1.1.7 Kullanım Alanları

Son yıllarda antimonun endüstriyel ve tıp gibi alanlarda uygulamaları giderek artmaktadır. En önemli endüstriyel uygulama alanları; cam ve seramik yapımı, yangın söndürücü üretimi ve kurşun antimon alaşımli pil üretimidir. Ayrıca; cephanelerde silah yapımında, fren balatalarında, matbaa harflerinde, infrared dedektörlerinde yarı iletken olarak kullanılmaktadır[1].

Antimonun katalizör olarak da birçok kullanım alanı vardır. PET olarak da bilinen ve günümüzde birçok alanda kullanılan Polietilentetraftalat üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Yine günlük hayatta çok fazla kullanıma sahip polyester üretiminde de antimon katalizör olarak kullanılmaktadır[1, 5, 6].

Antimonun altın da dâhil olmak üzere birçok metali çözebilme özelliğinden yararlanılarak 18 yy'a kadar gümüş ve bakırdan altın saflaştırmak için kullanılmıştır.

Antimon birçok tropikal hastalığın tedavisinde kullanılan ilaçlarda da bulunmaktadır. Fakat toksik etkisi göz önüne alındığından son yıllarda farklı maddeler arayışına gidilmiştir[3].

Antimon trioksit (Sb_2O_3) tekstil ürünlerinde, kâğıtlarda, plastiklerde ve yapıştırıcılarda yanmayı geciktirici olarak kullanılmaktadır[4].

1.2 Antimon Tayin Yöntemleri

Çeşitli çevresel ve biyolojik örneklerdeki antimon derişimleri Tablo 1.2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi çevresel ve biyolojik örneklerdeki antimon derişimleri çok eser düzeydedir. Bu örneklerdeki antimon miktarlarını tayin edebilmek için doğru, duyarlı ve ekonomik yöntemlere ihtiyacımız vardır.

Tablo 1.2: Çevresel ve biyolojik örneklerdeki antimon derişimleri [3,4]

Örnek	Derişim
Havada	170 ng/m ³
Nehirlerde ve göllerde	<5 µg/L
Okyanuslarda	200 ng/L
Toprakta ve sedimentlerde	Birkaç µg/g
Etlerde, sebzelerde ve deniz ürünlerinde	0,2 – 1,1 µg/kg
İnsan dokularında	< 1,0 µg/g

Son yıllarda çeşitli örnekler için antimon tayininde kullanılan birçok yöntem vardır. Genel olarak; spektrofotometri, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi, hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi (HO-AAS), hidrür oluşturmali atomik floresans spektrometrisi (HO-AFS), hidrür oluşturmali grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi (HO-GFAAS), hidrürü oluşturmali indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), hidrür oluşturmali indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (HO-ICP-MS), nötron aktivasyon analizi (NAA) ve elektroanalitik yöntemleriyle yapılmaktadır.

1.2.1 Spektroskopik Yöntemlerle Antimon Tayini

Son yıllarda yüksek duyarlılığı, kesinliği ve basit işlemi nedeniyle katalitik spektrofotometrinin ağır metallerde kullanımı artmaktadır ve antimon tayininde de kullanılmaya başlanmıştır. Yu ve diğ. [7] tarafından yapılan böyle bir çalışmada AsO₃H₂ grubu rhodanine ile kompleksleştirilmiş ve iyi floresans yapan yeni tip floresans yapıcı madde sentezlenmiştir. Bu kompleksin potasyum periodat ile reaksiyonunun antimon tarafından güçlü bir şekilde katalizlenmesi ve floresans

şiddetinin belirgin bir şekilde azalmasından yararlanılarak antimon tayini yapılabilmektedir. Bu yöntem içme sularında antimon tayininde başarılı bir şekilde uygulanmış ve $1,65 \times 10^{-10}$ g/mL belirtme alt sınırı elde edilmiştir.

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi, yüksek duyarlılığı ve seçiciliği sebebiyle ultra eser düzeyde metal türlerinin tayininde tercih edilen bir yöntemdir. Bu yöntem çeşitli önderiştirme teknikleriyle desteklendiğinde antimon tayini ve türlemesinde başarılı olmuştur. [8, 10]

Sánchez Rojas ve diğ. [8] tarafından yapılan bir çalışmada; silika jel üzerine 1,5-bis(di-2-pridil)metilen tiyokarbohidrazid immobilize edilmiş (DPTH-jel) ve farklı matrikslerde FI-ETAAS yöntemiyle toplam antimon tayini için kullanılmıştır. Antimon (V)'in önderiştirilmesi için de Amberlit IRA-910 kullanılmıştır. Bu yöntem optimize edilmiş ve farklı örneklerle uygulanmıştır.

Atomik spektroskopik yöntemler ile antimon tayininde genellikle hidrür oluşturmali teknikler kullanılır ve antimon türleri stibine çevrilir. Hidrür oluşturma işlemleri genellikle Sodyum bor hidrür (NaBH_4) kullanılarak yapılmaktadır.

Hidrür oluşturmali tekniklerin avantajı; işlem sırasında analit örnek matriksinden ayrıldığından, örnek matriksinden gelen girişim etkileri ortadan kaldırılmış olur ve aynı zamanda analit önderiştirilmiş olur. Dezavantajları ise, NaBH_4 pahalı ve karasızdır, her gün taze olarak hazırlanması gerekmektedir ve işlem sonucunda stibin gibi zehirli bir ürün meydana gelmektedir.

Atomik spektroskopik yöntemlerde antimon türlemesi yapılması için kromatografik yöntemler[8,13], ekstraksiyon yöntemleri[9, 10, 16, 22] gibi ayırma yöntemlerine veya analiz öncesi Sb(V)'i Sb(III)'e indirgeyen L-sistein[11,13], tiyoüre[11], potasyum iyodür[18] ve potasyum iyodür + askorbik asit[19] gibi indirgeyici kimyasallara gerek vardır.

Diğer spektroskopik yöntemlerle kıyaslandığında HO-AAS antimon tayininde kullanılan en ucuz yöntemdir. Fakat bu yöntemle tek element tayini yapabilmektedir ve diğer spektroskopik yöntemlerle kıyaslandığında belirtme alt sınırı pek iyi değildir. Ayrıca inert bir gaz atmosferinde çalışılmadığından gaz fazında çeşitli girişimler meydana gelir[15].

Bu yöntemin bir uygulamasında, Erdem ve diğ. [13], bölünmüş akışa enjeksiyonlu (flow injection) hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi ile çeşitli su örnekleri içerisindeki Sb(III)'ü belirlemek için, -SH fonksiyonel grubuna sahip şelatlaştırıcı reçine mikro kolonu kullanılmıştır. Reçine hemen hemen tüm pH'larda Sb(III) için seçici iken, Sb(V) için seçici değildir. Ön indirgeme işlemi L-sistein ile yapıldıktan sonra Sb(V) belirlenebilmiştir. Çeşitli su örnekleri içerisindeki farklı derişimlerde geri kazanım çalışmaları yapılmış ve %85 ile %118 arasında geri kazanımlar elde edilmiştir. Metot birkaç şişelenmiş içme suyuna uygulanmış ve tüm değerler 5 µg/L'nin altında bulunmuştur. Yöntemin belirtme alt sınırı ard arda beş önderiştirme sonucunda 0,06 µg/L bulunmuştur.

Antimon tayininde kullanılan spektroskopik yöntemlerde biri de HO-AFS'dir. HO-AFS'nin en büyük avantajı çoklu element analizi yapabilme yeteneğidir. Bu yöntemle yapılan birçok çalışma tek element analiz üzerine yoğunlaşmıştır. Fakat 1983 yılında çift kanallı ve dağıtmasız AFS yapılması ve daha sonraki yıllarda dört kanallı dağıtmasız AFS geliştirilmesi, bu yöntemle çoklu element analizinin önünü açmıştır[15].

HO-AFS yöntemi kullanılarak Zhong-xi ve diğ. [15] tarafından yapılan bir çalışmada; hidrür oluşturmali dört kanallı dağıtmasız AFS kullanılarak biyolojik örneklerde eser seviyede bizmut, selenyum, antimon ve arsenik belirlenmeye çalışılmıştır. Bu elementlerin hidrür oluşumları ve cihaz parametreleri optimize edilmiştir. Se(VI)'ı Se(IV)'e indirgemek için örnek 6 mol/L HCl ile ısıtılmıştır. As(V) ve Sb(V)'i As(III) ve Sb(III)'e indirgemek için 0,05 mol/L tiyoüre kullanılmıştır. Aynı zaman da tiyoüre Fe, Cu ve Ni gibi elementlerin girişim etkilerini ortadan kaldırmak için maskeleyici reaktif olarak da işlev görmektedir. Optimum koşullar altında As, Sb, Bi ve Se'un belirtme alt sınırları sıra ile 0,03; 0,04; 0,04 ve 0,03 ng/mL'dir. 5 ng/mL As, Sb, Bi ve Se için yapılan yedi art arda ölçüm sonucunda elementlere ait yüzde bağıl standart sapmalar sıra ile %0,9; %1,2; %1,3 ve %1,5 olarak elde edilmiştir. Bu yöntem başarıyla Çin markalı biyolojik standart referans maddelere uygulanmıştır[15].

Antimon tayininde iyi bir belirtme alt sınırına sahip olan diğer bir yöntem de HO-GFAAS'dir. HO-AAS'de gözlenen gaz fazındaki girişimler, HO-GFAAS'de argon atmosferinde çalışıldığından gözlenmemektedir. Tek element analizi yapabilme özelliğinden dolayı, bir veya birkaç örnek içerisinde eser miktarda antimon belirlenmesi gerektiğinde ideal bir yöntemdir. Fakat antimon yanında başka elementlerin aynı anda belirlenmesi gerektiğinde ise zaman alıcı bir işlem olduğundan ideal bir yöntem değildir[18]. Bu yöntemle Yves ve diğ. [18] tarafından yapılan bir çalışmada deniz suyu içerisindeki antimon türlerini belirlemeye çalışılmıştır. Akışa enjeksiyonlu hidrür oluşturma yöntemi kullanılarak oluşturulan antimon hidrürler iridyum kaplı grafit tüp içerisine toplanmış ve GFAAS ile analizlenmiştir. Sürekli UV fotooksidasyon ve hidrür oluşturmali sistemler kullanılarak deniz suyu içerisindeki Sb(III) ve toplam Sb belirlenmiştir. 2,5 mL deniz suyu örneklerinde Sb(III) ve Sb(V) için sıra ile 5 ng/L ve 10 ng/L belirtme alt sınırları elde edilmiştir.

Yüksek duyarlılığa sahip ve çoklu element analizi yapabilen hidrür oluşturmali ICP-OES yöntemi ise doğal ve biyolojik birçok örnekteki arsenik, antimon, bizmut ve kalay gibi elementlerin tayinine uygulanabilmektedir. Ilander ve diğ. [19] tarafından yapılan böyle bir çalışmada; uçucu küllerde antimon ve arsenik tayini yapılmıştır. Önderiştirme yöntemi olarak hidrür sistemi kullanılmıştır. Antimon tayinine HF kuvvetli bir biçimde girişim yapmış ve 2 mL doygun borik asit eklenip ısıtılarak bu girişim engellenmiştir. Yöntemin doğruluğu SRM1633b ile kontrol edilmiştir. Gerçek kül örneklerinde yapılan bu çalışmada Sb miktarı 1,37 mg/kg olarak bulunmuştur. Bir diğer çalışmada (Loez-Molinero ve diğ. [20]) nehir sularındaki antimon tayinidir. Bu çalışmada antimon derişik sülfürik asit içerisinde potasyum bromür ile hidrürlerine çevrilmiş, daha sonra ICP-AES'ye transfer edilmiştir. Derişik sülfürik asit hacmi ve derişimi, potasyum bromür çözeltisinin hacmi ve taşıyıcı gaz akışı incelenmiş ve optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. %7,6 bağıl standart sapma ile optimum koşullar altında belirtme alt sınırı 48 ng/mL olarak bulunmuştur. 130 µL örnek enjeksiyonu için kalibrasyon eğrisinin lineer aralığı 0,10 – 10,0 µg/mL olarak belirlenmiştir. Bu yöntem nehir suyu örneklerine uygulanmış ve sonuçlar diğer spektroskopik yöntemlerle kontrol edilmiştir.

Fakat HO-ICP-OES'in sağladığı belirtme alt sınırı HO-GFAAS ile kıyaslandığında daha iyi değildir. Birçok örnekte antimon ve birkaç uçucu elementin orta derece bir belirtme alt sınırı ile belirlenmesi gerektiğinde uygun bir yöntemdir[20].

Atomik spektroskopik teknikler içerisinde belirtme alt sınırı en iyi, ancak en fazla yatırım maliyetine sahip teknik HO-ICP-MS'dir. Bu teknik kullanılarak yapılan bir çalışmada (Chic-Shyue ve diğ. [21]) su örnekleri içerisinde As, Sb, Bi ve Hg belirlenmeye çalışılmıştır. Birleştirilmiş pnomatik sisleştirci kullanılarak As, Sb, Bi ve Hg belirlenmesindeki duyarlılık problemi azaltılmıştır. Örnekleme ağzında katı birikmesini azaltmak için akış enjeksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Bu elementleri indirgemek için hidrür oluşumu öncesinde L-sistein kullanılmıştır. As, Sb, Bi ve Hg için elde edilen belirtme alt sınırı değerleri sıra ile 0,003; 0,003; 0,017 ve 0,17 ng/mL'dir. Bu yöntem Ulusal San Yat-Sen Üniversitesi musluk sularına, referans deniz suyu ve nehir suyu örneklerine uygulanmıştır. Elementlerin derişimleri standart katma yöntemiyle belirlenmiştir. Kesinlik, yapılan birçok analizde % 20'den daha iyi olduğu belirtilmiştir.

Gerçek çevre örneklerinde toplam antimon tayini ve türlemesi için spektroskopik teknikler yaygın olarak kullanılmasına rağmen, sistemin doğası gereği kullanılan cihazlar pahalı, hantal ve numunelerin mutlaka laboratuara getirilmesini gerektirmektedir. Yani numunelerin doğal ortamında ya da yerinde analizlenmesi için uygun değildir. Ayrıca örneklerde de görüldüğü gibi tekniklerin çoğunda hidrür oluşturma sistemi kullanılır. Hidrür oluşturmak için kullanılan NaBH_4 pahalı ve kararsızdır, her gün taze olarak hazırlanması gerekmektedir ve işlem sonucunda stibin gibi zehirli bir ürün meydana gelmektedir.

1.2.2 NAA ile Antimon Tayini

Bu yöntemin en büyük avantajları, antimon tayininde çok iyi belirtme alt sınırına sahip olması ve çoklu element analizi yapabilmesidir. Fakat diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında yatırım maliyeti çok yüksektir.

Sun ve diğ. [23] tarafından NAA ile yapılan bir çalışmada doğal su örnekleri içerisindeki arsenik(III, V), selenyum(IV, VI) ve antimon(III, V) belirlenmeye çalışılmıştır. Arsenik, selenyum ve antimonun aynı anda belirlenebilmesi için iki yöntem geliştirilmiştir. İlk yöntemde pH 2'den 4'e değiştirilerek Pb(PDC)₂ (PDC; prolidinditiyokarbomat) ilave edilerek sıvı örnek içerisinde arsenik(III), selenyum(IV) ve antimon(III) aynı anda çöktürülmüştür. Böylece arsenik(V), selenyum(VI) ve antimon(V) sıvı örnek içerisinde kalmıştır. İkinci yöntemde, pH 2'de arsenik (III), pH 9'da arsenik (V) Pb(PDC)₂ yardımıyla çöktürülmüştür. Elementlerin yüksek ve düşük oksidasyon basamağına sahip türlerine ait tüm çökelekler membran filtrelerde toplanmış ve NAA ile analizlenmiştir. Arsenik, selenyum ve antimon için sıra ile 1 ng/L, 1 ng/L ve 0,1 ng/L belirtme alt sınırları elde edilmiştir. Bu yöntem çeşitli su örneklerine uygulanmış ve arsenik(III, V), selenyum(IV, VI) ve antimon(III, V) miktarları belirlenmiştir.

1.2.3 Elektroanalitik Yöntemlerle Antimon Tayini

Gerçek çevre örneklerinde toplam antimon tayini ve türlendirilmesi için daha ufak, basit, çevresel analiz için yerinde uygulama yapabilen ve daha az maliyetli olmasından dolayı birtakım elektroanalitik yöntemler geliştirilmiştir[1].

Elektroanalitik tayin yöntemlerinin en büyük üstünlükleri, antimonu herhangi bir ayırma ve önderiştirme tekniğine gerek olmadan tayin edebilmesidir. Aynı zamanda antimon türlendirmesi yapılabilmesi için herhangi bir ön işleme gerek duyulmamaktadır. Ayrıca diğer yöntemlerle kıyaslandığında elektroanalitik yöntemler yatırım maliyeti düşük ve sürdürülebilir kullanım sarfları en az olan yöntemlerdir.

Antimon elektroanalitik olarak, polarografi, anodik sıyırma voltammetrisi (ASV), katodik sıyırma voltammetrisi (CSV) ve adsorptif sıyırma voltammetrisi (AdSV) ile tayin edilebilmektedir. Antimon tayininde kullanılan elektroanalitik yöntemlerden bazıları Tablo 1.3'de özetlenmiştir.

Tablo 1.3: Antimon tayininde kullanılan elektroanalitik yöntemlerden bazıları

Yöntem	Ortam	Örnek	Girişimciler	Belirtme Alt Sınırı	Kay.
DC Polarografi	1 mol/L H ₂ SO ₄ ve 0,01 mol/L SCN çözeltisi	-	As ³⁺ , Fe ³⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺	Doğrusal aralık 2x10 ⁻⁵ mol/L – 5x10 ⁻⁴ mol/L	[24]
DPASV	HCl (0,25 mol/L)	-	Cu ²⁺ , Bi ³⁺ , As ³⁺	3,9x10 ⁻⁹ mol/L (EPPG), 3,2 x10 ⁻⁷ mol/L (BDD), 3,9 x10 ⁻⁷ mol/L (GC)	[25]
DPASV	HCl (0,25 mol/L) (pH:0,15)	-	Belirtilmemiş	Sb ⁵⁺ için 5,8 x10 ⁻⁹ mol/L (EPPG)	[26]
DPASV	Sb ³⁺ için 0.5 mol/L HCl ve Sb ⁵⁺ için 5 mol/L HCl	Deniz suyu örneği	Belirtilmemiş	Sb ³⁺ için 9,03x10 ⁻¹¹ mol/L, toplam 2,71x10 ⁻¹⁰ mol/L, t _{bir} = 10 dk	[27]
DPASV	Kloranilik asit	Çinko elektrolit	Cu ²⁺	Belirtilmemiş	[28]
SWCSV	Sb ³⁺ için; 0,1 mol/L HCl+ 10 g/L KCl Sb ⁵⁺ için; 0,6 mol/L HCl+ 10 g/L KCl	Göl ve deniz suyu	Belirtilmemiş	Sb ³⁺ ve Sb ⁵⁺ için; 1,64x10 ⁻¹¹ mol/L	[29]
DPAdCSV	Kloroasetik asit tamponunda Morin (pH=2.3)	Çelik ve fırça örnekleri	Bi ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Pb ²⁺	Sb ³⁺ için 7x10 ⁻¹⁰ mol/L t _{bir} = 120 s	[30]
DPAdCSV	Kloroanilik asit, Sb ³⁺ için pH=3 ve Sb ⁵⁺ için pH=1, Mo ⁶⁺ , V ⁵⁺ ve UO ₂ ²⁺ varlığında	Deniz suyu ve lağım suyu örnekleri	Belirtilmemiş	Sb ³⁺ için 2.2x10 ⁻⁹ mol/L (0.27 µg/L)	[31]
DPAdCSV	Pirogallol, BR tamponu içinde Sb ³⁺ için pH=4.2 ve Sb ⁵⁺ için pH=2	İlaç ve su örnekleri	Al ³⁺ , Fe ³⁺	t _{bir} = 407 s Sb ³⁺ için 1.03x10 ⁻¹⁰ mol/L, t _{bir} = 500 s Sb ⁵⁺ için 9.48x10 ⁻⁹ mol/L	[32]
DPAdCSV	Hematoksilin, asetik asit-fosforik asit karışımı (pH=5)	Su örnekleri	Cd ²⁺ , Pb ²⁺	t _{bir} = 120 s için 6.6x10 ⁻⁹ mol/L	[33]
DPAdCSV SWAdCSV	5x10 ⁻³ mol/L katekol+ pH:6 BR tamponu	Silahlı atış kalıntıları	Belirtilmemiş	1,3x10 ⁻⁹ mol/L 7,3x10 ⁻¹⁰ mol/L	[34]
DPAdASV	Alizarin Red S amonyum/ amonyak tamponu (pH=7.5)	Su örnekleri	Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	t _{bir} = 0 s Sb ³⁺ için 1.2x10 ⁻⁸ mol/L	[35]

Polarografi, voltammetrik tayinlerin temelidir. Bu yöntem ile Sb^{3+} 'ün indirgenme dalgasından yararlanılarak Sb^{3+} tayini yapılmıştır. Fakat elde edilen belirtme alt sınırı değerleri, günümüzde antimon tayininde kullanılan diğer voltammetrik yöntemlerle kıyaslandığında iyi değildir. Bu teknik kullanılarak yapılan bir çalışmada, sülfürik asit ve tiyosiyanat çözeltisi ortamında Sb^{3+} 'ün indirgenmesi, polarografi ve döngüsel voltammetri ile incelenmiştir. 1 mol/L sülfürik asit ve 0,01 mol/L tiyosiyanat çözeltisi içerisinde, Sb^{3+} tersinir doğru akım ve alternatif akım polarografik dalgalar oluşturmuştur. Doğru akım ve alternatif akım için sırasıyla 2×10^{-5} mol/L – 5×10^{-4} mol/L ve 5×10^{-6} mol/L – 1×10^{-4} mol/L doğrusal aralıklar elde edilmiştir. 1000 kat arsenik, 10 kat demir, kurşun, bizmut varlığında girişim etkisi gözlenmemiştir. Sadece bakırın önemli bir girişim yaptığı tespit edilmiştir[24].

Antimon tayininde kullanılan elektroanalitik tekniklerden en yaygın diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi (DPASV)'dir. Bu tekniğin en büyük özelliği; Sb^{3+} ve Sb^{5+} için spesifikasyon (ayırım) yapılabilmektedir[1]. ASV ile yapılan çalışmalar genellikle HCl'li ortamda yapılmaktadır[25-27]. Lu ve diğ. [25] GC (glassy karbon), EPPG (edge plane pyrolytic graphite) ve BDD (boron doped diamond) olmak üzere 3 farklı çalışma elektrodunda ASV ile antimon tayini için bir takım çalışmalar yapmıştır. Her birinde de biriktirme potansiyeli; -0,5 V ve biriktirme süresi 300 s seçilmiş ve tarama -0,2 V - +0,2 V aralığında anodik yönde yapılmıştır. Sonuç olarak, EPPG elektrodunun GC elektroda göre 100 kat daha duyarlı olduğu görülmüştür. ASV ile yapılan bir başka çalışmada (Quentel ve Filella [27]) deniz suyundaki antimon tayini ve türlemesi bu kez durgun cıva damla çalışma elektrodu ile yapılmıştır. Türleme, sadece asit derişimi değiştirilerek kolaylıkla yapılmıştır. Sb^{3+} için 0,5 mol/L HCl ve Sb^{5+} için 5 mol/L HCl ortamında, -0,45 V'da 10 dk biriktirme yapılmış ve ölçümler alınmıştır. Toplam antimon için belirtme alt sınırı 11 ng/L olarak bulunmuştur. Bond ve diğ. [28] askıda cıva damla elektrot (HMDE) ve çinko elektrolit kullanarak DPASV ile antimon türlemesi çalışması yapmıştır. Derişik HCl'li ortamda toplam antimon tayini yapılırken, seyreltik HCl ile beraber kloroanilik asitli ortamda Sb^{3+} tayini yapılır. Aradaki fark alınarak Sb^{5+} kolaylıkla bulunmuştur.

Katodik sıyırma voltammetrisi antimon tayininde kullanılan bir diğer yöntemdir. CSV ile yapılan çalışma da genellikle HCl'li ortamda yapılmaktadır. Zong ve diğ. [29] tarafından yapılan türleme çalışmasında; Sb^{3+} ve Sb^{5+} 'in her ikisi de çalışma elektrodu üzerine -500 mV potansiyelde 30 s beraber biriktirilmiş ve katodik yönde taranarak indirgenme pikleri görülmüştür. Burada çalışma elektrodu olarak pirolitik grafit elektrot üzerine in-situ kaplanmış bizmut film elektrot kullanılmıştır. Sırasıyla Sb^{3+} ve Sb^{5+} için indirgenme pikleri -1200 mV ve -1000 mV ve belirtme alt sınırları her ikisi içinde 2 ng/L'dir.

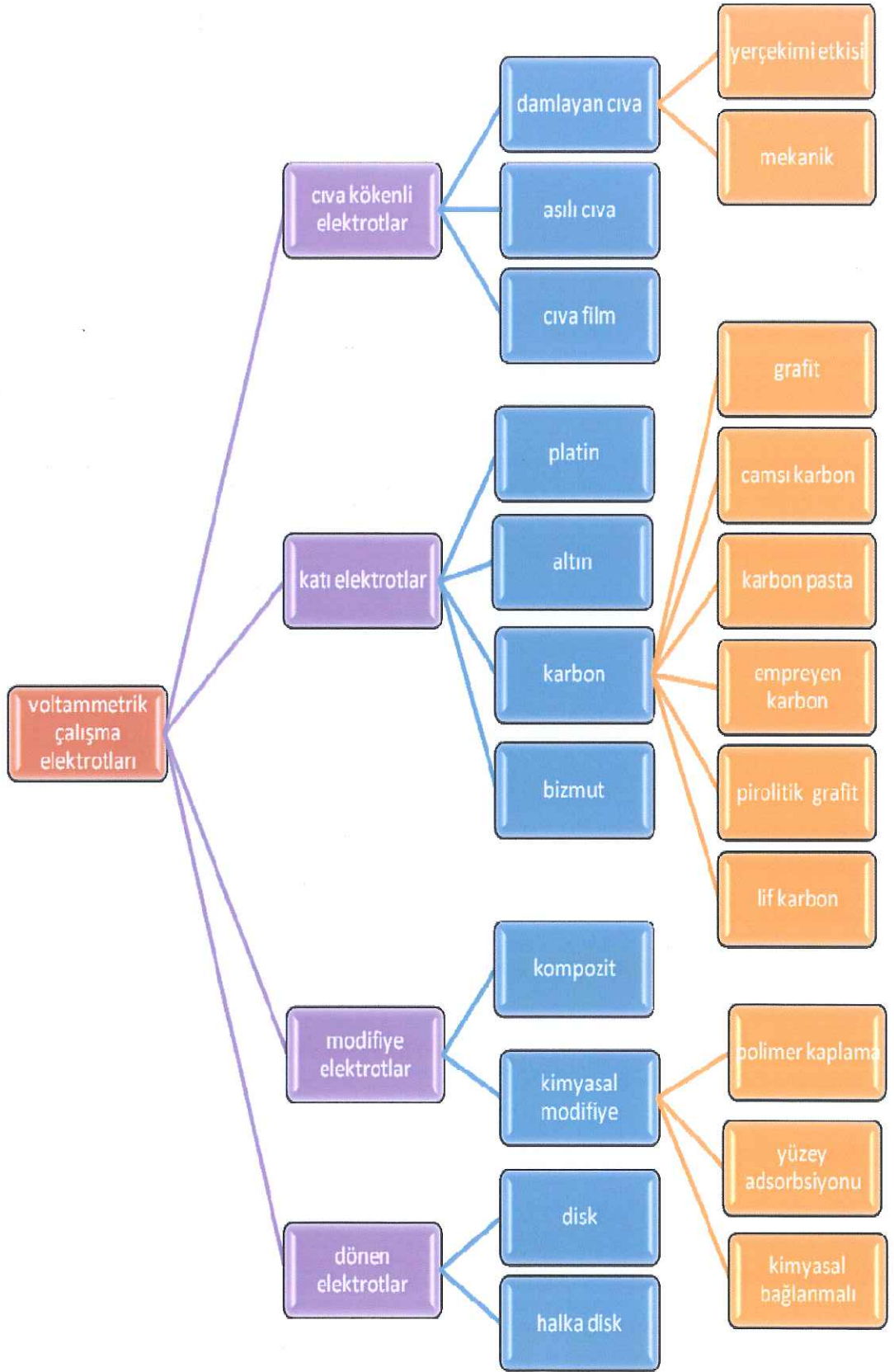
Adsorptif sıyırma voltammetrisi (AdSV), antimon tayininde çok yaygın kullanılan bir yöntemdir. Bunlardan AdCSV, AdASV'e göre antimon tayininde daha fazla yer bulmaktadır. AdCSV ile yapılan çalışmalarda genellikle ligand olarak; morin[30], kloroanilik asit[31], pirogallol[32], hematoksin[33] ve katekol[34] kullanılmaktadır. Kompleksleştirici olarak pirogallolun kullanıldığı Gonzalez ve diğ. [32] tarafından yapılan çalışmada ilaç ve su örneklerinde antimon tayini ve türlemesi yapılmıştır. Türleme BR tamponun pH:4,2 (Sb^{3+} için) ve pH:2 (Sb^{5+} için) ayarlaması ile yapılır. Sb^{3+} için $t_{bir} = 407$ s ve belirtme alt sınırı $1,03 \times 10^{-10}$ mol/L, Sb^{5+} için $t_{bir} = 500$ s ve belirtme alt sınırı $9,48 \times 10^{-9}$ mol/L'dir. Şahin ve diğ. [35] tarafından yapılan bir çalışmada, antimon ARS ligandı ile pH:7,5 amonyum/amonyak tamponlu ortamda kompleksleştirilip -700 mV potansiyel altında biriktirilmiş ve anodik yönde taranarak -520 mV'da ARS-Sb kompleksine ait sıyırma piki elde edilmiştir. Bu çalışmada belirtme alt sınırı $1,45$ µg/L ve tayin sınırı $4,8$ µg/L olarak bulunmuştur. Bu yöntem girişimler EDTA ile giderilerek çeşme suyu ve içme suyuna başarılı bir şekilde uygulanmıştır. (Geri kazanımlar; %94-%105 arasındadır.)

Adsorptif sıyırma voltammetrisi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda çoğunlukla adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ve elektrot olarak da cıva damla elektrodu kullanılmıştır. Adsorptif anodik sıyırma voltammetrisiyle beraber cıva dışında elektrot kullanılarak yapılan çalışmalara rastlanmamıştır.

Diğer yöntemlerden farklı olarak bu çalışmada; kalem grafit elektrot ve alizarin red s ligandı kullanılarak, adsorptif anodik sıyırma voltammetrisiyle, daha duyar, daha pratik ve daha ekonomik bir antimon tayin yöntemi geliştirmek hedeflenmiştir. Bu amaçla geliştirilen yöntemde, antimon kalem grafit elektrot yüzeyine ARS kompleksi halinde adsorplanır, adsorplanan bu kompleksdeki her iki tür de anodik yönde taranan potansiyelde yükseltgenir ve buradan ölçülen akım antimon tayini için analitik sinyal olarak kullanılır.

1.3 Voltammetride Kullanılan Elektrotlar

Antimon tayininin çok fazla sayıda elektroanalitik uygulaması yayınlanmıştır. Bu uygulamalarda en fazla kullanılan çalışma elektrotları; cıva ve karbon esaslı elektrotlardır[1]. Antimon tayininde kullanılan bazı elektrotlar Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1: Voltammetrik çalışma elektrotları ve antimon tayininde kullanılan elektrotlar

1.3.1 Cıva Kökenli Elektrotlar

Cıva elektrotlar antimon tayininde en yaygın olarak kullanılan elektrotlardır. Bu elektrotta Sb^{5+} 'i inaktif ederek Sb^{3+} ile Sb^{5+} ayrımı yapılabilmektedir. Bunun için yüksek asidik ortam olması gerekir. Birçok cıva kökenli elektroanalitik uygulamalarda antimon ayrımı için; Sb^{3+} ve toplam antimon tayini yapıp, aradaki fark alınarak Sb^{5+} tayini dolaylı olarak yapılabilmektedir. Kuvvetli asidik (yaklaşık 4 mol/L) ve yüksek derişimlerde klorür iyonlu ortamda Sb^{5+} 'in Sb^{3+} 'e ve Sb^{3+} 'ün Sb^0 'a indirgenmesi peş peşe meydana gelir[1].

Cıva film elektrot (MFE) ve askıda cıva damla elektrot (HMDE); hiç bir kompleksleştirici madde gereksiz antimon tayininde kullanılan cıva kökenli elektrotlardır. Bu elektrotlarda antimon, cıva yüzeyinde amalgam oluşturup uygun tarama metodu kullanılarak tayini yapılmıştır. Bu elektrotlar kullanılarak yapılan çalışmalarda diferansiyel pulse anodik sıyırma voltammetrisi (DP-ASV) tarama modu yaygın olarak kullanılmaktadır. Quentel ve Fidella [27] çalışmalarında; deniz suyu örneklerinde antimon türlemesi yapmıştır. Elektrot olarak; askıda cıva damla elektrot (HMDE) ve potansiyel tarama modu olarak da DP-ASV kullanmıştır.

Cıva elektrotlar, bazı kompleksleştiriciler ile beraber kullanıldığında daha düşük belirtme alt sınırı ile antimon tayin ve türlemesi yapabilmektedir. Morin[30], kloroanilik asit[31], pirogallo[32], hematoksilin[33] ve katekol[34] birçok araştırmada kullanılan kompleks yapıcı maddelerdir. Bu ligandanların ortak özelliği; bunlarla yapılan çalışmaların genellikle indirgenmeye yönelik yani katodik sıyırma voltammetrisiyle yapılmış olmasıdır.

1.3.2 Karbon Esaslı Elektrotlar

Cıva temelli elektrotlar kontrollü ölçümler açısından güvenli olsa da, cıvanın toksik bir ağır metal olması, endüstriyel ve analitik uygulamalarının yavaş yavaş azalmasına ve özellikle elde taşınabilen çevresel ve biyolojik analizler için tek kullanımlık sensör uygulamalarına ilgiyi artırmıştır. Bu yüzden; iyi elektroanalitik yeteneklere sahip karbon esaslı elektrotlara bilimsel ilgi artırmıştır.

Karbon elektrotlar; ucuz elde edilebilir, tek kullanımlık, hızlıca üretilebilir, çeşitli ve güvenilirdir. Ayrıca taşınabilir sistemlere uygulanabilir. Karbonun kendi doğasındaki iletkenlikten dolayı, çok çeşitli sistemlere kolaylıkla modifiye edilerek elektrot substratı olarak kullanımına izin verir ve spesifik analizlerde yüksek seçiciliğe sahiptir. Günümüzde, türleme yeteneğine sahip karbon kökenli antimon sensörleriyle ilgili birçok yayınlar yapılmaktadır.

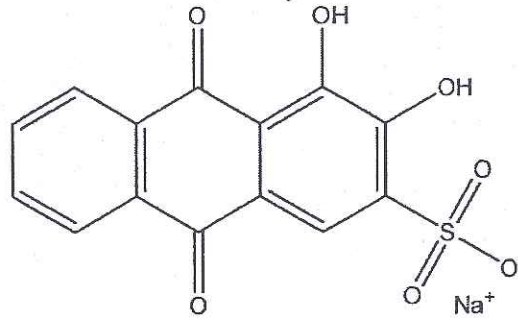
Günümüzde antimon tayini ve uygulamalarında kullanılan çok çeşitli karbon elektrotlar mevcuttur. Bunlar; camı karbon (GC), karbon pasta elektrot (CPE), boron doped diamond (BDD), screen printed elektrode (SPE) ve kalem grafit elektrottur (PGE) [1].

1.3.2.1 Kalem Grafit Elektrot

Karbon esaslı elektrotlardan karbon pasta, camı karbon, pirolitik grafit, karbon fiber ve grafit kompozit elektrolar voltammetrik sensör amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır[36]. Bunların yanında kalem grafit elektrot da kullanımı yaygınlaşmaya başlayan yeni tip bir karbon elektrot türüdür. Kalem elektrotlar, anodik, katodik ve adsorptif sıyırma voltammetrisi yöntemlerinde başarılı olarak kullanılabilir[38].

Kalem grafit elektrodun var olan karbon esaslı elektrotlara göre, yüksek elektrokimyasal reaktivite, ticari olarak kolay bulunabilmesi, mekanik olarak sertlik, kolay modifiye edilebilir olması, ucuzluk ve tek kullanımlık olması nedeniyle yüzey yenileme, parlatma gibi zaman alıcı işlemler gerektirmemesi gibi üstünlükleri vardır. Kalem elektrotların modifikasyonu da kolaydır. Modifiye edilmek istenen madde elektrolit çözeltisi içine eklenir ve in-situ denilen metot ile başka hiçbir işleme gerek kalmadan doğrudan adsorpsiyonla elektrot yüzeyine kolaylıkla modifiye edilir[37].

1.4 Alizarin Red S



Şekil 1.2: Alizarin Red S Molekül Yapısı

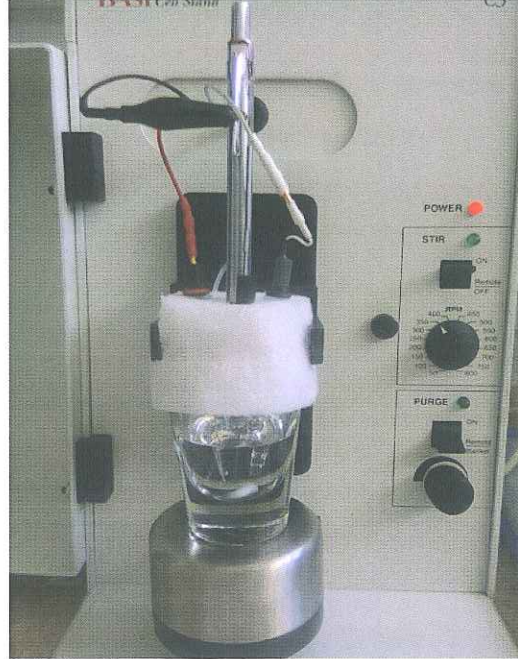
Alizarin Red S bir antrakinon türevi olup, boyar bir maddedir. ARS, hızlı ve kararlı metal kompleksleri oluşturmasından dolayı metal iyonlarının tayininde önderiştirme adımımda yaygın olarak kullanılmaktadır. Voltammetrik tekniklerde de ARS ile kompleks oluşturan metaller adsorptif sıyırma ile tayin edilebilmektedir.

ARS, elektrot yüzeyine genellikle tek tabaka halinde adsorplanır ve elektrot yüzeyine adsorplanmış ARS, mekanik temizlikle veya elektrot yüzeyinin yenilenmesi ile giderilebilir.

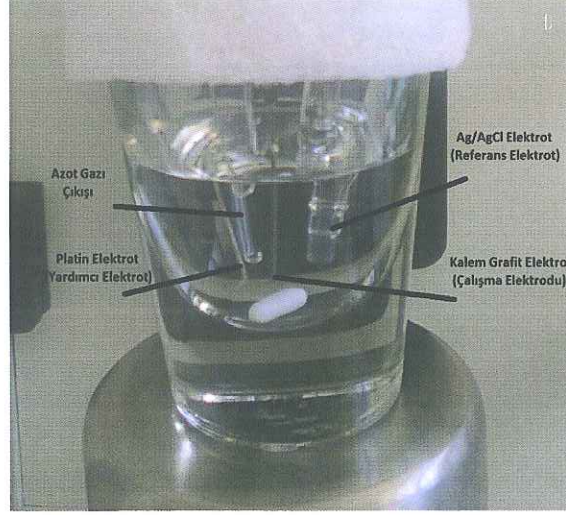
2. MATERYAL ve METOD

2.1 Kullanılan Cihazlar ve Malzemeler

Voltammetrik ölçümler; İvium Compact stat potansiyostat/galvanostat ve BASi C3 stand kullanılarak yapıldı. Ölçümlerde çalışma elektrodu olarak kalem grafit ucu (Tombow 0,7, Japon), referans elektrot olarak KCl ile doymuş Ag/AgCl elektrodu ve yardımcı elektrot olarak da platin tel elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Kalem grafit uç tutucu olarak ONAS MP775 model mekanik kalem kullanıldı. Grafit ucun elektrik bağlantısı kalemin metal kısmı ve uç arasına bakır tel sarılarak sağlandı. Tüm deneylerde uç, çözelti içerisine 1 cm kadar daldırıldı. Bu şekilde elektrot alanı $2,24 \text{ mm}^2$ olarak hesaplandı.



Şekil 2.1: Bas-i C3 hücre standı ve voltammetrik hücresi



Şekil 2.2: Üçlü elektrot sistemi ve azot gazı girişi

pH ölçümleri, Hanna HI-121 model pH metre ve kombine cam elektrodu ile yapıldı. Ölçüm öncesi cihaz, Hanna standart pH 4, 7, 10 tamponları kullanılarak 3 noktadan kalibre edildi.

Tartım işlemlerinde Sartorius marka analitik terazi kullanıldı.

Çalışma süresince ELGA marka ultra saf su cihazından elde edilen ve direnci 18,2 M Ω olan deiyonize su kullanılmıştır.

Kullanılan tüm cam malzemeler öncelikle deterjanla yıkanıp bol su ile durulanır, daha sonra 1:1 HNO₃ (Sigma Aldrich, analitik saflıkta) çözeltisinde 1 gece bekletildikten sonra bol su ile tekrar yıkanır ve deiyonize su ile durulanarak oda sıcaklığında kurutulur.

2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

ARS çözeltileri ARS'nin monohidrat tuzundan (Merck) uygun miktarlarda alınıp çözülerek ve daha sonra uygun hacimlere seyreltilerek hazırlanır. +4 °C'de buzdolabında bekletilir ve günlük uygun miktarlarda seyreltilerek kullanılır.

Sb³⁺ ana stok çözeltisi Merck titrisol ampulden (1000 mg/L) uygun miktarlarda seyreltilerek hazırlanır.

Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kloroasetik asit (Merck), asetik asit (Carlo Erba), fosforik asit (Merck) ve amonyak (Merck) uygun miktarlarda deiyonize suda çözülerek hazırlanır.

2.3 Kalem Grafit Elektrodun Hazırlanması ve Aktivasyonu

Kalem ucu çözelti içine 1 cm dalacak şekilde destek elektrolit içerisine batırılır. Aktivasyon için, önce elektrot +1,4 V potansiyel altında 120 s bekletilir, sonra +1V ile -1V arasında sabit bir zemin elde edinceye kadar destek elektrolit çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında ardışık döngüsel voltammogramları (8 tane) alınır. Her yeni uçta aynı aktivasyon işlemi tekrarlanır.

2.4 ARS-Antimon Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri

Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için; 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/ kloroasetat tamponu ortamında destek elektrolitin, 5×10^{-5} mol/L Sb^{3+} 'ün, 10^{-5} mol/L ARS ve son olarak 5×10^{-5} mol/L Sb^{3+} ve 10^{-5} mol/L ARS karışımının diferansiyel puls tarama modunda anodik yönde voltammogramları alındı. Ayrıca yine 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/ kloroasetat tamponunda 1×10^{-3} mol/L Sb^{3+} , 1×10^{-3} mol/L ARS ve 1×10^{-3} mol/L Sb^{3+} ve 1×10^{-3} mol/L ARS karışımının farklı tarama hızlarında (5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 mV/s) döngüsel voltammogramları alındı.

2.5 pH Etkisi

ARS – Sb^{3+} kompleksinin oluşturduğu pikin en düzgün ve en şiddetli pik akımına ulaştığı pH'yi bulabilmek için toplam 0,1 mol/L derişimde ve sırasıyla pH 1,50 – 1,75 – 2,00 – 2,25 – 2,50 – 2,75 – 3,00 olan kloroasetik asit/kloroasetat tamponlu ortamda, $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L ARS, 5 µg/L Sb^{3+} derişimlerinde, DP modunda, 20 mV/s tarama hızında, 50 mV puls genliğinde, -0,2 V - +0,2 V aralığında anodik yönde potansiyel taranarak voltammogramlar alındı.

2.6 ARS Derişiminin Etkisi

ARS derişiminin antimona bağlı pik akıma etkisini incelemek için 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu ve 5 µg/L Sb³⁺ içeren çözeltiye artan derişimlerde ARS eklenerek, DP modunda, 20 mV/s tarama hızında ve 50 mV puls genliğinde, -0,2 V - +0,2 V aralığında anodik yönde potansiyel taranarak voltammogramlar alındı.

2.7 Puls Genliğinin Etkisi

Puls genliğinin pik akımına etkisini inceleyebilmek için 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, 2,5x10⁻⁵ mol/L ARS ve 5 µg/L Sb³⁺ ortamında sırasıyla 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 puls genlikleri için, DP modunda, 20 mV/s tarama hızında, -0,2 V - +0,2 V potansiyel aralığında anodik yönde potansiyel taranarak voltammogramlar alındı.

2.8 Tarama Hızının Etkisi

Tarama hızının pik akımına etkisini inceleyebilmek için, 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, 2,5x10⁻⁵ mol/L ARS ve 5 µg/L Sb³⁺ ortamında sırasıyla 5, 10, 20, 30, 40, 50 mV/s tarama hızları için, DP modunda, 50 mV puls genliğinde, -0,2 V - +0,2 V potansiyel aralığında anodik yönde potansiyel taranarak voltammogramlar alındı.

2.9 Kalem Grafit Uç Türünün Etkisi

Kalem grafit uç türünün pik akımına etkisini inceleyebilmek için, 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu ve 2,5x10⁻⁵ mol/L ARS ve 5 µg/L Sb³⁺ ortamında, DP modunda 30 mV/s tarama hızında, 50 mV puls genliğinde, -0,2 V - +0,2 V potansiyel aralığında anodik yönde potansiyel taranarak voltammogramlar alınır. Bu işlem 0.7 mm Tombow B, 2B, HB ve H uç türleri için gerçekleştirildi.

2.10 Kalibrasyon Grafiği

Optimum deneysel ve cihaz parametreleri olan 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L ARS derişimi, 50 mV puls genliği, 30 mV/s tarama hızı, tombow marka 2B uç türü parametrelerinde, öncelikle ARS için daha sonra da artan derişimlerde antimon ilaveleri için ayrı ayrı -0,2 V - +0,2 V potansiyel aralığında anodik yönde potansiyel taranarak voltammogramlar alınıp kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Bu grafik yardımıyla, LOD, LOQ, R^2 değerleri hesaplandı.

2.11 Girişim Etkileri

Yöntem seçiciliği için Bi^{3+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} iyonlarının girişim etkileri incelendi. Bunun için 1 $\mu\text{g/L}$ Sb^{+3} , $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L ARS ve 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/kloroasetik asit ortamına söz konusu girişimci iyondan önce 1000 kat katıldı ve optimum koşullarda voltammogramlar alındı. Pik akımında $\pm\%5$ değerim esas alınarak girişimci miktarları azaltılıp değerlendirmeler tekrar edildi.

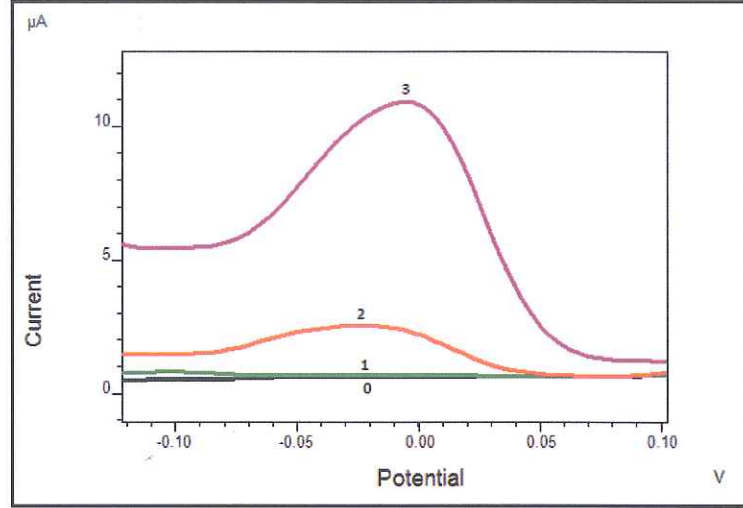
2.12 Örnek Uygulaması

Yöntem ambalajlı içme suyu örneğine uygulandı. Bunun için su örneklerinin standart Sb^{+3} çözeltilisinden 0,00 – 0,50 ve 0,75 $\mu\text{g/L}$ Sb^{3+} olacak şekilde eklenerek ve standart katma yöntemi uygulanarak ve 0,25'er $\mu\text{g/L}$ standart Sb^{3+} den 3 ardaşık katım şeklinde standart katma yöntemiyle geri kazanımlar hesaplandı.

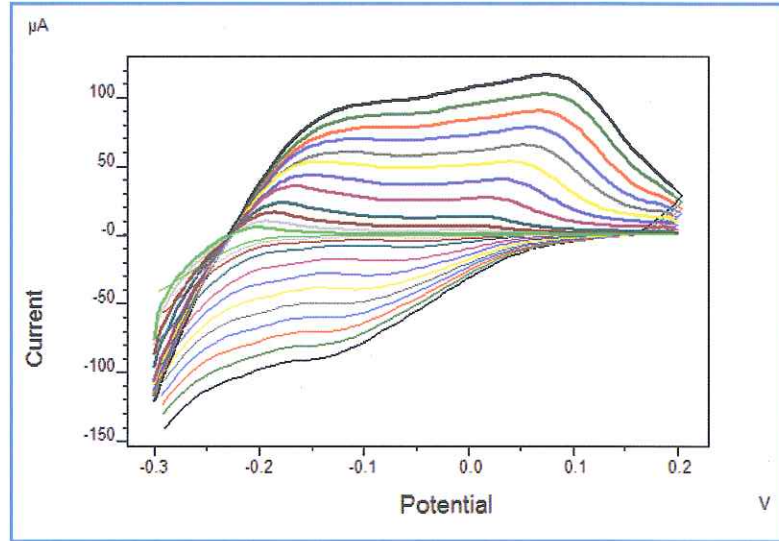
3. BULGULAR

3.1 ARS-Antimon Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri

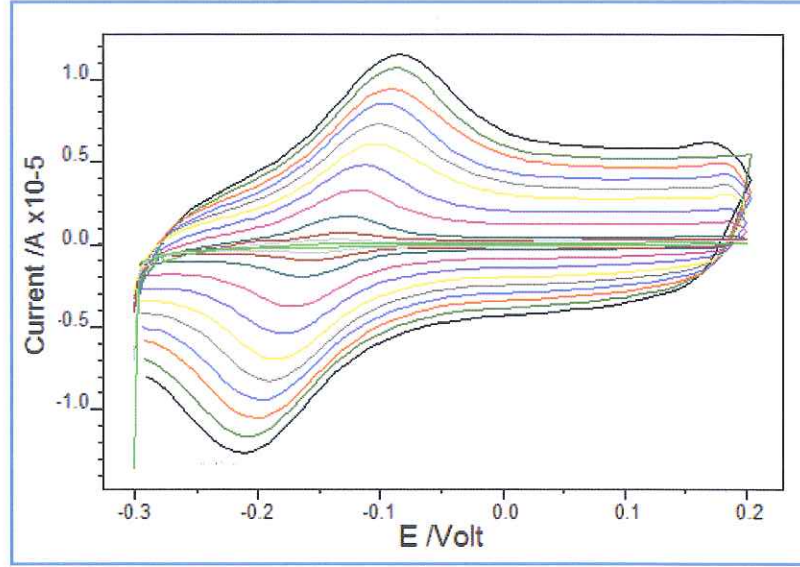
ARS-Sb kompleksinin elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için, 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/ kloroasetat tamponu ortamında destek elektrolitin, 5×10^{-5} mol/L Sb^{3+} 'ün, 1×10^{-5} mol/L ARS ve son olarak 5×10^{-5} mol/L Sb^{3+} ve 1×10^{-5} mol/L ARS karışımının diferansiyel puls tarama modunda anodik yönde alınan voltammogramlar Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Ayrıca yine 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/ kloroasetat tamponunda 1×10^{-3} mol/L ARS, 1×10^{-3} mol/L Sb^{3+} ve 1×10^{-3} mol/L Sb^{3+} ve 1×10^{-3} mol/L ARS karışımının farklı tarama hızlarında (5, 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 mV/s) döngüsel voltammogramlar sırasıyla Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te verilmiştir. Her bir durum için tarama hızlarına karşılık gelen anodik pik akımları ölçülerek sırasıyla Tablo 3.1, Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'de, bu tablolardaki verilerle çizilen pik akımı – tarama hızı grafikleri sırasıyla Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Ayrıca yorumlama kolaylığı sağlamak için 1×10^{-3} mol/L Sb^{3+} , 1×10^{-3} mol/L ARS ve 1×10^{-3} mol/L Sb^{3+} ve 1×10^{-3} mol/L ARS karışımının 100 mV/s tarama hızındaki voltammogramları aynı grafik üzerinde ve skalalarını ayrı ayrı belirterek Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



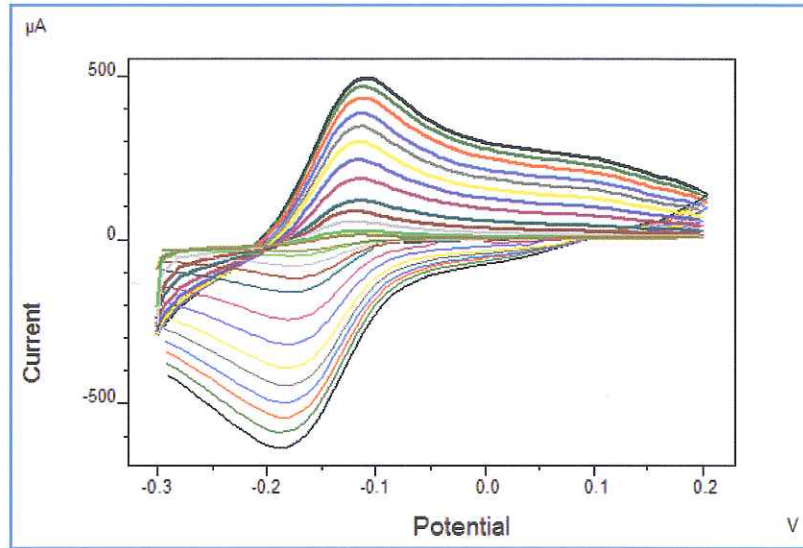
Şekil 3.1: Tek başına Sb^{3+} , tek başına ARS ve ARS-Sb kompleksinin elektrot tepkimesinin karakteristik voltammogramları; (0) 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, (1) 5×10^{-5} mol/L Sb^{3+} , (2) 10^{-5} mol/L ARS, (3) 5×10^{-5} mol/L $Sb^{3+} + 10^{-5}$ mol/L ARS (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği 50 mV)



Şekil 3.2: 10^{-3} mol/L ARS'nin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları (pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, tarama hızları; 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 mV/s)



Şekil 3.3: 10^{-3} mol/L Sb^{3+} 'ün farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları (pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, tarama hızları; 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 mV/s)



Şekil 3.4: 10^{-3} mol/LARS + 10^{-3} mol/L Sb^{3+} 'ün farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları (pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, tarama hızları; 10, 25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 mV/s)

Tablo 3.1: 10^{-3} mol/L ARS'nin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramlarında elde edilen pik akımları

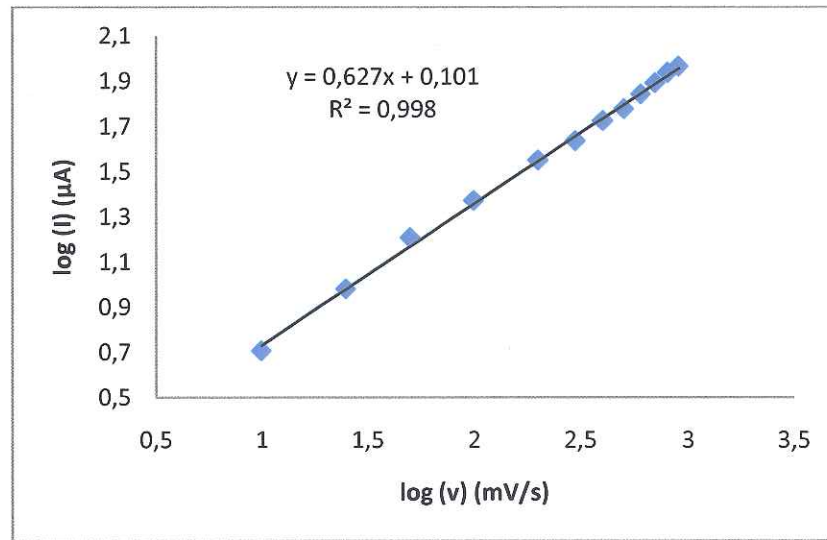
Tarama hızı (v)	Pik akımları (μ A)	log (v)	log (I)
10	5,085	1	0,706290957
25	9,542	1,397940009	0,979639412
50	16,09	1,698970004	1,206556044
100	23,51	2	1,371252629
200	35,44	2,301029996	1,549493713
300	43,16	2,477121255	1,635081436
400	52,96	2,602059991	1,723947976
500	59,77	2,698970004	1,776483256
600	69,47	2,77815125	1,841797299
700	77,82	2,84509804	1,891091226
800	86,3	2,903089987	1,936010796
900	92,17	2,954242509	1,964589587

Tablo 3.2: 10^{-3} mol/L Sb^{3+} 'ün farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramlarından elde edilen pik yükseklikleri

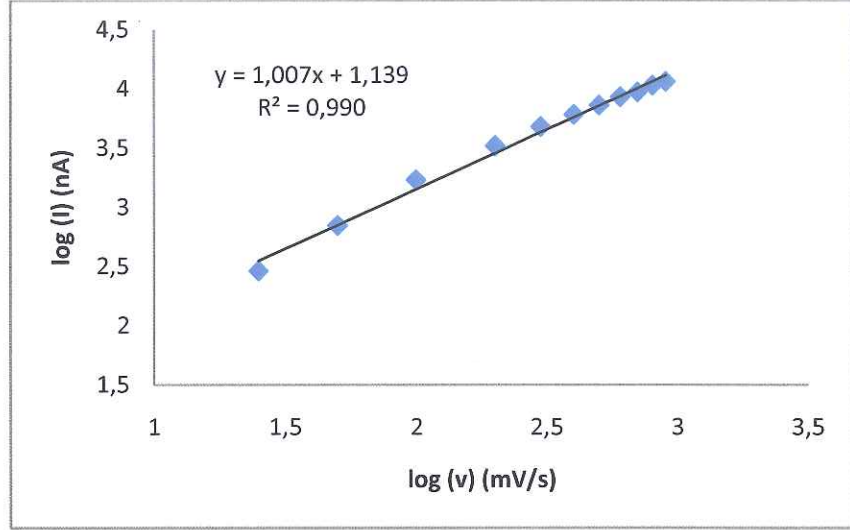
Tarama hızı (v)	Pik akımları (nA)	log (v)	log (I)
10	52	1	1,716003344
25	289	1,397940009	2,460897843
50	699	1,698970004	2,844477176
100	1705	2	3,231724383
200	3287	2,301029996	3,516799704
300	4794	2,477121255	3,68069803
400	6065	2,602059991	3,782830805
500	7282	2,698970004	3,862250675
600	8543	2,77815125	3,931610406
700	9395	2,84509804	3,972896784
800	10680	2,903089987	4,028571253
900	11510	2,954242509	4,061075324

Tablo 3.3: 10^{-3} mol/LARS+ 10^{-3} mol/L Sb^{3+} ,ün farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramlarından elde edilen pik akımları

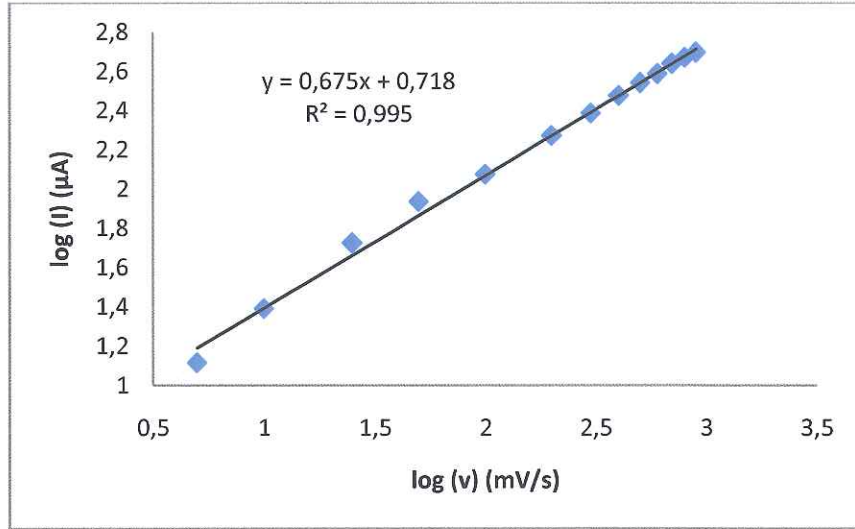
Tarama hızı (v)	Pik akımları (μ A)	log (v)	log (I)
5	13,02	0,698970004	1,114610984
10	24,61	1	1,391111614
25	52,95	1,397940009	1,723865964
50	86,16	1,698970004	1,93530569
100	118,4	2	2,073351702
200	186,9	2,301029996	2,271609301
300	243	2,477121255	2,385606274
400	298,3	2,602059991	2,474653253
500	346,1	2,698970004	2,539201599
600	384,7	2,77815125	2,585122186
700	433,6	2,84509804	2,637089274
800	467,1	2,903089987	2,669409867
900	494,7	2,954242509	2,69434191



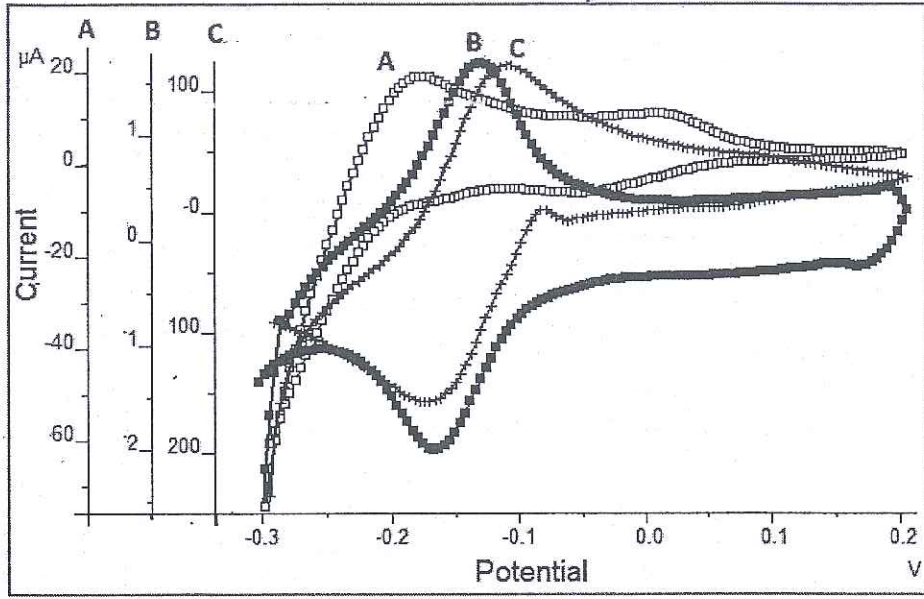
Şekil 3.5: 10^{-3} mol/L ARS'nin pik yüksekliğinin tarama hızına göre değişimi



Şekil 3.6: 10^{-3} mol/L Sb^{3+} 'ün pik yüksekliğinin tarama hızına göre değişimi



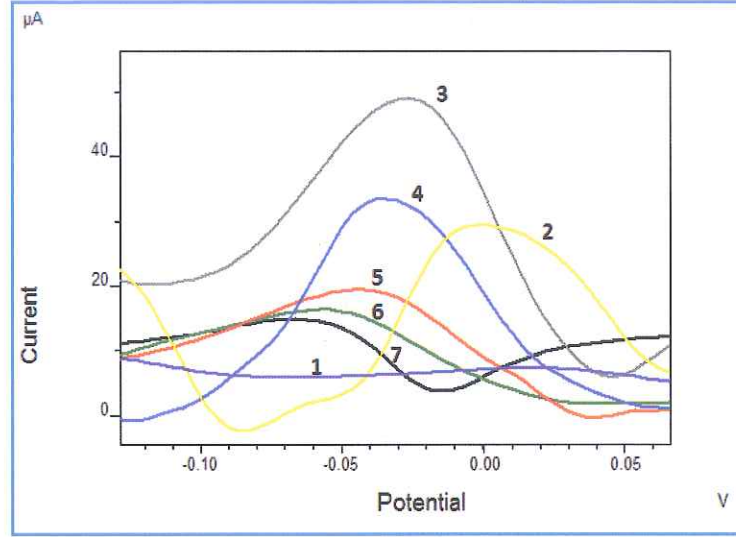
Şekil 3.7: 10^{-3} mol/LARS + 10^{-3} mol/L Sb^{3+} 'ün pik yüksekliğinin tarama hızına göre değişimi



Şekil 3.8: A) 10^{-3} mol/L ARS, B) 10^{-3} mol/L Sb^{3+} ve C) 10^{-3} mol/L ARS + 10^{-3} mol/L Sb^{3+} çözeltilerinin döngüsel voltammogramları (Tarama hızı 100 mV/s, pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu)

3.2 pH Etkisi

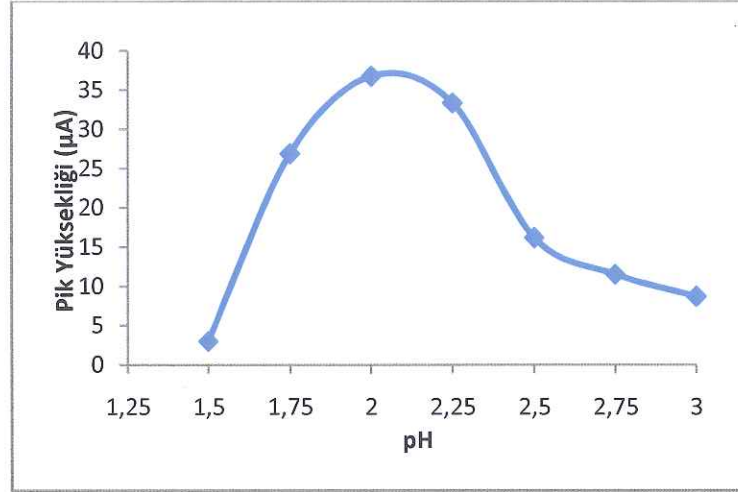
pH'nin pik yüksekliğine etkisini inceleyebilmek için; 10^{-4} mol/L ARS ve 5 $\mu\text{g/L}$ Sb^{3+} içeren çözeltinin, 0,1 mol/L kloroasetik asit/kloroasetat tamponları kullanılarak sırasıyla pH 1,50 - 1,75 - 2,00 - 2,25 - 2,50 - 2,75 - 3,00'de ölçümleri alınmış ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.9'da, bu voltammogramlardan elde edilen pik yükseklikleri Tablo 3.4'de ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.9: Pik yüksekliğinin ortam pH'si ile değişim voltammogramları (1)pH 1,50, (2)pH 1,75, (3)pH 2,00, (4)pH 2,25, (5)pH 2,50, (6)pH 2,75, (7)pH 3,00 kloroasetik asit/ kloroasetat tamponu (C_{ARS} : $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L, C_{Sb} : 5 μ g/L, C_{tampon} : 0,1 mol/L, tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 50 mV)

Tablo 3.4: Çeşitli pH'lerde elde edilen pik yükseklikleri

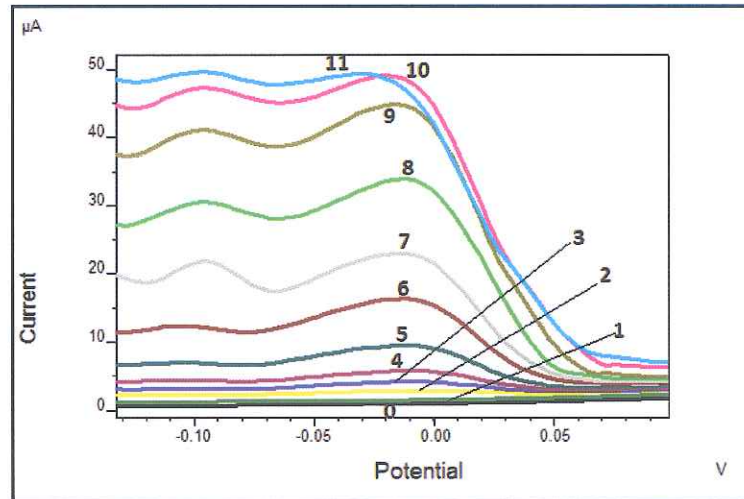
pH	Pik Yüksekliği (µA)
1,50	2,95
1,75	26,87
2,00	36,73
2,25	33,34
2,50	16,15
2,75	11,48
3,00	8,65



Şekil 3.10: Pik yüksekliğinin pH'ye bağlı olarak değişimi (C_{ARS} : $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L, C_{Sb} : $5 \mu\text{g/L}$, C_{tampon} : $0,1$ mol/L, tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 50 mV)

3.3 ARS Derişiminin Etkisi

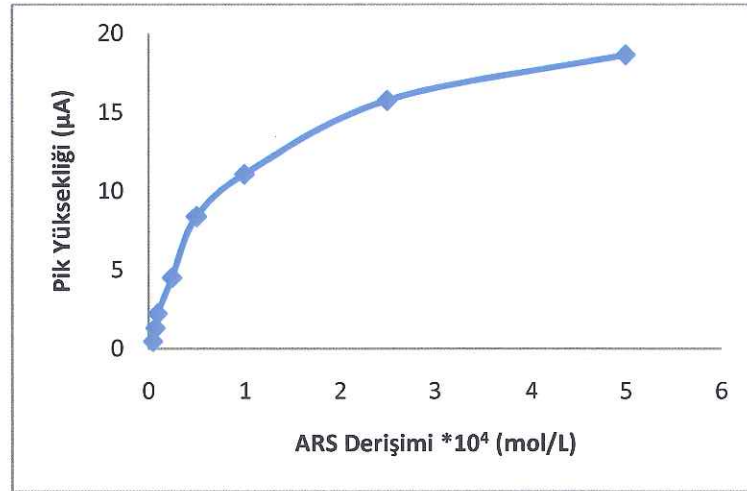
ARS derişiminin pik yüksekliklerine etkisini inceleyebilmek için, $5,0 \times 10^{-6}$ mol/L, $7,5 \times 10^{-6}$ mol/L, $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L, $5,0 \times 10^{-5}$ mol/L, $7,5 \times 10^{-5}$ mol/L, $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L, $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L ve $5,0 \times 10^{-4}$ mol/L ARS derişimlerinde ölçümler alınmış ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.11'de, bu voltammogramlardan elde edilen pik yükseklikleri Tablo 3.5'de ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11: Pik yüksekliğinin ARS derişimi ile değişim voltammogramları; (0) $0,1$ mol/L pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu (1) $5 \mu\text{g/L}$ Sb^{3+} , (2) $5,0 \times 10^{-6}$ mol/L, (3) $7,5 \times 10^{-6}$ mol/L, (4) $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L, (5) $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L, (6) $5,0 \times 10^{-5}$ mol/L, (7) $7,5 \times 10^{-5}$ mol/L (8) $1,0 \times 10^{-4}$ mol/L, (9) $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L, (10) 5×10^{-4} mol/L, (11) $7,5 \times 10^{-4}$ mol/L ARS) (tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 50 mV)

Tablo 3.5: Çeşitli ARS derişimlerinde elde edilen pik yükseklikleri

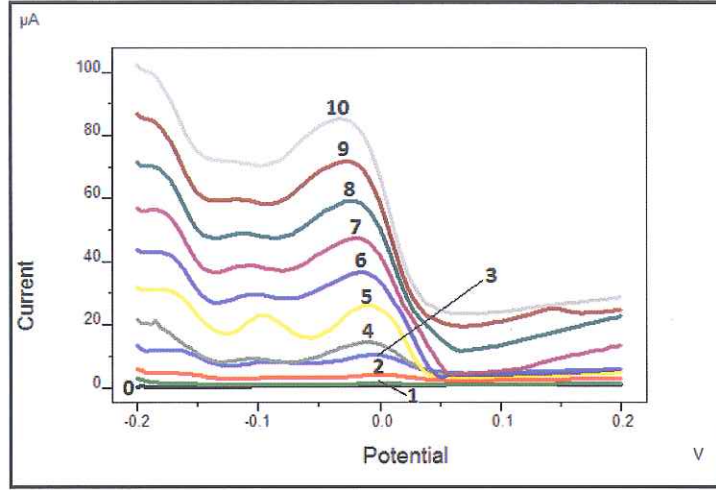
ARS Derişimi (mol/L)	Pik Yüksekliği (μ A)
$5,0 \times 10^{-6}$	0,44
$7,5 \times 10^{-6}$	1,29
$1,0 \times 10^{-5}$	2,2
$2,5 \times 10^{-5}$	4,48
$5,0 \times 10^{-5}$	8,35
$7,5 \times 10^{-5}$	11,04
$1,0 \times 10^{-4}$	15,72
$2,5 \times 10^{-4}$	18,61
$5,0 \times 10^{-4}$	17,75



Şekil 3.12: Pik yüksekliğinin ARS derişimine bağlı olarak değişimi (C_{Sb} : 5 μ g /L, C_{tampon} : 0,1 mol/L, pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, tarama hızı: 20 mV/s, puls genliği: 50 mV)

3.4 Puls Genliğinin Etkisi

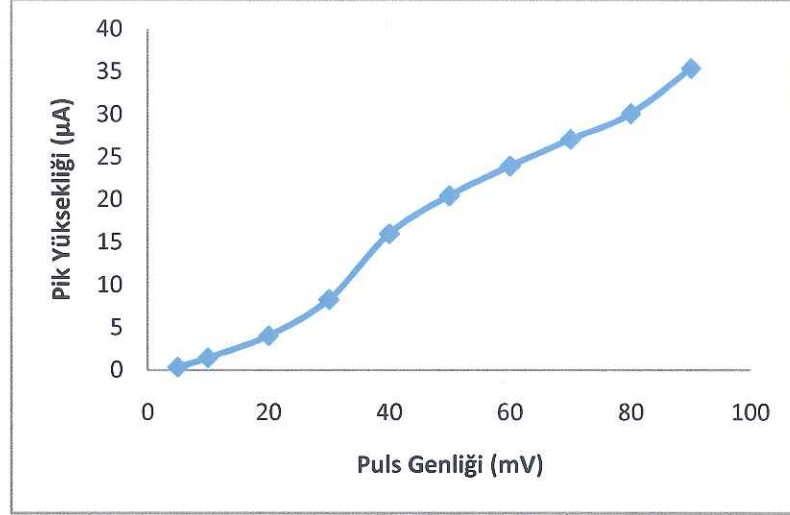
Puls genliğinin pik yüksekliğine etkisini incelemek için; $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L ARS ve 5 μ g/L Sb^{3+} eklenip puls genlikleri sırasıyla 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mV değerleri seçilerek alınan voltammogramlar Şekil 3.13'de, bu voltammogramlardan elde edilen pik yükseklikleri Tablo 3.6'da ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 3.14'de gösterilmiştir.



Şekil 3.13: Pik yüksekliğinin puls genliği ile değişim voltammogramları; (0) 0,1 mol/L pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu ve puls genlikleri; (1)5mV, (2)10 mV, (3)20 mV, (4)30 mV, (5)40 mV, (6)50 mV, (7)60 mV, (8)70 mV, (9)80 mV, (10)90 mV (C_{ARS} : $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L C_{Sb} : 5 µg/L, tarama hızı: 20 mV/s)

Tablo 3.6: Çeşitli puls genliklerinde elde edilen pik yükseklikleri

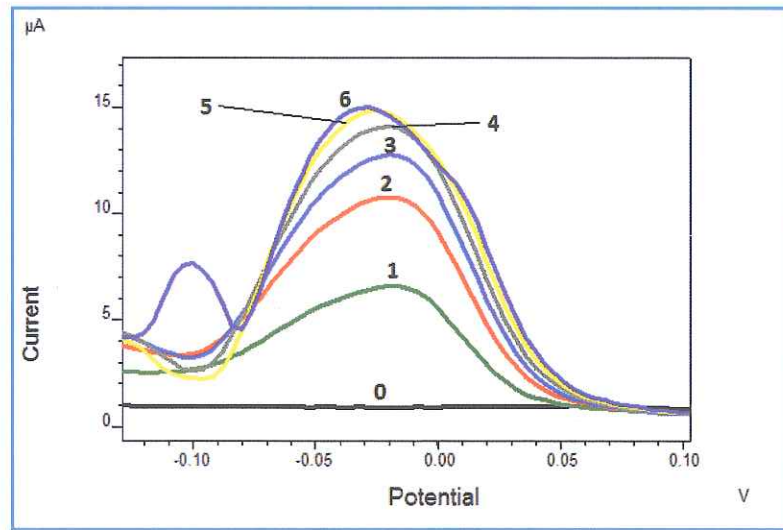
Puls Genliği (mV)	Pik Yüksekliği (µA)
5	0,32
10	1,41
20	4,00
30	8,25
40	15,97
50	20,42
60	23,91
70	27,04
80	30,06
90	35,37



Şekil 3.14: Pik yüksekliğinin puls genliği ile değişimi (C_{Sb} : $5 \mu\text{g/L}$, C_{ARS} : $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, C_{tampon} : $0,1 \text{ mol/L}$ pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, tarama hızı: 20 mV/s)

3.5 Tarama Hızının Etkisi

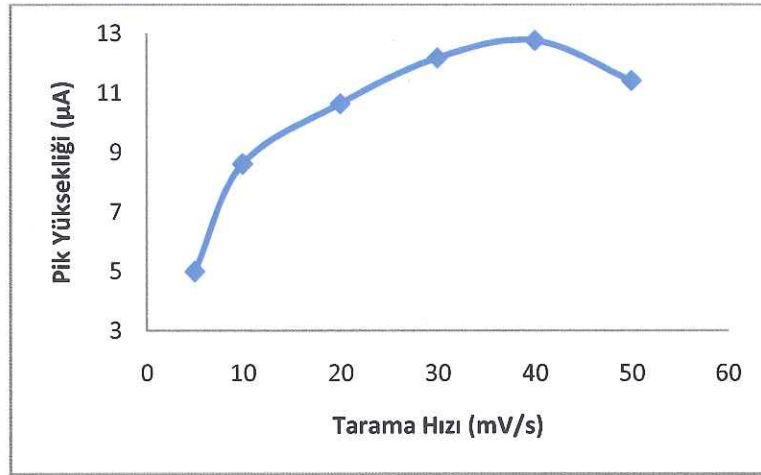
Tarama hızının pik yüksekliğine etkisini inceleyebilmek için; $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ARS ve $5 \mu\text{g/L}$ Sb^{3+} eklenip tarama hızları sırasıyla 10, 20, 30, 40, 50 mV/s değerleri seçilerek alınan voltammogramlar Şekil 3.15’de, bu voltammogramlardan elde edilen pik yükseklikleri Tablo 3.7’de ve bu verilerle çizilen grafik Şekil 3.16’da gösterilmiştir.



Şekil 3.15: Pik yüksekliğinin tarama hızının ile değişim voltammogramları; (0)pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu. Tarama hızları; (1)5 mV/s , (2)10 mV/s , (3)20 mV/s , (4)30 mV/s , (5) 40 mV/s , (6)50 mV/s (C_{ARS} : $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ve C_{Sb} : $5 \mu\text{g/L}$ puls genliği: 50 mV)

Tablo 3.7: Çeşitli tarama hızlarında elde edilen pik yükseklikleri

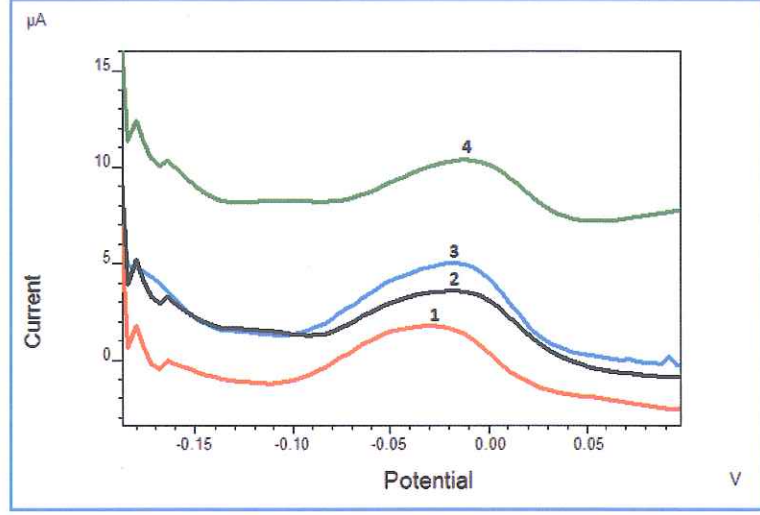
Tarama Hızı (mV/s)	Pik Yüksekliği (μA)
5	4,98
10	8,6
20	10,63
30	12,17
40	12,75
50	11,4



Şekil 3.16: Pik yüksekliğinin tarama hızı ile değişimi (C_{Sb} : $5 \mu\text{g/L}$, C_{ARS} : $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L, C_{tampon} : 0,1 mol/L, pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, puls genliği: 50 mV)

3.6 Kalem Grafit Uç Türünün Etkisi

0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit tamponu içeren çözeltiye $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L ARS ve $5 \mu\text{g/L}$ Sb^{3+} eklenerek sırasıyla 2B, B, HB ve H uç türleri için alınan voltammogramlar Şekil 3.17'de, bu voltammogramlardan elde edilen pik yükseklikleri Tablo 3.8'de gösterilmiştir.



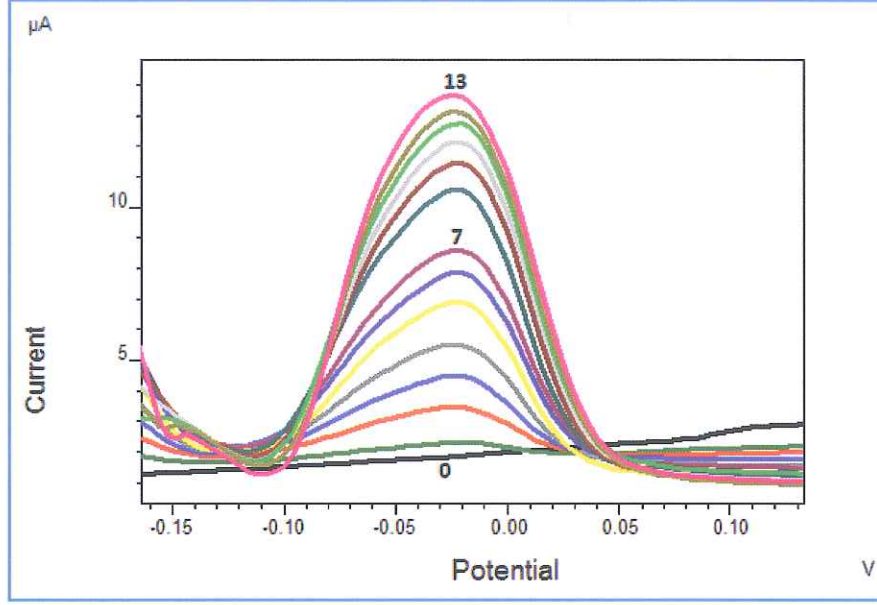
Şekil 3.17: Pik yüksekliğinin uç türü ile değişim voltammogramları (0,1 mol/L pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu ortamında; $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L ARS ve $5 \mu\text{g/L Sb}^{3+}$. Uç türleri; (1) B, (2)HB, (3)2B, (4)H, puls genliği: 50 mV, tarama hızı: 30 mV/s)

Tablo 3.8: Farklı uç türlerinde elde edilen pik yükseklikleri

Uç Türü	Pik Yüksekliği (μA)
2B	4,373
B	3,297
HB	3,163
H	2,671

3.7 Kalibrasyon Grafiği

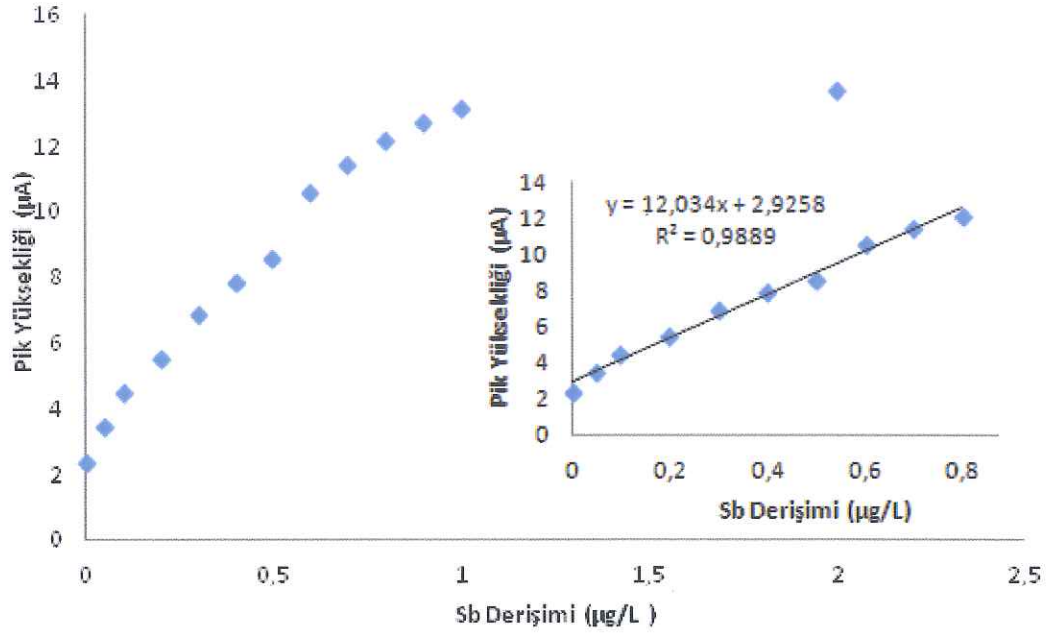
0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponlu ortamda $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L ARS üzerine artan derişimlerde Sb^{3+} ilave edilerek optimum koşullarda kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.18'de, bu voltammogramlardan elde edilen pik yükseklikleri Tablo 3.9'da ve kalibrasyon grafiği Şekil 3.19'da verilmiştir.



Şekil 3.18: Kalibrasyon için elde edilen voltammogramlar ((0) 0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, (1) (0)+ $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L ARS, (2) (1)+0,05 µg/L Sb^{3+} , (3) (1)+0,1 µg/L Sb^{3+} , (4) (1)+0,2 µg/L Sb^{3+} , (5) (1)+0,3 µg/L Sb^{3+} , (6) (1)+0,4 µg/L Sb^{3+} , (7) (1)+0,5 µg/L Sb^{3+} , (8) (1)+0,6 µg/L Sb^{3+} , (9) (1)+0,7 µg/L Sb^{3+} , (10) (1)+0,8 µg/L Sb^{3+} , (11) (1)+0,9 µg/L Sb^{3+} , (12) (1)+1,0 µg/L Sb^{3+} , (13) (1)+2,0 µg/L Sb^{3+} ; puls genliği: 50 mV, tarama hızı: 30 mV/s)

Tablo 3.9: Artan derişimlerde Sb^{3+} eklemelerinde elde edilen pik akımları

Sb^{3+} Derişimi (µg/L)	Pik Akımı (µA)
0	2,311
0,05	3,457
0,1	4,486
0,2	5,503
0,3	6,874
0,4	7,841
0,4	7,841
0,5	8,581
0,6	10,56
0,7	11,44
0,8	12,13
0,9	12,72
1	13,12
2	13,67



Şekil 3.19: Kalibrasyon grafiği (C_{ARS} : $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L, C_{tampon} : 0,1 mol/L pH:2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu, tarama hızı: 30 mV/s, puls genliği: 50 mV)

3.8 Girişim İncelemeleri

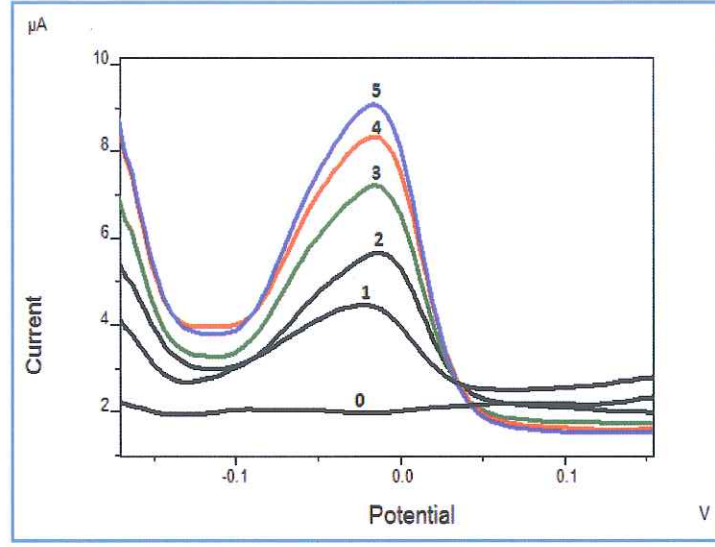
Farklı türde metallerin antimonun pik yüksekliğine etkisini incelemek için 1 µg/L Sb^{3+} 'ün üzerine girişimci iyondan ilk önce 1000 kat olacak şekilde eklenip voltammogramlar alındı. Pik yüksekliğinde $\pm 5\%$ 'lik den daha fazla değişim yapan derişimin girişim yaptığı kabul edildi. İncelenen bazı metallerin antimonun pik yüksekliğine etkisi yüzde bağıl hata olarak Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10: Bazı metallerin yüzde bağıl hata olarak girişim miktarları

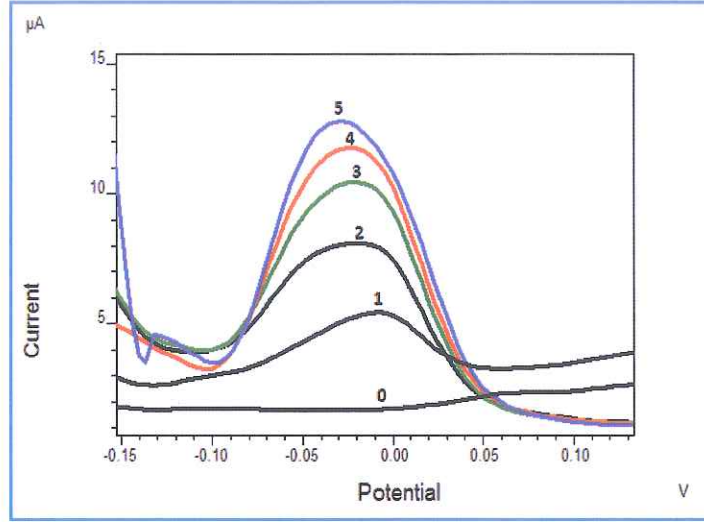
Girişimci İyon	Yüzde Bağıl Hata				
	1000 kat girişimci	250 kat girişimci	100 kat girişimci	50 kat girişimci	1:1 girişimci
Bi^{3+}	+33,94	+28,16	+6,93	+4,45	-
Ca^{2+}	+36,10	+25,54	+25,52	+4,19	-
Cr^{3+}	+41,42	+28,86	+37,88	+36,94	-
Fe^{3+}	+34,50	+33,74	+30,35	+29,64	+21,65
Ni^{2+}	+26,96	+24,88	+28,48	+26,04	+19,18
Pb^{2+}	+33,58	+22,35	+18,48	+9,59	+6,67

3.9 Örnek Uygulamaları

Optimum koşulları ve girişim etkileri belirlenip kalibrasyon grafiği oluşturulan yöntemin içme sularına uygulaması yapılmıştır. 0,00 – 0,50 ve 0,75 µg/L standart Sb^{3+} eklenmiş ambalajlı içme suyu örneklerine, Sb^{3+} 'den her bir katım 0,25 µg/L olacak şekilde toplam 3 standart eklenerek voltammogramlar alınmış, Şekil 3.20 ve Şekil 3.21'de gösterilmiştir. Her deneme 4 kez tekrarlanmıştır. Buna göre geri kazanımlar hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.20: Standart katma voltammogramları (0)0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu+ 10^{-4} mol/L EDTA (1) (0)+ $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L ARS, (2) (1)+0,5 µg/L Sb^{3+} , (3) (2)+0,25 µg/L Sb^{3+} , (4) (2)+0,25 µg/L Sb^{3+} , (5) (2)+0,25 µg/L Sb^{3+} (puls genişliği: 50 mV, tarama hızı: 30 mV/s)



Şekil 3.21: Standart katma voltammogramları (0)0,1 mol/L pH 2 kloroasetik asit/kloroasetat tamponu+ 10^{-4} mol/L EDTA (1) (0)+ $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L ARS, (2) (1)+ $0,75 \mu\text{g/L Sb}^{3+}$, (3) (2)+ $0,25 \mu\text{g/L Sb}^{3+}$, (4) (2)+ $0,25 \mu\text{g/L Sb}^{3+}$, (5) (2)+ $0,25 \mu\text{g/L Sb}^{3+}$ (puls genliği: 50 mV, tarama hızı: 30 mV/s)

Tablo 3.11: Antimon eklenmiş su örneklerinde geri kazanım

Örnek	Eklenen Sb^{3+} ($\mu\text{g/L}$)	Bulunan Sb^{3+} ($\mu\text{g/L}$)	Geri Kazanım (%R)
İçme Suyu	-	<0,04	-
İçme Suyu	0,50	$0,499 \pm 0,056^*$	99,98
İçme Suyu	0,75	$0,788 \pm 0,109^*$	105,15

*4 ayrı ölçümün ortalaması

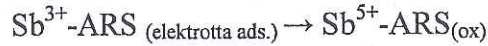
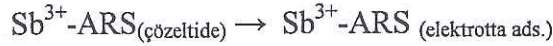
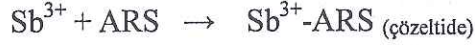
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Antimon, ARS ile kararlı kompleks oluşturmakta ve bu özellik antimonun voltammetrik tayininde kullanılmaktadır[35]. Bu çalışmada da asidik ortamda Sb-ARS kompleksi oluşturulmuş ve kalem grafit elektrot kullanılarak antimon tayini için yeni bir voltammetrik yöntem geliştirilmiştir. Yöntem çözeltide oluşan Sb-ARS kompleksinin elektrot yüzeyine adsorplanması ve adsorplanmış türün anodik yükseltgenmesine dayanmaktadır.

4.1 ARS-Antimon Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri

Şekil 3.1'deki tek başına 5×10^{-5} mol/L Sb^{3+} , tek başına 10^{-5} mol/L ARS ve son olarak 5×10^{-5} mol/L $Sb^{3+} + 10^{-5}$ mol/L ARS karışımının diferansiyel puls voltammogramları incelendiğinde antimonun tek başına olduğunda herhangi bir pik gözlenmediği (Şekil 3.1 pik 1), ARS'nin tek başına olduğunda -20 mV'da düşük bir pik (Şekil 3.1 pik 2), ancak her ikisini de içeren çözeltide ise yaklaşık 0,00 mV'da oldukça yüksek bir pik (Şekil 3.1 pik 3) gözlenmektedir ve bu pik antimon derişimi ile orantılıdır. Ayrıca ARS, Sb^{3+} ve her ikisinin bir arada olduğu durumda alınan döngüsel voltammogramlar incelendiğinde (Şekil 3.8) tek başına ARS'nin -18 mV'da (A piki) anodik pik verdiği, tek başına Sb^{3+} 'ün -13mV'da (B piki) tersinir bir yükseltgenme piki verdiği, her ikisinin bir arada bulunduğu durumdaysa -11,8 mV'da (C piki) yine tersinir bir pik verdiği görülmektedir. Bunlardan B ve C piklerinin potansiyelleri birbirine çok yakın ancak C pikinin (Sb^{3+} -ARS) akımı, B pikine (tek başına Sb^{3+}) ait akımdan yaklaşık 100 kat daha büyüktür. Ayrıca pik potansiyeli az da olsa pozitif doğru kaymıştır. Bu durum, Sb^{3+} -ARS kompleksinin elektrot yüzeyine adsorplandığı ve kompleksteki Sb^{3+} 'ün elektrot yüzeyinde önderişmesi nedeniyle pik akımını arttırdığını düşündürmektedir. Bu sonuçlara göre; asidik ortamda çözeltide Sb^{3+} -ARS kompleksinin oluştuğu, kompleksin elektrot yüzeyine adsorplandığı söylenebilir. Ayrıca diferansiyel puls voltammogramında tek başına ARS'nin düşük bir akıma sahip pik vermesi, ikisinin bir arada iken pik yüksekliğinin önemli derecede artması, kompleksteki her iki türün birden

yükseltendiği düşüncesini akla getirmektedir. ARS'nin elektrot yüzeyine kuvvetle adsorplandığı bilinmektedir. Dolayısıyla elektrot yüzeyine adsorplanmış Sb^{3+} -ARS kompleksindeki ARS'nin yanı sıra Sb^{3+} 'de Sb^{5+} 'e yükseltgenmiş olmalıdır. Nitekim ARS'siz yüksek derişimde Sb^{3+} içeren çözeltilerde alınan voltammogramlarda Sb^{3+} 'ün Sb^{5+} 'e yükseltgenmesine ait pikler gözlenmiştir. Buna göre olası tepkimeler ve olayların aşağıdaki gibi olduğu söylenebilir:



10^{-3} mol/L ARS, 10^{-3} mol/L Sb^{3+} ve 10^{-3} mol/L ARS + 10^{-3} mol/L Sb^{3+} karışımlarının tarama hızına göre alınan döngüsel voltammogramları incelenip $\log(I)$ - $\log(v)$ grafikleri çizildiğinde bu grafiklerin doğrusal olduğu görülmüştür. Ayrıca yine bu grafiklerden elde edilen eğimler sırasıyla; 0,6278, 1,0071 ve 0,6754'dür. Bu sonuçlara göre, $\log(I) - \log(v)$ grafiklerinin doğrusal olması ayrıca eğimlerinin 1'e yakın (0,5'ten büyük) olması sistemimizin adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.2 pH Etkisi

pH ve destek elektrolit türü piklerin ayrılmasında ve pik yüksekliğinde etkili olan önemli çözelti parametrelerindedir. Bu nedenle 0,015-0,5 mol/L aralığında farklı derişimlerde sadece HCl ve pH 1,5 – 3 aralığında kloroasetik asit/kloroasetat tamponlu ortamda voltammogramlar alınmıştır. Sadece HCl içeren ortamda pik akımları ve pik potansiyellerinde düzensizlikler olduğu gözleendiğinden sonraki denemeler kloroasetik asit/kloroasetat tamponlu ortamda yapılmıştır. Buna göre Şekil 3.9, Tablo 3.4 ve Şekil 3.10 incelendiğinde Sb-ARS kompleksine ait pik yüksekliğinin pH 2'de en yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar için pH 2 olan kloroasetik asit/kloroasetat tamponlu ortam seçilmiştir. pH arttıkça pik potansiyelinin negatife doğru kaydığı gözlenmiştir. Pik potansiyelindeki bu kaymalar elektrot tepkimesinde protonun yer aldığını göstermektedir.

4.3 ARS Derişiminin Etkisi

Çözelti içerisinde kararlı bir kompleksin oluşması ve pik yüksekliği ortamdaki ligand derişimine de bağlıdır. Bu nedenle ARS derişiminin pik yüksekliğine etkisi değişik ARS derişimlerinde incelenmiştir. Elde edilen voltammogramlardan (Şekil 3.11) pik yüksekliğinin ARS derişimi ile arttığı ancak $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L'den sonra yaklaşık -100 mV'da yeni bir pikin ortaya çıkması izlenen pikin şeklini bozması nedeniyle $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L ARS derişiminde çalışmak tercih edilmiştir.

4.4 Puls Genliğinin Etkisi

Puls genliği de pik yüksekliğini etkileyen ve genellikle arttıkça pik yüksekliğini arttıran önemli bir cihaz parametresidir. Ancak özellikle yan yana çıkan iki pik olduğunda puls genliği arttıkça iki pikin zamanla birleşmesi de gözlenebilmektedir. Bu nedenle puls genliğinin etkisi 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mV değerleri seçilerek incelenmiş ve beklendiği gibi genlik arttıkça pik yüksekliğinin de arttığı görülmüştür. Ancak 50 mV'dan sonra pikin şeklinde bozulmalar olması nedeniyle 50 mV tercih edilmiştir.

4.5 Tarama Hızının Etkisi

Elektrot tepkimeleri görece olarak yavaş ya da hızlı olabilmektedir. Bu nedenle potansiyel tarama hızı da duyarlılığı etkileyen ve incelenmesi gereken bir cihaz parametresidir. Bu amaçla 10, 20, 30, 40, 50 mV/s değerleri seçilerek voltammogramlar alınmıştır. Buna göre tarama hızı arttıkça 40 mV/s'ye kadar pik yüksekliği düzenli olarak artmakta ve daha sonra neredeyse sabit kalmaktadır. Pik şeklinin düzgün ve pik yüksekliğinin yeterince büyük olduğu 30 mV/s çalışma için tercih edilmiştir.

4.6 Kalem Grafit Uç Türünün Etkisi

Kalem grafit elektrodun mekanik ve elektriksel özelliği içerisindeki grafit ve diğer katkı maddelerinin miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle çözelti içeriği tamamen aynı olmak koşuluyla sertlik sırası giderek artan 2B, B, HB ve H uç türlerinde voltammogramlar alınmıştır. Voltammogramlar incelendiğinde pik yüksekliğinin 2B uç türünde en iyi olduğu anlaşılmaktadır. Genel olarak zemin akımının B türlerinde daha düşük, H türünde ise yüksek olduğu yani sertlik arttıkça zemin akımının da arttığı görülmektedir. B türleri kendi içerisinde karşılaştırıldığında en düşük zeminin B ucunda olduğu 2B ve HB'nin ise hemen hemen aynı olduğu söylenebilir. Çalışmalar için 2B uç türü seçilmiştir.

4.7 Kalibrasyon Grafiği

Buraya kadar yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde Sb^{3+} tayini için saptanan çözelti ve cihaz parametreleri Tablo 4.1'de özetlenmiştir. Bu koşullarda kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Buna göre grafik 0.15 – 0.80 $\mu g/L$ arasında doğrusaldır ve doğru denklemi $I_p(\mu A) = 12,03C_{Sb} + 2.93$ ($R^2 = 0,9889$)'dir. Kör çözeltilisinin standart sapması esas alınarak belirtme alt sınırı (3s) ve tayin sınırı (10s) sırasıyla 0.04 $\mu g/L$ ve 0.15 $\mu g/L$ olarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.1: Sb^{3+} tayini için saptanan çözelti ve cihaz parametreleri

Parametre	Değer
pH ve destek	pH:2 kloroasetik asit/ kloroasetat tamponu
ARS Derişimi	$2,5 \times 10^{-5}$ mol/L
Puls Genliği	50 mV
Tarama Hızı	30 mV/s
Uç Türü	2B

4.8 Girişim İncelemeleri

Yöntem seçiciliğinin incelenmesi için ARS ile kompleks yaptığı düşünülen Bi^{3+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonlarının girişimci etkileri incelenmiş ve Sb^{3+} 'e göre Bi^{3+} ve Ca^{2+} iyonları 100 kat fazla olduğunda, Cr^{3+} iyonu 50 kat fazla olduğunda, Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Pb^{2+} iyonları 1:1'e kadar oldukça önemli miktarda pozitif hataya neden olduğu görülmüştür.

4.9 Örnek Uygulaması

Yöntemin ambalajlı içme sularındaki Sb^{3+} tayinine standart katma yöntemi kullanılarak uygulanmıştır. Bunun için önce içme suyu örneğine doğrudan uygulanmış ve Sb^{3+} belirtme alt sınırının altında bulunmuştur. Aynı örnek üzerine 0,50 ve 0,75 $\mu\text{g/L}$ standart Sb^{3+} eklenmiş örneklerde geri kazanımlar sırasıyla %99,98 ve %105,15 olarak hesaplanmıştır. Bu verilerden de anlaşılacağı gibi yöntem içme sularında Sb^{3+} tayini için oldukça iyi sonuç vermektedir. Dünya sağlık örgütünün içme sularındaki Sb^{3+} limitinin 5 $\mu\text{g/L}$ olduğu düşünüldüğünde yöntemin bu amaçla kullanılabilmesi anlaşılmaktadır.

4.10 Sonuç

Kalem grafit elektrot kullanılarak adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi ile antimon tayini için optimum koşullar saptanmış ve yöntemin içme sularında eser düzeyde antimon tayini için kullanılabilmesi görülmüştür. Kalem grafit gibi tek kullanımlık, ucuz ve cıva dışındaki diğer katı elektrotlardaki gibi ön hazırlık veya temizleme, parlatma gibi zaman alıcı adımlar içermeyen ve bu nedenle hızlı bir elektrot materyali kullanarak Sb^{3+} tayini yapılabilmektedir. Yöntem duyarlılığı içme suyu limitlerini kontrol etmek açısından oldukça iyidir. Girişimci iyonların içme sularındaki düzeylerinin az olması yöntem etkilerini de azaltmaktadır. Yine de gerektiğinde bunların girişimi ortama uygun derişimde EDTA eklenerek giderilebilir.

5. KAYNAKÇA

- [1] Toghil, K.E., Lu, M. and Compton, R.G. ,“Electrochemical determination of antimony”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 3057-3076, (2011).
- [2] Wikipedia, “Antimony [online]”, (2 Ağustos 2012) <http://en.wikipedia.org/wiki/Antimony> , (2010).
- [3] Roper, W. L., “Antimony and it’s toxicology profile [online] “ (2 Ağustos 2012) <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf> . , *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, (1992).
- [4] Montserrat, F., Nelson, B. and Yu-Wei, C., *Antimony in the enviroment: a rewiev focused on natural waters I. Occuranc*, 57, *Earth-Science Rewievs*, 125-176, (2002).
- [5] Zong, P., Long, J., and Nagaosa, Y., “Determination of total antimony (III, V) by square-wave anodic stripping voltammetry with in situ plated bismuth film electrode”, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*,91 (5), 421-430, (2011).
- [6] Wikipedia, “Polyethyleneterephthalate [online]”, (2 Ağustos 2012) <http://en.wikipedia.org/wiki/Polyethyleneterephthalate> , (2010).
- [7] Yu, J., Dai, P., Ge, S., Zhu, Y., Zhang, L. And Cheng, X., “Catalytic dynamic spectrofluorimetry determination trace antimony using new type arsenoxylphenylazo rhodanine”, *Spectrochimica Acta*, 72, 17-21, (2009).
- [8] Sanchez Rojas, F., Bosh Ojeda, C. and Cano Pavon, J.M., “An ion-exchange method for speciation of antimony by flow injeccion electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, 71, 918-922, (2007).
- [9] Fan, Z., “Determination of antimony (III) and total antimonu by single-drop microextraction combined with electrothermal atomic absoption spectrometry”, *Analytica Chimica Acta*, 585, 300-3004, (2007).

- [10] Jiang, X., Wen, S. and Xiang, G., "Cloud point extraction combined with electrothermal atomic absorption spectrometry for the speciation of antimony (III) and antimony (V) in food packing materials", *Journal of Hazardous Materials*, 175, 146-150, (2010).
- [11] Kozak, L., and Niedzielski, P., "The simultaneous arsenic, antimony and selenium determination in water samples by batch hydride generation atomic absorption spectrometry", *Analytical Letters*, 44, 2312-2320, (2011).
- [12] Yersel, M., Erdem, A., Eroğlu, A.E., Talal, S., "Separation of trace antimony and arsenic prior to hydride generation atomic absorption spectrometric determination", *Analytica Chimica Acta*, 534, 293-300, (2005).
- [13] Erdem, A., Eroğlu, A. E., "Speciation and preconcentration of inorganic antimony in waters by Duolite GT-73 microcolumn and determination by segmented flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry (SFI-HGAAS)", *Talanta*, 68, 86-92, (2005).
- [14] Reinaldo Calixto de, C., Patricia, G., Iracema, T., , Aderval S. L., "Minimization of Cu and Ni interferences in the determination of Sb by hydride generation atomic absorption spectrometry: the use of picolinic acid as masking agent and the influence of L-cysteine", *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 463-472, (2002).
- [15] Zhong-xi, L., Yue-an, G., "Simultaneous determination of trace arsenic, antimony, bismuth and selenium in biological samples by hydride generation fourchannel atomic fluorescence spectrometry", *Talanta*, 65, 1318-1325, (2005).
- [16] Edwar, F., Hugo, P., Ida De, G., Martine Potin,-G., "Redox speciation analysis of antimony in soil extracts by hydride generation atomic fluorescence spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1279-1289, (2003).
- [17] Patricia, C.M., M.Luisa, C., Agustin, P., Miguel de la, G., "Determination of arsenic and antimony in milk by hydride generation atomic fluorescence spectrometry", *Talanta*, 60, 787-799, (2003).

- [18] Jean Yves, C., Christian Louis, M., "Determination of major antimony species in seawater by continuous flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 504, 209–215, (2004).
- [19] Ilander, A. and Vaisanen, A., "The determination of antimony and arsenic concentrations in fly ash by hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 689, 178-183, (2011).
- [20] Lopez-Moliner, A., Echegoyen, Y., Sipiera, D. and Castillo, J.R., "Antimony (V) volatilization with bromide and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Talanta*, 66, 863-86, (2005).
- [21] Chih-Shyue, C. and Shih-Jen, J., "Determination of As, Sb, Bi and Hg in water samples by flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry with an in situ nebulizer/hydride generator", *Spectrochimica Acta Part B*, 51, 1813-1821, (1996).
- [22] Sawomir, G., Ewa, B., Adam, H., Zbigniew, F., and Krystyna, S., "Determination of total antimony and antimony (V) by inductively coupled plasma mass spectrometry after selective separation of antimony (III) by solvent extraction with *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamin", *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 793-800, (2000).
- [23] Sun, Y.C., Yang, J.Y., "Simultaneous determination of arsenic(III,V), selenium(IV,VI), and antimony(III,V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis", *Analytica Chimica Acta*, 395, 293-300, (1999).
- [24] Einar, J., Trond, R., "The polarographic determination of antimony", *Analytica Chimica Acta*, 54, 261-269, (1971).
- [25] Lu, M., Toghill, K.E., Phillips, M.A. and Compton, R.G., "Anodic stripping voltammetry of antimony at unmodified carbon electrode", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1, 1-15, (2011).
- [26] Lu, M., Rees, N.V. and Compton, R.G., "Determination of Sb(V) using differential pulse anodic stripping voltammetry at an unmodified edge plane pyrolytic graphite electrode", *Electroanalysis*, 24, 1306-1310, (2012).

- [27] Quentell, F. and Filella, M., "Determination of inorganic antimony species in seawater by differential pulse anodic stripping voltammetry: stability of the trivalent state", *Analytica Chimica Acta*, 452, 237-244, (2002).
- [28] Bond, A.M., Kratsis, S., Micheal, O., Newman, G., "Combined use of differential pulse adsorptive and anodic stripping techniques for the determination of antimony(III) and antimony(V) in zinc electrolyte", *Analytica Chimica Acta*, 372, 307-314, (1998).
- [29] Zong, P. and Nagaosa, Y., "Determination of antimony (III) and (V) in natural water by cathodic stripping voltammetry with in-situ plated bismuth film electrode", *Microchim Acta*, 166, 139-144, (2009).
- [30] Zhou, C., Lu, Y., Li, X., Luo, C., Zhang, Z., You, J., "Adsorptive stripping voltammetric determination of antimony", *Talanta*, 46, 1531-1536, (1998).
- [31] Sander, S., "Simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum(IV), uranium(VI), vanadium(V) and antimony(III)" *Analytica Chimica Acta*, 394, 81-89, (1999).
- [32] Gomez González, M.J., Domínguez-Renedo, O., Arcos-Martínez, M.J., "Speciation of antimony by adsorptive stripping voltammetry using pyrogallol", *Talanta*, 71, 691-698, (2007).
- [33] Şahin, İ. and Nakiboğlu, N., "Determination of Antimony in the Presence of Hematoxylin by Adsorptive Stripping Voltammetry", *6th Aegean Analytical Chemistry Days*, Pamukkale University-Denizli, (2008).
- [34] Erden, S., Durmus, Z. and Kılıç, E., "Simultaneous determination of antimony and lead in gunshot residue by cathodic adsorptive stripping voltammetric methods", *Electroanalysis*, 23 (8), 1967-1974, (2011).
- [35] Şahin, İ., Ertaş, F.N. and Nakiboğlu, N., "Adsorptive stripping voltammetric determination of antimony by using alizarin red s", *Analytical Letters*, 41, 2621-2633, (2008).

- [36] Tavares, P.H.C.P. and Barbeira, P.J.S., "Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes", *J Appl Electrochem*, 38, 827-832, (2008).
- [37] Wang, J., Kawde, A. and Sahlin, E., "Renewable pencil electrodes for highly sensitive stripping potentiometric measurements of DNA and RNA", *Analyst*, 125, 5-7, (2000).
- [38] Levent, A., Yardim, Y. and Senturk, Z., "Voltammetric behavior of nicotine at pencil graphite electrode and its enhancement determination in the presence of anionic surfactant", *Electrochimica Acta*, 55, 190-195, (2009).
- [39] El-Shahawi, M.S., Bashammakh, A.S., Al-Sibaai, A.A., Bahaffi, S.O. and Al-Gohani, E.H., "Chemical speciation of antimony (III and V) in water by adsorptive cathodic stripping voltammetry using the 4-(2-Thiazoilylazo)-Resorcinal", *Electroanalysis*, 23 (3), 747-754, (2011).
- [40] Domínguez-Renedo, O., Gomez González, M.J., Arcos-Martínez, M.J., "Determination of antimony (III) in real samples by anodic stripping voltammetry using a mercury film screen-printed electrode", *Sensors*, 9, 219-231, (2009).
- [41] Opydo, J., "Use of anodic stripping voltammetry for determination of antimony in soils", *ECOpole*, 2, 369-372, (2008).
- [42] Locatelli, C., Torsi, G., "Analytical procedures for the simultaneous voltammetric determination of heavy metals in meals", *Microchemical Journal*, 75, 233-240, (2003).
- [43] Yılmaz, S.B., "Adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile antimon tayini", Yüksek lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006).