

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



**ALİZARİN RED S'NİN VOLTAMMETRİK DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ VE TİRON VARLIĞINDA KALEM GRAFİT
ELEKTROT İLE VOLTAMMETRİK BOR TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LOKMAN LİV

BALIKESİR, TEMMUZ - 2012

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



ALİZARİN RED S'NİN VOLTAMMETRİK DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ VE TİRON VARLIĞINDA KALEM GRAFİT
ELEKTROT İLE VOLTAMMETRİK BOR TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LOKMAN LİV

BALIKESİR, TEMMUZ - 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

Lokman LİV tarafından hazırlanan “ALİZARİN RED S’İN VOLTAMMETRİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ VE TİRON VARLIĞINDA KALEM GRAFİT ELEKTROT İLE VOLTAMMETRİK BOR TAYİNİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 30.07.2012 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 NAKİBOĞLU

Üye
Prof. Dr. Raif KURTARAN

Üye
Yrd. Doç. Dr. İbrahim ŞAHİN


.....

.....

.....

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 2012/61 no'lu proje ile desteklenmiştir.**

ÖZET

**ALİZARİN RED S'NİN VOLTAMMETRİK DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ VE TİRON VARLIĞINDA KALEM GRAFİT ELEKTROT
İLE VOLTAMMETRİK BOR TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
LOKMAN LİV
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. NURİ NAKİBOĞLU)
BALIKESİR, TEMMUZ - 2012**

Bu tez çalışması iki ayrı kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, Alizarin Red S'nin (ARS) yalın karbon pasta elektrotta elektrokimyasal davranışlarına pH etkisi, tarama hızının etkisi ve hidrazin varlığının etkisi incelenmiştir. ARS'nin pH'ye bağımlı olarak toplam 5 tane yükseltgenme piki, 6 tane de indirgenme piki verdiği gözlenmiştir (örnek olarak pH 6'da -490 mV, -120 mV, 442 mV ve 897 mV'ta yükseltgenme pikleri, 359 mV, -184 mV ve -577 mV'ta indirgenme pikleri vermiştir). Hidrazin varlığında pH 6'da, ARS'nin 428 mV'daki yükseltgenme pikinin katalizlendiği gözlenmiştir.

İkinci kısımda kalem grafit elektrotta tiron varlığında dolaylı olarak bor tayini için pik akımını etkileyen parametreler, fosfat tamponu derişimi, potasyum klorür derişimi, tiron derişimi, tarama hızı, adım genliği ve puls genliği incelenmiş ve sırasıyla 0.06 mol/L, 0.2 mol/L, 5×10^{-3} mol/L, 5 mV/s, 5 mV ve 60 mV olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiğinin iki doğrusal bölgeden oluştuğu görülmüş ve doğrusal aralıkların sırasıyla 0.279-4.000 mg/L ve 4.000-9.000 mg/L olduğu gözlenmiştir. Belirtme ve tayin sınırları sırasıyla 0.084 mg/L ve 0.279 mg/L'dir. Yöntemin bağıl standart sapması (RSD), 1 mg/L bor varlığında (N=7) 4.6 bulunmuştur. Yöntem yüksek bor içerikli su örneklerine uygulanmış ve %91.6-103.0 aralığında gerikazanım hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ICP-AES yöntemiyle karşılaştırılmış ve istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: bor, tiron, hidrazin, Alizarin Red S, diferansiyel puls voltammetrisi.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF VOLTAMMETRIC BEHAVIOURS OF ALIZARIN RED S AND VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF BORON WITH PENCIL GRAPHITE ELECTRODE IN THE PRESENCE OF TIRON

MSC THESIS

LOKMAN LİV

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

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

BALIKESİR, JULY 2012

This study consists of two separate section. In the first section, pH effect, the effect of scan rate and the existence of hydrazine to the voltammetric behaviours of Alizarin Red S (ARS) have been investigated at bare carbon paste electrode. It is observed that ARS has five oxidation peaks and six reduction peaks depending on the pH (for example in pH 6, at -490 mV, -120 mV, 442 mV and 897 mV for oxidation peaks and 359 mV, -184 mV and -577 mV for reduction peaks). It has been observed that the oxidation peak at 428 mV was catalyzed in the presence of hydrazine.

In the second section of the study, for indirect determination of boron in the presence of tiron at pencil graphite electrode, the parameters affecting the peak current such as the concentration of phosphate buffer, the concentration of potassium chloride, the concentration of tiron, scan rate, step amplitude and puls amplitude were investigated and found as 0.06 mol/L, 0.2 mol/L, 5×10^{-3} M, 5 mV/s, 5 mV and 60 mV, respectively. It was found that the calibration graph obtained in the optimum conditions has two linear parts. The linear range of the two graphs was 0.279-4.000 mg/L and 4.000-9.000 mg/L, respectively. The limit of detection and the limit of quantification were calculated as 0.084 mg/L and 0.279, respectively. Relative standard deviation of the method (RSD) was found as 4.6 for 1 mg/L B (N=7). The method has been applied to the water sample with high boron content and the recoveries were calculated in the range of 91.6%-103.0%. The results were compared with the ICP-AES results and no statistical difference was found.

KEYWORDS: boron, tiron, hydrazine, Alizarin Red S, differential pulse voltammetry.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Alizarin Red S.....	1
1.2 Tiron.....	5
1.3 Bor ve Bor bileşikleri.....	6
1.4 Bor Tayin Yöntemleri.....	10
1.4.1 Volumetrik Yöntem ile Bor Tayini.....	10
1.4.2 Spektroskopik Yöntemler.....	10
1.4.2.1 Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi ile Bor Tayin Yöntemleri.....	11
1.4.2.2 Florimetrik Bor Tayin Yöntemleri.....	12
1.4.2.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ve Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) ile Bor Tayin Yöntemleri.....	12
1.4.2.4 ICP-OES ve ICP-MS ile Bor Tayin Yöntemleri.....	13
1.4.3 Nükleer Tepkimeye Dayalı Bor Tayin Yöntemleri.....	14
1.4.4 Kromatografik Yöntem ile Bor Tayini.....	14
1.4.5 Elektroanalitik Yöntemler.....	15
2. MATERYAL ve METOD.....	21
2.1 Alizarin Red S' in Voltammetrik Davranışlarının İncelenmesi.....	21
2.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	21
2.1.2 Yalın Karbon Pasta Elektrodunun Hazırlanması ve Aktivasyonu.....	22
2.1.3 ARS'nin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi.....	22
2.1.4 Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri.....	22
2.1.4.1 ARS' nin Hidrazin Varlığında Davranışı.....	23
2.2 Tiron ile Voltammetrik Bor Tayini.....	24
2.2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar.....	24
2.2.2 Kalem Grafit Elektrodun Hazırlanması ve Aktivasyonu.....	25
2.2.3 Tiron-Bor Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri.....	25
2.2.4 Bor-Tiron Kompleksinin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi.....	26
2.2.5 Fosfat Tamponu Derişiminin Etkisi.....	26
2.2.6 Tiron Derişiminin Etkisi.....	26
2.2.7 Potasyum Klorür Derişiminin Etkisi.....	26
2.2.8 Kalem Grafit Ucu Türütün Etkisi.....	27
2.2.9 Tarama Hızının Etkisi.....	27
2.2.10 Adım Genliğinin Etkisi.....	27
2.2.11 Puls Genliğinin Etkisi.....	27
2.2.12 Yöntem Validasyonu.....	28

2.2.13	Yöntemin Bor İçerikli Su Örneklerine Uygulanması	28
3.	BULGULAR	30
3.1	Alizarin Red S' in Voltammetrik Davranışlarının İncelenmesi	30
3.1.1	ARS'nin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi	30
3.1.1.1	Piklerin Yorumlanması	33
3.1.2	Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri	43
3.1.3	ARS'nin Hidrazin Varlığında Davranışı	49
3.1.3.1	ARS-Hidrazin Sisteminin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi	51
3.1.3.2	Yöntem Validasyonu.....	53
3.1.3.3	Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri	55
3.2	Tiron ile Voltammetrik Bor Tayini	58
3.2.1	Tiron-Bor Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri	58
3.2.2	Bor-Tiron Kompleksinin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi	60
3.2.3	Fosfat Tamponu Derişiminin Etkisi.....	62
3.2.4	Tiron Derişiminin Etkisi	64
3.2.5	Potasyum Klorür Derişiminin Etkisi.....	66
3.2.6	Kalem Grafit Ucu Türünün Etkisi	68
3.2.7	Tarama Hızının Etkisi.....	69
3.2.8	Adım Genliğinin Etkisi	70
3.2.9	Puls Genliğinin Etkisi	72
3.2.10	Yöntem Validasyonu	74
3.2.11	Yöntemin Bor İçerikli Su Örneklerine Uygulanması	76
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	79
4.1	Alizarin Red S'in Voltammetrik Davranışlarının İncelenmesi	79
4.2	Tiron ile Voltammetrik Bor Tayini	83
5.	KAYNAKLAR.....	87

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Alizarin Red S' in molekül formülü	1
Şekil 1.2: Tiron'un molekül formülü	5
Şekil 3.1: pH 2-7 aralığında alınan voltammogramlar	30
Şekil 3.2: pH 8-12 aralığında alınan voltammogramlar	31
Şekil 3.3: ARS'nin katodik bölgedeki pikinin pik yüksekliğinin pH'ye göre değişimi.....	32
Şekil 3.4: ARS'nin anodik bölgedeki pikinin pik alanının pH'ye göre değişimi.....	32
Şekil 3.5: $E_{p,a}$ -pH grafiği	32
Şekil 3.6: pH 2'de ARS'nin davranışı	33
Şekil 3.7: pH 3'de ARS'nin davranışı	34
Şekil 3.8: pH 4'de ARS'nin davranışı	35
Şekil 3.9: pH 5'de ARS'nin davranışı	36
Şekil 3.10: pH 6'da ARS'nin davranışı	37
Şekil 3.11: pH 7'de ARS'nin davranışı	38
Şekil 3.12: pH 8'de ARS'nin davranışı	39
Şekil 3.13: pH 9'da ARS'nin davranışı	40
Şekil 3.14: pH 10'da ARS'nin davranışı	41
Şekil 3.15: pH 11'de ARS'nin davranışı	42
Şekil 3.16: pH 12'de ARS'nin davranışı	43
Şekil 3.17: Artan tarama hızlarında ARS için genel voltammogramlar	44
Şekil 3.18: ARS'nin anodik bölgedeki pikinin artan tarama hızlarıyla elde edilen döngüsel voltammogramları	45
Şekil 3.19: $I_{a,yük}-\sqrt{v}$ grafiği.....	46
Şekil 3.20: $\log(I_{a,yük})-\log(v)$ grafiği	46
Şekil 3.21: Artan tarama hızlarında ARS için genel voltammogramlar	47
Şekil 3.22: ARS'nin katodik bölgedeki pikinin artan tarama hızlarıyla elde edilen döngüsel voltammogramları	47
Şekil 3.23: $I_{c,yük}-\sqrt{v}$ grafiği.....	48
Şekil 3.24: $\log(I_{c,yük})-\log(v)$ grafiği	49
Şekil 3.25: ARS üzerine hidrazin eklemesi	50
Şekil 3.26: Hidrazin üzerine ARS eklemesi	50
Şekil 3.27: Tüm ölçümlerin voltammogramları	51
Şekil 3.28: ARS-Hidrazin katalitik sisteminin farklı pH'lerde davranışları	52
Şekil 3.29: ARS-Hidrazin katalitik sisteminin pH'ye bağımlı davranışı	53
Şekil 3.30: ARS üzerine artan derişimlerde hidrazin ilaveleri	54
Şekil 3.31: Kalibrasyon grafiği.....	55
Şekil 3.32: ARS-Hidrazin katalitik sisteminin artan tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları.....	56
Şekil 3.33: Anodik pik akımı ile tarama hızının karekökü arasındaki değişim.....	57
Şekil 3.34: $\log(I_a)$ ile $\log(v)$ arasındaki değişim.....	57
Şekil 3.35: $I_a/\sqrt{v}-v$ değişimi	57
Şekil 3.36: Farklı tarama hızlarındaki voltammogramlar	58
Şekil 3.37: $I_a-\sqrt{v}$ değişimi	59

Şekil 3.38: $\log(I_a)$ - $\log(v)$ değişimi.....	60
Şekil 3.39: Bor-Tiron kompleksinin farklı pH'lerdeki davranışları.....	61
Şekil 3.40: pH-Pik yüksekliği değişimi.....	62
Şekil 3.41: Fosfat tamponu derişiminin etkisi.....	63
Şekil 3.42: Fosfat tamponu derişimi-pik yüksekliği değişimi.....	64
Şekil 3.43: Tiron derişiminin etkisi.....	65
Şekil 3.44: Pik yüksekliğinin tiron derişimiyle değişimi.....	66
Şekil 3.45: İyon şiddetinin etkisi.....	67
Şekil 3.46: KCl derişimi-pik yüksekliği değişimi.....	67
Şekil 3.47: Uç turleri denemeleri.....	68
Şekil 3.48: Tarama hızı denemeleri.....	69
Şekil 3.49: Tarama hızı-pik alanı değişimi.....	70
Şekil 3.50: Adım genliğinin etkisi.....	71
Şekil 3.51: Adım genliği-pik yüksekliği değişimi.....	72
Şekil 3.52: Adım genliği-pik alanı değişimi.....	72
Şekil 3.53: Puls genliğinin etkisi.....	73
Şekil 3.54: Puls genliği-pik yüksekliği değişimi.....	73
Şekil 3.55: Kalibrasyon voltammogramları.....	74
Şekil 3.56: Kalibrasyon grafiği.....	75
Şekil 3.57: Çeşme suyu örneğine ait voltammogramlar.....	76
Şekil 3.58: Kuyu suyu örneğine ait voltammogramlar.....	77

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1: Tiron bileşiğinin özellikleri	5
Tablo 1.2: Bor elementinin bazı özellikleri.....	6
Tablo 1.3: Bor tayini için kullanılan bazı voltammetrik yöntemler	20
Tablo 3.1: Ortam pH'sinin ARS'nin pik akımına etkisi.....	31
Tablo 3.2: ARS'nin anodik bölgedeki piki için elde edilen veriler	45
Tablo 3.3: ARS'nin katodik bölgedeki piki için elde edilen veriler	48
Tablo 3.4: ARS-Hidrazin katalitik sistemi için farklı pH'lerde elde edilen veriler	52
Tablo 3.5: ARS üzerine artan derişimlerde hidrazin ilaveleri.....	54
Tablo 3.6: ARS-Hidrazin sisteminin döngüsel voltammogramlarından elde edilen veriler	56
Tablo 3.7: Tarama hızlarına bağlı pik akımlarının değişimi	59
Tablo 3.8: Bor-Tiron kompleksinin pH'ye bağlı pik yükseklik ve pik alanları	61
Tablo 3.9: Fosfat tamponu derişimiyle pik yüksekliği ve pik alanlarının değişimi	63
Tablo 3.10: Tiron derişiminin pik yüksekliği ve pik alanına etkisi	65
Tablo 3.11: İyon şiddetinin pik yükseklik ve pik alanlarına etkisi	67
Tablo 3.12: Uç türleri denemeleri	69
Tablo 3.13: Tarama hızı ile pik yükseklik ve pik alanlarının değişimi.....	70
Tablo 3.14: Adım genliği ile pik yükseklik ve pik alanlarının değişimi.....	71
Tablo 3.15: Puls genliğinin pik yükseklik ve pik alanlarına etkisi	73
Tablo 3.16: Girişim etkisi incelenen ve girişim yapan iyonlar	75
Tablo 3.17: Yüzde bağlıl hata olarak girişim miktarları	75
Tablo 3.18: Su örneklerinde bor tayini için önerilen yöntemin sonuçları ile ICP-AES sonuçlarının karşılaştırılması	77
Tablo 3.19: Bor katılmış su örneklerinde geri kazanım (%R)	78
Tablo 4.1: Bor-Tiron sistemi için optimize edilen parametreler	85

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim süresince, laboratuvar olanaklarının hazırlanması ve deney sonuçlarının yorumlanmasında, analitik kimya ile ilgili temelimin oluşmasında, hem akademik hem de sosyal yönden gelişmemde çok önemli bir yere sahip olan değerli hocam Nuri NAKİBOĞLU'na teşekkürlerimi sunuyorum.

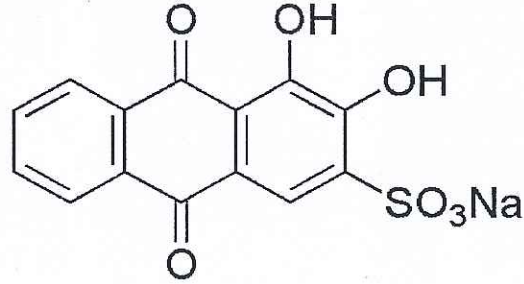
Her türlü laboratuvar olanaklarını kullandığım Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Başkanlığı'na, Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi Müdürlüğü'ne, tez hazırlama sürecindeki her türlü yardımları, güzel sohbeti ve iyi bir dinleyici vasfı taşıyan değerli hocam Özlem KARAKOÇ'a, deneysel süreçte büyük yardımları olan değerli hocalarım İbrahim ŞAHİN ve Zeki TÜNAY'a, ayrıca değerli abim Feyzullah TOKAY'a ve tüm ilgililere teşekkür ederim.

Son olarak bana çalışmayı sevdiren ve bu günlere gelmemde hem maddi hem manevi olarak ölçülemeyecek derecede emekleri geçen, her zaman destek olan sevgili babama ve anneme gönülden teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

1.1 Alizarin Red S

Alizarin Red S (3,4-dihidroksi-9,10-diokso-2-antrasensülfonik asit) bir antrakinon türevi olup, iyi bilinen biyolojik bir boyar maddedir [1-5]. Fiziksel olarak turuncu-sarı toz halindedir. Suda %7.7, etanolde %0.15 ve eterde ise kısmen çözünmektedir. Erime sıcaklığı 287 ile 289 °C civarındadır. Çok asidik pH'lerdeki sulu çözeltisi sarı renkte olup, pH 3.5 ile 6.5 arasında sarıdan pembeye renk geçişi görülür. pH 6.5 ile 9.4 aralığında pembeden turuncuya, pH 9.4 ile 12 aralığında ise turuncudan mora renk geçişi gözlenir. Sentetik yöntemlerle elde edilir. pH'ye bağımlı olarak 423 nm, 546 nm, 556 nm ve 596 nm dalga boylarında maksimum absorpsiyon yapar [6].



Şekil 1.1: Alizarin Red S' in molekül formülü [6]

ARS günümüzde değişik çalışmalarda çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. ARS' nin uygulama alanları;

i) Canlı organizmalarda uygulamaları: Bakteri, kemik, kırıkta, diş tabakaları, balık, kalp kası, protein parçacıkları, kalsiyumlu dokular, saç ve keratin lifler gibi canlı organizmaların boyanmasında kullanılmaktadır [6].

ii) Biyolojik uygulamaları: Laktik asit bakterilerinin, mikroorganizmaların ve Candida mantar türünün belirlenmesinde; mide rahatsızlıklarının ve virüslü hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır [6].

iii) **Endüstriyel uygulamaları:** Kimyasal ve mekanik cilalamada, mürekkeplerde, yapıştırıcılarda, ozon sensörleri yapımında, kimyasal savaş maddelerinde, deterjanların ve renkli kumaşların üretiminde kullanılmaktadır [6].

Bunların yanı sıra kuvvetli şelatlaştırıcı özelliğinden dolayı metal iyonlarının tayininde [7] ve bu özelliğinden dolayı bu metallerin atık sulardan ayrılmasında kullanılabilir [8]. ARS ile ilgili yapılan bir çalışmada, katalitik adsorptif sıyırma voltammetrisi kullanılarak, yalın karbon pasta elektrotta ARS ve persülfatlı ortamda bakır tayini için bir yöntem geliştirilmiş ve yöntemin su ve toprak örneklerine uygulanabilir olduğu bulunmuştur. Bu yöntemde bakır tayini, ARS-Cu(II) kompleksinin CPE üzerinde zenginleştirilip sıyırılmasıyla yapılmıştır. Kompleksteki Cu(II)'nin katodik sıyırma akımının artması, öncelikle kompleksteki Cu(II)'nin elektrokimyasal olarak indirgenip sonradan persülfat aracılığıyla yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır. Deney, pH 4.56 ± 0.1 Britton-Robinson tamponlu ortamda, 3.6×10^{-5} mol/L ARS ve 1.6×10^{-3} mol/L $K_2S_2O_8$ varlığında gerçekleştirilmiş, $-0.2V$ 'ta 180 s biriktirme işlemi uygulanmıştır. Yöntem için doğrusal aralık 8.0×10^{-10} - $\sim 3.0 \times 10^{-8}$ mol/L olup, belirtme sınırı ile tayin sınırı sırasıyla 1.6×10^{-10} mol/L ve 5.3×10^{-10} mol/L'dir [9]. Benzer şekilde ARS'nin Al [10], B [11], Mo [12] ve Sb [13] gibi katyonlarla kompleks yapma özelliğinden yararlanarak bunların eser düzeyde tayin yöntemleri geliştirilmiştir.

Opydo [10] ağaç örneklerindeki (odun, yaprak ve kökler) alüminyum'un belirlenmesi için katodik adsorptif sıyırma voltammetrisine dayanan bir yöntem geliştirilmiştir. Al(III), ARS ile kompleksleştirildikten sonra asılı cıva damla elektrodu yardımıyla adsorptif sıyırma voltammetrisi ile tayin edildi. Deney optimum koşullarda (30-90 s biriktirme süresi, $-0.70V$ biriktirme potansiyeli (kalomel elektroda karşı), destek elektrolit olarak 0.1 M pH 8.2 amonyak/amonyum klorür tamponu ve 10^{-5} M ARS derişimi) gerçekleştirildi. Yöntemin doğrusal aralığı 2.5×10^{-8} - 3.5×10^{-7} mol/L olup, belirtme sınırı 2.5×10^{-8} mol/L'dir.

Şahin ve Nakiboğlu [11]'nin borun voltammetrik tayini için önerdikleri yöntem, borun Alizarin Red S ile oluşturduğu kompleksin asılı cıva damla elektrodunda adsorplanmasına dayanmaktadır. Yani yöntem adsorplanan kompleksin diferansiyel puls modunda anodik sıyırma voltammetrisi ile yükseltgenmesi ilkesine dayanmaktadır. Yöntem yüksek derişimli bor içeren su ve deniz suyu örneklerinde

uygulanmıştır. Optimum koşullar olan 1×10^{-6} mol/L ARS, pH 7 amonyum asetat/fosfat karışımında -0.7 V'ta biriktirme yapmaksızın pozitif potansiyellere doğru taranarak voltammogramlar alınmıştır ve -0.47 V'ta komplekse ait yükseltgenme pikinin artması izlenerek bor tayini gerçekleştirilmiştir. Yöntem 0-500 $\mu\text{g/L}$ bor derişimlerinde doğrusal olup, belirtme sınırı 15 $\mu\text{g/L}$ 'dir. 100 $\mu\text{g/L}$ bor içeren çözeltinin 10 tekrar ölçümü ile yüzde bağıl standart sapması %5.1 olarak bulunmuştur. Yönteme, Al(III), Zn(II) ve Fe(III) sinyali azaltarak, Pb(II) ve Sb(III) sinyali arttırarak girişim yapmakta, antimon dışında girişim yapan metal iyonları EDTA ile maskelenebilmektedir.

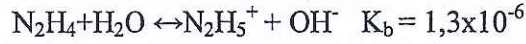
Şahin ve diğ. [12] molibden tayini için alternatif ve duyar bir yöntem geliştirmişlerdir. Yöntem, persülfat varlığında asılı cıva damla elektrot üzerinde Mo(VI)-ARS kompleksindeki hem Mo(VI) hem de ARS'nin katalitik indirgenmesine dayanmaktadır. Biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli, tarama hızı, pH, ARS derişimi ve persülfat derişimi optimize edilmiştir. Optimum koşullarda doğrusal aralık 0.15-5.00 $\mu\text{g/L}$, belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 0.046 $\mu\text{g/L}$ (4.79×10^{-10} M) ve 0.15 $\mu\text{g/L}$ (1.56×10^{-9} M) bulunmuştur. Yöntem içme suyu örneklerine uygulanmış, %90-93 arasında geri kazanımlar hesaplanmıştır. 3 $\mu\text{g/L}$ Mo varlığında %BSS 2.88 olarak bulunmuştur. 100 $\mu\text{g/L}$ As(III), Ni(II) ve Zn, 50 $\mu\text{g/L}$ Al(III) varlığında Sb(III)'de olduğu gibi ciddi bir girişim söz konusu değildir.

Şahin ve diğ. [13] kompleksleştirici olarak ARS'nin kullanıldığı Sb(III) tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Yöntem pH 7.5 amonyum/amonyak tamponunda uygulanmış ve -520 mV'ta Sb(III)-ARS kompleksine ait oksidasyon piki gözlenmiştir. 1×10^{-6} M ARS varlığında belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 1.45 $\mu\text{g/L}$ ve 4.8 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuş ve kalibrasyon grafiğinin 4.8-30 $\mu\text{g/L}$ arasında doğrusal olduğu gözlenmiştir. Al(III), Fe(III), Cu(II), Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının ciddi girişimleri EDTA varlığında giderilmiştir. Yöntem içme suyu örneklerine uygulanmış ve %94-105 aralığında geri kazanımlar bulunmuştur.

Gerek analitik amaçlı yeni çalışmalar ve gerekse diğer alanlardaki kullanımı yönüyle ARS'nin voltammetrik davranışlarının incelenmesi önemlidir.

Kuvvetli bir indirgen olan Hidrazin (N_2H_4) ise; renksiz, amonyağa benzer bir kokusu olan ve yanıcı bir sıvıdır. Saf halde oldukça kararsız ve zehirlidir. Yılda

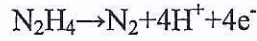
yaklaşık 260000 ton civarında üretilir. Sulu çözeltisi zayıf mono bazik özelliindedir [14].



En yaygın tuzu, hidrazin ve sülfürik asitten elde edilen ve Sehidrin (Sehydrin) olarak da bilinen hidrazin sülfattır ($\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$) [14].

Hidrazin yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılan güçlü bir indirgendir. Ayrıca hidrazin ve türevleri endüstride ve tarımda ham madde veya ara ürün olarak, katalizör, korozyon inhibitörü, pestisit, tekstil boyası katkısı, patlayıcı ve roket yakıtı olarak da kullanılmaktadır [14].

Hidrazinin sulu çözeltide elektrokimyasal yükseltgenmesi aşağıdaki gibidir;

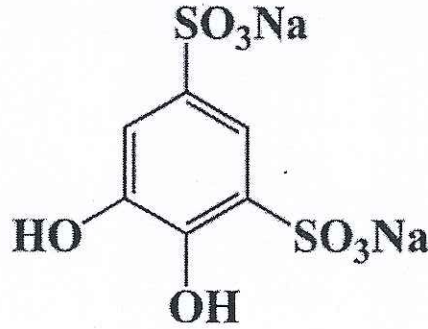


Hidrazin; kulometrik, spektrofotometrik, titrimetrik, iyon seçici elektrotlarla potansiyometrik ve gümüş, altın, platin ve cıva elektrotlarla voltammetrik olarak tayin edilebilmektedir [14]. Hidrazin ile yapılan voltammetrik bir çalışmada, yüzeyinde keton grupları içeren yeni bir manyetik polimer mikrokürecikleri sentezlenmiş ve bunların hidrazinle tepkimesi sonucunda elektroaktif bir ürün oluşturulmuştur. Manyetik elektrotun üzerinde kümeleşmiş bu türevin indirgenmesi mümkün olduğundan hidrazinin dolaylı olarak tayininde kullanılmıştır. Optimum koşullar altında hidrazinin pik potansiyeli -1.06 V olarak bulunmuştur (Ag/AgCl'ye karşı). Doğrusal aralık 0.3-500 $\mu\text{g/L}$, belirtme sınırı 0.1 $\mu\text{g/L}$ olarak bulunmuştur. 100 $\mu\text{g/L}$ hidrazin varlığında yüzde bağıl standart sapma 2.43 olarak bulunmuş ve yöntem su örneklerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır [15].

Hidrazin, yukarıda saydığımız bu özelliklerinden dolayı voltammetride önemli bir yere sahiptir ve kuvvetli indirgen özelliğinden dolayı bazı katalitik sistemlerde kullanılmıştır.

1.2 Tiron

Tiron, indikatör özelliğinin yanında [17], modifiye elektrot yapımında [18] ve bazı elementlerle kompleks oluşturarak bunların tayininde [19] kullanılmaktadır. Şekil 1.2'de Tiron'un molekül formülü, Tablo 1.1'de ise bazı özellikleri verilmiştir. Tiron ile yapılan bir çalışmada, camı karbon elektrot üzerine tiron polimer film kaplanmasıyla aynı anda askorbik asit, dopamin ve ürik asitin oldukça seçici olarak belirlenmesinde voltammetrik bir yöntem geliştirilmiştir. Askorbik asit için doğrusal aralık 4.0-792.0 $\mu\text{mol/L}$, dopamin için 0.2-45.8 $\mu\text{mol/L}$ ve ürik asit için 0.06-166.0 $\mu\text{mol/L}$ olarak bulunmuş, pH 3'deki belirtme sınırları da sırasıyla 1.79 $\mu\text{mol/L}$, 0.07 $\mu\text{mol/L}$ ve 0.021 $\mu\text{mol/L}$ 'dir. Pik potansiyeline girişim yapabilecek maddeler incelenmiş ve elde edilen sonuçlar yöntemin oldukça seçici olduğunu göstermiştir. Yöntem, ilaçlar, idrar ve sentez ürünlerinde uygulanmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir [18].



Şekil 1.2: Tiron'un molekül formülü

Tablo 1.1: Tiron bileşiğinin özellikleri [16]

Çeşitli isimleri	Pirokatekol-3,5-disülfonik asit disodyum tuzu hidrat 1,2-Dihidroksibenzen-3,5-disülfonik asit disodyum tuzu hidrat Disodyum 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisülfonat hidrat
Molekül formülü	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
Molekül ağırlığı	332.20 g/mol
Erime sıcaklığı	300 °C
Çözünürlük	Suda çözünür özellikte
Tehlikeleri	Gözleri, solunum sistemini ve deriyi tahriş edici

1.3 Bor ve Bor bileşikleri

Bor, simgesi B olan, atomlarında boş bir p orbitaline sahip elektronca fakir bir elementtir. Bu nedenle genelde Lewis asidi olarak davranır, başka bir deyişle elektron zengini bileşiklerle kolayca bağlanarak elektron ihtiyacını giderir. Ayrıca bor, ametaller arasında en düşük elektronegativiteye sahip olduğundan reaksiyonlarda genelde elektronlarını kaybeder, başka bir deyişle yükseltgenir [20].

Borun temel cevherleri; kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve uleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) gibi boratlardır. Bor elementi, periyodik sistemin 3. grubunun başında yer alır [20].

Tablo 1.2: Bor elementinin bazı özellikleri [20]

Periyodik sırası	5
Atom ağırlığı	10.82 g/mol
İzotopları	B10 (%19.57), B11 (%80.43)
Kristal yapısı	Tetragonal-Hekzagonal
Yoğunluğu	Kristal: 2.33 g/cm ³ , Amorf: 2.34 g/cm ³
Sertliği	9.3 Mohs

Bor bir yarı metaldir. Gerek Güneş Sistemi'nde gerek Dünya'nın kabuğunda düşük miktarlı bir elementtir. Buna rağmen, doğada rastlanan bileşiklerinin (borat minerallerinin) suda çözünürlüğü nedeniyle belli yerlerde yüksek yoğunlukta bulunabilir. Bu mineraller boraks ve kernit olarak topraktan çıkarılır [20].

Elementel bor doğada bulunmaz. Endüstride yüksek saflıkta bor zorlukla elde edilebilir. Çünkü bor, karbon ve başka elementlerle bileşikler oluşturur. Borun çeşitli allotropları vardır: **amorf bor** kahverengi bir tozdur; **kristal bor** ise siyah, son derece sert (Mohs sertlik skalasında yaklaşık 9.3) ve oda sıcaklığında düşük iletkenidir. Elementel bor, yarı iletken endüstrisinde bir dopant olarak kullanılır [20].

Bor mineralleri, sanayide sayısız denecek kadar çok çeşitli işlerde kullanılmaktadır. Bunlardan bazılarına değinecek olursak:

i) Savunma sanayisi: "Bor Karbür (B_4C)" bileşenin olağanüstü sertliğinden dolayı tank zırhında ve kurşun geçirmez yeleklerde kullanılmaktadır. Mohs sertlik

skalasında 9,5 derecesi vardır ve elmastan sonra bilinen en sert malzemelerden biridir [20].

ii) Cam sanayisi: Bor; pencere camı, şişe camı gibi sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamüllerine katılmaktadır [20].

Bunun yanı sıra bor, cam elyafı üretiminde de kullanılmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Elde edilen cam elyafı; hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sınav elyaf gibi malzemelerde, lastik ve kağıt üretiminde kullanılmakta ve malzemelere sertlik ve dayanıklılıkta kazandırmaktadır. Bunun yanı sıra otomobil üretiminde de kullanılmakta olup, İngiltere'de otomobil başına yaklaşık 75 kg cam yünü kullanılmaktadır. Bunun nedeni, arabaların ağırlığını azaltıp yakıt tüketimini düşürmesidir. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmesi de önemli bir sebeptir [20].

Optik cam elyafı üretiminde de bor kullanılmaktadır. Bu madde ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon'un ürettiği yeni bir elyaf, saniyede 140 milyon baytı 27 km. uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler % 6 borik asit ihtiva etmektedir. Philips'in Hollanda'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir [20].

iii) Seramik sanayisi: Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3 ile %24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır [20].

iv) Temizleme ve Beyazlatma sanayisi: Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır [20].

v) Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler: Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici

olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroborat gelir [20].

vi) Tarım sektörü: Bor mineralleri bitkilerin gelişmesini arttırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, alfaalfalar, meyve ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bor eksikliğinde, susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu da suda çok çözünebilir sodyum pentaborat ($\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) veya disodyum oktaboratın ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır [20].

Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır [20].

vii) Metalürji: Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayisinde koruyucu bir cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır [20].

Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayisinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, floroboratlar ve floroborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferbor oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleştirilebilir niteliğini geliştirmektedir [20].

viii) Nükleer uygulamalar: Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir [20].

Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır [20].

ix) Enerji depolama: Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş

enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir [20].

Ayrıca bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde direk akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır [20].

x) Atık temizleme: Sodyum borhidrat, atık sulardaki cıva, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır [20].

xi) Yakıt: Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır [20].

Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan Ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır. Dibor, B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidratlar; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boraneller hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat boraneller, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit nedeniyle çevresel açıdan uygun değildir [20].

xii) Sağlık: BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir. Ayrıca, insan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır [20].

xiii) Diğer kullanım alanları: Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayisinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme, püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Boraks, araçların soğutma sistemlerinde korozyonu önlemek üzere ve antifriz karışımına katkı maddesi olarak

da kullanılır. Tekstil sanayisinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitlerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde olarak bor ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır [20].

Bor ile ilgili yukarıda verilen özellikler ve çok sayıda kullanım alanlarından dolayı bor tayinin oldukça önemli bir alan olduğunu söyleyebiliriz.

1.4 Bor Tayin Yöntemleri

Bor, volumetrik, spektroskopik, nükleer tepkimeye dayalı analitik yöntemler, kromatografik ve elektroanalitik yöntemlerle çeşitli örneklerde tayin edilmiştir [21].

1.4.1 Volumetrik Yöntem ile Bor Tayini

Volumetrik yöntemde, bor içeren örneğe mannitol ilave edilerek bora eşdeğer miktarda hidrojen iyonu oluşmakta ve oluşan hidrojen iyonu ayarlı bir baz çözeltisi ile uygun bir indikatör varlığında titre edilmektedir. Bu yöntem cam, mineral, maden cevheri ve su örneklerinde bor tayini için Kramer [22] tarafından uygulanmıştır. İndikatör olarak metil kırmızısı kullanılmıştır. Baz ile çökelek oluşturan metaller girişim yapmakta, ancak bu girişimciler iyon değiştirici kolon ile giderilebilmektedir. Yöntemin geri kazanımı %99-100'dür.

1.4.2 Spektroskopik Yöntemler

Spektroskopik yöntemler olarak ultraviyole görünür bölge, florimetri, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (alevli AAS), alevli atomik emisyon spektroskopisi (alevli AES), elektro termal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS), plazma kaynaklı olarak indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) ile değişik örneklerde bor tayin yöntemleri mevcuttur.

1.4.2.1 Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi ile Bor Tayin Yöntemleri

Bu yöntemler, bor ile organik bir ligandın tepkimesi sonucu oluşan renkli bir kompleksin veya bor varlığında ligandın renk şiddetinde bor derişimi ile doğru orantılı olarak meydana gelen değişimin, ultraviyole veya görünür bölgede ölçümüne dayanmaktadır.

Bu amaçla viktorya mavisi, diandrimit, karmin, kurkumin, kromotropik asit, baryum kloranilat, Azomethine-H, 1-(2,3,4-trihidroksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit (THBA), 1-(2-hidroksi-3-metoksi benzilidenamino)-8- hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit (HMOA), 3,4-dihidroksiazomethine-H ve 4-metoksiazomethine-H gibi bor tayin yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlardan Azomethine-H ve THBA yöntemlerini açıklayacak olursak:

Azomethine-H yöntemi: Bor, pH 6-7'de Azomethine-H ile tepkimeye girerek yeşil renkli bir kompleks oluşturmakta ve bu kompleks 410-420 nm'de maksimum absorpsiyon yapmaktadır. Yöntem bu absorpsiyonun şiddetinin ölçülmesine dayanmaktadır ve su, üzüm, fındık, bitki örnekleri, toprak, kahve meyvesi, saç ve kahve yaprakları örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır. Yöntem 0.05-50 mg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme sınırı ise 0.05 mg/L olarak bulunmuştur. Azomethine-H'in oksitlenmesine engel olmak için ortama askorbik asit ilave edilmektedir. Ortamdaki Fe(III), Cu(II), Al(III), Zn(II) ve bikarbonat iyonu girişim yapmakta, bikarbonat girişimi, derişik HCl ile örneğin asitlendirilmesiyle, metal iyonlarının girişim etkileri ise EDTA (etilendiamintetraasetik asit), DTPA (dietilentriaminpentaasetik asit), EDTA-tiyoglikolik asit, EDTA-nitriloasetik asit, EDTA-mannitol ve polifosfat iyonu-tiyoüre-askorbik asit kullanılarak giderilmektedir. Azomethine-H yöntemi, basit, hızlı, duyarlı ve derişik asit gerektirmemesi özelliği ile en yaygın kullanılan spektrofotometrik yöntem olma özelliğini taşımaktadır [23-27].

THBA yöntemi: Bor, pH'si 8 olan amonyum asetat çözeltisinde THBA ile sarı renkli kompleks oluşturmakta ve oluşan kompleksin 430 nm'de absorbansının ölçülmesi ile bor tayini yapılabilir. Yöntem yeşil nohut, kahve yaprakları, pirinç ve toprak

örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır. Kompleks oluşumu oda sıcaklığında 90 dakikada tamamlanmaktadır ve 24 saatten sonra kompleks bozulmaktadır. Havadaki oksijenin, THBA çözeltisini yükseltgemesini engellemek için ortama 2 g/L derişimde askorbik asit eklenmiştir. Yöntem 5.1-800 µg/L bor derişimlerinde doğrusal olup, yöntemin belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 1.5 µg/L ve 5.1 µg/L, yüzde bağıl standart sapması ise % 1.12'dir. 10 µg B içeren örneğe 500 kat Co(III), Cu(II), Zn(II), Mg(II) ve La(III), 100 kat Al(III), W(VI), Pb(II), Ni(II) ve Mn(II), 70 kat Mo(VI) ve 10 kat Fe(III), Ti(IV) ve Zr(IV)'ün aşırısı girişim yapmaktadır. Ca, Mg ve Fe'in girişim etkileri % 2'lik EDTA çözeltisi ilavesi ile giderilmektedir [28].

1.4.2.2 Florimetrik Bor Tayin Yöntemleri

Bor, floresans özelliği olan bileşiklerle tepkimeye girmesi sonucunda spektroflorimetrik olarak da tayin edilebilmektedir. Bu yöntem çoğunlukla akışkan sistemlerle beraber kullanılmaktadır.

Chimpalee ve diğ. [29] akışa enjeksiyon sistemi kullanarak florimetrik bir bor tayin yöntemi önermişlerdir. Yöntem, pH 7.5 fosfat tamponunda Alizarin Red S ile borat iyonlarının tepkimesi sonucu oluşan ürünün spektroflorimetrik olarak bor tayininde kullanıldığını göstermişlerdir. Bu yöntemi elektrokaplama örneklerinde bor tayini için uygulamışlardır. Yöntem 0.34-40 mg/L bor derişimlerinde doğrusal olup, belirtme sınırı 0.34 mg/L, yüzde bağıl standart sapması % 0.83 olarak hesaplanmıştır. Bor derişimine eş değer miktarda Ba, 10 kat florür ve 50 kat Mg(II), Ca(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, tartarik asitin aşırısı girişime neden olmaktadır.

1.4.2.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ve Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) ile Bor Tayin Yöntemleri

Bor tayini için AAS ve AES yöntemlerinin duyarlılığı iyi olmadığından örnek uygulamalarında ayırma ve önderiştirme gerekmektedir. Ayrıca bu yöntemlerle bor tayininde ciddi biçimde hafıza etkisi ve değişik girişimler söz konusudur. AAS ve AES yönteminde alev yakıtı olarak hava-azot oksit-asetilen karışımı veya hava-asetilen karışımı kullanılmaktadır. Bor için karakteristik absorbans ölçümü 149.7 nm,

emisyona ölçümü ise 548 nm'de uygulanmaktadır. ETAAS yöntemi ile yüksek sıcaklıklarda atomlaşma ve örnek bozundurması yapmadan katı ve sıvı örneklerde bor analizi gerçekleştirilebilmektedir. Kimyasal modifiyer kullanılmadığı durumlarda, oksitlerin ve karbürlerin termal parçalanmasının zorlaşması ve hafıza etkisinden dolayı ETAAS yönteminin duyarlılığı kötüleşmektedir. Ni-Zr tuzları ve Ca-Mg tuzları gibi farklı kimyasal modifiyer kullanımı ile veya tungsten karbür, lantanyum karbür gibi farklı modifiyerlerle grafit tüpün kaplanması sağlanmış bu sayede piroliz sıcaklığı artırılmış böylelikle kötü olan ETAAS'nin duyarlılığı bir miktarda olsa iyileştirilmiştir [23].

Burguera ve diğ. [30] platformu Zr ile kaplanmış ve modifiye olarak Ca, Mg, Lu, W, Zr ve sitrik asit kullanmışlardır ve ETAAS ile bor tayin yöntemi geliştirmişlerdir. Bu yöntem osteoporoz hastalarından alınan üre, kan ve uyluk kemiği (femur head) örneklerinde bor tayini için uygulamıştır. Yöntem 0.1-3.0 mg/L bor derişimlerinde doğrusal olup, yöntemin belirtme sınırı 60 µg/L ve yüzde bağıl standart sapması %5'ten küçük bulunmuştur.

1.4.2.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) ile Bor Tayin Yöntemleri

ICP-AES ve ICP-MS yöntemleri, çoklu element analizinin yapılabilmesi, kısa analiz süresi, düşük belirtme sınırı (yüksek duyarlılığı), geniş doğrusal aralığı ve spektroskopik olarak tayini problemleri elementlerin tayin edilebilmesi özelliklerine sahip olmaları bakımından önemlidirler [21].

ICP-OES ve ICP-MS yöntemlerinin duyarlılığı spektrofotometrik, AAS, AES ve zaman alıcı olan nükleer metotlardan daha iyidir. ICP-OES ve ICP-MS yöntemlerinde plazma kaynağı olarak argon gazı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [23].

Bor tayininde ICP-OES yönteminin belirtme sınırı, bitki örneğinde 15 µg/L, toprak örneğinde 10 µg/L, hayvan dokularında (tümör, ciğer, deri ve kan) 100 µg/L ve fare dokusunda ise 25 µg/L olarak belirtilmiştir [23].

ICP-OES yöntemi ile bor tayini 249.773, 249.678 ve 208.959 nm dalga boylarında gerçekleştirilmektedir. Demirin ICP-OES yöntemindeki emisyon dalga boyları 249.782 ve 249.653 nm olduğundan ICP-OES ile bor tayininde demir girişim yapmakta, silisyum ise düşük bor derişimlerinde girişim yapmaktadır. Mn, Ti, Mo varlığında Al, Cr, Ni ve V, bor sinyalini düşürmektedir. Yüksek derişimde sodyum, bor sinyalini artırarak girişim yapmaktadır. Demir girişimi demir alaşımında metil borat oluşturarak boru ayırarak, deniz suyu örneğinde Cu iç standardı kullanarak ve çelik örneklerinde çok parametrelili lineer regresyon modeli ile matematiksel düzeltme yapılarak giderilmiştir [23].

1.4.3 Nükleer Tepkimeye Dayalı Bor Tayin Yöntemleri

Nükleer tepkimeye dayalı analitik yöntemler, nötron aktivasyon analizi (NAA), nötron aktivasyon kütle spektrometrisi (NA-MS), nötron yakalama radyografisi (NCR), nötron depth profiling (NDP), kantitatif nötron yakalama radyografisi (KNCR), yönlendirilmiş γ ışını aktivasyon analizi ve yönlendirilmiş γ spektroskopisi gibi yöntemlerden oluşmaktadır [21].

Qureshi ve diğ. [31] nötron induced radyografi tekniği ile turmalin granitinde bor tayini yapmışlardır. Yöntemin temeli borun termal nötronla nükleer tepkimesinde oluşan alfa (alfa parçacıklarının enerjisi; 1.48 MeV) ve ${}^7\text{Li}$ (${}^7\text{Li}$ parçacıklarının toplam enerjisi; 0.83 MeV) parçacıklarının dedektörde sayımına dayanmaktadır. Bu yönteme göre bor derişimi bilinen bir standardın ${}^7\text{Li}$ ve alfa parçacıklarının yoğunluğu ile bilinmeyen örneğin parçacık yoğunluğunun kıyaslanması ile bor tayini gerçekleştirilebilmektedir.

1.4.4 Kromatografik Yöntem ile Bor Tayini

Borik asit, asitli ortamda tetrafloroborata dönüştürülmekte ve oluşan tetrafloroborat, bazik ortamda iyon kromatografisi ile belirlenerek kromatografik olarak bor tayini yapılabilmektedir. $(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{-F}^-\text{-H}^+$ sisteminin termodinamik hesaplamalara göre; pH 3.5-4.5'den düşük pH'lerde ve florür iyonu derişimi 0.05 mol/L veya daha yüksek derişimlerinde 20-50 $^\circ\text{C}$ aralığındaki sıcaklıklarda 20

dakikada % 99'dan yüksek verimle BF_4^- , oluşturduğu gözlenmiştir. BF_4^- iyonu bazik ortamda daha kararlıdır ve birkaç saat bozulmadan kalabilmektedir. Yöntemin belirtme sınırı 2 mg/L olarak hesaplanmış, yöntem ticari borik asit reaktiflerindeki borun belirlenmesi için uygulanmış ve BF_4^- derişimi % 96.3 ile 96.4 aralığında bulunmuştur [32].

1.4.5 Elektroanalitik Yöntemler

Elektroanalitik yöntemler, kondüktometrik, potansiyometrik, polarografik ve voltammetrik yöntemler olmak üzere dörde ayrılır. Bunlardan voltammetrik yöntemle bor tayininin çok fazla örneği yoktur, ancak son yıllarda voltammetrik olarak bor tayini çalışmaları literatürde rapor edilmiştir.

Fujimori ve diğ. [19] ters ozmos suyu içerisindeki borun tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Çalışma elektrodu olarak camı karbon elektrot ve elektrokimyasal olarak inaktif olan borun tayini için ise kompleksleştirici reaktif olarak tiron kullanılmıştır. Döngüsel voltammogram ölçümleri borik asit-tiron (1:1) kompleksinin oksidasyon pikinin 920 mV'ta gözlemlendiğini göstermiştir. Bu pik ters ozmos sularında borun belirlenebilmesi için yeterlidir. Çalışmada diferansiyel puls tekniği kullanılarak pH 7 fosfat tamponlu ortamda çalışılmış ve kalibrasyon grafiğinin denklemi $I = 1.21(B) + 2.82$ ($r = 0.997$) olarak, yöntemin belirtme sınırı da 0.1 mg/L olarak bulunmuştur.

Thunus [33], Berillon (III) ile borun kompleks oluşturmasından yararlanarak, oluşan kompleksin asılı cıva damla elektrodunda diferansiyel puls potansiyel tarama programında, katodik sıyırma voltammetrisi ile belirlendiği bor tayin yöntemi geliştirmiştir. Yöntem, insan plazmasında bor tayini için uygulanmıştır. Bor ile Berillon(III) çözeltileri karıştırıldıktan sonra 15 dakika 100 °C'de su banyosunda kaynatılmış ve 15 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 0.05 mol/L $\text{CH}_3\text{COOH}/0.025$ mol/L $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ tampon çözeltisinde, 7×10^{-5} mol/L Berillon(III) varlığında, -250 mV'da 10 s biriktirme işlemi uygulanıp, -0.2 V'dan -0.9 V'a katodik olarak potansiyel taraması yapılmıştır. Yöntem 0-20 µg/L bor derişimlerinde doğrusal olup, yöntem muhtemel girişimcilerin etkisini gidermek için UV bozundurma işlemi ve EDTA ilavesi gerekmektedir.

Şahin ve Nakiboğlu [34] voltammetrik bor tayini için 35 °C'de 0.8 mg/L As(V), 0.1 mol/L mannitol, 22.5 mg/L Cu(II), 60 µg/L Se(IV) ve 0.1 mol sülfürik asit varlığında bor ilavesi ile azalan As(V) sinyalinin -0.55 V biriktirme potansiyelinde, 90 s biriktirilerek diferansiyel puls potansiyel tarama programında katodik sıyırma voltammetrisi ile izlenmesinden yola çıkarak dolaylı bor tayini gerçekleştirmişlerdir. Bu yöntem yüksek miktarda bor içeren su örneklerine uygulanmış, yöntemin 9-100 mg/L bor derişimlerinde doğrusal olduğu gözlemlenmiştir. Yöntemin belirtme sınırı 2.7 mg/L ve 10 mg/L bor içeren çözeltinin 7 tekrar ölçümü ile hesaplanan yüzde bağıl standart sapma değeri 2.6'dır. Yöntem musluk sularına uygulanmış ve %96 ile %104 arasında geri kazanımlar hesaplanmıştır.

Şahin ve Nakiboğlu [11]'nin borun voltammetrik tayini için önerdikleri yöntemde, borun Alizarin Red S ile oluşturduğu kompleksin asılı cıva damla elektrodunda adsorplanmasına dayanmaktadır. Adsorplanan kompleks, diferansiyel puls modunda anodik yönde potansiyel taraması ile elektrot yüzeyinden sıyrılmıştır. Yöntem yüksek derişimli bor içeren su ve deniz suyu örneklerinde uygulanmıştır. Optimum koşullar olan 1×10^{-6} mol/L ARS, pH 7 amonyum asetat/fosfat karışımında -0.7 V'ta biriktirme yapmaksızın pozitif potansiyellere doğru taranarak voltammogramlar alınmıştır ve -0.47 V'ta komplekse ait yükseltgenme pikinin artması izlenerek bor tayini gerçekleştirilmiştir. Yöntem 0-500 µg/L bor derişimlerinde doğrusal olup, belirtme sınırı 15 µg/L'dir. 100 µg/L bor içeren çözeltinin 10 tekrar ölçümü ile yüzde bağıl standart sapması %5.1 olarak bulunmuştur. Yönteme, Al(III), Zn(II) ve Fe(III) sinyali azaltarak, Pb(II) ve Sb(III) sinyali artırarak girişim yapmakta, antimon dışında girişim yapan metal iyonları EDTA ile maskelenebilmektedir.

Cıvanın kullanılmadığı alternatif bir diğer yöntem Tünay ve diğ. [35] tarafından geliştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak kobalt ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrot kullanılmıştır. Yöntem, Alizarin Red S ve borun kompleks oluşturması ile borun dolaylı tayinine olanak sağlamaktadır. Destek elektrolit türü, pH, ARS derişimi ve biriktirme potansiyeli gibi pik akımını etkileyen parametreler incelenmiş ve pH 7.5 amonyum asetat/amonyak karışımında, 10^{-5} mol/L ARS derişimi ve -800 mV biriktirme potansiyelinde biriktirme olmaksızın ve 30 sn biriktirme ile belirtme sınırı ve tayin sınırları sırasıyla 0.064 ve 0.213 mg/L ile 9.9 ve 32.9 µg/L olarak bulunmuştur. Yöntem su örneklerine başarı ile uygulanmıştır.

Yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliğinin karşılaştırılması amacıyla standart bir yöntem olan Azomethine-H yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar student t-test kullanılarak değerlendirilmiş ve iki yöntem arasında istatistiksel olarak bir farkın olmadığı bulunmuştur. % 99-104 arasında geri kazanımlar hesaplanmış ve % 10'un altında bağıl standart sapma bulunmuştur.

Ünal ve Somer [36] tarafından geliştirilen bir diğer yöntemde, Cu(II) çözeltisine sürekli olarak tetraborat ilave edilerek, bakır pikinin şiddetindeki düşmeden yararlanarak diferansiyel puls polarografisi tekniği ile 0.5 M KNO₃'lü ortamda dolaylı olarak bor tayini gerçekleştirilmiştir. Bakır ile tetraboratın 1:2 oranında reaksiyona girdiği belirlendi. Yöntemin belirtme sınırı 8×10^{-7} M ve tayin sınırı 2.5×10^{-6} M'dir. Bazı kompleks oluşturuucu iyonlar varlığında (Pb(II), Zn(II) ve Cd(II)) borat pikinin şiddetinde ufak miktarda azalma olduğu gözlenmiş, ancak Cu(II)'nin borat ile kuvvetli kompleks oluşturması nedeniyle bu ufak değişimin ihmal edilebilir düzeyde olduğu düşünülmüştür. Kalsiyum, klorür ve sülfat varlığında herhangi bir girişim gözlenmemiştir. Bu yöntem çeşme sularına, endüstriyel atık sularına ve boraks madenlerine uygulanmıştır.

Tanaka ve diğ. [37] demir ve çelikteki bor'u, adsorptif sıyırma voltammetrisini kullanarak $\mu\text{g/g}$ düzeyinde tayin etmişlerdir. Kompleksleştirici madde olarak Berillon(III) kullanılmıştır. Bor(III)-Berillon(III) kompleksinin oluşması için optimum koşullar: destekleyici elektrolit olarak pH 4.5 0.06 M nitrat-0.04 M sülfat çözeltisi, 10^{-5} M Berillon(III), 24 saat kompleksleşme süresi olarak belirlenmiştir. Diferansiyel puls tarama modu kullanılarak kompleks, -0.35V'ta karıştırarak 60 sn biriktirilip -0.80V'a doğru 10 mV/s tarama hızı ile katodik olarak sıyırılmıştır. Metafosforik asit kullanılarak demir(III)'ün girişimi önlenmiştir. 1 mg/mL demir(III) varlığında kalibrasyon grafiği 1-25 ng/mL (korelasyon katsayısı > 0.999) arasında doğrusal, varyasyon katsayısı 2.6 (N= 4 ve 10 ng/mL B) olarak bulunmuştur. Demir ve çelikteki borun belirtme sınırı 1 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur. Bu yöntemin iyi kesinlik ve doğrulukla demir ve çelikteki bor içeriğini belirlemede kullanılabileceği gösterilmiştir.

İşbir [38], eser düzeyde bor tayini için Azomethine-H kompleksleştirici reaktifinin kullanıldığı bir yöntem önermiştir. Çalışma elektrodu olarak asılı cıva damla, potansiyel tarama programı olarak ise kare dalga ve döngüsel voltammetri

kullanılmıştır. Yöntemin doğal su örneklerine başarı ile uygulanabildiği gözlenmiştir. Borik asit-Azomethine-H kompleksinin indirgenme piki $-1.05V$ 'ta gözlenmiştir (Ag/AgCl'ye karşı). Ligand derişimi, borik asit derişimi ve kompleks oluşum zamanı gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler $1.0 M$ pH 4.4 asetik asit/ $0.5 M$ amonyum asetat tamponunda gerçekleştirilmiştir. Doğrusal çalışma aralığı 5.0×10^{-8} ile $1.0 \times 10^{-4} M$ arasındadır. Su örnekleri içerisindeki olası metal katyon girişimcileri EDTA ile elimine edilmiştir. Yöntemin belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla $4.17 \times 10^{-6} M$ ve $1.39 \times 10^{-5} M$ 'dır.

Spektrofotometrik yöntemler bor tayini için en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Spektrofotometrik bor tayinlerinde örnek bozundurması sırasında kullanılan nitrik asit nedeniyle renk oluşması, kompleks oluşumlarının sıcaklığa bağlı olması, örneğin renkli olması, kullanılan ligandların oksijenle tepkimeye girmesi ve Fe(III), Mg(II), Ca(II), florür iyonlarının girişim yapması gibi nedenlerden dolayı sorunlar yaşanmaktadır. Bu dezavantajların aksine spektrofotometrik yöntemle bor tayinlerinde örnek çeşitliliği bakımından geniş bir uygulama alanı mevcuttur.

Bor tayini için AAS ve AES yöntemlerinin duyarlığı iyi değildir, ciddi şekilde hafıza etkisi ve değişik girişimler söz konusudur. Bu dezavantajları gidermek için örnek uygulamalarında ayırma ve önderiştirme, kimyasal modifiyer kullanılması, ETAAS için ise grafit tüpün tungsten karbür, lantanyum karbür, zirkonyum oksit gibi modifiyeler ile kaplanması gibi bazı işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

ICP-OES ve ICP-MS yöntemleri, çoklu element analizinin yapılabilmesi, düşük belirtme sınırı (yüksek duyarlığı), kısa analiz süresi, geniş doğrusal aralık ve spektroskopik olarak tayini problemlı elementlerin tayin edilebilmesi özelliklerine sahip olduklarından önemlidirler. ICP-MS tekniği ICP-OES ve spektrofotometrik yöntemlere göre daha çok tercih edilen bir yöntemdir. ICP-MS yöntemini diğer yöntemlerden üstün kılan yönleri yüksek duyarlıkla düşük tayin sınırlarında eş zamanlı analize olanak sağlamasıdır ve genellikle biyolojik örneklerde bor tayini için oldukça uygun bir yöntemdir. ICP-OES ile bor tayininde Fe, Si ve yüksek derişimde Na, ile Mn, Ti ve Mo varlığında ise Al, Cr, Ni ve V girişim yapmaktadır. ICP-MS yönteminde ise özellikle biyolojik örneklerde ve mikrodalga bozundurmadaki çözgen

çözeltilerinde yaygın olarak bulunan organik ^{12}C izotopu ^{11}B izotopuna spektral girişim yapmakta, bu girişimi gidermek için numunenin saflaştırma teknikleriyle saflaştırılması gerekmektedir. ICP-MS yöntemiyle özellikle biyolojik örneklerde eser bor tayininde hafıza etkisi mevcuttur. Hafıza etkisinin giderilmesi için mannitol bor kompleksi oluşturarak, Triton X-100 kimyasalları kullanılarak, mannitol-amonyak, doğrudan enjeksiyon nebulizör kullanarak veya örnekle aynı zamanda amonyak gazı gönderilerek giderilebilmektedir, ancak doğrudan enjeksiyon nebulizör günlük analizlerde kullanımı hem zor hemde pahalı bir sistem olması nedeniyle kullanımı sınırlanmıştır. İç standart olarak Be, In ve ^{35}Cl kullanılarak matriks etkisinin kontrol altına alınmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Florimetrik yöntemlerle duyar bor tayinleri gerçekleştirilebilmekte ve bor tayininde florimetrik yöntem çoğunlukla akışkan sistemlerle beraber kullanılmaktadır. Bu yöntemde Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Al(III) iyonları girişim yapmaktadır.

Nükleer tepkimeye dayalı bor tayin yöntemleri genellikle düşük belirtme sınırına sahip olmakla birlikte büyük miktarda katı örnek veya sıvı hacimlerinde aktivasyondan sonra radyoaktif sızıntı tehlikesi oluşturabilmektedir. Bundan dolayı rutin örnek analizlerinde uygulanması pek yaygın değildir. Bu yöntem, daha çok akademik çalışmalarda kullanılmaktadır. Hidrojen, karbon, azot ve oksijenin nükleer tepkimeleri de girişim yapmaktadır .

Elektroanalitik yöntemlerle bor tayininde kondüktometrik, potansiyometrik ve polarografik yöntemlerin duyarlığı iyi değildir. Voltammetrik olarak bor tayini ise pek yaygın değildir ancak son birkaç yılda voltammetrik olarak bor tayin yöntemleri geliştirilmiş ve literatürlerde yer bulmuştur. Mevcut voltammetrik bor tayin yöntemlerinin çoğu cıva esaslı elektrotlarla yapılmıştır. Camsı karbon ve ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrodu ile yapılan bor tayin yöntemlerinde ise gerek elektodun koşullandırılması ve gerekse yüzeyin parlatılması veya temizliği gibi zaman alıcı işlemler yapılmaktadır. Bu nedenlerle tüm bu dezavantajları içermeyen yeni voltammetrik bor tayin yöntemlerine gereksinim vardır. Bu çalışmada tiron varlığında ucuz, tek kullanımlık ve bu nedenle yüzey yenileme gerektirmeyen kalem grafit elektrot ile bor tayin yöntemi koşullarının geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Tablo 1.3: Bor tayini için kullanılan bazı voltammetrik yöntemler

Teknik	Ortam ve Elektrot	Numune	Girişimci Bilgileri	LOD	Ref.
DPASV	pH=7 NH ₄ Ac ⁻ - fosfat karışımı içerisinde 1x10 ⁻⁶ M Alizarin red S, HMDE.	Su ve deniz suyu	As(III), Ca(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Mg(II), Ni(II) ve Se(IV) girişim yapmamaktadır. Al(III), Fe(III), Zn(II) ve Pb(II)'den kaynaklanan girişimler EDTA ilavesiyle elimine edilmektedir. Sb(III) ciddi derecede girişim yapmamaktadır.	15 µg L ⁻¹ (biriktirme olmaksızın)	11
DPV	5x10 ⁻³ M Tiron, GCE.	Ters osmoz su	Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Zn(II)'den kaynaklanan girişimlerin ihmal edilebilir düzeyde olduğu belirtilmiştir.	110 µg L ⁻¹	19
DPCSV	Sülfirik asitli ortamda 0.8 mg L ⁻¹ As (V), 0.1 M mannitol, 22.5 mg L ⁻¹ Cu(II) ve 60 µg L ⁻¹ Se(IV), HMDE.	Su	-	2.7 mg L ⁻¹ t _b = 90 s	34
DPAdSV	pH=7.5 NH ₄ Ac ⁻ amonyak karışımı, 1x10 ⁻⁵ M Alizarin red S, CoPcMCPE	Su	1000 µg L ⁻¹ As(III) ve Ca(II), 50 µg L ⁻¹ Al(III), Cu(II), Fe(III), Mg(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) girişim yapmamaktadır	t _b = 0 s için 64 µg L ⁻¹ , t _{dep} = 30 s için 9.9 µg L ⁻¹	35
DPP	0.5 M KNO ₃ ortamında Cu(II), DME.	Atık ve içme suyu	Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) girişim yapmamaktadır.	34.5 µg L ⁻¹	36
DPAdCSV	0.06 M NO ₃ ⁻ -0.04 M SO ₄ ²⁻ ortamında 1x10 ⁻⁵ M Beryllon(III), pH=4.5, 24 saat kompleksleşme süresi, HMDE.	Demir ve çelik	1mg L ⁻¹ Al(III), As(III), Bi(III), Ca(II), Cd(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sb(III), Si(IV), Zn(II), Zr(IV), klorür veya fosfat, 0.5mg L ⁻¹ Cu(II) veya 0.1mg L ⁻¹ V(V) girişim yapmamaktadır.	0.2 µg B L ⁻¹ t _b = 60 s	37
SWV	1x10 ⁻³ M Azomethin H, 1M AcH- NH ₄ Ac, pH=4.4, HMDE.	Doğal sular	-	45 µg L ⁻¹	38

2. MATERYAL ve METOD

2.1 Alizarin Red S' in Voltammetrik Davranışlarının İncelenmesi

2.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

ARS çözeltileri ARS'nin sodyum tuzundan (Merck), hidrazin çözeltileri hidrazin sülfat (Acros) katısından uygun miktarlarda alınıp çözülerek ve daha sonra uygun hacimlere seyreltilerek hazırlandı. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kloroasetik asit (Merck), asetik asit (Carlo Erba), fosforik asit (Merck) ve amonyak (Merck) uygun miktarlarda deiyonize suda çözülerek hazırlandı. Karbon pasta elektrotunun hazırlanmasında grafit tozu (Aldrich) ve nujol (Alfa Aesar) kullanıldı. Tüm reaktif ve çözeltilerin hazırlanmasında 18.2 MΩ dirence sahip deiyonize su kullanıldı.

Voltammetrik ölçümler EC-Epsilon potansiyostat/galvanostat ve BASi C3 stand kullanılarak yapıldı. Ölçümlerde çalışma elektrodu olarak yalın karbon pasta elektrotu (%72 grafit tozu (Aldrich) ve %28 nujol (Alfa Aesar)), referans elektrot olarak KCl ile doygun Ag/AgCl elektrodu ve yardımcı elektrot olarakda platin tel elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanıldı.

pH ölçümleri, Hanna HI-121 model pH metre ve kombine cam elektrodu ile yapıldı. Ölçüm öncesi cihaz, Hanna standart pH tamponları kullanılarak 3 noktadan kalibre edildi. Tartım işlemlerinde Sartorius marka analitik terazi kullanıldı.

Kullanılan tüm cam malzemeler öncelikle deterjanla yıkanıp bol su ile durulandı, daha sonra 1:1 HNO₃ (Sigma Aldrich, analitik saflıkta) çözeltisinde 1 gece bekletildikten sonra bol su ile tekrar yıkanıp, deiyonize su ile durularak oda sıcaklığında kurutuldu.

Çözeltilerin aktarılması, örneklerin alınması ve standart çözelti ve reaktiflerin eklenmesi işlemleri 10-100 µL, 100-1000 µL ve 1-5 mL'lik Biohit Proline marka otomatik mikro pipetler ve tek kullanımlık uyumlu uçları ile yapıldı.

2.1.2 Yalın Karbon Pasta Elektrodunun Hazırlanması ve Aktivasyonu

1.44 g grafit saat camında tartıldı ve agat havana alındı, sonra aynı saat camı üzerinde 0.56 g nujol tartıldı, agat havandaki grafit, nujolun bulunduğu saat camına boşaltıldı ve spatül yardımıyla iyice karıştırıldı. Bu karışım agat havana tekrar alınarak iyice homojenize edildi ve iç çapı ~3 mm olan cam boruya dolduruldu. İnce bakır bir tel ile iletkenlik sağlandı. Parlak bir yüzeyde, elektrodun yüzeyi yenilendi. Aktivasyon için, öncelikle yalın karbon pasta elektrot +1 V'ta 120 sn bekletildi, sonra +1V ile -1V arasında sabit bir zemin elde edinceye kadar destek elektrolit çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında ardışık döngüsel voltammogramları (8 tane) alındı.

2.1.3 ARS'nin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi

ARS'nin elektrokimyasal davranışına pH etkisini incelemek için 1×10^{-3} M ARS ve pH'si 2 ile 12 arasında değişen olan tampon çözelti ortamında 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramlar alındı. pH 2 ve 3 için kloroasetik asit-kloroasetat tamponu, pH 4 ve 5 için asetik asit-asetat tamponu, pH 6, 7 ve 8 için dihidrojen fosfat-hidrofosfat tamponu, pH 9 ve 10 için amonyum-amonyak tamponu ve pH 11 ve 12 için hidrofosfat-fosfat tamponu kullanıldı. Her bir pH'de elde edilen voltammogramlar yorumlandı. Ayrıca ARS'nin asitlik sabitlerinin belirlenmesi amacıyla $E_{p,a}$ -pH grafiği çizildi.

2.1.4 Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri

Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için 1×10^{-3} M ARS varlığında farklı tarama hızlarında +1 V ile -1 V aralığında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlar alındı ve anodik ile katodik pik akımları (sırasıyla I_{pa} ve I_{pc}),

tarama hızının kareköküne (\sqrt{v}) karşı, anodik ve katodik pik akımlarının logaritmik ifadeleri de (sırasıyla $\log I_{pa}$ ve $\log I_{pc}$) tarama hızının logaritmik ifadesine ($\log v$) karşı grafiğe geçirildi. Bu grafiklerden sistemin elektrot tepkimesine difüzyon, adsorpsiyon veya her ikisi ile birlikte girip girmediği incelendi.

2.1.4.1 ARS' nin Hidrazin Varlığında Davranışı

ARS-Hidrazin sisteminin doğasını anlayabilmek için 1×10^{-4} M ARS üzerine 1×10^{-4} M hidrazin, daha sonra 1×10^{-4} M hidrazin üzerine 1×10^{-4} M ARS ilave edilerek 0 mV ile +900 mV arasında önce anodik olmak üzere 250 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramlar alındı.

2.1.4.1.1 ARS-Hidrazin Sisteminin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi

Bu sistem için en iyi pik akımına sahip ve en düzgün şekle sahip piklerin hangi pH'lerde elde edildiğini belirlemek amacıyla her bir pH'de 0.1 M tampon, 1×10^{-4} M ARS ve bunun üzerine 5×10^{-3} M hidrazin ilave ederek 25 mV/s tarama hızında, DP modunda -800 mV'tan +1100 mV'a voltammogramlar alındı.

2.1.4.1.2 Yöntem Validasyonu

0.1 M pH 6 fosfat tamponu ve 5×10^{-6} M ARS'nin bulunduğu çözeltinin 25 mV/s tarama hızında, DP modunda 0 mV'tan +1200 mV'a voltammogramı alındı. Daha sonra bu çözeltiliye artan derişimlerde hidrazin eklenerek aynı şartlarda voltammogramlar alındı. Kalibrasyon grafiğinden , belirtme sınırı, tayin sınırı ve doğrusal aralık hesaplandı.

2.1.4.1.3 Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri

Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için 1×10^{-4} M ARS ve 5×10^{-3} M hidrazin varlığında farklı tarama hızlarında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlar alındı ve anodik pik akımları (I_{pa}), tarama hızının kareköküne (\sqrt{v}) karşı, anodik pik akımlarının logaritmik ifadeleri de ($\log I_{pa}$) tarama hızının logaritmik ifadesine ($\log v$) karşı grafiğe geçirildi. Bu grafiklerden sistemin elektrot tepkimesine difüzyon, adsorpsiyon veya her ikisi ile birlikte girip girmediği incelendi. Bunların yanı sıra, sistemin katalitik bir sistem olup olmadığını yorumlayabilmek için, I_{pa}/\sqrt{v} verilerine karşı tarama hızları (v) grafiğe geçirildi.

2.2 Tiron ile Voltammetrik Bor Tayini

2.2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Bor standart çözeltisi 1000 mg/L (Merck, standart çözelti) stoğundan uygun hacimlerde seyreltilerek hazırlandı. Tiron, Sigma Aldrich stok katisından uygun miktarlarda tartılarak ve deiyonize suda çözülerek hazırlandı. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kloroasetik asit (Merck), asetik asit (Carlo Erba), fosforik asit (Merck) ve amonyak (Merck) uygun miktarlarda deiyonize suda çözülerek hazırlandı. Tüm reaktif ve çözeltilerin hazırlanmasında 18.2 M Ω dirence sahip deiyonize su kullanıldı.

Voltammetrik ölçümler EC-Epsilon potansiyostat/galvanostat ve BASi C3 stand kullanılarak yapıldı. Ölçümlerde çalışma elektrodu olarak kalem grafit elektrotu (0.7 B Tombow), referans elektrot olarak KCl ile doygun Ag/AgCl elektrodu ve yardımcı elektrot olarakda platin tel elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanıldı.

pH ölçümleri, Hanna HI-121 model pH metre ve kombine cam elektrodu ile yapıldı. Ölçüm öncesi cihaz, Hanna standart pH tamponları kullanılarak 3 noktadan kalibre edildi. Tartım işlemlerinde Sartorius marka analitik terazi kullanıldı.

Kullanılan tüm cam malzemeler öncelikle deterjanla yıkanıp bol su ile durulandı, daha sonra 1:1 HNO₃ (Sigma Aldrich, analitik saflıkta) çözeltisinde 1 gece bekletildikten sonra bol su ile tekrar yıkanıp, deiyonize su ile durularak oda sıcaklığında kurutuldu.

Çözeltilerin aktarılması, örneklerin alınması ve standart çözelti ve reaktiflerin eklenmesi işlemleri 10-100 µL, 100-1000 µL ve 1-5 mL'lik Biohit Proline marka otomatik mikro pipetler ve tek kullanımlık uyumlu uçları ile yapıldı.

Bor içerikli su örnekleri Balıkesir'in Bigadiç Yerleşkesi'ndeki çeşme ve kuyulardan toplandı ve polietilen kaplarda saklandı.

2.2.2 Kalem Grafit Elektrodun Hazırlanması ve Aktivasyonu

Tüm yüzeyi iletken olan 0.7 uçlu kalemin, uç kısmı ile baş kısmı ince bir bakır tel aracılığıyla bağlanarak iletkenlik sağlandı. Farklı bir deneye geçildiğinde kalemin ucu değiştirildi ve tüm deneylerde uç, çözelti içerisine 1 cm kadar daldırıldı. Kalem grafit elektrodunun aktivasyonu için, öncelikle elektrot +1.4 V'ta 120 s bekletildi, sonra +1V ile -1V arasında sabit bir zemin elde edinceye kadar destek elektrolit çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında ardışık döngüsel voltammogramları (8 tane) alındı. Tüm deneylerde uç, çözelti içerisine 1 cm kadar daldırılmakta ve dalan kısmın alanı 0.224 cm²'dir.

2.2.3 Tiron-Bor Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri

Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu ve 0.1 M KCl içeren çözeltiye 5x10⁻³ M Tiron ve 3 ppm bor eklenerek farklı tarama hızlarında önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramlar alındı ve anodik pik akımları (I_a), tarama hızının kareköküne (\sqrt{v}) karşı, anodik pik akımlarının logaritmik ifadeleri de (log I_a) tarama hızının logaritmik ifadesine (log v) karşı grafiğe geçirildi. Bu grafiklerden sistemin elektrot tepkimesine difüzyon, adsorpsiyon veya her ikisi ile birlikte girip girmediği incelendi.

2.2.4 Bor-Tiron Kompleksinin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi

Tiron ve borun birlikte en düzgün şekle ve en şiddetli pik akımlarına sahip piklerinin hangi pH veya pH'lerde elde edildiğini belirleyebilmek için farklı pH'lerde 0.1 M derişiminde tampon, 0.1 M KCl, 4×10^{-3} M Tiron ve 3 ppm B derişiminde, 5 mV adım genliği ve 15 mV/s tarama hızında, DP modunda -100 mV'tan +1200 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı.

2.2.5 Fosfat Tamponu Derişiminin Etkisi

0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu ve 0.1 M KCl içeren çözeltiye 5×10^{-3} M tiron ve 3 ppm bor eklenerek, DP modunda (tarama hızı: 5 mV/s, adım genliği: 5 mV, puls genliği: 60 mV) -100 mV'tan +1200 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı. Daha sonra artan derişimlerde pH: 7.5 fosfat tamponu ilaveleriyle tekrar ölçümler alındı.

2.2.6 Tiron Derişiminin Etkisi

0.1 M olan pH 7.5 tamponu ve 0.1 M KCl içeren çözeltiye sırasıyla 3 ppm B ve artan derişimlerde tiron eklenerek 5 mV adım genliği ve 15 mV/s tarama hızında, DP modunda -100 mV'tan +1200 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı.

2.2.7 Potasyum Klorür Derişiminin Etkisi

0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu içeren çözeltiye 5×10^{-3} M tiron ve 3 ppm bor ilave edilerek DP modunda (adım genliği: 5 mV, tarama hızı: 5 mV/s, puls genliği: 60 mV olacak şekilde) -100 mV ile +1200 mV arasında ayrı ayrı voltammogramlar alındı.

Daha sonra kalem grafit elektrodun ucu yenilendi ve 0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu ile 0.1 M KCl içeren çözeltiye 5×10^{-3} M tiron ve 3 ppm bor ilave edilerek

DP modunda (adım genliği: 5 mV, tarama hızı: 5 mV/s, puls genliği: 60 mV olacak şekilde) -100 mV ile +1200 mV arasında ayrı ayrı voltammogramlar alındı.

Yukarıdaki işlemin aynısı 0.2 M, 0.3 M, 0.4 M ve 0.5 M KCl için tekrarlandı ve optimum iyon şiddeti bulundu.

2.2.8 Kalem Grafit Ucu Türünün Etkisi

0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu ve 0.1 M KCl içeren çözeltiye 4×10^{-3} M Tiron ve 1 ppm bor eklenerek her bir ekleme sonrası voltammogramlar alındı. Bu işlem 0.7 Tombow B, 2B, HB ve H uç türleri için gerçekleştirildi.

2.2.9 Tarama Hızının Etkisi

0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu ve 0.1 M KCl içeren çözeltiye 5×10^{-3} M Tiron ve 3 ppm bor eklenerek, artan tarama hızlarında (burada E step (adım genliği) sabit tutulurken, puls süresi değiştirildi) DP modunda -100 mV'tan +1200 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı.

2.2.10 Adım Genliğinin Etkisi

0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu ve 0.1 M KCl içeren çözeltiye 5×10^{-3} M Tiron ve 3 ppm bor eklenerek, sabit tarama hızında (5 mV/s) adım genliği arttırılarak, DP modunda -100 mV'tan +1200 mV'a voltammogramlar alındı.

2.2.11 Puls Genliğinin Etkisi

0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu ve 0.1 M KCl içeren çözeltiye 5×10^{-3} M Tiron ve 3 ppm bor eklenerek, DP modunda (tarama hızı: 5 mV/s, adım genliği: 5 mV) -100 mV'tan +1200 mV'a potansiyel taranarak voltammogramlar alındı. Daha sonra aynı çözeltide artan puls genliklerinde voltammogramlar alındı.

2.2.12 Yöntem Validasyonu

Optimum deneysel ve cihaz parametrelerinde öncelikle tiron için daha sonra da artan derişimde bor ilaveleri için ayrı ayrı voltammogramlar alınarak kalibrasyon grafiği oluşturuldu. K r sinyallerinin (fosfat tamponu+tiron) standart sapmalarından yararlanarak belirtme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) hesaplandı.

Ayrıca, farklı iyonların girişim etkisi, 5×10^{-3} M tiron ve 10^{-5} M bor içeren çözeltiliye farklı derişimlerde girişimci iyonlar eklenerek yapıldı. Çalışma elektrodu olarak kalem grafit elektrot kullanıldı.

2.2.13 Yöntemin Bor İçerikli Su Örneklerine Uygulanması

Yöntem; çeşme suyu ve kuyu suyu örneklerinde bor tayini için uygulandı. Bunun için öncelikle standart katma grafikleri oluşturularak örneklerin bor içerikleri belirlendi.

Daha sonra yöntem geçerliliğinin kontrolü için bu çeşme suyu ve kuyu suyu örneklerine değişik derişimlerde bor ilave edilerek hazırlanan spike örnekleri için geri kazanımlar hesaplandı.

Çeşme Suyu ve Kuyu Suyu Örneklerinin Analizi (Bor içerikleri)

Çeşme suyu ve kuyu suyu örneklerinin analizi, 2 kat seyreltilmiş örneklerde yapılmıştır.

0.2 M KCl ve 0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu içeren çözeltiliye 5×10^{-3} M tiron eklendi ve DP modunda 5 mV/s tarama hızı, 60 mV puls genliği ve adım genliği 5 mV olacak şekilde -100 mV' tan +1200 mV' a potansiyel taranarak voltammogram alındı.

Sonra hücre çıkartılıp elektrotlar yıkandı ve 0.2 M KCl, 0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu ve 5 ml örnek içeren hücreden 5 dk azot gazı geçirildi. Üzerine 5×10^{-3} M tiron ve artan derişimlerde bor ilaveleri yapılarak aynı şartlarda voltammogramlar alındı. Buradan çeşme ve kuyu suyu örneklerinin bor içerikleri saptandı.

Çeşme Suyu ve Kuyu Suyu Örneklerinin Analizi (Geri Kazanım)

Tüm örnekler (borsuz, 0.5 ve 1.0 ppm borlu) 0.2 M KCl, 0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu ve 2 kat seyreltilmiş çeşme suyu içermektedir.

0.2 M KCl ve 0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu içeren çözeltiye 5×10^{-3} M tiron eklendi ve DP modunda 5 mV/s tarama hızı, 60 mV puls genliği ve adım genliği 5 mV olacak şekilde -100 mV' tan +1200 mV' a potansiyel taranarak voltammogram alındı.

Sonra hücre çıkartılıp elektrotlar yıkandı ve 0.2 M KCl, 0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu ve 5 ml örnek içeren hücreden 5 dk azot gazı geçirildi. Üzerine 5×10^{-3} M tiron ve artan bor ilaveleri yapılarak aynı şartlarda voltammogramlar alındı.

Buraya kadar yapılan işlemlerin aynısı 0.5 ve 1.0 ppm bor içeren su örnekleri için tekrarlandı. Buradan 0.5 ve 1.0 ppm bor içeren su numuneleri için geri kazanım değerleri hesaplandı.

Yöntemin doğruluğunu değerlendirmek amacıyla aynı su örnekleri ICP-AES ile analiz edildi. Bunun için öncelikle 0.5, 1.0, 1.5 ve 2.0 ppm bor içeren örneklerle kalibrasyon grafiği oluşturuldu ve içme ile kuyu sularındaki bor içeriği belirlendi.

Daha sonra yöntem geçerliliğinin kontrolü için bu çeşme suyu ve kuyu suyu örneklerine 0.5 ve 1.0 ppm derişimlerde bor ilave edilerek hazırlanan spike örnekleri için geri kazanımlar hesaplandı. Bor için first order dalga boyu (249.677 nm) kullanıldı.

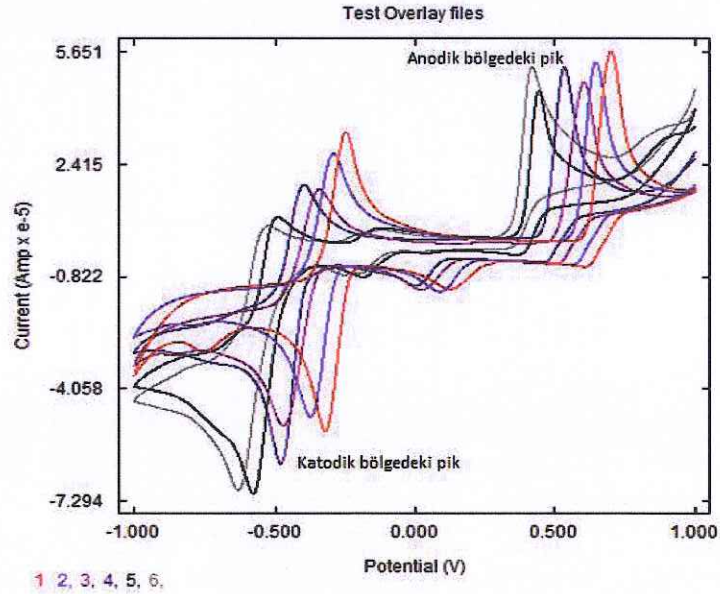
Hem voltammetre hem de ICP-AES ile elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak karşılaştırıldı ve iki metot arasında istatistiksel olarak bir fark olup olmadığı incelendi.

3. BULGULAR

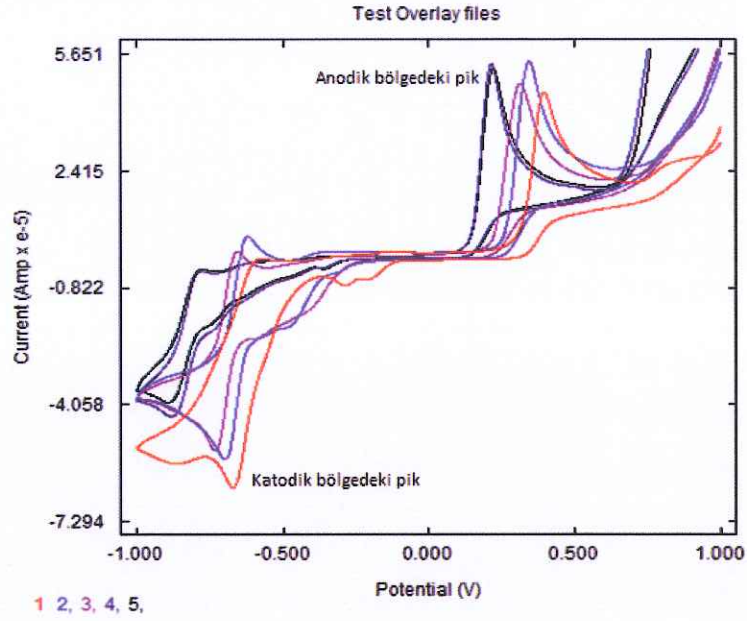
3.1 Alizarin Red S' in Voltammetrik Davranışlarının İncelenmesi

3.1.1 ARS'nin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi

ARS'ye ait pikin yüksekliğine pH'nin etkisini incelemek için 10^{-3} M ARS, 100 mV/s koşullarında, pH 2 ve 3 kloroasetik asit/asetat tamponları, pH 4 ve 5 asetik asit/asetat tamponları, pH 6, 7 ve 8 fosfat tamponları, pH 9, 10, 11 ve 12 amonyum/amonyak tamponları kullanılarak +1 V ile -1 V arasında önce katodik olmak üzere ayrı ayrı döngüsel voltammogramlar alındı. Elde edilen döngüsel voltammogramlar Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de, pH'ye bağlı anodik ve katodik pik yükseklik ve pik alan değerleri Tablo 3.1'de, katodik bölgedeki pikler için pH-pik yüksekliği değişimi Şekil 3.3'de, anodik bölgedeki pikler için pH-pik alanı değişimi Şekil 3.4'de verilmiştir. Ayrıca ARS'nin asitlik sabitlerinin belirlenmesi amacıyla $E_{p,a}$ -pH grafiği çizildi (Şekil 3.5).



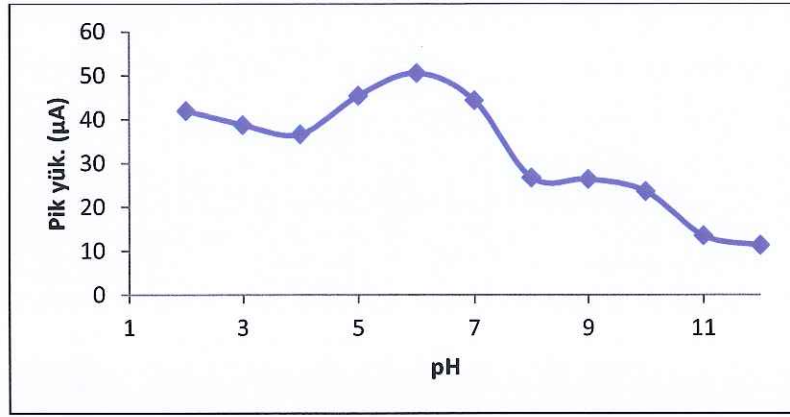
Şekil 3.1: pH 2-7 aralığında alınan voltammogramlar (1: pH 2; 2: pH 3; 3: pH 4; 4: pH 5; 5: pH 6; 6: pH 7) (C_{ARS} : 10^{-3} M, 0.1 M tampon, tarama hızı: 100 mV/s, E_b : -1000 mV, E_i : 1000 mV, E_s : -1000 mV)



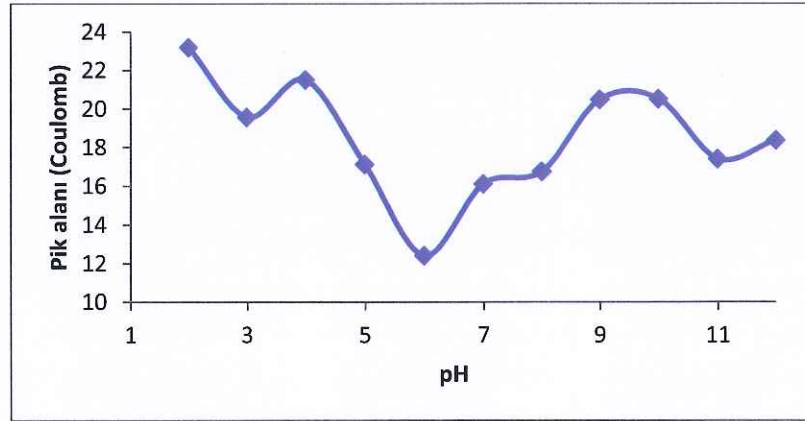
Şekil 3.2: pH 8-12 aralığında alınan voltammogramlar (1: pH 8; 2: pH 9; 3: pH 10; 4: pH 11; 5: pH 12) (C_{ARS} : 10^{-3} M, 0.1 M tampon, tarama hızı: 100 mV/s, E_b : -1000 mV, E_j : 1000 mV, E_s : -1000 mV)

Tablo 3.1: Ortam pH'sinin ARS'nin pik akımına etkisi

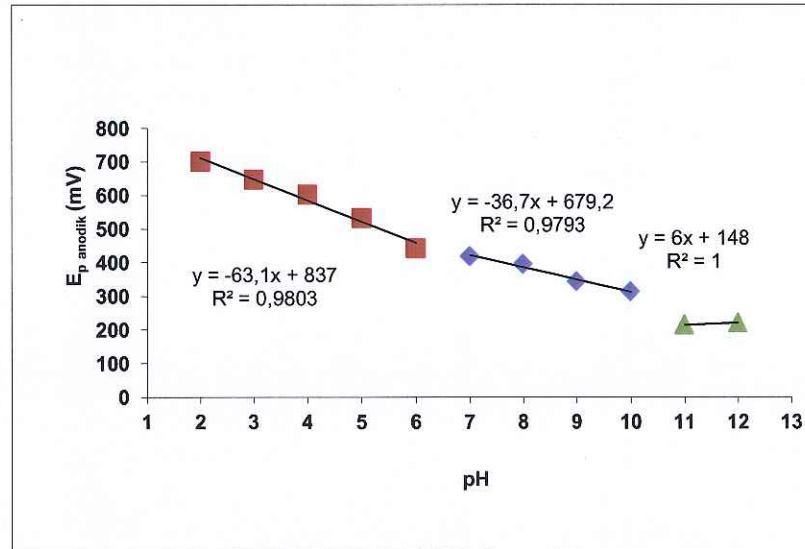
pH	Katodik Bölgedeki Pik		Anodik Bölgedeki Pik		
	Pik alanı (μC)	$(-I_{c,yük}$ (μA))	Pik alanı (μC)	$I_{a,yük}$ (μA)	$E_{p,a}$ (mV)
2	19.96	52.84	23.17	56.51	700
3	19.04	48.88	19.55	53.48	647
4	25.16	51.45	21.49	47.76	602
5	25.17	62.33	17.10	52.15	532
6	29.63	70.91	12.38	45,32	442
7	30.16	70.01	16.10	52.28	418
8	18.47	63.65	16.74	45.81	395
9	11.16	55.76	20.46	54.40	343
10	9.55	53.41	20.49	48.17	313
11	7.32	43.95	17.39	53.63	214
12	7.09	39.99	18.36	52.45	220



Şekil 3.3: ARS'nin katodik bölgedeki pikinin pik yüksekliğinin pH'ye göre değişimi



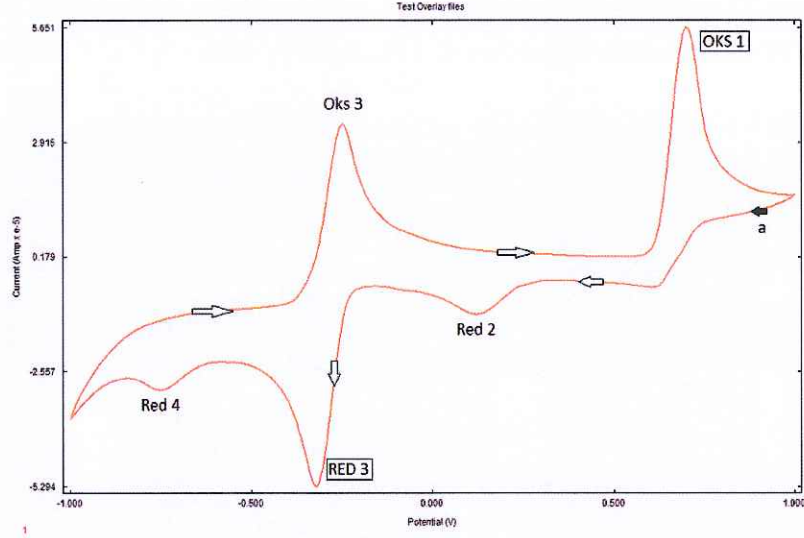
Şekil 3.4: ARS'nin anodik bölgedeki pikinin pik alanının pH'ye göre değişimi



Şekil 3.5: $E_{p,a}$ -pH grafiği

3.1.1.1 Piklerin Yorumlanması

3.1.1.1.1 pH 2 (Kloroasetik asit/Kloroasetat Tamponu)

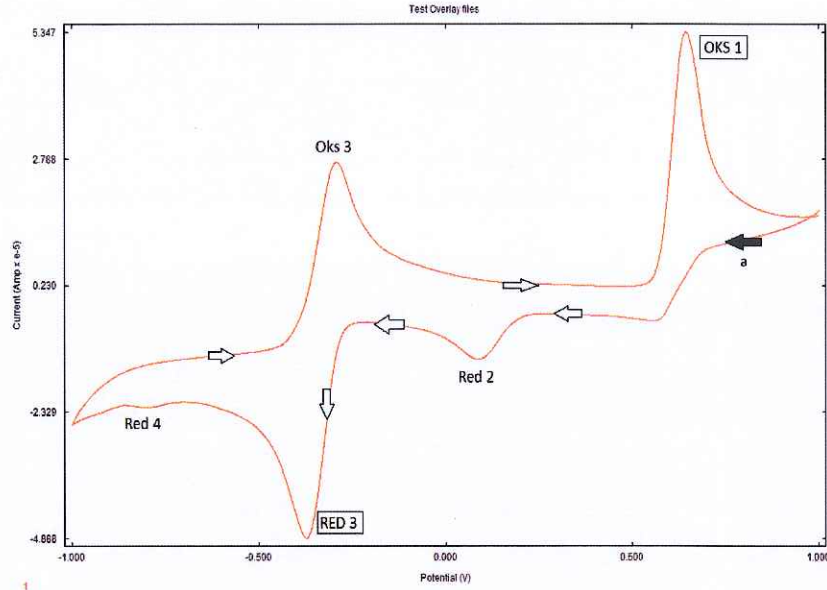


Şekil 3.6: pH 2'de ARS'nin davranışı

Şekil 3.6, pH 2 tamponu (0.1 M) içerisinde 1×10^{-3} M ARS içeren bir çözeltinin (+1 V)-(-1 V) arasında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. “a” ile gösterilen ok, katodik taramanın başlangıcını göstermektedir.

1000 mV'tan potansiyel taramasına başlandı ve 122 mV'ta orta şiddetli bir indirgenme pikine rastlandı (Red 2), taramaya devam edildiğinde, -322 mV'ta tersinir bir indirgenme pikine rastlandı (Red 3). Ayrıca -752 mV'ta orta şiddette tersinmez bir indirgenme piki belirlemekte (Red 4) ve daha sonra anodik taramayla birlikte, -248 mV'ta Oks 3 ve 699 mV'ta Oks 1 yükseltgenme piklerine rastlanmaktadır.

3.1.1.1.2 pH 3 (Kloroasetik asit/Kloroasetat Tamponu)

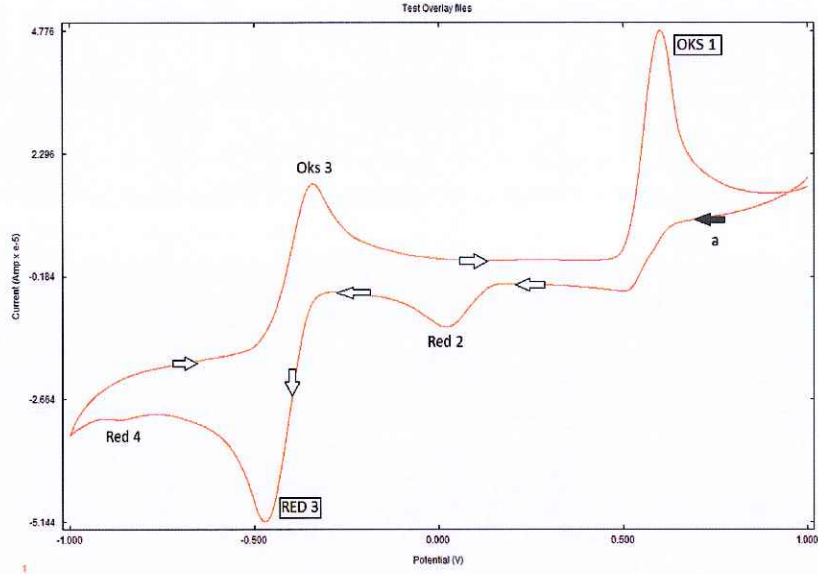


Şekil 3.7: pH 3'de ARS'nin davranışı

Şekil 3.7, pH 3 tamponu (0.1 M) içerisinde 1×10^{-3} M ARS içeren bir çözeltinin (+1 V)-(-1 V) arasında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. “a” ile gösterilen ok, katodik taramanın başlangıcını göstermektedir.

1000 mV'tan potansiyel taranmasına başlandı ve 87 mV'ta orta şiddetli bir indirgenme pikine rastlandı (Red 2), taramaya devam edildiğinde, -372 mV'ta tersinir bir indirgenme pikine rastlandı (Red 3). Ayrıca -800 mV'ta küçük şiddette tersinmez bir indirgenme piki belirlemekte (Red 4) ve daha sonra anodik taramayla birlikte -293 mV'ta Oks 3 ve 646 mV'ta Oks 1 yükseltgenme piklerine rastlanmaktadır.

3.1.1.1.3 pH 4 (Asetik asit/Asetat Tamponu)

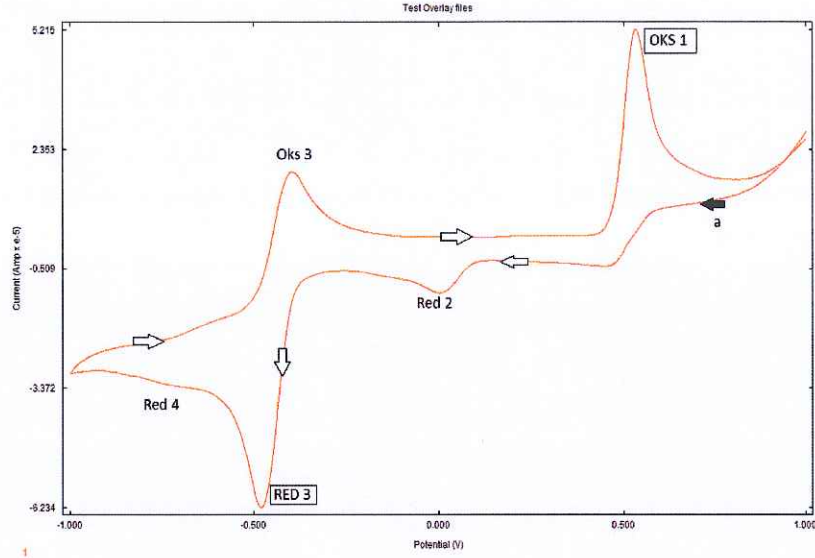


Şekil 3.8: pH 4'de ARS'nin davranışı

Şekil 3.8, pH 4 tamponu (0.1 M) içerisinde 1×10^{-3} M ARS içeren bir çözeltinin (+1 V)-(-1 V) arasında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. “a” ile gösterilen ok, katodik taramanın ilk döngüsünü göstermektedir.

1000 mV'tan potansiyel taramasına başlandı ve 21 mV'ta orta şiddetli bir indirgenme pikine rastlandı (Red 2), taramaya devam edildiğinde, -471 mV'ta tersinir bir indirgenme pikine rastlandı (Red 3). Ayrıca -861 mV'ta küçük şiddette tersinmez bir indirgenme piki belirlemektedir (Red 4). Daha sonra anodik taramayla birlikte -293 mV'ta Oks 3 ve 646 mV'ta Oks 1 yükseltgenme piklerine rastlanmaktadır.

3.1.1.1.4 pH 5 (Asetik asit/Asetat Tamponu)

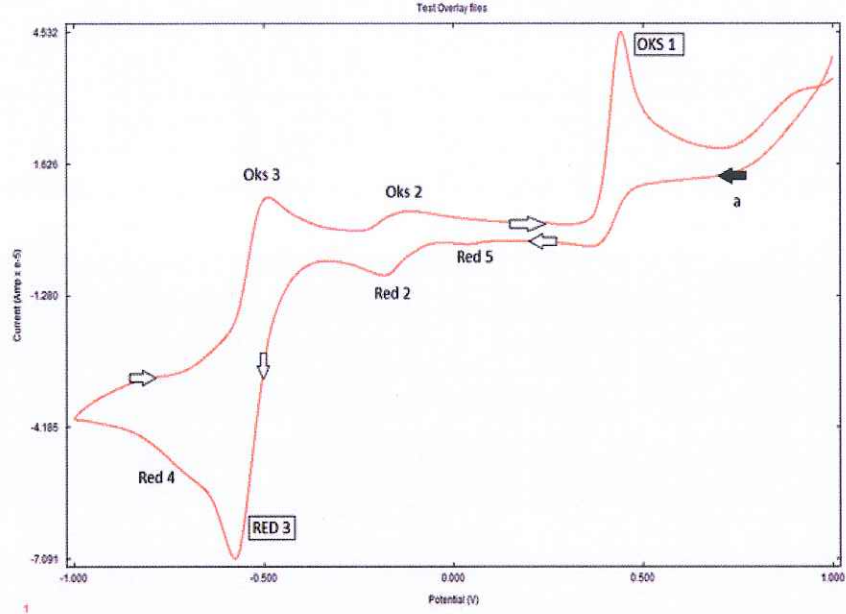


Şekil 3.9: pH 5'de ARS'nin davranışı

Şekil 3.9, pH 5 tamponu (0.1 M) içerisinde 1×10^{-3} M ARS içeren bir çözeltinin (+1 V)-(-1 V) arasında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. “a” ile gösterilen ok, katodik taramanın ilk döngüsünü göstermektedir. Bu proseste bir tersinir (Red 3/Oks 3) sistemi mevcuttur.

1000 mV'tan potansiyel taranmasına başlandı ve 0 mV'ta orta şiddetli bir indirgenme pikine rastlandı (Red 2), taramaya devam edildiğinde, -480 mV'ta tersinir bir indirgenme pikine rastlandı (Red 3). Daha sonra anodik taramayla birlikte -397 mV'ta Oks 3 ve 532 mV'ta Oks 1 yükseltgenme piklerine rastlanmaktadır. Ayrıca pH'nin artmasıyla Red 4 pikinin şiddetinin çok düştüğü görülmektedir.

3.1.1.1.5 pH 6 (Fosfat Tamponu)

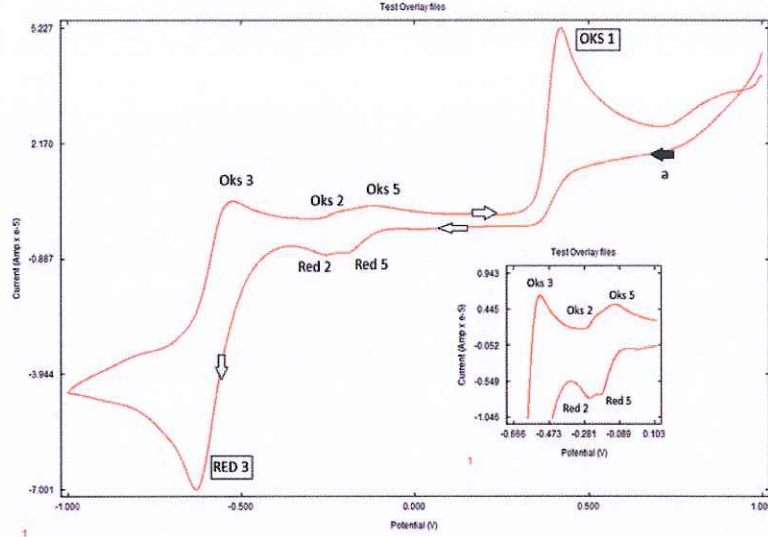


Şekil 3.10: pH 6'da ARS'nin davranışı

Şekil 3.10, pH 6 tamponu (0.1 M) içerisinde 1×10^{-3} M ARS içeren bir çözeltinin (+1 V)-(-1 V) arasında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. “a” ile gösterilen ok, katodik taramanın ilk döngüsünü göstermektedir. Bu proseste iki tersinir sisteme (Red 2/Oks 2 ve Red 3/Oks 3) rastlıyoruz.

1000 mV'tan potansiyel taranmasına başlandı ve 37 mV'ta zayıf şiddette bir indirgenme pikine rastlandı (Red 5), taramaya devam edildiğinde, -184 mV'ta orta şiddette bir indirgenme pikine rastlandı (Red 2) ve bu pH'ye kadar tersinmez olan sistem tersinir hale gelmektedir. Taramaya devam edildiğinde -577 mV'ta bir indirgenme pikine rastlanmaktadır (Red 3), ayrıca -731 mV'daki Red 4 pikinin, Red 3 pikine dahil olduğu görülmektedir. Daha sonra anodik taramayla birlikte -491 mV'ta Oks 3, -115 mV'ta Oks 2 ve 442 mV'ta Oks 1 yükseltgenme piklerine rastlanmaktadır.

3.1.1.1.6 pH 7 (Fosfat Tamponu)

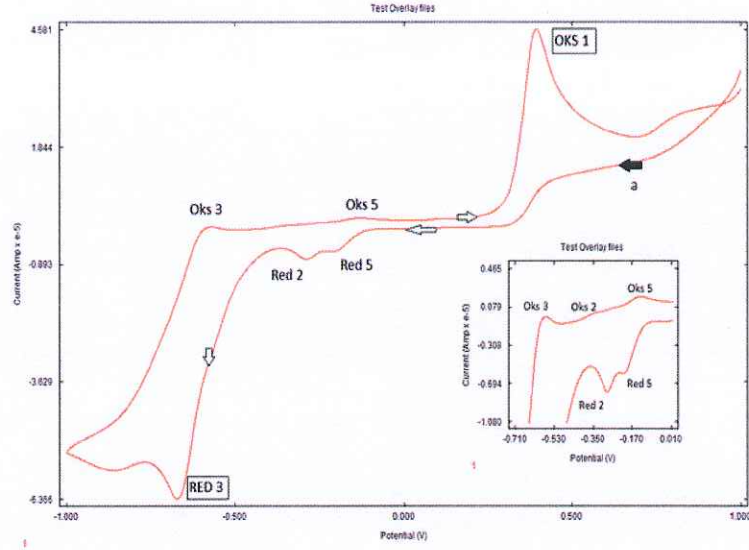


Şekil 3.11: pH 7'de ARS'nin davranışı

Şekil 3.11, pH 7 tamponu (0.1 M) içerisinde 1×10^{-3} M ARS içeren bir çözeltinin (+1 V)-(-1 V) arasında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. “a” ile gösterilen ok, katodik taramanın ilk döngüsünü göstermektedir.

1000 mV'tan potansiyel taranmasına başlandı ve -194 mV (Red 5) ve -257 mV (Red 2)'ta iki tane zayıf şiddette indirgenme piklerine rastlandı. Taramaya devam edildiğinde, -628 mV'ta Red 3 pikine rastlanmaktadır, ayrıca Red 4 piki kaybolmaktadır. Anodik döngüye geçildiğinde -526 mV'ta Oks 3, -221 mV'ta Oks 2 ve -117 mV'ta Oks 5 yükseltgenme piklerine rastlanmaktadır. Anodik taramaya devam edildiğinde 418 mV'ta tersinmez bir yükseltgenme pikine rastlanmaktadır (Oks 1).

3.1.1.1.7 pH 8 (Fosfat Tamponu)

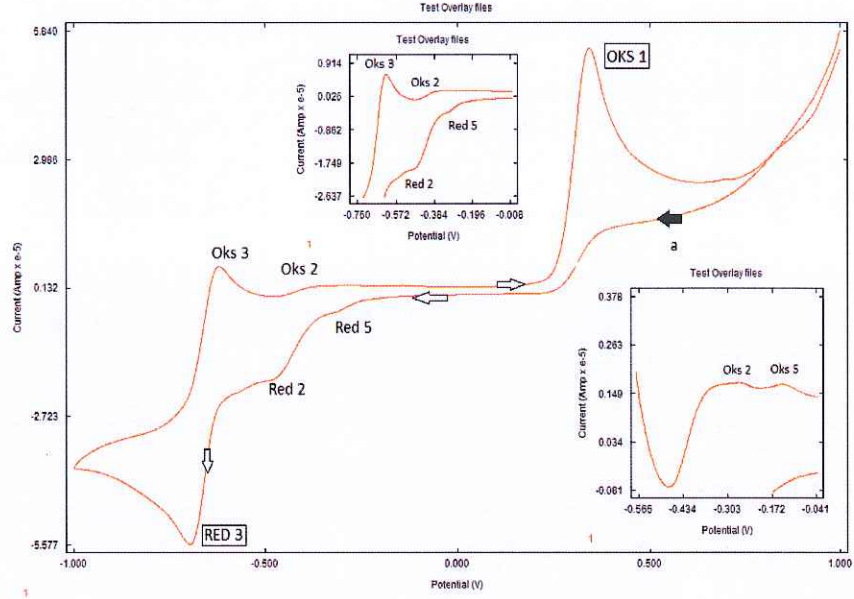


Şekil 3.12: pH 8'de ARS'nin davranışı

Şekil 3.12, pH 8 tamponu (0.1 M) içerisinde 1×10^{-3} M ARS içeren bir çözeltinin (+1 V)-(-1 V) arasında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. “a” ile gösterilen ok, katodik taramanın ilk döngüsünü göstermektedir.

1000 mV'tan potansiyel taranmasına başlandı ve -207 mV (Red 5) ve -287 mV (Red 2)'ta iki tane pH 7'ye göre daha şiddetli indirgenme piklerine rastlandı. Taramaya devam edildiğinde, -671 mV'ta Red 3 pikine rastlanmaktadır. Anodik döngüye geçildiğinde -573 mV'ta Oks 3, -348 mV'ta Oks 2 ve -132 mV'ta Oks 5 yükseltgenme piklerine rastlanmaktadır. Anodik taramaya devam edildiğinde 394 mV'ta tersinmez bir yükseltgenme pikine rastlanmaktadır (Oks 1).

3.1.1.1.8 pH 9 (Amonyum/Amonyak Tamponu)

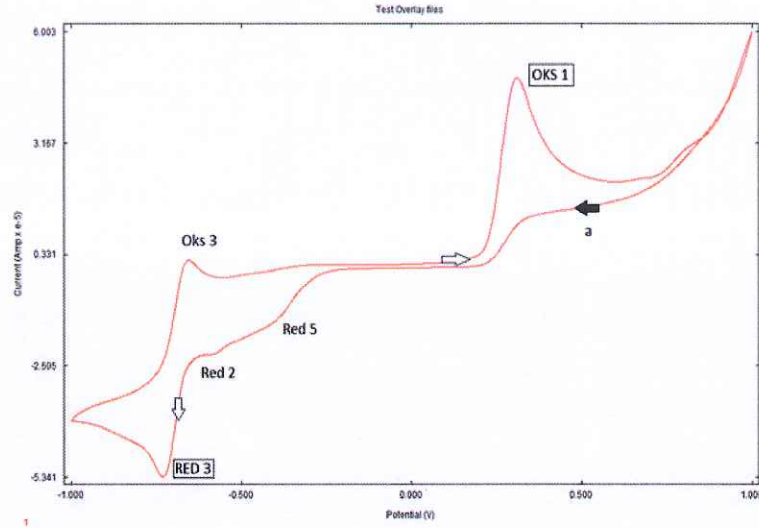


Şekil 3.13: pH 9'da ARS'nin davranışı

Şekil 3.13, pH 9 tamponu (0.1 M) içerisinde 1×10^{-3} M ARS içeren bir çözeltinin (+1 V)-(-1 V) arasında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. “a” ile gösterilen ok, katodik taramanın ilk döngüsünü göstermektedir.

1000 mV'tan potansiyel taramasına başlandı ve -305 mV (Red 5) ve -459 mV (Red 2)'ta iki tane indirgenme piklerine rastlandı. Taramaya devam edildiğinde, -697 mV'ta Red 3 pikine rastlanmakta ve Red 7'nin indirgenme pikinin kaybolduğu görülmektedir. Anodik döngüye geçildiğinde -620 mV'ta Oks 3, -339 mV'ta Oks 2 ve -130 mV'ta Oks 5 yükseltgenme piklerine rastlanmaktadır. Ayrıca 342 mV'ta tersinmez bir yükseltgenme pikine rastlanmaktadır (Oks 1).

3.1.1.1.9 pH 10 (Amonyum/Amonyak Tamponu)

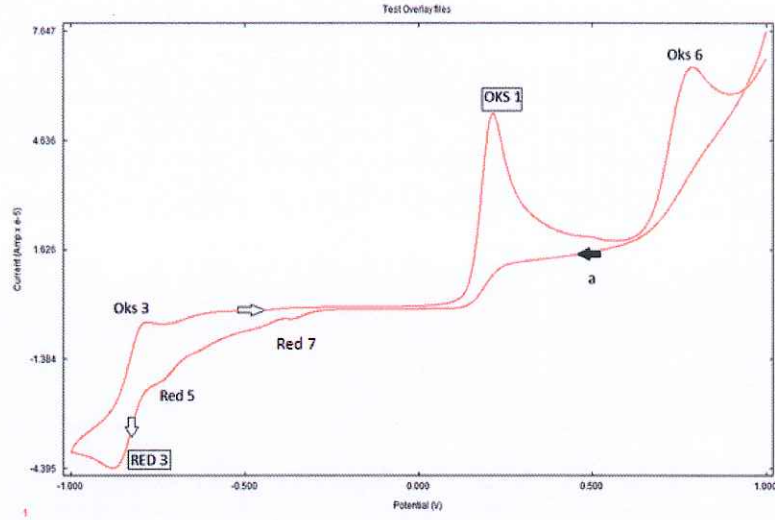


Şekil 3.14: pH 10'da ARS'nin davranışı

Şekil 3.14, pH 10 tamponu (0.1 M) içerisinde 1×10^{-3} M ARS içeren bir çözeltinin (+1 V)-(-1 V) arasında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. “a” ile gösterilen ok, katodik taramanın ilk döngüsünü göstermektedir.

1000 mV'tan potansiyel taranmasına başlandı ve -415 mV (Red 5) ve -580 mV (Red 2)'ta iki tane indirgenme piklerine rastlandı. Taramaya devam edildiğinde, -731 mV'ta Red 3 pikine rastlanmaktadır. Anodik döngüye geçildiğinde -656 mV'ta Oks 3 ve 312 mV'ta tersinmez bir yükseltgenme pikine rastlanmaktadır (Oks 1). Bu pH'de Oks 2 ve Oks 5 pikleri kaybolmaktadır.

3.1.1.1.10 pH 11 (Fosfat Tamponu)

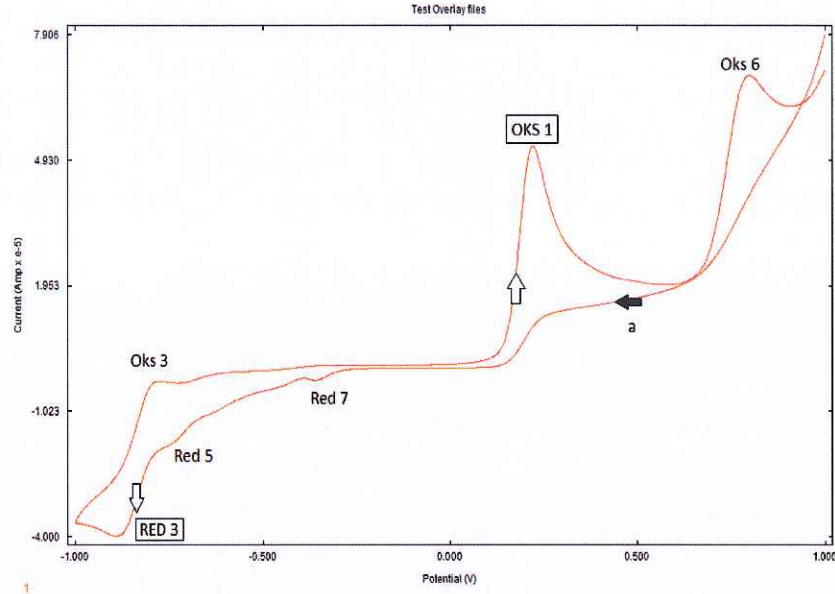


Şekil 3.15: pH 11'de ARS'nin davranışı

Şekil 3.15, pH 11 tamponu (0.1 M) içerisinde 1×10^{-3} M ARS içeren bir çözeltinin (+1 V)-(-1 V) arasında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. “a” ile gösterilen ok, katodik taramanın ilk döngüsünü göstermektedir.

1000 mV'tan potansiyel taranmasına başlandı ve -360 mV'ta yeni bir tersinmez indirgenme pikine (Red 7) ve -728 mV Red 5)'ta başka bir indirgenme pikine rastlanmaktadır. Ayrıca Red 2 pikinin kaybolduğu görülmektedir. Taramaya devam edildiğinde, -877 mV'ta Red 3 pikine rastlanmaktadır. Anodik döngüye geçildiğinde -783 mV'ta Oks 3 ve 214 mV'ta tersinmez bir yükseltgenme pikine rastlanmaktadır (Oks 1). Taramaya devam edildiğinde 787 mV'ta şiddetli yeni bir yükseltgenme pikine rastlanmaktadır (Oks 6).

3.1.1.1.11 pH 12 (Fosfat Tamponu)



Şekil 3.16: pH 12'de ARS'nin davranışı

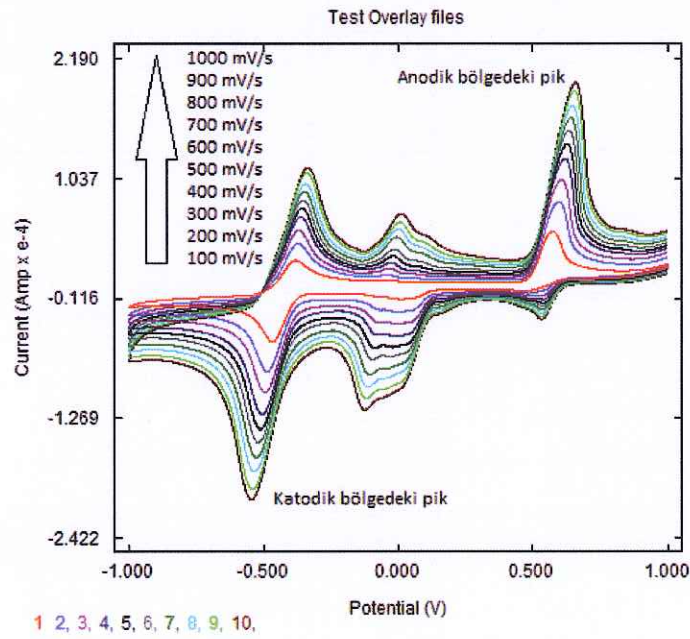
Şekil 3.16, pH 12 tamponu (0.1 M) içerisinde 1×10^{-3} M ARS içeren bir çözeltinin (+1 V)-(-1 V) arasında önce katodik olmak üzere döngüsel voltammogramlarını göstermektedir. “a” ile gösterilen ok, katodik taramanın ilk döngüsünü göstermektedir.

1000 mV'tan potansiyel taramasına başlandı ve -358 mV'ta bir tersinmez indirgenme pikine (Red 7) ve -735 mV (Red 5)'ta başka bir indirgenme pikine rastlanmaktadır. Taramaya devam edildiğinde, -889 mV'ta Red 3 pikine rastlanmaktadır. Anodik döngüye geçildiğinde -783 mV'ta Oks 3 ve 219 mV'ta tersinmez bir yükseltgenme pikine rastlanmaktadır (Oks 1). Taramaya devam edildiğinde 797 mV'ta şiddetli bir yükseltgenme pikine rastlanmaktadır (Oks 6).

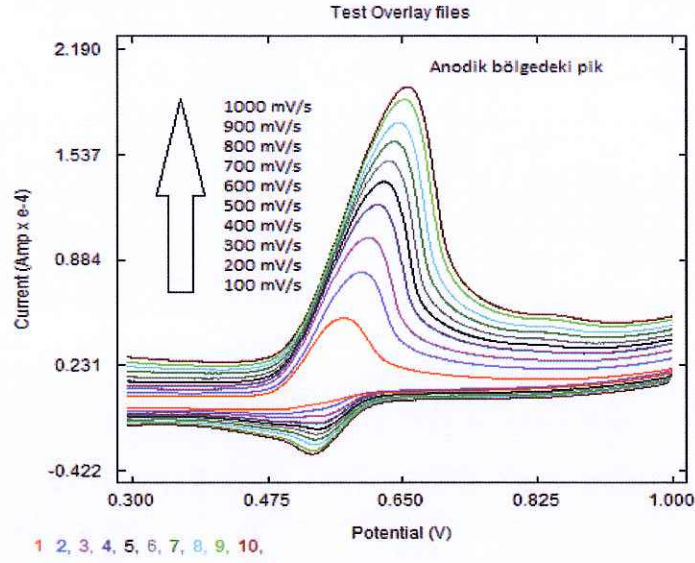
3.1.2 Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri

Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için pH 4 ve 6'da, 10^{-3} M ARS varlığında farklı tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alındı ve anodik ile katodik pik akımları (sırasıyla I_{pa} ve I_{pc}), tarama hızının kareköküne (\sqrt{v}) karşı,

anodik ve katodik pik akımlarının logaritmik ifadeleri de (sırasıyla $\log I_{pa}$ ve $\log I_{pc}$) tarama hızının logaritmik ifadesine ($\log v$) karşı grafiğe geçirildi. pH 4'de elde edilen voltammogramlar Şekil 3.17'de, anodik bölgedeki voltammogramlar Şekil 3.18'de, anodik bölgedeki pik için elde edilen veriler Tablo 3.2'de, $I_{a,yük}-\sqrt{v}$ değişimi Şekil 3.19'da, $\log(I_{a,yük})-\log(v)$ değişimi Şekil 3.20'de; pH 6'da elde edilen voltammogramlar Şekil 3.21'de, katodik bölgedeki voltammogramlar Şekil 3.22'de, katodik bölgedeki pik için elde edilen veriler Tablo 3.3'de, $I_{c,yük}-\sqrt{v}$ değişimi Şekil 3.23'de, $\log(I_{c,yük})-\log(v)$ değişimi Şekil 3.24'de verilmiştir.



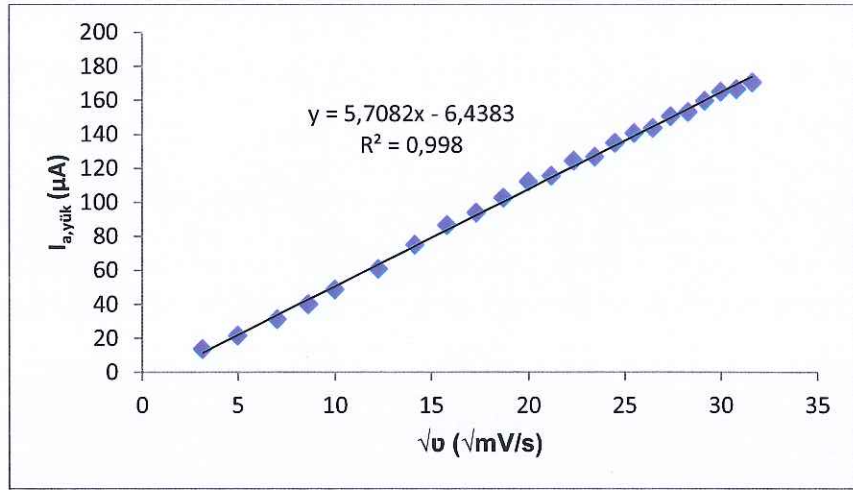
Şekil 3.17: Artan tarama hızlarında ARS için genel voltammogramlar (0.1 M pH 4 asetik asit/asetat tamponu, C_{ARS} : 10^{-3} M, E_b : -1000 mV, E_i : 1000 mV, E_s : -1000 mV)



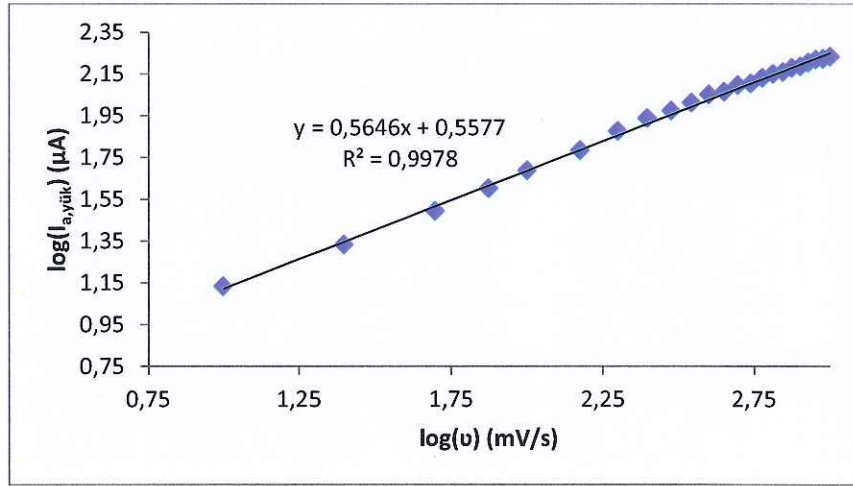
Şekil 3.18: ARS'nin anodik bölgedeki pikinin artan tarama hızlarıyla elde edilen döngüsel voltammogramları (0.1 M pH 4 asetik asit/asetat tamponu, C_{ARS} : 10^{-3} M, E_b : -1000 mV, E_j : 1000 mV, E_s : -1000 mV)

Tablo 3.2: ARS'nin anodik bölgedeki piki için elde edilen veriler

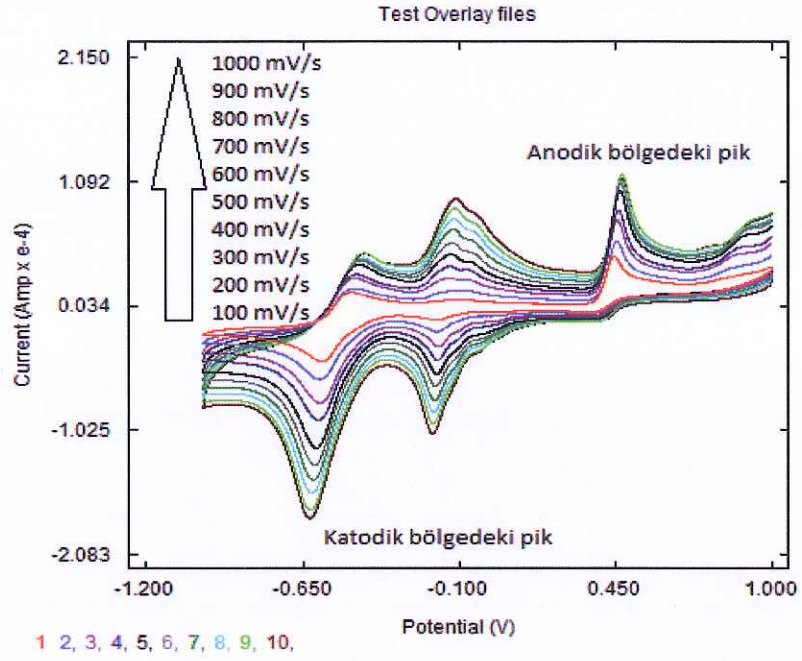
v (mV/s)	\sqrt{v}	$I_{a,yük}$ (μA)	$\log(v)$	$\log(I_{a,yük})$
10	3.16	13.56	1.00	1.13
25	5.00	21.45	1.40	1.33
50	7.07	31.11	1.70	1.49
75	8.66	39.92	1.87	1.60
100	10.00	48.60	2.00	1.69
150	12.25	60.69	2.18	1.78
200	14.14	75.02	2.30	1.87
250	15.81	86.50	2.40	1.94
300	17.32	93.80	2.48	1.97
350	18.71	102.60	2.54	2.01
400	20.00	112.20	2.60	2.05
450	21.21	115.60	2.65	2.06
500	22.36	124.40	2.70	2.09
550	23.45	126.70	2.74	2.10
600	24.50	134.90	2.78	2.13
650	25.49	140.70	2.81	2.15
700	26.46	143.70	2.84	2.16
750	27.39	150.60	2.87	2.18
800	28.28	153.10	2.90	2.18
850	29.15	159.70	2.93	2.20
900	30.00	165.10	2.95	2.22
950	30.82	166.50	2.98	2.22
1000	31.62	170.50	3.00	2.23



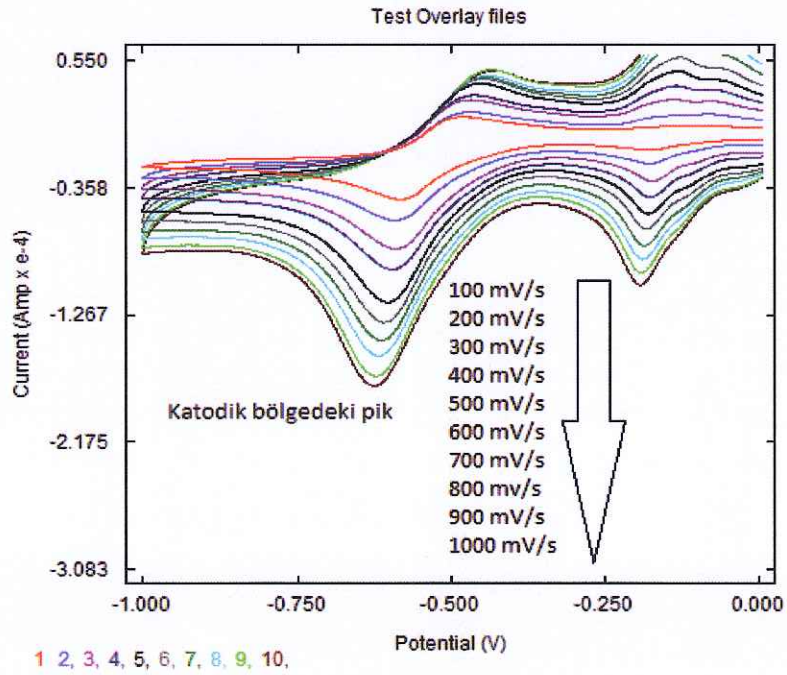
Şekil 3.19: $I_{a,yük}-\sqrt{v}$ grafiği



Şekil 3.20: $\log(I_{a,yük})-\log(v)$ grafiği



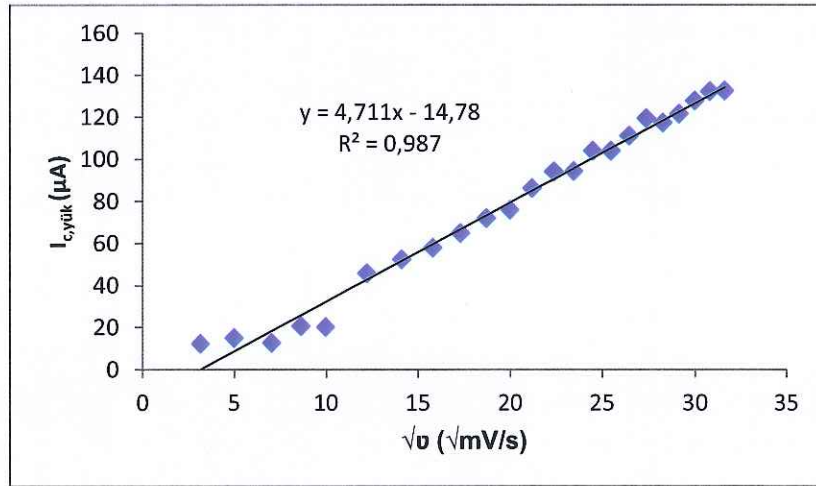
Şekil 3.21: Artan tarama hızlarında ARS için genel voltammogramlar (0.1 M pH 6 fosfat tamponu, C_{ARS} : 10^{-3} M, E_b : -1000 mV, E_i : 1000 mV, E_s : -1000 mV)



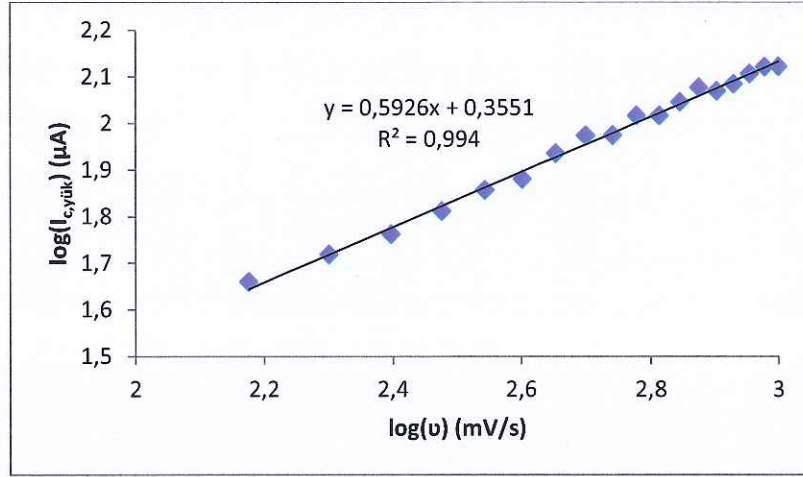
Şekil 3.22: ARS'nin katodik bölgedeki pikinin artan tarama hızlarıyla elde edilen döngüsel voltammogramları (0.1 M pH 6 fosfat tamponu, C_{ARS} : 10^{-3} M, E_b : -1000 mV, E_i : 1000 mV, E_s : -1000 mV)

Tablo 3.3: ARS'nin katodik bölgedeki piki için elde edilen veriler

v (mV/s)	\sqrt{v}	$I_{c,yük}$ (μA)	$\log(v)$	$\log(I_{c,yük})$
10	3.16	12.30	1.00	1.09
25	5.00	15.00	1.40	1.18
50	7.07	12.70	1.70	1.10
75	8.66	20.70	1.87	1.32
100	10.00	20.20	2.00	1.30
150	12.25	45.70	2.18	1.66
200	14.14	52.30	2.30	1.72
250	15.81	57.80	2.40	1.76
300	17.32	64.80	2.48	1.81
350	18.71	71.90	2.54	1.86
400	20.00	75.90	2.60	1.88
450	21.21	86.20	2.65	1.93
500	22.36	94.10	2.70	1.97
550	23.45	94.30	2.74	1.97
600	24.50	103.90	2.78	2.02
650	25.49	103.90	2.81	2.02
700	26.46	111.10	2.84	2.05
750	27.39	11940	2.87	2.08
800	28.28	117.30	2.90	2.07
850	29.15	121.50	2.93	2.08
900	30.00	127.80	2.95	2.11
950	30.82	132.20	2.98	2.12
1000	31.62	132.50	3.00	2.12



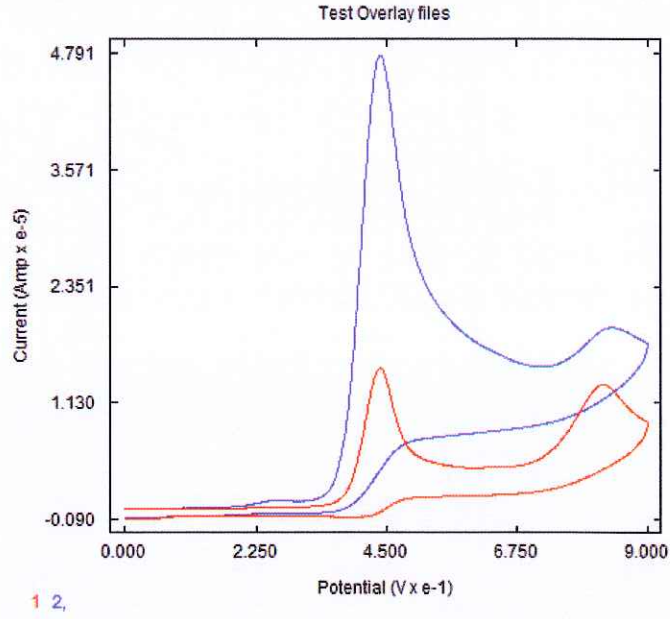
Şekil 3.23: $I_{c,yük}$ - \sqrt{v} grafiği



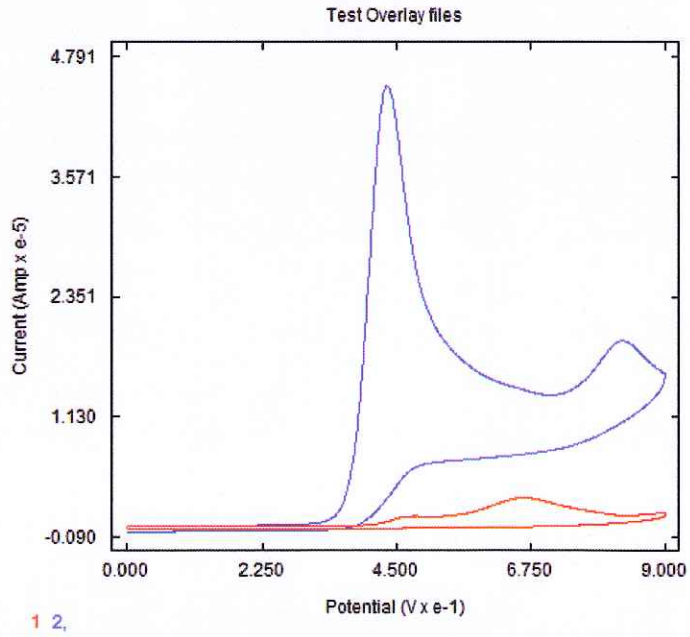
Şekil 3.24: $\log(I_{c,yük})$ - $\log(v)$ grafiği

3.1.3 ARS'nin Hidrazin Varlığında Davranışı

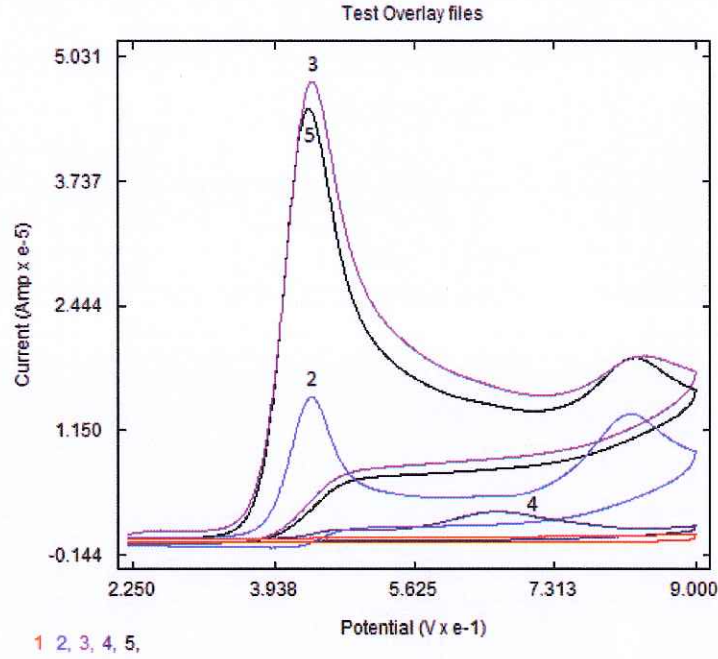
Burada hidrazinin kuvvetli bir indirgen olması özelliği nedeniyle sistemde katalitik bir etki oluşturup oluşturmayacağını anlamak üzere; sadece ARS, sadece hidrazin, ARS üzerine hidrazin ve hidrazin üzerine ARS eklemeleri ile çeşitli döngüsel voltammogramlar alındı. ARS üzerine hidrazin eklemesi Şekil 3.25'de, hidrazin üzerine ARS eklemesi Şekil 3.26'da, tüm ölçümlerin voltammogramları ise Şekil 3.27'de gösterilmektedir.



Şekil 3.25: ARS üzerine hidrazin eklemesi (1: 0.1 M pH: 6 fosfat tamponu+ 10^{-4} M ARS, 2: 0.1 M pH: 6 fosfat tamponu+ 10^{-4} M ARS+ 10^{-4} M hidrazin) (E_b : 0 mV, E_i : 900 mV, E_s : 0 mV, tarama hızı: 250 mV/s)



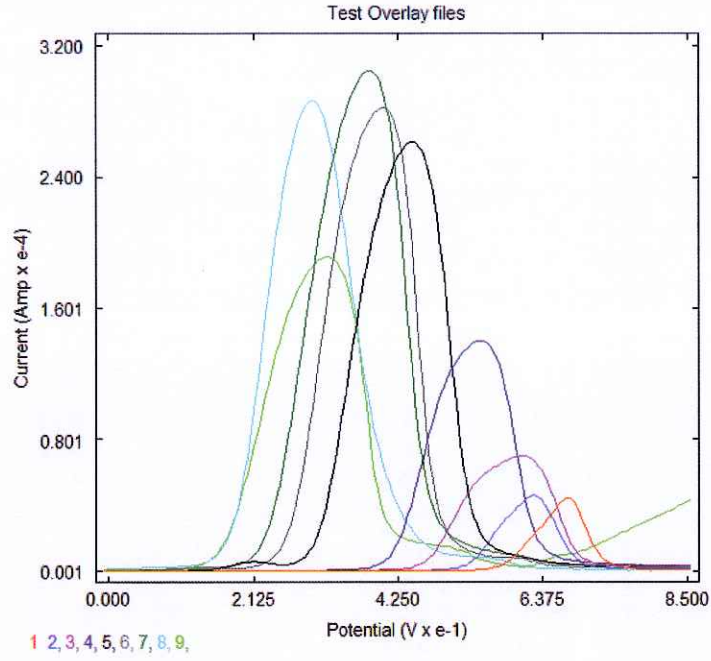
Şekil 3.26: Hidrazin üzerine ARS eklemesi (1: 0.1 M pH: 6 fosfat tamponu+ 10^{-4} M hidrazin, 2: 0.1 M pH: 6 fosfat tamponu+ 10^{-4} M hidrazin+ 10^{-4} M ARS) (E_b : 0 mV, E_i : 900 mV, E_s : 0 mV, tarama hızı: 250 mV/s)



Şekil 3.27: Tüm ölçümlerin voltammogramları (1: 0.1 M pH 6 fosfat tamponu, 2: 0.1 M pH 6 fosfat tamponu + 10^{-4} M ARS, 3: 0.1 M pH 6 fosfat tamponu + 10^{-4} M ARS + 10^{-4} M hidrazin, 4: 0.1 M pH 6 fosfat tamponu + 10^{-4} M hidrazin, 5: 0.1 M pH 6 fosfat tamponu + 10^{-4} M hidrazin + 10^{-4} M ARS) (E_b : 0 mV, E_i : 900 mV, E_s : 0 mV, tarama hızı: 250 mV/s)

3.1.3.1 ARS-Hidrazin Sisteminin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi

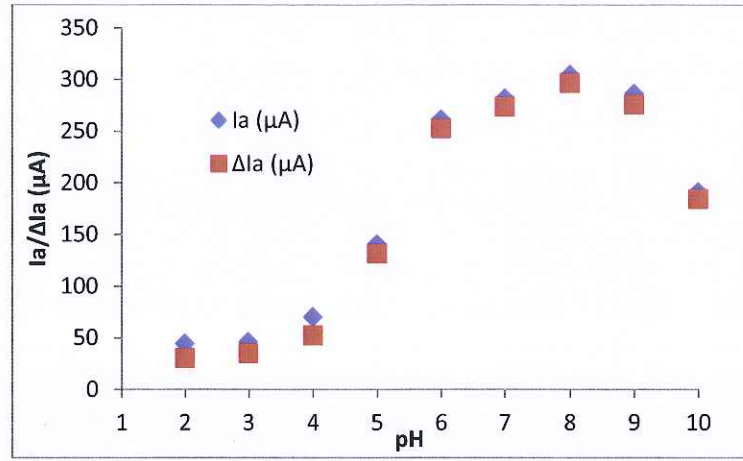
ARS-Hidrazin sistemine ait pik akımlarına pH'nin etkisini incelemek için 10^{-4} M ARS, 5×10^{-3} M hidrazin, 0.1 M tampon ve 25 mV/s tarama hızı koşullarında; pH 2 ve 3 kloroasetik asit/kloroasetat tamponları, pH 4 ve 5 asetik asit/asetat tamponları, pH 6, 7 ve 8 dihidrojen fosfat/hidrofosfat tamponları, pH 9 ve 10 amonyum/amonyak tamponları kullanılarak -800 mV'tan +1100 mV'a voltammogramlar alındı. Farklı pH'lerde alınan voltammogramlar Şekil 3.28'de, pH-pik akımı değerleri Tablo 3.4'de ve pH-pik akımı değişimi Şekil 3.29'da verilmiştir.



Şekil 3.28: ARS-Hidrazin katalitik sisteminin farklı pH'lerde davranışları (1: pH 2; 2: pH 3; 3: pH 4; 4: pH 5; 5: pH 6; 6: pH 7; 7: pH 8; 8: pH 9; 9: pH 10; C_{ARS} : 10^{-4} M, $C_{Hidrazin}$: 5×10^{-3} M, 0.1 M tampon, tarama hızı: 25 mV/s)

Tablo 3.4: ARS-Hidrazin katalitik sistemi için farklı pH'lerde elde edilen veriler

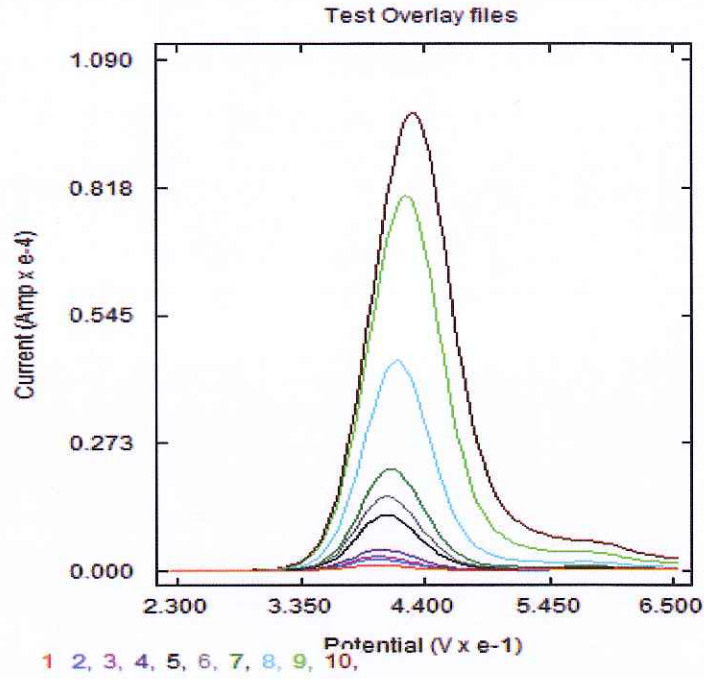
pH	I_a (μA)	$I_{a,ARS}$ (μA)	ΔI_a (μA)
2	44.2	14.1	30.1
3	45.8	11.2	34.6
4	70.0	17.9	52.1
5	140.2	9.1	131.1
6	261.3	8.8	252.5
7	281.7	8.3	273.4
8	304.6	8.3	296.3
9	286.2	10.6	275.6
10	191.1	7.3	183.8



Şekil 3.29: ARS-Hidrazin katalitik sisteminin pH'ye bağımlı davranışı

3.1.3.2 Yöntem Validasyonu

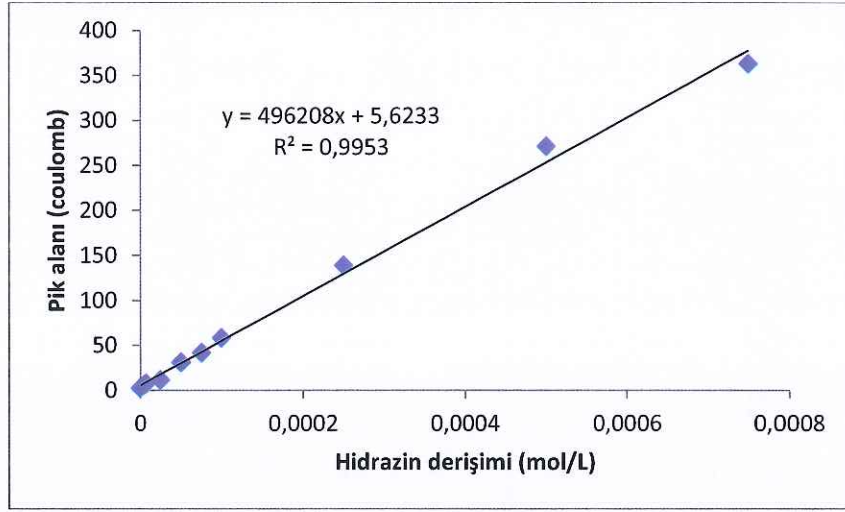
0.1 M pH 6 fosfat tamponu ve 5×10^{-6} M ARS'nin bulunduğu çözeltinin 25 mV/s tarama hızında, DP modunda 0 mV'tan +1200 mV'a voltammogramı alındı. Daha sonra bu çözeltiliye artan derişimlerde hidrazin eklenerek aynı şartlarda voltammogramlar alındı. Kör sinyallerinin standart sapmasından, belirtme sınırı ve tayin sınırı, kalibrasyon grafiğinden de doğrusal aralık belirlendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.30'da, hidrazin derişimi-pik alanı değerleri Tablo 3.5'de, kalibrasyon grafiği Şekil 3.31'de gösterilmiştir. Kalibrasyon grafiği 1.9×10^{-4} mol/L- 7.5×10^{-4} mol/L arasında doğrusaldır. Bu aralık için elde edilen doğru denklemi $Q = 496208 (\pm 27913)C_{Hid} + 5.623 (\pm 8.3453)$ 'dir. Burada Q, yükü; C_{Hid} , mol/L cinsinden hidrazin derişimini göstermektedir. Kalibrasyon grafiğinin tayin katsayısı 0.9953'dür. Kalibrasyon grafiğinin tüm noktalarının standart hatası esas alınarak LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 5.6×10^{-5} mol/L ve 1.9×10^{-4} mol/L olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.30: ARS üzerine artan derişimlerde hidrazin ilaveleri (1: 5×10^{-6} M ARS, 2: 5×10^{-6} M ARS+ 5×10^{-6} M hidrazin, 3: 5×10^{-6} M ARS+ 7.5×10^{-6} M hidrazin, 4: 5×10^{-6} M ARS+ 2.5×10^{-5} M hidrazin, 5: 5×10^{-6} M ARS+ 5×10^{-5} M hidrazin, 6: 5×10^{-6} M ARS+ 7.5×10^{-5} M hidrazin, 7: 5×10^{-6} M ARS+ 10^{-4} M hidrazin, 8: 5×10^{-6} M ARS+ 2.5×10^{-4} M hidrazin, 9: 10^{-4} M ARS+ 5×10^{-4} M hidrazin, 10: 5×10^{-6} M ARS+ 7.5×10^{-4} M hidrazin; 0.1 M pH 6 fosfat tamponu, tarama hızı: 25 mV/s)

Tablo 3.5: ARS üzerine artan derişimlerde hidrazin ilaveleri

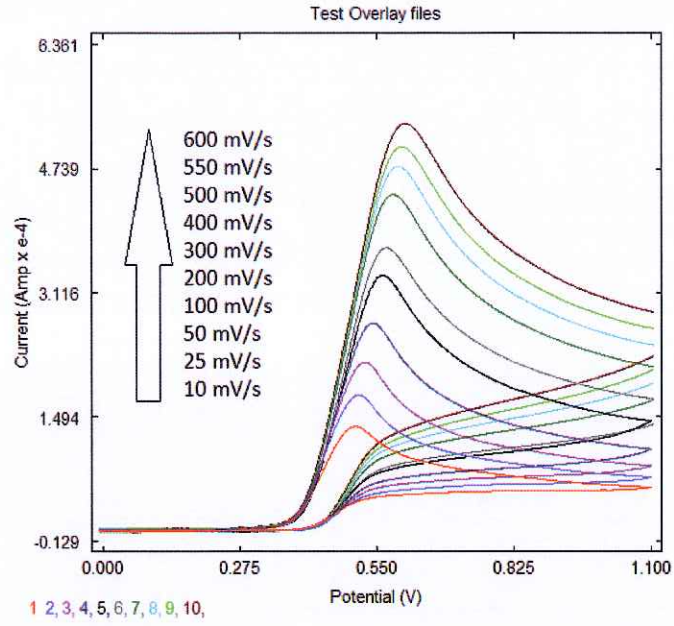
C_{hidrazin} (mol/L)	Pik alanı (coulomb)
0.0	2.5
5.0×10^{-6}	5.9
7.5×10^{-6}	7.4
2.5×10^{-5}	11.3
5.0×10^{-5}	31.0
7.5×10^{-5}	41.6
1.0×10^{-4}	58.0
2.5×10^{-4}	138.8
5.0×10^{-4}	271.3
7.5×10^{-4}	363.0



Şekil 3.31: Kalibrasyon grafiği

3.1.3.3 Elektrot Tepkimesinin Voltammetrik Karakteristikleri

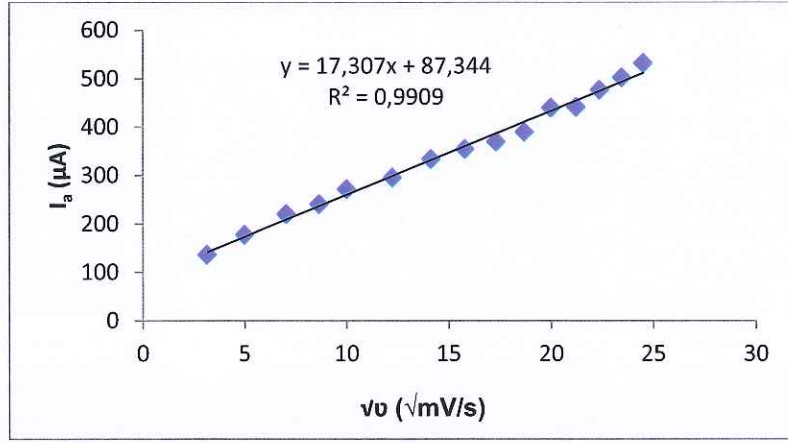
Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için 0.1 M pH 6 fosfat tamponu içerisinde 10^{-4} M ARS ve 5×10^{-3} M hidrazin varlığında farklı tarama hızlarında önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramlar alındı ve anodik pik akımları (I_{pa}), tarama hızının kareköküne (\sqrt{v}) karşı, anodik pik akımlarının logaritmik ifadeleri de ($\log I_{pa}$) tarama hızının logaritmik ifadesine ($\log v$) karşı grafiğe geçirildi. Bu grafiklerden sistemin elektrot tepkimesine difüzyon, adsorpsiyon veya her ikisi ile birlikte girip girmediği yorumlandı. Bunların yanı sıra, sistemin katalitik bir sistem olup olmadığını yorumlayabilmek için, I_{pa}/\sqrt{v} verilerine karşı tarama hızları (v) grafiğe geçirildi. Artan tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramlar Şekil 3.32'de, elde edilen veriler de Tablo 3.6'da, I_a/\sqrt{v} değişimi Şekil 3.33'de, $\log(I_a)$ ile $\log(v)$ arasındaki değişim Şekil 3.34'de ve $I_a/\sqrt{v}-v$ arasındaki değişim Şekil 3.35'de görülmektedir.



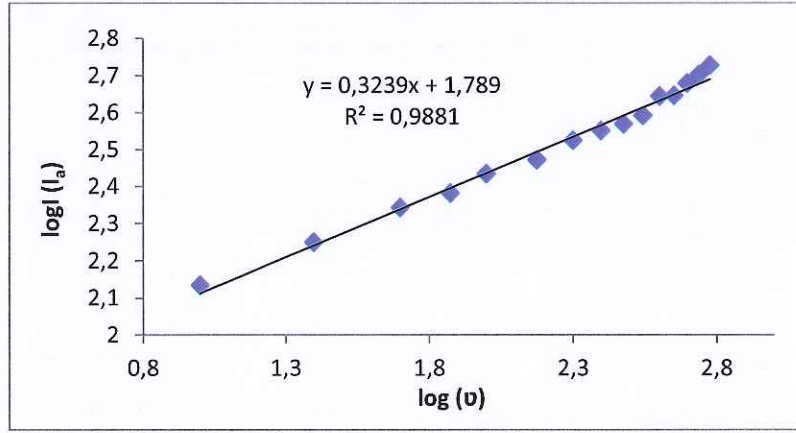
Şekil 3.32: ARS-Hidrazin katalitik sisteminin artan tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları (0.1 M pH 6 fosfat tamponu, C_{ARS} : 10^{-4} M, $C_{Hidrazin}$: 5×10^{-3} M, E_b : -1000 mV E_i : 1000 mV E_s : -1000 mV)

Tablo 3.6: ARS-Hidrazin sisteminin döngüsel voltammogramlarından elde edilen veriler

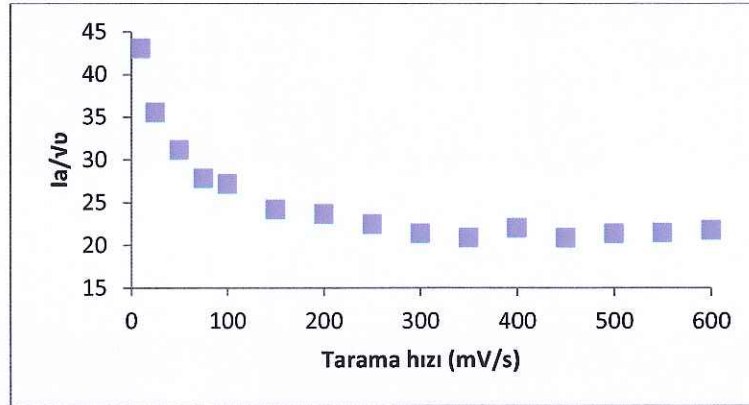
v (mV/s)	I_a (μ A)	\sqrt{v}	$\log(I_a)$	$\log(v)$
10	136.0	3.16	2.13	1.00
25	177.5	5.00	2.25	1.40
50	220.1	7.07	2.34	1.70
75	240.7	8.67	2.38	1.87
100	271.3	10.00	2.43	2.00
150	295.7	12.25	2.47	2.18
200	333.7	14.14	2.52	2.30
250	354.6	15.81	2.55	2.40
300	369.7	17.32	2.57	2.48
350	389.7	18.71	2.59	2.54
400	439.6	20.00	2.64	2.60
450	441.1	21.21	2.64	2.65
500	476.5	22.36	2.68	2.70
550	502.3	23.45	2.70	2.74
600	532.3	24.50	2.73	2.78



Şekil 3.33: Anodik pik akımı ile tarama hızının karekökü arasındaki değişim



Şekil 3.34: $\log(I_a)$ ile $\log(v)$ arasındaki değişim

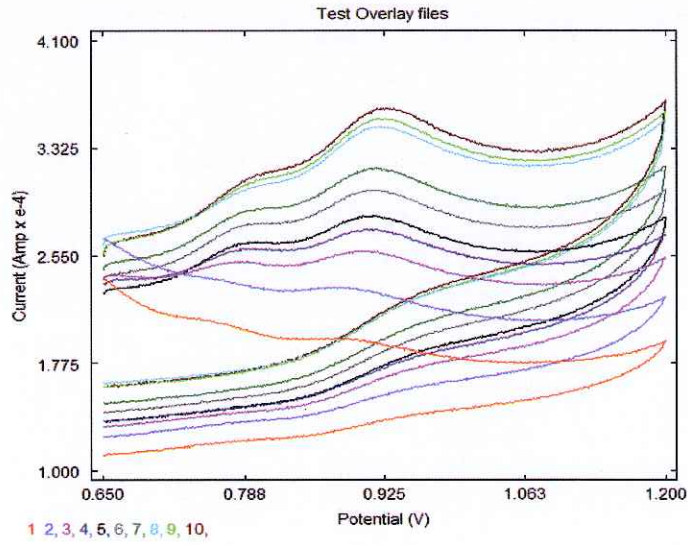


Şekil 3.35: I_a/v_0 -v değişimi

3.2 Tiron ile Voltammetrik Bor Tayini

3.2.1 Tiron-Bor Kompleksinin Voltammetrik Karakteristikleri

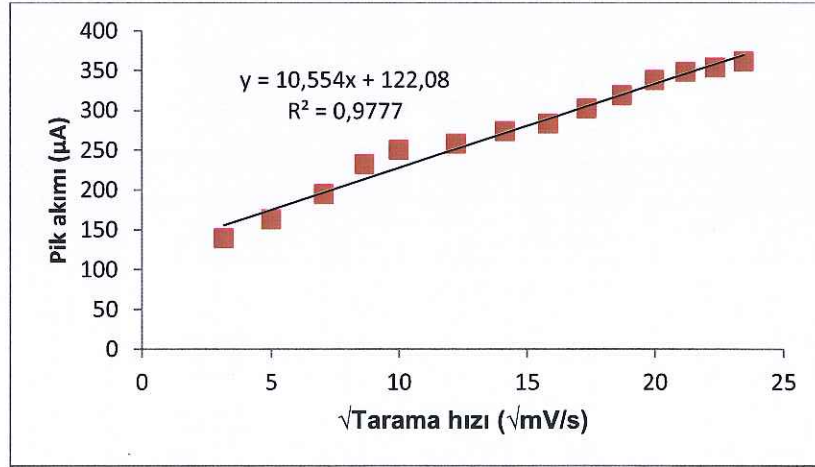
Elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu, 0.1 M KCl içerisinde 5×10^{-3} M Tiron ve 3 ppm bor varlığında farklı tarama hızlarında önce anodik olmak üzere döngüsel voltammogramlar alındı ve anodik pik akımları (I_a), tarama hızının kareköküne (\sqrt{v}) karşı, anodik pik akımlarının logaritmik ifadeleri de ($\log I_a$) tarama hızının logaritmik ifadesine ($\log v$) karşı grafiğe geçirildi. Bu grafiklerden sistemin elektrot tepkimesine difüzyon, adsorpsiyon veya her ikisi ile birlikte girip girmediği yorumlandı. Farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramlar Şekil 3.36'da, elde edilen veriler Tablo 3.7'de, $I_a-\sqrt{v}$ değişimi Şekil 3.37'de, $\log(I_a)-\log(v)$ değişimi Şekil 3.38'de görülmektedir.



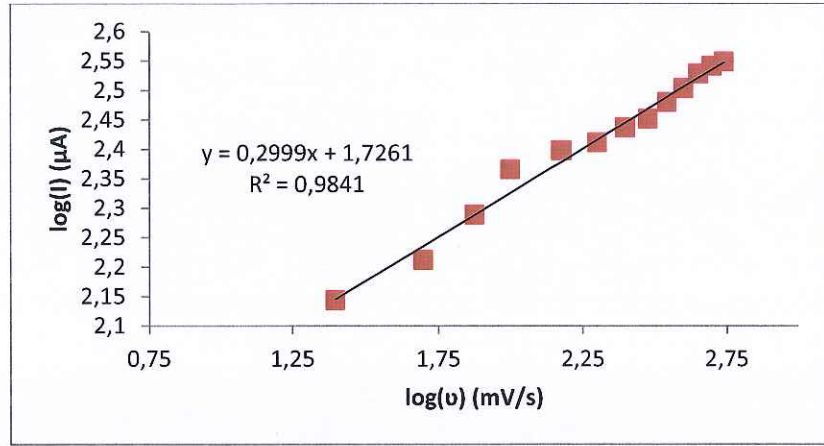
Şekil 3.36: Farklı tarama hızlarındaki voltammogramlar (1: 50 mV/s, 2: 75 mV/s, 3: 150 mV/s, 4: 200 mV/s, 5: 250 mV/s, 6: 300 mV/s, 7: 350 mV/s, 8: 450 mV/s, 9: 500 mV/s, 10: 550 mV/s) ($C_{\text{Tiron}}: 5 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{Bor}}: 3$ ppm, 0.1 M KCl, 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu)

Tablo 3.7: Tarama hızlarına bağlı pik akımlarının değişimi

v (mV/s)	\sqrt{v}	log (v)	I _a (μA)	log (I _a)
25	5.00	1.40	162.68	2.21
50	7.07	1.70	194.15	2.29
75	8.67	1.87	231.85	2.36
100	10.00	2.00	249.86	2.40
150	12.25	2.18	257.66	2.41
200	14.14	2.30	273.33	2.44
250	15.81	2.40	282.62	2.45
300	17.32	2.48	301.76	2.48
350	18.71	2.54	318.37	2.50
400	20.00	2.60	337.40	2.53
450	21.21	2.65	347.75	2.54
500	22.36	2.70	353.40	2.55
550	23.45	2.74	361.19	2.56



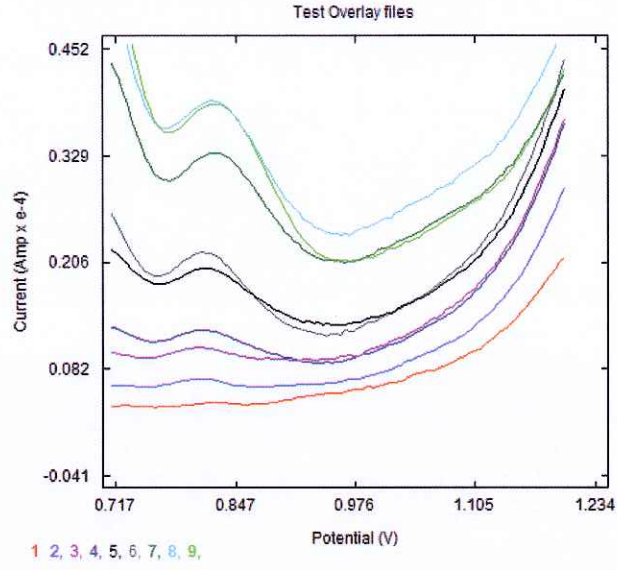
Şekil 3.37: I_a-√v değişimi



Şekil 3.38: $\log(I_a)$ - $\log(v)$ değişimi

3.2.2 Bor-Tiron Kompleksinin Elektrokimyasal Davranışına pH Etkisi

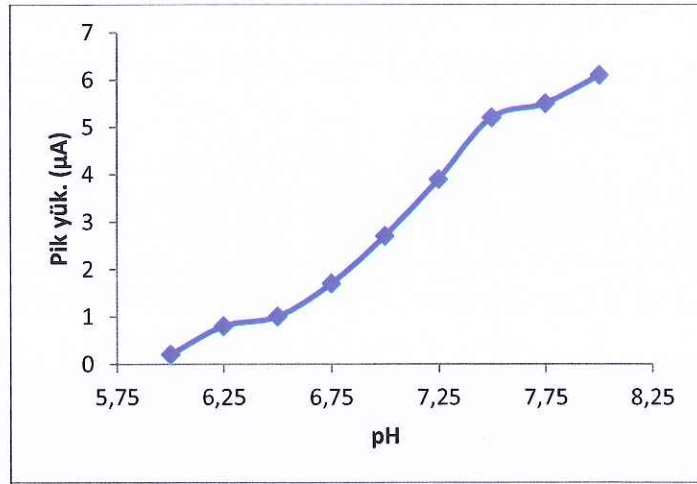
Bor-Tiron kompleksine ait en düzgün ve en şiddetli piklerin hangi pH veya pH'lerde elde edildiğini belirleyebilmek için farklı pH'lerde 0.1 M derişiminde tampon, 0.1 M KCl, 4×10^{-3} M Tiron ve 3 ppm B derişiminde, 5 mV adım genliği ve 15 mV/s tarama hızında, DP modunda -100 mV'tan +1200 mV'a voltammogramlar alındı. Her ekleme sonrası 30 s azot gazı geçirilerek beklendi. Farklı pH'lerde elde edilen voltammogramlar Şekil 3.39'da, pH-pik yüksekliği ve pH-pik alanı değerleri Tablo 3.8'de, pH-pik yüksekliği değerşimi Şekil 3.40'da verilmiştir.



Şekil 3.39: Bor-Tiron kompleksinin farklı pH'lerdeki davranışları (1: pH 6; 2: pH 6.25; 3: pH 6.5; 4: pH 6.75; 5: pH 7; 6: pH 7.25; 7: pH 7.5; 8: pH 7.75; 9: pH 8) (4×10^{-3} M Tiron, 3 ppm B, 0.1 M KCl, 0.1 M tampon, tarama hızı: 15 mV/s, Estep: 5 mV)

Tablo 3.8: Bor-Tiron kompleksinin pH'ye bağlı pik yükseklik ve pik alanları

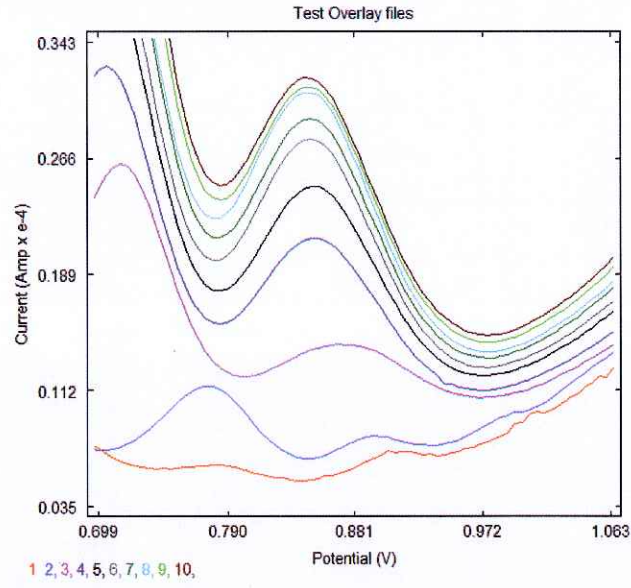
pH	Pik yük. (μA)	Pik alanı (coulomb)
6.00	0.2	0.8
6.25	0.8	3.2
6.50	1.0	4.8
6.75	1.7	9.9
7.00	2.7	14.8
7.25	3.9	20.9
7.50	5.2	28.8
7.75	5.5	32.6
8.00	6.1	39.4



Şekil 3.40: pH-Pik yüksekliği değişimi

3.2.3 Fosfat Tamponu Derişiminin Etkisi

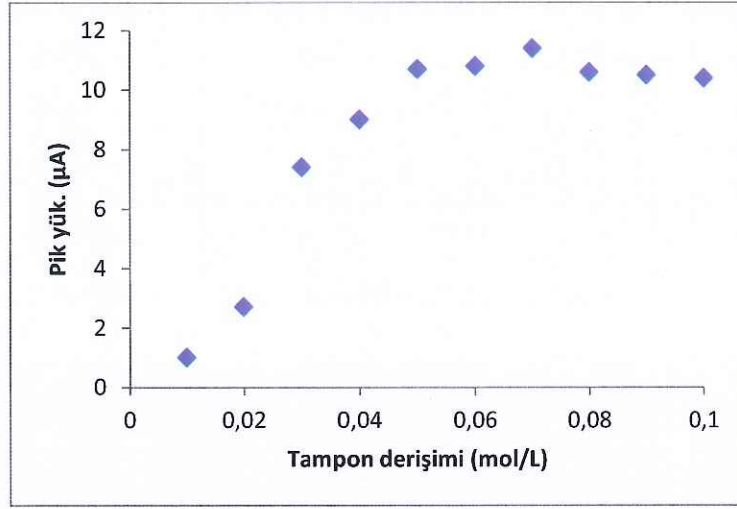
Fosfat tamponu derişiminin etkisini incelemek için 5×10^{-3} M pH 7.5 fosfat tamponu, 0.1 M KCl, 5×10^{-3} M tiron ve 3 ppm bor içeren çözeltide DP modunda (tarama hızı: 5 mV/s, adım genliği: 5 mV, puls genliği: 60 mV) -100 mV'tan +1200 mV'a voltammogram alındı. Daha sonra artan derişimlerde pH 7.5 fosfat tamponu ilaveleriyle tekrar ölçümler alındı. Her ekleme sonrası 30 s azot gazı geçirilerek beklendi. Farklı fosfat tamponu derişimlerinde elde edilen voltammogramlar Şekil 3.41'de, elde edilen veriler Tablo 3.9'da ve fosfat tamponu derişimi-pik yüksekliği değişimi Şekil 3.42'de görülmektedir.



Şekil 3.41: Fosfat tamponu derişiminin etkisi (1: 0.005 M tampon, 2: 0.01 M tampon, 3: 0.02 M tampon, 4: 0.03 tampon, 5: 0.04 M tampon, 6: 0.05 M tampon, 7: 0.06 M tampon, 8: 0.07 M tampon, 9: 0.08 M tampon, 10: 0.09 M tampon) ($C_{Tiron} = 5 \times 10^{-3}$ M, $C_{Bor} = 3$ ppm, 0.1 M KCl)

Tablo 3.9: Fosfat tamponu derişimiyle pik yüksekliği ve pik alanlarının değişimi

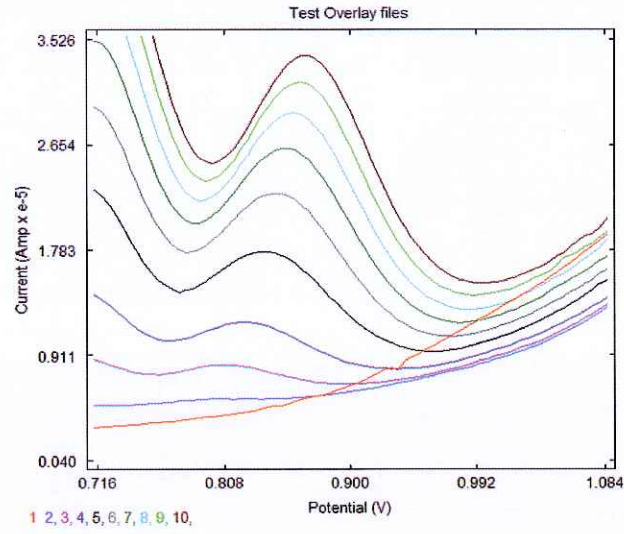
Fosfat tampon derişimi (mol/L)	Pik yük. (μ A)	Pik alanı (coulomb)
0.01	1.0	8.4
0.02	2.7	44.2
0.03	7.4	116.7
0.04	9.0	144.7
0.05	10.7	170.7
0.06	10.8	172.3
0.07	11.4	187.6
0.08	10.6	171.1
0.09	10.5	168.5
0.1	10.4	165.3



Şekil 3.42: Fosfat tamponu derişimi-pik yüksekliği değişimi

3.2.4 Tiron Derişiminin Etkisi

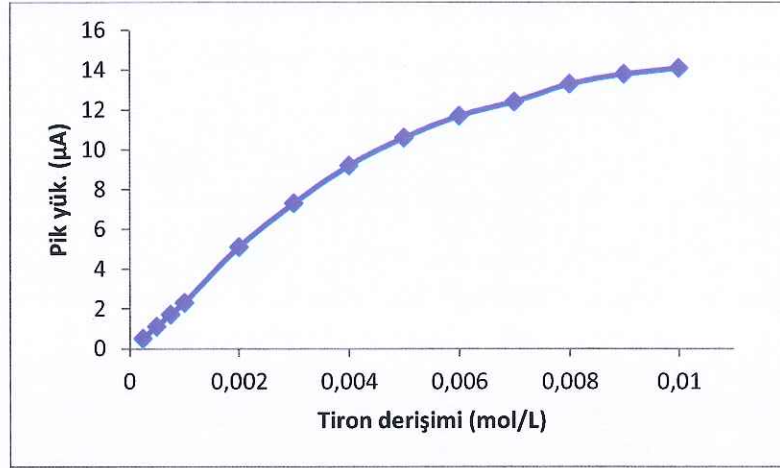
Tiron derişiminin pik yüksekliğine olan etkisi 0.1 M pH 7.5 tamponu, 0.1 M KCl, 3 ppm B, 5 mV adım genliği ve 15 mV/s tarama hızında 10^{-4} , 5×10^{-4} , 10^{-3} , 2×10^{-3} , 3×10^{-3} , 4×10^{-3} , 5×10^{-3} , 6×10^{-3} , 7×10^{-3} , 8×10^{-3} , 9×10^{-3} ve 10^{-2} mol/L tiron derişimlerinde voltammogramlar alınarak incelendi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.43'de, tiron derişiminin pik yüksekliği ve pik alanına etkisi Tablo 3.10'da, pik yüksekliğinin tiron derişimiyle değişimi Şekil 3.44'de görölmektedir.



Şekil 3.43: Tiron derişiminin etkisi (1: 0 M tiron, 2: 10^{-4} M tiron, 3: 5×10^{-4} M tiron, 4: 10^{-3} M tiron, 5: 2×10^{-3} M tiron, 6: 3×10^{-3} M tiron, 7: 4×10^{-3} M tiron, 8: 5×10^{-3} M tiron, 9: 6×10^{-3} M tiron, 10: 7×10^{-3} M tiron) (C_{Bor} : 3 ppm, 0.1 M KCl, 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu, tarama hızı: 15 mV/s, Estep: 5 mV)

Tablo 3.10: Tiron derişiminin pik yüksekliği ve pik alanına etkisi

Tiron derişimi (mol/L)	Pik yük. (μA)	Pik alanı (coulomb)
1.0×10^{-4}	-	-
2.5×10^{-4}	0.5	2.0
5.0×10^{-4}	1.1	5.0
7.5×10^{-4}	1.7	8.4
1.0×10^{-3}	2.3	12.1
2.0×10^{-3}	5.1	29.1
3.0×10^{-3}	7.3	42.8
4.0×10^{-3}	9.2	53.0
5.0×10^{-3}	10.6	61.3
6.0×10^{-3}	11.7	67.3
7.0×10^{-3}	12.4	73.0
8.0×10^{-3}	13.3	78.2
9.0×10^{-3}	13.8	80.3
1.0×10^{-2}	14.1	81.4

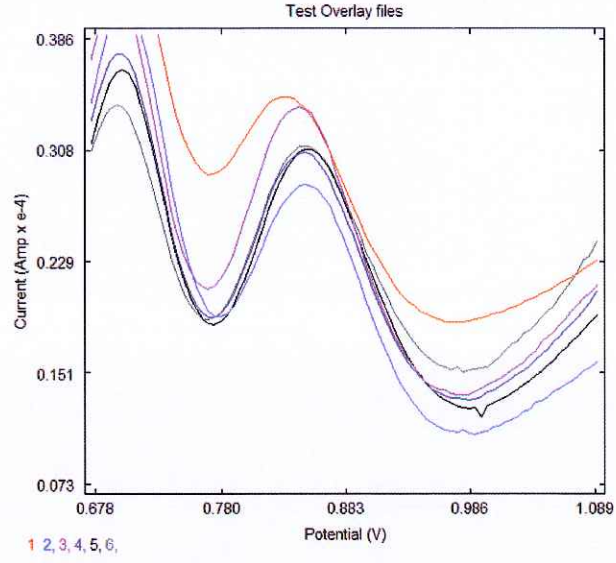


Şekil 3.44: Pik yüksekliğinin tiron derişimiyle değişimi

3.2.5 Potasyum Klorür Derişiminin Etkisi

İyon şiddetinin etkisini incelemek için 0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu, 5×10^{-3} M tiron ve 3 ppm bor içeren çözeltide DP modunda (adım genliği: 5 mV, tarama hızı: 5 mV/s, puls genliği: 60 mV olacak şekilde) -100 mV ile +1200 mV arasında voltammogram alındı.

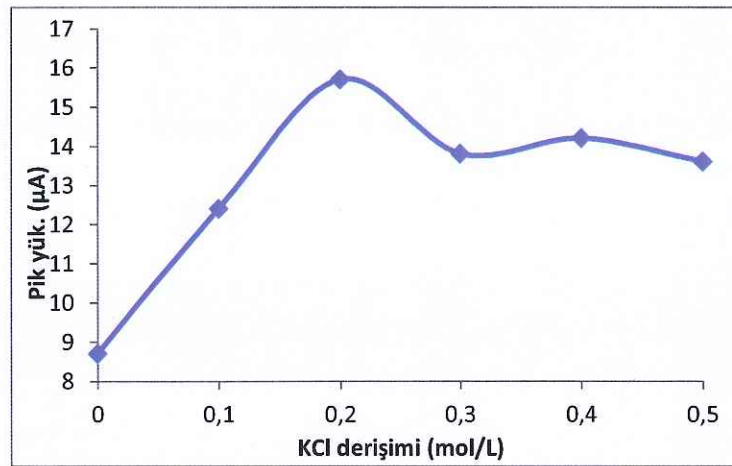
Yukarıdaki işlemin aynısı 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 M KCl derişimlerinde tekrarlandı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.45'de, elde edilen veriler Tablo 3.11'de ve potasyum klorür derişimi-pik yüksekliği değişimi Şekil 3.46'da görölmektedir.



Şekil 3.45: İyon şiddetinin etkisi (1: 0 M KCl, 2: 0.1 M KCl, 3: 0.2 M KCl, 4: 0.3 M KCl, 5: 0.4 M KCl, 6: 0.5 M KCl) ($C_{\text{Tiron}}: 5 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{Bor}}: 3$ ppm, 0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu)

Tablo 3.11: İyon şiddetinin pik yükseklik ve pik alanlarına etkisi

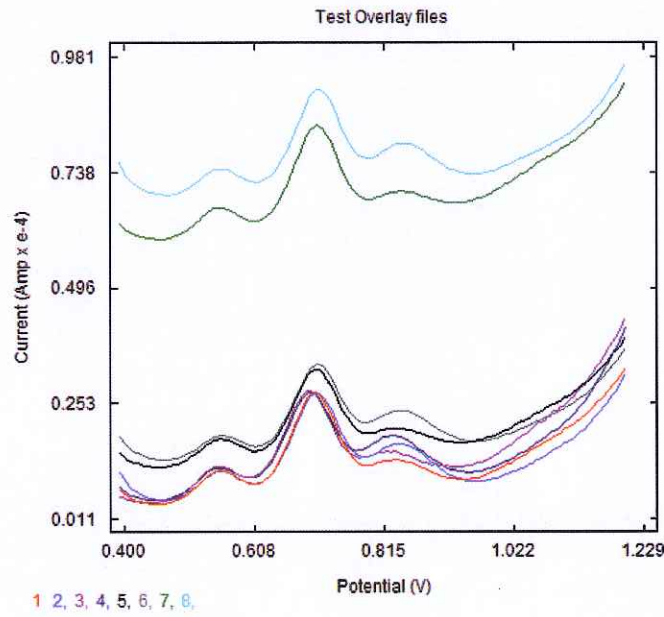
KCl derişimi (mol/L)	Pik yük. (μA)	Pik alanı (coulomb)
0	8.7	150.0
0.1	12.4	212.2
0.2	15.7	270.4
0.3	13.8	242.3
0.4	14.2	253.1
0.5	13.6	245.8



Şekil 3.46: KCl derişimi-pik yüksekliği değişimi

3.2.6 Kalem Grafit Ucu Türünün Etkisi

Bor-Tiron kompleksine ait en düzgün ve en şiddetli piklerin hangi uçlarda elde edildiğini belirlemek için, 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu ve 0.1 M KCl içeren ortama 4×10^{-3} M Tiron ve 1 ppm bor eklenerek her bir ekleme sonrası voltammogramlar alındı. Bu işlem 0.7 Tombow B, 2B, HB ve H uç türleri için gerçekleştirildi. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.47'de, elde edilen veriler Tablo 3.12'de verilmiştir.



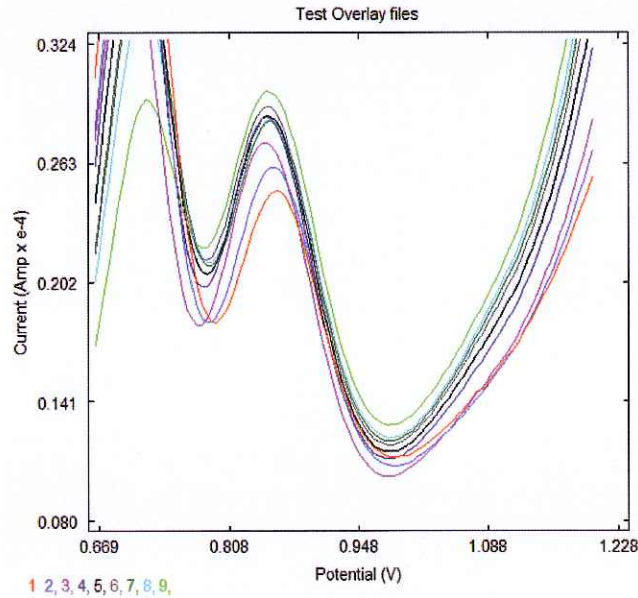
Şekil 3.47: Uç türleri denemeleri (1: 2B ucu tiron, 2: 2B ucu tiron+bor, 3: B ucu tiron, 4: B ucu tiron+bor, 5: H ucu tiron, 6: H ucu tiron+bor, 7: HB ucu tiron, 8: HB ucu tiron+bor) (C_{Tiron} : 4×10^{-3} M, C_{Bor} : 1 ppm, 0.1 M KCl, 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu, tarama hızı: 15 mV/s, Estep: 5 mV)

Tablo 3.12: Uç türleri denemeleri

0.7 Tombow uç türü	H		B		2B		HB	
	Pik yük. (μA)	Pik alanı (C)	Pik yük. (μA)	Pik alanı (C)	Pik yük. (μA)	Pik alanı (C)	Pik yük. (μA)	Pik alanı (C)
4×10^{-3} M Tiron	1.7	8.0	1.8	8.2	2.1	9.4	2.0	8.8
4×10^{-3} M Tiron+1 ppm B	3.8	20.7	4.7	25.3	4.5	24.8	4.3	22.9

3.2.7 Tarama Hızının Etkisi

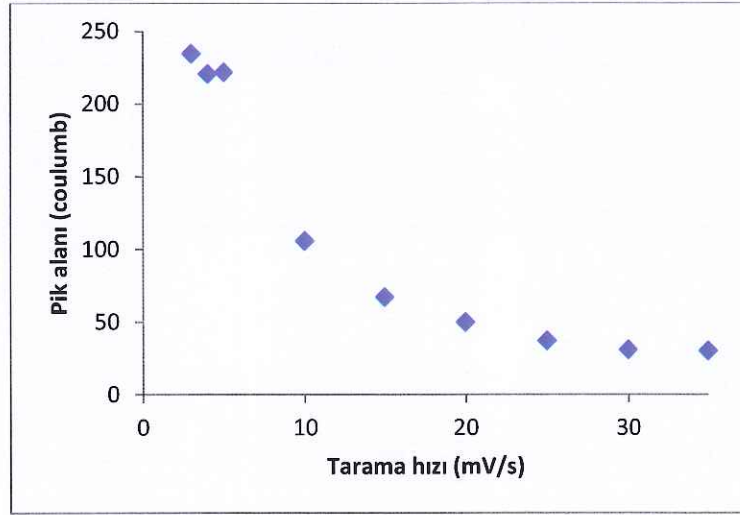
Tarama hızının etkisini incelemek için 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu, 0.1 M KCl, 5×10^{-3} M Tiron ve 3 ppm bor olan çözeltide artan tarama hızlarında (3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 35 mV/s) voltammogramlar alındı ve pik yükseklikleri ile pik alanları ölçüldü. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.48'de, elde edilen veriler Tablo 3.13'de ve tarama hızı-pik alanı değişimi Şekil 3.49'da görülmektedir.



Şekil 3.48: Tarama hızı denemeleri (1: 3 mV/s, 2: 4 mV/s, 3: 5 mV/s, 4: 10 mV/s, 5: 15 mV/s, 6: 20 mV/s, 7: 25 mV/s, 8: 30 mV/s, 9: 35 mV/s) ($C_{\text{Tiron}}: 5 \times 10^{-3}$ M, $C_{\text{Bor}}: 3$ ppm, 0.1 M KCl, 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu)

Tablo 3.13: Tarama hızı ile pik yükseklik ve pik alanlarının değişimi

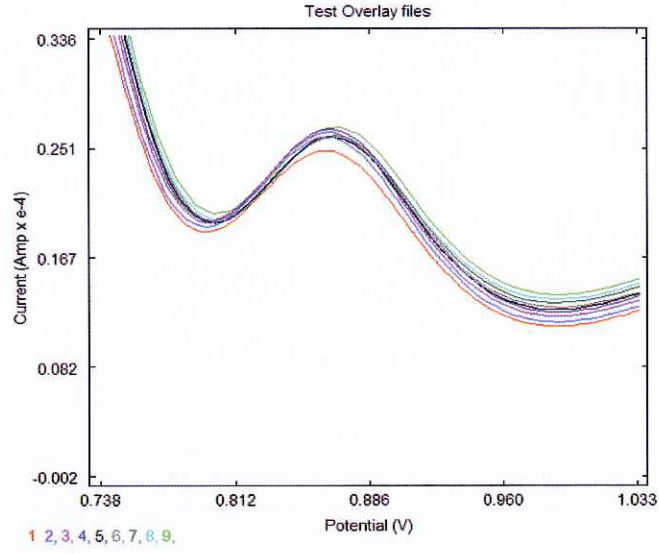
Tarama hızı (mV/s)	Pik yük. (μA)	Pik alanı (coulomb)
3	9.3	234.3
4	10.5	220.4
5	12.3	221.5
10	12.0	105.4
15	11.3	66.7
20	11.3	49.5
25	10.7	36.7
30	10.7	30.5
35	11.4	29.8



Şekil 3.49: Tarama hızı-pik alanı değişimi

3.2.8 Adım Genliğinin Etkisi

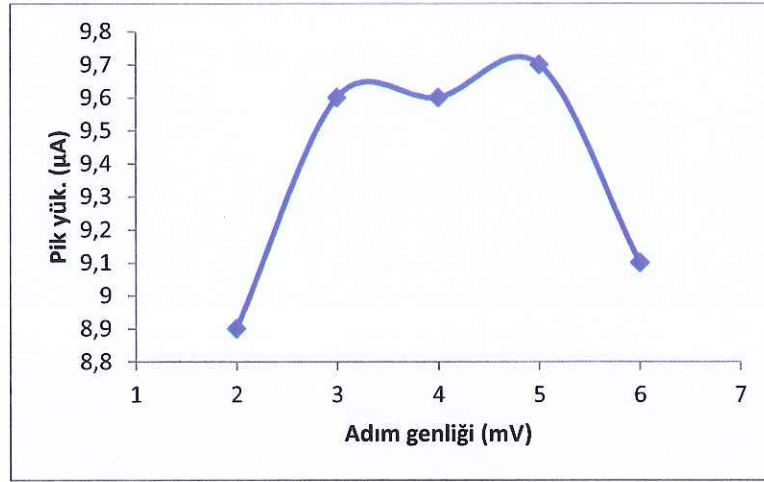
Adım genliğinin etkisini incelemek için 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu, 0.1 M KCl, 5×10^{-3} M Tiron ve 3 ppm bor olan çözeltide sabit tarama hızında (5 mV/s) adım genliği artırılarak voltammogramlar alındı ve pik yükseklikleri ile pik alanları ölçüldü. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.50'de, elde edilen veriler Tablo 3.14'de ve adım genliği-pik yüksekliği ile adım genliği-pik alanı değişimi sırasıyla Şekil 3.51 ve 3.52'de görülmektedir.



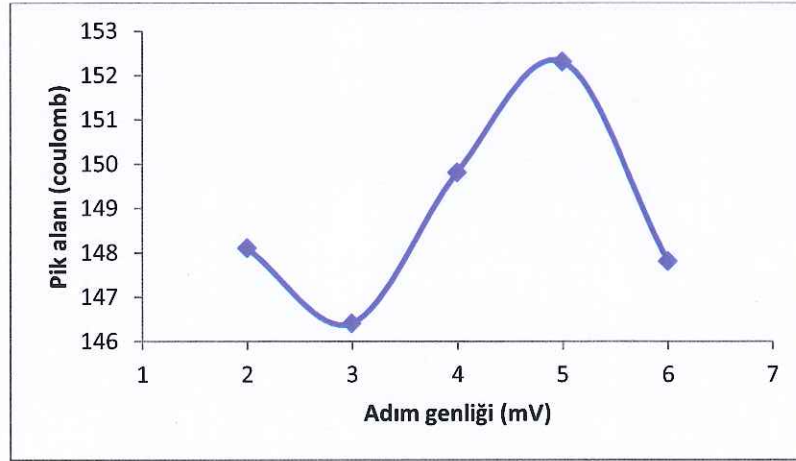
Şekil 3.50: Adım genliğinin etkisi (1: 2 mV, 2: 3 mV, 3: 4 mV, 4: 5 mV, 5: 6 mV, 6: 7 mV, 7: 8 mV, 8: 9 mV, 9: 10 mV) ($C_{Tiron}: 5 \times 10^{-3}$ M, $C_{Bor}: 3$ ppm, 0.1 M KCl, 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu)

Tablo 3.14: Adım genliği ile pik yükseklik ve pik alanlarının değişimi

Adım genliği (mV)	Pik yük. (μ A)	Pik alanı (coulomb)
2	8.9	148.1
3	9.6	146.4
4	9.6	149.8
5	9.7	152.3
6	9.1	147.8
7	9.0	155.6
8	9.1	160.4
9	8.6	150.5
10	9.1	145.9



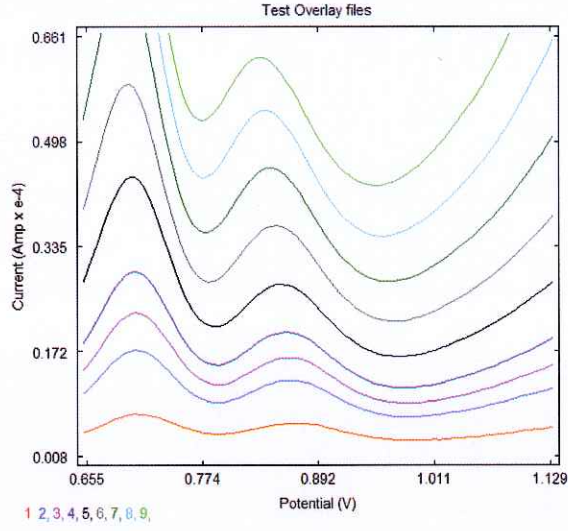
Şekil 3.51: Adım genliği-pik yüksekliği değişimi



Şekil 3.52: Adım genliği-pik alanı değişimi

3.2.9 Puls Genliğinin Etkisi

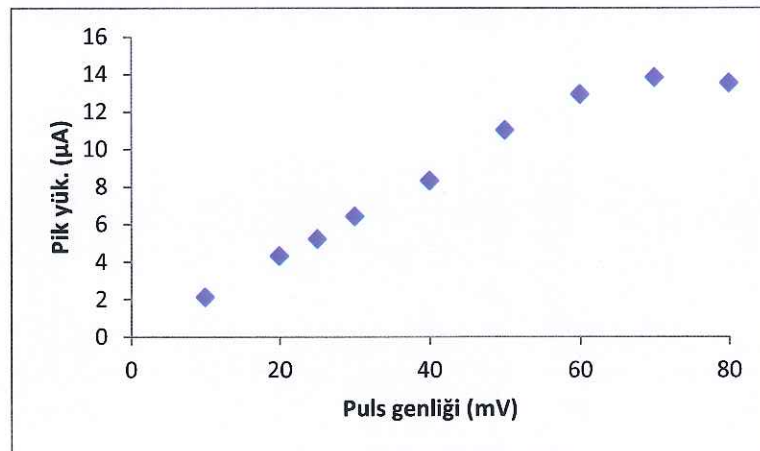
Puls genliğinin etkisini incelemek için 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu, 0.1 M KCl, 5×10^{-3} M Tiron ve 3 ppm bor içeren çözeltide DP modunda (puls genliği: 10 mV, tarama hızı: 5 mV/s, adım genliği: 5 mV) -100 mV'tan +1200 mV'a voltammogram alındı. Daha sonra aynı çözeltide artan puls genliklerinde voltammogramlar alındı. Farklı puls genliklerinde elde edilen voltammogramlar Şekil 3.53'de, elde edilen veriler Tablo 3.15'de ve puls genliği-pik yüksekliği değişimi Şekil 3.54'de görülmektedir.



Şekil 3.53: Puls genişliğinin etkisi (1: 10 mV, 2: 20 mV, 3: 25 mV, 4: 30 mV, 5: 40 mV, 6: 50 mV, 7: 60 mV, 8: 70 mV, 9: 80 mV) ($C_{Tiron}: 5 \times 10^{-3}$ M, $C_{Bor}: 3$ ppm, 0.1 M KCl, 0.1 M pH 7.5 fosfat tamponu)

Tablo 3.15: Puls genişliğinin pik yükseklik ve pik alanlarına etkisi

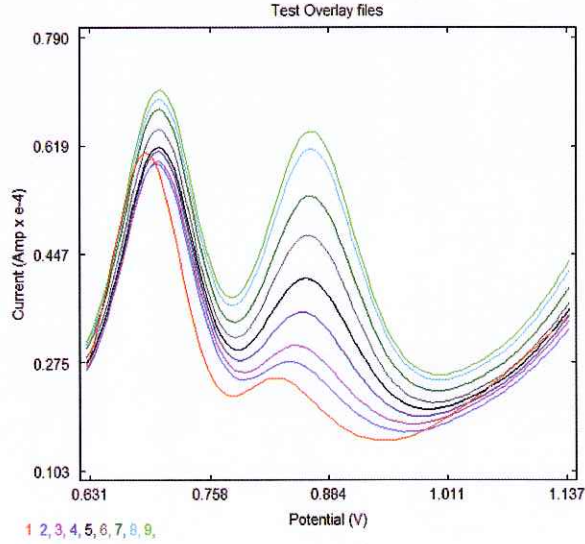
Puls genişliği (mV)	Pik yük. (μ A)	Pik alanı (coulomb)
10	2.1	36.7
20	4.3	73.8
25	5.2	88.3
30	6.4	105.9
40	8.3	133.5
50	11.0	177.7
60	12.9	204.7
70	13.8	213.1
80	13.5	203.7



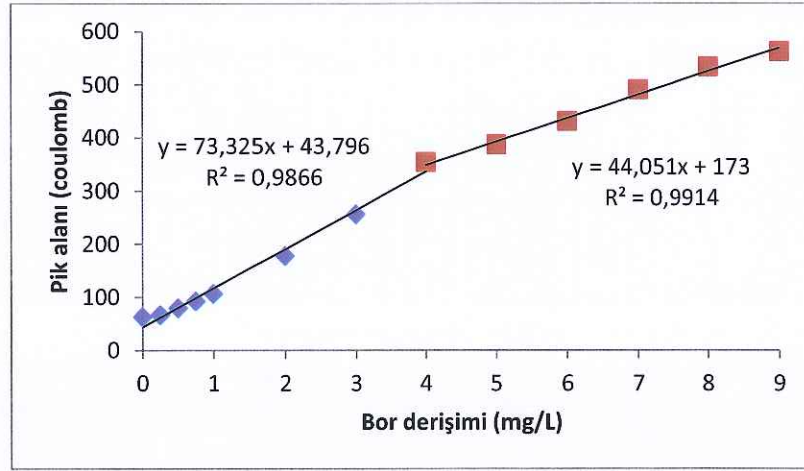
Şekil 3.54: Puls genişliği-pik yüksekliği değişimi

3.2.10 Yöntem Validasyonu

Tiron üzerine artan derişimlerde bor ilave edilerek kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.55'de, kalibrasyon grafiği Şekil 3.56'da verilmiştir. Kalibrasyon grafiği 0.279-4.000 mg B/L ve 4.000-9.000 mg B/L arasında doğrusaldır. Bu aralıklar için elde edilen doğru denklemleri sırasıyla $Q = 73.325 (\pm 8.538)C_B + 43.796 (\pm 16.722)$ ve $Q = 44.051 (\pm 5.695)C_B + 172.999 (\pm 38.276)$ 'dir. Burada Q, yükü; C_B , mg/L cinsinden bor miktarını göstermektedir. Tayin katsayıları sırasıyla 0.9866 ve 0.9914'dür. İlk doğru denkleminiz için, kör (fosfat tamponu + tiron) standart sapmalarından hesaplanan belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 84 $\mu\text{g/L}$ ve 279 $\mu\text{g/L}$ 'dir.



Şekil 3.55: Kalibrasyon voltammogramları (1: 0; 2: 0.5; 3: 1; 4: 2; 5: 3; 6: 4; 7: 6; 8: 8; 9: 9 mg/L B) ($C_{\text{Tiron}}: 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, 0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu, 0.2 M KCl, Estep: 5 mV, puls amp.: 60 mV, tarama hızı: 5 mV/s)



Şekil 3.56: Kalibrasyon grafiği

Ayrıca, farklı iyonların girişim etkisi, 5×10^{-3} M tiron ve 10^{-5} mol/L bor içeren çözeltiye farklı derişimlerde girişimci iyonlar eklenerek yapılmıştır. Pik yüksekliği veya pik alanını \pm %5 değiştiren iyonun girişim yaptığı kabul edilmiştir. Girişim etkisi incelenen ve girişim yapan iyonlar Tablo 3.16'da, girişim yapan iyonların yüzde olarak girişim miktarları (yüzde bağıl hata olarak) ise Tablo 3.17'de verilmiştir.

Tablo 3.16: Girişim etkisi incelenen ve girişim yapan iyonlar

İncelenen Girişimciler	Al^{3+} , Bi^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} ve Zn^{2+}
Girişim yapanlar	Al^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} ve Sb^{3+}

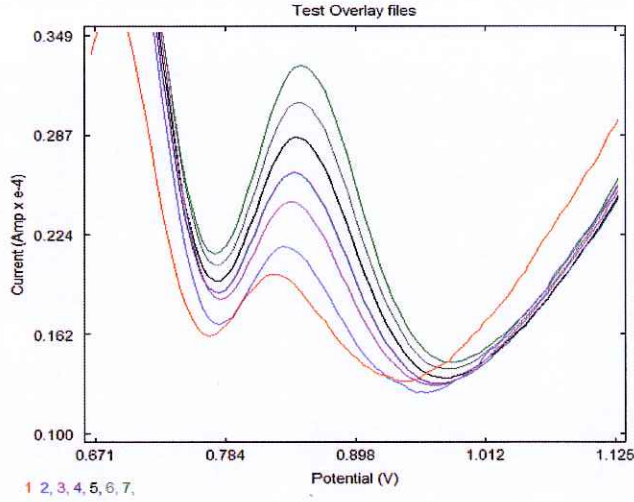
Tablo 3.17: Yüzde bağıl hata olarak girişim miktarları

Girişimciler	Yüzde bağıl hata
Al^{3+}	-8.68
Bi^{3+}	-9.16
Cd^{2+}	-6.95
Cu^{2+}	-13.18
Fe^{3+}	-7.83
Mn^{2+}	-7.97
Sb^{3+}	-14.68

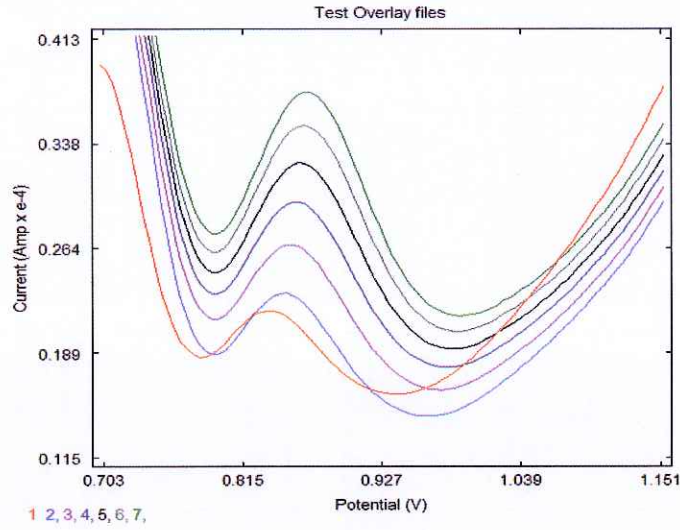
Tablo 3.17'de gösterilen iyonlar 10^{-5} M dolayında girişim yapmaktadırlar (Bor:Girişimci, 10^{-5} M).

3.2.11 Yöntemin Bor İçerikli Su Örneklerine Uygulanması

Öncelikle standart katma grafikleri oluşturularak çeşme suyu ve kuyu suyu örneklerinin bor içerikleri belirlendi. Çeşme suyu ve kuyu suyu örneklerine ait voltammogramlar sırasıyla Şekil 3.57 ve Şekil 3.58'dedir.



Şekil 3.57: Çeşme suyu örneğine ait voltammogramlar (1: kör, 2: örnek, 3: örnek+0.5 mg/L B, 4: örnek+1 mg/L B, 5: örnek+1.5 mg/L B, 6: örnek + 2 mg/L B, 7: örnek+2.5 mg/L B) ($C_{\text{Tiron}}: 5 \times 10^{-3}$ M, 0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu, 0.2 M KCl, adım genliği: 5 mV, puls genliği: 60 mV, tarama hızı: 5 mV/s)



Şekil 3.58: Kuyu suyu örneğine ait voltammogramlar (1: kör, 2: örnek, 3: örnek+0.5 mg/L B, 4: örnek+1 mg/L B, 5: örnek+1.5 mg/L B, 6: örnek+2 mg/L B, 7: örnek+2.5 mg/L B) ($C_{\text{Tiron}}: 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, 0.06 M pH 7.5 fosfat tamponu, 0.2 M KCl, adım genliği: 5 mV, puls genliği: 60 mV, tarama hızı: 5 mV/s)

Önerilen yöntemin doğruluğunu kontrol etmek için ICP-AES yöntemi kullanıldı. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak Tablo 3.18'de verilmiştir.

Tablo 3.18: Su örneklerinde bor tayini için önerilen yöntemin sonuçları ile ICP-AES sonuçlarının karşılaştırılması

Örnek	Voltammetri B(mg/L)($x_{\text{ort}} \pm s$)	ICP-AES B(mg/L)($x_{\text{ort}} \pm s$)	t değerleri	
			t_{deneysel}	t_{kritik}
Çeşme suyu	0.703 ± 0.074^a	0.743 ± 0.011^c	1.50	2.36 (N=8)
Kuyu suyu	1.058 ± 0.061^b	1.060 ± 0.017^c	1.80	3.18 (N=4)

Her iki yöntem için uygulanan geri kazanım çalışmalarının sonuçları Tablo 3.19'da verilmiştir.

Tablo 3.19: Bor katılmış su örneklerinde geri kazanım (%R)

Örnek	VOLTAMMETRİ			ICP-AES		
	Eklene n B (mg/L)	Bulunan B (mg/L) ^c	%R	Eklene n B (mg/L)	Bulunan B (mg/L) ^c	%R
Çeşme suyu	-	0.703±0.070	-	-	0.743±0.010	-
Çeşme suyu	0.5	1.150±0.050	95.6	0.5	1.229±0.030	98.9
Çeşme suyu	1	1.639±0.160	96.2	1	1.759±0.030	100.9
Kuyu suyu	-	1.058±0.060	-	-	1.060±0.020	-
Kuyu suyu	0.5	1.427±0.030	91.6	0.5	1.594±0.020	102.2
Kuyu suyu	1	2.120±0.160	103.0	1	2.107±0.010	102.3

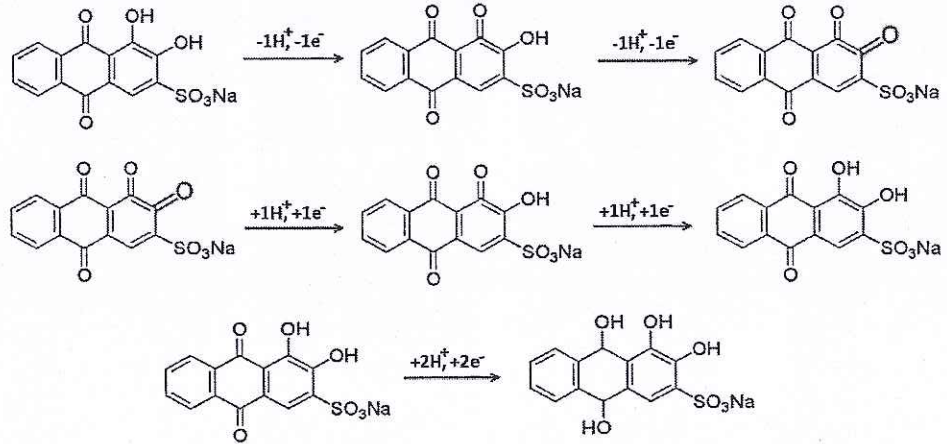
^a 8 ayrı analizin ortalaması, ^b 4 ayrı analizin ortalaması, ^c 3 ayrı analizin ortalaması

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1 Alizarin Red S'in Voltammetrik Davranışlarının İncelenmesi

Alizarin Red S'in yalın karbon pasta elektrottaki voltammetrik davranışlarına pH etkisi, tarama hızının etkisi ve hidrazin varlığındaki davranışları incelenmiştir.

ARS molekülünde bulunan komşu hidroksiller kolaylıkla yükseltgenirken, molekülde bulunan ve hidroksil gruplarının yükseltgenmesiyle oluşan keto grupları ise indirgenebilir. Bu yükseltgenme ve indirgenme için olası elektrot tepkimeleri aşağıdaki gibi düşünülebilir [7];



Yukarıdaki mekanizmalardan da görüldüğü gibi ARS'nin indirgenmesi ve yükseltgenmesi pH bağımlıdır. Bu nedenle pH = 2-12 aralığında ARS'nin döngüsel voltammogramları incelenmiştir. pH = 2-5 aralığında ARS'ye ait üç adet indirgenme (122 mV(Red 2), -322 mV(Red 3) ve -752 mV(Red 4)) ve iki adet yükseltgenme (-248 mV(Oks 3) ve 699 mV(Oks 1)) piki gözlenmiştir. pH arttıkça bu piklerin pik potansiyellerinin negatife kaydığı -248 mV'daki pik akımının azaldığı görülmüştür.

pH = 6-8 aralığında ARS'ye ait yine üç adet indirgenme (pH=6 için, 37 mV(Red 5), -184 mV (Red 2) ve -577 mV (Red 3)) ve üç adet yükseltgenme (442 mV(Oks 1), -115 mV(Oks 2) ve -491 mV(Oks 3)) piki gözlenmiştir. Bunlardan Red2

ve Oks2 ile Red 3 ve Oks 3 piklerinin tersinir olduğu ($\Delta E_p \sim 60$ mV) görülmüştür. pH = 7'den itibaren -117 mV'da (Oks 5) bir yükseltgenme piki daha eklenmiştir. Bu dört yükseltgenme pikinin moleküldeki her bir hidroksil grubunun yeterli protonun olmaması nedeniyle ayrı ayrı yükseltgendini düşündürmektedir. pH arttıkça bu piklerin pik potansiyellerinin negatife kayması da bunu desteklemektedir. Ayrıca -491 mV'daki pikin pik akımının azaldığı görülmüştür.

pH = 9-10 aralığında ARS'ye ait yine üç adet indirgenme (pH=9 için, -305 mV(Red 5), -459 mV (Red 2) ve -697 mV (Red 3)) ve dört adet yükseltgenme (342 mV(Oks 1), -339 mV(Oks 2), -620 mV(Oks 3) ve -130 mV(Oks 5)) piki gözlenmiştir. pH = 10'da -130 mV ve -339 mV'daki yükseltgenme piklerinin kaybolduğu görülmüştür. Bu olay adsorplanmış ARS türlerinin yükseltgenmesine ait olduğu düşünülen bu piklerin bu pH'de adsorplanmadığını, sadece hidroksil gruplarının difüzyon kontrollü yükseltgendiklerini düşündürmektedir (Oks 1 ve Oks 3 pikleri).

pH = 11-12 aralığında ARS'ye ait yine üç adet indirgenme (pH=11 için, -728 mV(Red 5), -360 mV (Red 7) ve -877 mV (Red 3)) ve üç adet yükseltgenme (214 mV(Oks 1), -783 mV(Oks 3) ve 787 mV(Oks 6)) piki gözlenmiştir. Bu pH'lerde tüm pH aralığı boyunca var olan -783 mV'daki Oks 3 pikinin neredeyse kaybolacak şekilde azaldığı görülmüştür. Diğer pH'lerden farklı olarak Oks 6 piki artmış, yeni ve küçük bir Red 7 piki belirmiştir.

Tüm bu pH aralığında elde edilen sonuçlara göre ARS'nin karbon pasta elektrotta indirgenmesi ve yükseltgenmesi pH bağımlıdır, pH arttıkça özellikle keto gruplarının iki hidrojen ve iki elektronlu indirgenmesi, hidroksil gruplarının ise yükseltgenmesi zorlaşmaktadır. Pik potansiyeli pH ile değişmekle birlikte Red 3 ve Oks 1 piklerinin hemen hemen tüm pH aralığında var olduğu gözlenmektedir.

Ayrıca $E_{p,a}$ ile pH arasında grafik çizildi ve eğimleri birbirinden farklı üç adet doğru edildi. Bunların kesişim değerleri bulundu ki bu değerler deneysel olarak ARS'nin asitlik sabitlerini vermektedir. Deneysel olarak ARS için asitlik sabitleri sırasıyla 5.98 (pK_{a1}) ve 12.44 (pK_{a2}) olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değerler, ARS'nin teorik asitlik sabitleri olan 5.50 (pK_{a1}) ve 11 (pK_{a2})'e görece olarak yakın değerlerdir.

Bilindiği gibi difüzyon kontrollü bir sistem için Randles-Shevchik eşitliği (4.1) geçerlidir. Bu eşitlikten açıkça görüldüğü gibi difüzyon kontrollü sistemlerde pik akımı, tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır. Aynı eşitlik logaritmik olarak yazılırsa, benzer şekilde $\log(I)$ ile $\log(v)$ grafiğinin doğrusal olduğu ve eğiminin 0.5 olduğu görülür (4.2). Benzer şekilde adsorpsiyon kontrollü bir sistemde ise 4.3 eşitliği geçerlidir. Buna göre elektrot tepkimesinin doğası bu eşitlikler yardımıyla açıklanabilir.

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4.1)$$

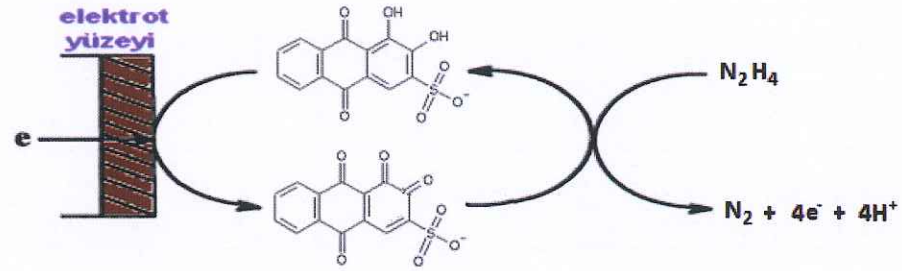
$$\log(I_{pa}) = \log(2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C) + 0,5 \log(v) \quad (4.2)$$

$$I = (n^2 F^2 \Gamma_0 / 4RT) v \quad (4.3)$$

Buradan hareketle, Oks 1 pikinin (602 mV) elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için pH= 4'te farklı tarama hızlarında alınan döngüsel voltammogramların pik akımları ölçülerek tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirilmiş ve Randles-Shevchik eşitliğine göre ilişki doğrusal olduğundan elektrot tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğu saptanmıştır. Benzer şekilde aynı verilerle $\log(I)$ - $\log(v)$ grafiğinin eğimi 0.564 olarak bulunmuş ve bu da elektrot tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan elde edilen voltammogramlarda oldukça düşük akım değerlerinde bir katodik pik gözlemlendiğinden elektrot tepkimesinin yarı tersinir olduğu söylenebilir. pH= 6'da ARS'nin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları incelendiğinde yaklaşık -0.15 mV civarında birbirine göre simetrik ($\Delta E_p \sim 0$ mV, Red 2/Oks 2) ve adsorpsiyon karakteri gösteren tersinir v tarama hızıyla artan pikler elde edilmiştir. Diğer taraftan -0.65 V'daki Red 3 pikinin farklı tarama hızlarındaki pik akımları ölçülüp $I_p = f(\sqrt{v})$ grafiği çizildiğinde doğrusal ilişkinin elde edilmesi, Red 3 pikinin elektrot tepkimesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde $\log(I)$ - $\log(v)$ grafiğinin eğiminin de 0.592 bulunması tepkimenin difüzyon kontrollü olduğunu desteklemektedir.

ARS'nin elektrokimyasal davranışı hidrazin gibi kuvvetli indirgen, persülfat gibi kuvvetli yükseltgen ve setil tribütülamonyumbromür gibi katyonik yüzey aktif maddeler varlığında incelenmiş, bunlardan sadece hidrazin varlığında anlamlı değişimler gözlenmiştir. Bu nedenle sadece hidrazinle ilgili sonuçlar

değerlendirilmiştir. Buna göre hidrazin, ARS'nin yükseltgenmesini (Oks 1 piki) katalizlemekte, yani hidrazin varlığında ARS piki artmakta ve bu artış belirli bir aralıkta hidrazin derişimine bağıdır. Bu amaçla farklı pH ve tarama hızlarında denemeler yapılmış, sabit derişimdeki ARS varlığında karbon pasta elektrotta hidrazin tayin yöntemi optimize edilmiştir. Hidrazin'in ARS'nin yükseltgenmesini katalizleme mekanizmasının aşağıdaki gibi olabileceği düşünülmektedir;



Buna göre ARS'nin CPE'de yükseltgenmiş türünün hidrazin varlığında indirgenip, oluşan ARS'nin elektrot yüzeyini terk etmeden tekrar yükseltgenerek katalitik bir etki oluşturmaktadır. Akım fonksiyonu ($I.v^{-1/2}$) ile tarama hızı (v) arasında çizilen grafiğin (Şekil 3.35) eksponansiyel olarak azalan bir değişim göstermesi bunun katalitik bir etki olduğunu desteklemektedir. Bu özellik kullanılarak sabit derişimli ARS varlığında pH = 6 fosfat tamponlu ortamda hidrazin tayini için kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Elde edilen doğru denklemi $Q = 496208 (\pm 27913)C_{Hid} + 5.6233 (\pm 8.3453)$ 'dir. Burada Q, yükü; C_{Hid} , mol/L cinsinden hidrazin derişimini göstermektedir. Kalibrasyon grafiğinin tayin katsayısı 0.9953'dür. Bu grafiğin tüm noktalarının standart hatası esas alınarak LOD ve LOQ değerleri sırasıyla 5.6×10^{-5} mol/L ve 1.9×10^{-4} mol/L olarak hesaplanmıştır. Doğrusal aralığın ise 1.9×10^{-4} mol/L- 7.5×10^{-4} mol/L arasında olduğu görülmüştür. Diğer taraftan ARS-Hidrazin katalitik sisteminin farklı tarama hızlarındaki döngüsel voltammogramları alınmış, anodik pik akımı giderek artarken katodik yönde herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bu davranış katalitik sistemlerde genel olarak görülen tersinmez elektrot tepkimesi davranışıdır. $I_p-\sqrt{v}$ grafiğinin doğrusal, $\log(I)-\log(v)$ grafiğinin eğiminin 0.5'e yakın (0.323) olması sistemin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.2 Tiron ile Voltammetrik Bor Tayini

Tezin ikinci kısmında kalem grafit elektrotta tiron varlığında dolaylı olarak bor tayini için bor-tiron kompleksinin voltammetrik karakteristikleri, pik akımını etkileyen parametreler, pH, fosfat tamponu derişimi, potasyum klorür derişimi, tiron derişimi, tarama hızı, adım genliği ve puls genliği incelenmiştir.

Bor-Tiron kompleksindeki tironun yükseltgenmesine ait elektrot tepkimesinin doğasını anlamak için alınan döngüsel voltammogramlar incelendiğinde ve ölçülen pik akımları ile tarama hızının kareköküne karşı ve $\log(I)-\log(v)$ grafikleri çizildiğinde sırasıyla doğrusal değişim ve eğimin 0.5'e yakın (0.2999) olması sistemin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan döngüsel voltammogramlarda katodik yönde bir pikin gözlenmemiş olması bor-tiron kompleksindeki tironun yükseltgenmesinin tersinmez olduğunu göstermektedir.

Bor-Tiron kompleksine pH etkisi kaba olarak pH 4, 7 ve 9 olan sırasıyla asetat, fosfat ve amonyum/amonyak tamponlu ortamlarda çalışılmıştır. Bunlardan fosfat tamponlu ortamda bor-tiron kompleksine ait ve bor derişimiyle artan bir pik gözlenirken, asetat ve amonyum/amonyak tamponlu ortamlarda bor-tiron kompleksine ait bir pik gözlenememiştir. Buradan destek elektrolit olarak fosfat tamponunun kritik bir parametre olduğu anlaşılmaktadır. Bundan sonraki pH çalışmaları bu nedenle fosfat tamponlu ortamlarda yapılmıştır. pH etkisi, pH= 6-8 aralığında incelendiğinde, pH arttıkça bor-tiron kompleksine ait 0.822 V'taki pikin pik akımının da arttığı gözlenmiştir. pH arttıkça pik potansiyelinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Buradan elektrot tepkimesinin pH'ye bağımlı olmadığı ancak çözelti içerisinde bor-tiron kompleksinin oluşumunun pH'ye bağımlı olduğu düşünülmektedir. Her ne kadar pH arttıkça pik akımı artsa da akımın yeterince yüksek, tampon kapasitesinin yeterli olduğu ve zemin akımında düşük olduğu pH 7.5 çalışma pH'si olarak seçildi. Saptanan bu pH'de fosfat tamponunun derişiminin etkisi 0.01-0.1 mol/L aralığında incelenmiş ve fosfat derişimi arttıkça 0.05 mol/L'ye kadar pik akımının arttığı ve daha sonra hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür. Buradan 0.06 mol/L fosfat tamponu derişimi seçilmiştir.

Tiron derişiminin pik yüksekliğine olan etkisi 10^{-4} - 10^{-2} mol/L aralığında incelendiğinde bor-tiron kompleksine ait pikin yüksekliğinin tiron derişimiyle arttığı

görülmektedir. Bu artış 4×10^{-3} mol/L'ye kadar neredeyse doğrusal iken bu derişimden sonra artış önemli ölçüde değildir. Diğer taraftan tiron derişimi arttıkça serbest tirona ait pik akımı da artmakta ve bu artış bor-tiron pikinin simetrisini bozmakta ve zemin akımını arttırmaktadır. Bu nedenle tiron derişimi 5×10^{-3} mol/L olarak seçilmiştir.

İyon şiddetinin etkisini incelemek için 0.1-0.5 mol/L KCl ortamlarında elde edilen voltammogramlar değerlendirildiğinde bor-tiron kompleksine ait pikin simetrisinin KCl varlığında daha da düzgün hale geldiği, KCl derişimi arttıkça 0.2 mol/L'ye kadar pik akımının arttığı ve daha sonra azaldığı görülmüştür. Bu nedenle pik akımının maksimum olduğu 0.2 mol/L KCl derişimi seçilmiştir.

Kalem grafit elektrodun türü de pik akımını etkileyen önemli parametrelerdendir. Bu nedenle kullanılan markanın (Tombow), piyasadaki ulaşılabilen farklı uç türleri (H, B, HB ve 2B)'nin pik akımlarına olan etkileri incelenmiş ve H ucu türünde ise en düşük, B, 2B ve HB uç türlerinde birbirlerine yakın olmakla beraber en yüksek pik akımının B ucu türünde olduğu bulunmuştur. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda B türü uç kullanılmıştır.

Pik akımına tarama hızının etkisi 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 ve 35 mV/s tarama hızlarında incelenmiştir. Elde edilen voltammogramların pik akımları ile tarama hızı derişimi incelendiğinde, tarama hızı arttıkça pik akımının eksponansiyel olarak azaldığı görülmüştür. Buradan elektrot tepkimesinin yavaş olduğu ve duyarlığın iyi olması için düşük tarama hızlarında çalışılması gerektiği anlaşılmıştır. Bu nedenle akımın yeterince yüksek ve analiz süresinin görece olarak kısa olabileceği 5 mV/s tarama hızı seçilmiştir. Bir diğer cihaz parametresi olan adım genliğinin pik akımına etkisi incelenmiş ve pik akımının adım genliği ile çok önemli bir derişim göstermemekle birlikte elde edilen verilerin grafiğe geçirilmesi sonucunda 5 mV adım genliğinin seçilmesi uygun görülmüştür. Buna ek olarak puls genliğinin pik akımına olan etkisi de incelenmiş, beklendiği gibi puls genliği arttıkça pik akımı da artmıştır. Daha yüksek puls genliklerinde serbest tiron ve bor-tiron piklerinin birbirine yakınlaşması söz konusu olacağından pik yüksekliğinin yeterince yüksek olduğu 60 mV tercih edilmiştir.

Buraya kadar optimize edilen çözelti ve cihaz parametreleri aşağıdaki tabloda özetlenmiştir.

Tablo 4.1: Bor-Tiron sistemi için optimize edilen parametreler

Tampon Türü	Fosfat Tamponu
pH	7.5
Tampon Derişimi	0.06 mol/L
KCl Derişimi	0.2 mol/L
Tiron Derişimi	5×10^{-3} mol/L
Tarama Hızı	5 mV/s
Adım Genliği	5 mV
Puls Genliği	60 mV
Uç Markası ve Türü	Tombow 0.7 B

Tablo 4.1'deki optimum koşullarda yöntem validasyonu yapılmış ve bunun için belirtme sınırı, tayin sınırı, doğrusallık, doğrusal aralık, seçicilik, doğruluk ve kesinlik parametreleri incelenmiştir. Artan bor derişimlerinde elde edilen kalibrasyon grafiğinin iki doğrusal bölgeden oluştuğu gözlenmiş ve doğrusal bölgelerin 0.279-4.000 mg/L ve 4.000-9.000 mg/L olduğu bulunmuştur. Doğru denklemleri sırasıyla $Q = 73.325 (\pm 8.538)C_B + 43.796 (\pm 16.722)$ ve $Q = 44.051 (\pm 5.695)C_B + 172.999 (\pm 38.276)$, tayin katsayıları sırasıyla 0.9866 ve 0.9914'dür. Yöntemin belirtme sınırı ve tayin sınırı kör sinyallerinin standart sapmaları esas alınarak sırasıyla 84 µg/L ve 279 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntemin bağıl standart sapması (%RSD), 1 mg/L bor varlığında (N=7) %4.6 bulunmuştur. Yöntem yüksek bor içerikli su örneklerine uygulanmış ve %91.6-103.0 aralığında geri kazanımlar hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar ICP-AES yöntemiyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır. Diğer taraftan seçicilik çalışmaları için 1×10^{-5} mol/L B içeren ortamda Al(III), Bi(III), Ca(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sb(III) ve Zn(II) iyonlarının girişimleri incelenmiş ve pik akımının \pm % 5 değişimi esas alınarak Al(III), Bi(III), Cd(II), Fe(III) ve Mn(II) iyonlarının küçük miktarda, Cu(II) ve Sb(III) iyonlarının ise ciddi oranda girişim yaptıkları görülmüştür (Girişimci derişimleri: 1×10^{-5} mol/L).

Sonuç olarak bu çalışmada Alizarin Red S'nin farklı pH'lerde yalnız karbon pasta elektrotta voltammetrik davranışları incelenmiş, özellikle her pH'de karşılaşılan Oks 1 ve Red 3 piklerinin difüzyon kontrollü bir elektrot tepkimesi verdiği

bulunmuştur. Her ne kadar literatürde ARS'nin camı karbon elektrotta 1 mol/L HCl'deki ve pH 5'deki davranışları incelenmiş olsa da geniş bir pH aralığındaki davranışları ile ilgili bir çalışma yoktur. Bu açıdan bakıldığında elde edilen bulgular önemlidir. Genel olarak pH arttıkça yükseltgenme ve indirgenme piklerinin pik potansiyellerinin negatife kaydığı ve bu elektrot tepkimelerinin pH bağımlı olduğu genel sonucuna varılmıştır. Ayrıca ARS molekülünde indirgenebilecek ve yükseltgenebilecek iki fonksiyonel ucun bulunmasına rağmen elde edilen piklerin sayısının ikiden fazla olması çözeltide adsorplanmış türlerin ve difüzyonla taşınan türlerin ayrı ayrı potansiyellerde elektrot tepkimesine girdiklerini düşündürmektedir. Diğer taraftan çalışmanın ikinci kısmında tiron varlığında bor tayini için camı karbon elektrot yerine kalem grafit elektrot gibi ucuz, kullan-at şeklinde kullanılabilen ve yüzey yenileme gerektirmeyen bir elektrodun kullanılabileceği ortaya konmuştur. Buna ek olarak belirtme sınırı ve tayin sınırında camı karbon elektrot kullanılan yöntemle göre iyileşme gözlenmiştir. Geliştirilen yöntemin kolay, ucuz, hızlı, yeterince doğru ve duyar olmasının yanında bor içerikli doğal su örneklerine başarı ile uygulanabileceği gösterilmiştir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Moriguchi, T., Yano, K., Nakagawa, S. and Kaji, F., "Elucidation of Adsorption Mechanism of Bone-Staining Agent Alizarin Red S on Hydroxyapatite by FT-IR Microspectroscopy", *J. Colloid Interface Sci.*, 260, 19-25, (2003).
- [2] Eckmann, R., "Alizarin Marking of Whitefish, *Coregonus Lavaretus* Otoliths during Egg Incubation", *Fish. Manag. Ecol.*, 10, 233-239, (2003).
- [3] Young, A. D., Phipps, D. E. and Astroff, A. B., "Large-Scale Double-Staining of Rat Fetal Skeletons Using Alizarin Red S and Alcian Blue", *Teratology*, 61, 273276, (2000).
- [4] Puchtler, H., Meloan, S. N. and Terry, M.S., "On the History and Mechanism of Alizarin and Alizarin Red S Stains for Calcium", *J. Histochem. Cytochem.*, 17, 110-124, (1969).
- [5] Bancroft, J. D. and Stevens, A., *Pigments and Minerals*, London: Churchill Livingstone, 50, (1996).
- [6] Sabnis, R. W., *Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Applications*, Hoboken, New Jersey: John Wiley&Sons, 13, (2010).
- [7] Dai, H. P. and Shiu, K. K., "Voltammetric Behavior of Alizarin Red S Adsorbed on Electrochemically Pretreated Glassy Carbon Electrodes", *Electrochimica Acta*, 43, 2709-2715, (1998).
- [8] Nazar, M. F., Khan, A. M. and Shah, S. S., "Association Behavior of 3,4-dihydroxy-9,10-dioxo-2-anthracenesulfonic Acid Sodium Salt in Cationic Surfactant Medium under Different pH Conditions", *J. Disp. Sci. and Technol.*, 31, 596-605, (2010).
- [9] Liu, N. and Song, J. F., "Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Copper(II) on A Carbon Paste Electrode", *Anal. Bioanal. Chem.*, 383, 358-364, (2005).
- [10] Opydo, J., "Determination of Aluminium in Tree Samples by Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetry", *Talanta*, 44, 1081-1086, (1997).
- [11] Sahin, İ. and Nakiboglu, N., "Voltammetric Determination of Boron by Using Alizarin Red S", *Anal. Chim. Acta*, 572, 253-258, (2006).
- [12] Nakiboglu, N., Tünay, Z. and Şahin, İ., "Determination of Molybdenum by Adsorptive Catalytic Stripping Voltammetry in the Presence of Alizarin Red S and Persulphate", *Fresen. Environ. Bull.*, 20(4), 939-944, (2011).

- [13] Nakiboglu, N., Şahin, İ. and Ertaş, F. N., "Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Antimony by Using Alizarin Red S", *Analytical Letters*, 41(14), 2621-2633, (2008).
- [14] Liv, L. ve Nakiboğlu, N., "Hidrazin'in Alizarin Red S Varlığında Elektrokatalitik Tayini ve Validasyonu", (ed. H. İ. Gökçel), *II. Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz Okulu, Çanakkale*, 287-291, (2012).
- [15] Yang, M. and Li, H. L., "Determination of Trace Hydrazine by Differential Pulse Voltammetry Using Magnetic Microspheres", *Talanta*, 55, 479-484, (2001).
- [16] "Tiron" [online], <http://www.chemblink.com/products/149-45-1.htm>
- [17] Miller, R. W. and Macdowall, F. D., "The Tiron Free Radical as A Sensitive Indicator of Chloroplastic Photoautoxidation", *Biochim. Biophys. Acta*, 387(1), 176-187, (1975).
- [18] Ensafi, A. A., Taei, M. and Khayamian, T., "Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid by Differential Pulse Voltammetry Using Tiron Modified Glassy Carbon Electrode", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5, 116-130, (2010).
- [19] Fujimori, T., Akimoto, H., Tsuji, Y., Takehara, K. and Yoshimura, K., "Electrochemical Determination of Boric Acid Using the Boric Acid-Tiron Complexation System", *Electroanalysis*, 22, 1337-1343, (2010).
- [20] "Bor" [online], <http://tr.wikipedia.org/wiki/Bor#Kaynak.C3.A7a>
- [21] Şahin, İ., "Voltammetrik Yöntemlerle Bor Tayini ve Uygulamaları", Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilimdalı, Balıkesir, (2007).
- [22] Kramer, H., "Determination of Boron in Silicates after Ion Exchange Separation", *Anal. Chem.*, 27(1), 144, (1955).
- [23] Sah, R. N. and Brown P. H., "Boron Determination-A Review of Analytical Methods", *Microchemical Journal*, 56, 285, (1997).
- [24] Şimşek, A., Korkmaz, D., Velioglu, Y. S. and Ataman, O. Y., "Determination of Boron in Hazelnut (*Corylus avellana* L.) Varieties by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry and Spectrophotometry", *Food Chemistry*, 83, 293, (2003).
- [25] Carrero, P., Malavé, A., Rojas, E., Rondón, C., Peña, P., Burguera, J. L. and Burguera, M., "On-line Generation and Hydrolysis of Methyl Borate for the

- Spectrophotometric Determination of Boron in Soil and Plants with Azomethine-H", *Talanta*, 68, 374, (2005).
- [26] Spencer, R. R. and Erdman, D. E., "Azomethine H Colorimetric Method for Determining Dissolved Boron in Water", *Environmental Science and Technology*, 13(8), 954, (1979).
- [27] Demir B. S. and Serindağ, O., "Determination of Boron in Grape (*Vitis Vinifera*) by Azomethine-H Spectrophotometric Method", *Eurasian J. Of Anal. Chem.*, 1, 11, (2006).
- [28] Zajun, L., Qijun, S., Zhengwei, C., Qin W. and Juan, Z., "1-(2,3,4-Trihydroxybenzylideneamino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid as Reagent for Spectrophotometric Determination of Boron in Plants", *Talanta*, 65, 1307, (2005).
- [29] Chimpalee, N., Chimpalee, D. and Boonyanitchayakul, B., "Flow-Injection Spectrofluorimetric Determination of Boron Using Alizarin Red S in Aqueous Solution", *Analytica Chimica Acta*, 282, 643, (1993).
- [30] Burguera, M., Burguera, J. L., Rondón, C. and Carrero, P., "Determination of Boron in Blood, Urine and Bone by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Zirconium and Citric Acid as Modifiers", *Spectrochimica Acta Part B*, 56, 1845, (2001).
- [31] Qureshi, A. A., Arkam, M., Khan, M. A., Khattak, N. U., Qureshi, I. E. and Khan, H. A., "Boron Determination in Tourmaline by Neutron Induced Radiography", *Radition Measurements*, 34, 345, (2001).
- [32] Katagiri, J., Yoshioka, T. and Mizoguchi, T., "Basic Study on the Determination of Total Boron by Conversion to Tetrafluoroborate Ion (BF_4^-) Followed by Ion Chromatography", *Analytica Chimica Acta*, 570, 65, (2006).
- [33] Thunus, L., "Voltammetric Determination of Boron in Plasma Using Beryllon(III) as A Ligand", *Analytica Chimica Acta*, 318, 303, (1996).
- [34] Sahin, İ. and Nakiboglu, N., "Indirect Determination of Boron in Water by Cathodic Stripping Voltammetry", *Fresen. Environ. Bull.*, 5, 457-461, (2006).
- [35] Tunay, Z., Şahin, İ. and Nakiboglu, N., "Voltammetric Determination of Boron Using Cobalt Phthalocyanine Modified Carbon Paste Electrode", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 6628-6638, (2011).

- [36] Ünal, Ü. and Somer, G., "Indirect Determination of Trace Tetraborate by Differential Pulse Polarography Using Its Copper Complex and Application to Waste and Drinking Water", *Electroanalysis*, 21, 2234-2240, (2009).
- [37] Tanaka, T., Nishu, K., Nabekawa, H. and Hayashi, H., "Determination of Trace Boron in Iron and Steel by Adsorptive Stripping Voltammetry Using Beryllon III", *ISIJ International*, 46, 1318-1323, (2006).
- [38] Isbir, A. A., "Electrochemical Determination of Boron in Natural Waters", *Anal. Lett.*, 39, 2835-2847, (2006).