

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



**ALTIN DİSK ELEKTROTTA ANODİK SIYIRMA
VOLTAMMETRİSİ İLE ANTIMON TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEMİH YAMAN

BALIKESİR, HAZİRAN - 2017

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



**ALTIN DİSK ELEKTROTTA ANODİK SIYIRMA
VOLTAMMETRİSİ İLE ANTİMON TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SEMİH YAMAN

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Sibel KILIÇ ALPAT

Doç. Dr. Sema BAĞDAT

BALIKESİR, HAZİRAN - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Semih YAMAN tarafından hazırlanan “ALTIN DİSK ELEKTROTTA ANODİK SIYIRMA VOLTAMMETRİSİ İLE ANTİMÖN TAYİNİ” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 01.06.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Prof.Dr.Nuri NAKİBOĞLU

.....


Üye
Prof.Dr.Sibel KILIÇ ALPAT

.....


Üye
Doç.Dr.Sema BAĞDAT

.....


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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

**ALTIN DİSK ELEKTROTTA ANODİK SİYIRMA VOLTAMMETRİSİ İLE
ANTİMON TAYİNİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
SEMİH YAMAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. NURİ NAKİBOĞLU)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2017

Bu çalışmada hazırlanan değişik modifiye camımsı karbon elektrot, modifiye altın disk elektrot ve altın disk elektrot kullanılarak anodik sıyırma voltammetrisi ile Sb tayini için uygulanabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla eriochrome black t film modifiye camımsı karbon elektrot (EBT/GCE), altın film modifiye camımsı karbon elektrot (Au/GCE), altın modifiye erichrome black t film kaplı camımsı karbon elektrot (EBT/Au/GCE) ve eriochrome black t modifiye altın disk elektrot (EBT/AuE) hazırlanmıştır. Bunlardan hiçbiri ile Sb derişimine karşı anlamlı sonuçlar alınamamıştır. Bu yüzden altın disk elektrot kullanılmıştır. Yapılan çalışma destek elektrolit çözeltisi içerisindeki Sb' nin elektrot yüzeyinde biriktirilmesi ve ardından kare dalga anodik sıyırma voltammetrisi ile tayinini içerir. Deneysel parametreler sırasıyla 1 M HCl çözeltisi, biriktirme potansiyeli -200 mV, biriktirme süresi 180 s, puls genliği 50 mV, frekans 25 Hz ve adım genliği 10 mV olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafiğinin 1 - 50 µg/L arasında doğrusal denklemi $I_p (\mu A) = 0,1597 (\pm 0,0057) C_{Sb} + 1,7805 (\pm 0,1410) (r = 0,9913)$ olarak bulunmuştur. Kalibrasyon grafiğinin standart hatasından ($S_{y/x}$) faydalanarak yöntemin belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 5,874 µg/L ve 17,801 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntem çeşme suyunda antimon tayini için uygulanmıştır. Geri kazanımlar % 103,50 ve % 104,25 arasında elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Antimon, EBT, camımsı karbon elektrot, altın disc elektrot, modifiye elektrot, anodik sıyırma voltammetrisi,

ABSTRACT

DETERMINATION OF ANTIMONY AT GOLD DISC ELECTRODE BY ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

MSC THESIS

SEMİH YAMAN

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY**

(SUPERVISOR:PROF. DR. NURİ NAKİBOĞLU)

BALIKESİR, JUNE 2017

In this study, various modified glassy carbon electrodes, gold modified glassy carbon electrode and gold disc electrode were prepared for determination of antimony by anodic stripping voltammetry. For this purpose, eriochrome black t modified glassy carbon electrode (EBT/GCE), gold film modified glassy carbon electrode (AuF/GCE) and gold film- eriochrome black t modified glassy carbon electrode (Au/EBT/GCE) were prepared. These modified electrodes were used for voltammetric determination of antimony. However, no significant results were obtained when these electrodes were used. Thus, gold disc electrode were used for determination of antimony by anodic stripping voltammetry. The experimental parameters were optimized as; 1 M HCl, -200 mV deposition potential, 180 s deposition time, 50 mV pulse amplitude, 25 Hz SW frequency and 10 mV step amplitude. The calibration curve was linear between 1 - 50 µg/L with the equation $I_p (\mu A) = 0,1597 (\pm 0,0057) C_{Sb} + 1,7805 (\pm 0,1410) (r = 0,9913)$. The limit of detection and the limit of quantitation based on standard error of calibration curve were found as 5,874 µg/L ve 17,801 µg/L. The method was applied to tap water samples for determination of antimony. The recoveries were obtained between 103.50-104.25.

KEYWORDS: Antimony, EBT, glassy carbon electrode, gold disc electrode, modified electrode, anodic stripping voltammetry,

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	xi
ÖNSÖZ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Antimon.....	1
1.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	1
1.1.2 Çevreye Yayılması.....	3
1.1.2.1 Toprağa Karışması.....	3
1.1.2.2 Atmosfere Yayılması.....	3
1.1.2.3 Sulara Karışması.....	4
1.1.3 Antimona Maruz Kalınabilecek Kaynaklar.....	5
1.1.4 Vücuda Alımı ve Atımı.....	6
1.1.5 Canlı Sağlığına Etkileri.....	6
1.1.6 Toksik Etkisi.....	7
1.1.7 Kullanım Alanları.....	8
1.2 Elektrokimyasal Yöntemler.....	8
1.2.1 Voltammetri.....	9
1.2.2 Voltammetride Kullanılan Elektrotlar.....	12
1.2.2.1 Civa Kökenli Elektrotlar.....	13
1.2.2.2 Katı Elektrotlar.....	14
1.2.2.3 Modifiye Elektrotlar.....	15
1.2.2.4 Altın Elektrotlar.....	15
1.2.3 Voltammetrik Yöntemler.....	16
1.2.3.1 Döngüsel Voltammetri.....	16
1.2.3.2 Differansiyel Puls Voltammetrisi.....	17
1.2.3.3 Kare Dalga Voltammetrisi.....	18
1.2.4 Elektrokimyasal Sıyırma Teknikleri.....	19
1.2.4.1 Anodik Sıyırma Voltammetrisi (ASV).....	19
1.2.4.2 Katodik Sıyırma Voltammetrisi (CSV).....	19
1.2.4.3 Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi (AdSV).....	20
1.3 Antimon Tayin Yöntemleri.....	20
1.3.1 Spektroskopik Yöntemlerle Antimon Tayini.....	21
1.3.2 Nötron Aktivasyon Analizi ile Antimon Tayini.....	26
1.3.3 Voltammetrik Yöntemler ile Antimon Tayini.....	26
2. MATERYAL VE METOD.....	34
2.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar.....	34
2.2 Gümüş-Gümüş Klorür (Ag/AgCl) Referans Elektrodu Yapımı.....	36
2.3 Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması.....	37
2.3.1 Camımsı Karbon Elektrodun Hazırlanması.....	37
2.3.2 Altın Disk Elektrodun Hazırlanması.....	37
2.4 Modifiye Elektrotların Hazırlanması.....	38
2.4.1 Eriochrome Black T Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (EBT/GCE)' un Hazırlanması.....	38

2.4.2	Altın Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (Au/GCE)' un Hazırlanması	38
2.4.3	Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Film Camımsı Karbon Elektrot (EBT/Au/GCE)' un Hazırlanması.....	38
2.4.4	Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Disk Elektrot (EBT/AuE)' un Hazırlanması	39
2.5	Hazırlanan Modifiye Elektrotlarla İlgili Çalışmalar.....	39
2.5.1	Eriochrome Black T Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (EBT/GCE) ile Sb İncelemesi.....	39
2.5.2	Altın Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (Au/GCE) ile Sb İncelemesi	40
2.5.3	Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Film Camımsı Karbon Elektrot (EBT/Au/GCE) ile Sb İncelemesi.....	40
2.5.4	Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Disk Elektrot (EBT/AuE) ile Sb İncelemesi	40
2.6	Altın Disk Elektrot (AuE) ile Sb Tayini.....	41
2.6.1	Artan Sb Derişimine Karşı Diferansiyel Puls ve Kare Dalga Tekniklerinin Sinyallerinin Karşılaştırılması.....	41
2.6.2	HCl Derişimin Etkisi	42
2.6.3	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	42
2.6.4	Biriktirme Süresinin Etkisi	42
2.6.5	Adım Genliğinin Etkisi	42
2.6.6	Frekans Etkisi	43
2.6.7	Puls Genliğinin Etkisi	43
2.6.8	Kalibrasyon Grafiği	43
2.6.9	Örnek Uygulaması	44
3.	BULGULAR.....	45
3.1	Gümüş-Gümüş Klorür (Ag/AgCl) Referans Elektrodunun Doğruluğu	45
3.2	Hazırlanan Elektrotlar ile Sb İnceleme Çalışmaları	46
3.2.1	Eriochrome Black T Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (EBT/GCE) ile Sb İncelemesi.....	46
3.2.2	Altın Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (Au/GCE) ile Sb İncelemesi	48
3.2.3	Altın Modifiye Eriochrome Black T Film Kaplı Camımsı Karbon Elektrot ile (EBT/Au/GCE) ile Sb İncelemesi.....	49
3.2.4	Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Elektrot (EBT/AuE) ile Sb İncelemesi	51
3.3	Altın Disk Elektrot (AuE) ile Sb Tayini.....	53
3.3.1	Artan Sb Derişimine Karşı Diferansiyel Puls ve Kare Dalga Teknikleri Sinyallerinin Karşılaştırılması	53
3.3.2	HCl Derişimin Etkisi	54
3.3.3	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi.....	55
3.3.4	Biriktirme Süresinin Etkisi	57
3.3.5	Adım Genliğinin Etkisi	58
3.3.6	Frekans Etkisi	60
3.3.7	Puls Genliğinin Etkisi	62
3.3.8	Kalibrasyon Grafiği	64
3.3.9	Örnek Uygulaması	68
4.	SONUÇ VE TARTIŞMA.....	71
4.1	Gümüş-Gümüş Klorür (Ag/AgCl) Referans Elektrodunun Doğruluğu	71

4.2	Eriochrome Black T Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (EBT/GCE) ile Sb Tayini	71
4.3	Altın Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (Au/GCE) ile Sb Tayini	72
4.4	Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Film Elektrot (EBT/Au/GCE) ile Sb Tayini	72
4.5	Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Disk Elektrot (EBT/AuE) ile Sb Tayini.....	72
4.6	Artan Sb Derişimine Karşı Diferansiyel Puls ve Kare Dalga Teknikleri Sinyallerinin Karşılaştırılması	73
4.7	HCl Derişimin Etkisi	73
4.8	Biriktirme Süresinin Etkisi	73
4.9	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	74
4.10	Adım Genliğinin Etkisi	74
4.11	Frekans Etkisi	74
4.12	Puls Genliğinin Etkisi.....	74
4.13	Kalibrasyon Grafiği	75
4.14	Örnek Uygulaması.....	75
4.15	Sonuç	75
5.	KAYNAKLAR.....	77

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.....	10
Şekil 1.2: Voltammetrik hücre ve üçlü elektrot sistemi	10
Şekil 1.3: Voltammetrik çalışma elektrotların sınıflandırılması.....	13
Şekil 1.4: Çevrimli voltammetride potansiyelin zamana bağlı ardışık tarama döngüsü.....	16
Şekil 1.5: Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrileri.....	17
Şekil 1.6: Differansiyel puls voltammetrisi için (a) uyarma sinyali, (b) elde edilen voltammogram.	17
Şekil 1.7: Kare dalga voltammetrisinde potansiyelin uygulanması.....	18
Şekil 2.1: Basi C3 hücre standı ve İvium Compact stat potansiyostat/galvanostat.....	34
Şekil 2.2: Thermo Orion Star A211 model pH metre cihazı.....	35
Şekil 3.1: GCE ile Ag/AgCl referans elektrodunun davranışı.....	45
Şekil 3.2: GCE yüzeyine EBT modifiye I	46
Şekil 3.3: GCE yüzeyine EBT modifiye II.....	47
Şekil 3.4: EBT/GCE ile Sb davranışı	47
Şekil 3.5: GCE yüzeyine altın film modifiye	48
Şekil 3.6: Au/GCE ile Sb davranışı	48
Şekil 3.7: GCE yüzeyine EBT modifiye I	49
Şekil 3.8: GCE yüzeyine EBT modifiye II.....	50
Şekil 3.9: GCE yüzeyine altın film modifiye	50
Şekil 3.10: EBT/Au/GCE ile Sb davranışı	51
Şekil 3.11: AuE yüzeyine EBT modifiye I.....	51
Şekil 3.12: AuE yüzeyine EBT modifiye II.....	52
Şekil 3.13: EBT/AuE ile Sb davranışı	52
Şekil 3.14: AuE ile Sb Davranışı I	53
Şekil 3.15: AuE ile Sb Davranışı II	54
Şekil 3.16: Pik yüksekliğinin HCl derişimi ile değişimi	54
Şekil 3.17: Pik yüksekliğinin HCl derişimine bağlı olarak değişimi.....	55
Şekil 3.18: Pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeli ile değişimi	56
Şekil 3.19: Pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeline bağlı olarak	56
Şekil 3.20: Pik yüksekliğinin biriktirme süresi ile değişimi.....	57
Şekil 3.21: Pik yüksekliğinin biriktirme süresine bağlı olarak değişimi	58
Şekil 3.22: Pik yüksekliğinin adım genliği ile değişimi	59
Şekil 3.23: Pik yüksekliğinin adım genliğine bağlı olarak değişimi	60
Şekil 3.24: Pik yüksekliğinin frekans değerleri ile değişimi	61
Şekil 3.25: Pik yüksekliğinin frekans değerine bağlı olarak değişimi	62
Şekil 3.26: Pik yüksekliğinin darbe genliği değerleri ile değişimi.....	63
Şekil 3.27: Pik yüksekliğinin puls genliği değerine bağlı olarak değişimi.....	64
Şekil 3.28: Sb için oluşturulan kalibrasyon grafiği votammogramları I.....	65
Şekil 3.29: Sb için kalibrasyon grafiği I (1 M HCl).....	66
Şekil 3.30: Sb için oluşturulan 1-50 µg/L aralığı için kalibrasyon grafiği votammogramları II.....	66

Şekil 3.31: Sb için kalibrasyon grafiği II (1 M HCl).....	67
Şekil 3. 32: Sb için oluşturulan 90-250 µg/L aralığı için kalibrasyon grafiği votammogramları III	67
Şekil 3. 33: Sb için kalibrasyon grafiği III (1 M HCl).....	68
Şekil 3.34: Standart katma voltammogramı	69

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1: Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	2
Tablo 1.2: Çevresel ve Canlı örneklerde antimon derişimleri	20
Tablo 1.3: Voltammetrik yöntemle yapılan antimon tayinlerinden bazı örnekler.	29
Tablo 1.4: Atomik spektroskopik yöntemlerle yapılan antimon tayinlerinden bazı örnekler.....	32
Tablo 3. 1: Ag/AgCl referans elektrodun yarı pik potansiyelleri.....	45
Tablo 3.2: HCl derişimlerine ait Sb pik yükseklikleri	55
Tablo 3.3: Biriktirme potansiyellerine ait Sb pik yükseklikleri.....	56
Tablo 3. 4: Biriktirme sürelerine ait Sb pik yükseklikleri.....	57
Tablo 3. 5: Adım genliğine karşı Sb pik yükseklikleri	59
Tablo 3. 6: Frekans değerlerine ait Sb pik yükseklikleri	61
Tablo 3. 7: Puls genliği değerlerine ait Sb pik yükseklikleri	63
Tablo 3. 8: Sb derişimleri kalibrasyon grafiğine ait pik yükseklikleri.....	65
Tablo 3. 9: Sb eklenmiş çeşme suyu örneğinde aynı gün içindeki validasyonu....	69
Tablo 3. 10: Sb eklenmiş çeşme suyu örneğinde günler arası validasyonu.	70

ÖNSÖZ

Bu deneysel çalışmanın planlanmasında, yürütülmesinde, sonlandırılmasında ve en önemlisi analitik kimya dalında yetişmemde katkıları olan değerli hocam Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU' na,

Sağlamış olduğu laboratuvar olanakları ve altyapıdan dolayı Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Ana Bilim Dalı Başkanlığı'na,

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını aldığım değerli arkadaşım Banu KANITÜRK' e,

Laboratuvarda 3 yıl beraber çalıştığım arkadaşım Ali ARSLAN'a,

Bana ve aileme maddi ve manevi her türlü desteği gösteren, bugünlere gelmemde büyük katkıları olan değerli büyüklerim Sibel OĞRAŞ, Yalçın OĞRAŞ, Rüstem ÖZLÜDÜR ve Şükrüye ÖZLÜDÜR' e,

Doğduğum günden bugüne kadar sabırla her türlü zorlukta yanımda olan ve beni yalnız bırakmayan ANNEM, BABAM ve ABLAM' a,

Teşekkür eder, saygılarımı sunarım...

1. GİRİŞ

1.1 Antimon

Çok eski çağlardan beri bilinen antimon, Yunanca da tek başına bulunmayan anlamına gelen “anti-monos” kelimesinden dilimize geçmiş ve canlılar için toksik etkiye sahip doğal bir elementtir[1,2]. Periyodik tablonun 5A grubu 4. sırasında yer alan antimonun, atom numarası 51 ve kimyasal simgesi Sb’ dir. Yükseltgenme basamakları ise -3, 0, +3 ve +5 olmak üzere toplam dört tanedir. Çoğunlukla biyolojik, çevresel ve jeokimyasal örneklerde +3 ve +5 değerlikli olarak bulunmaktadır. Antimon’ un yükseltgenme basamaklarından en yaygın ve kararlı olanı Sb^{+3} tür. Yapılan analiz ve araştırmalara göre yer kabuğunda bulunan antimon bileşikleri, antimon III sülfür (Sb_2S_3) ve antimon III oksit (Sb_2O_3)’ tir. Antimonun bu bileşikleri bakır, gümüş ve kurşun cevherleri içerisinde yaygın olarak bulunmaktadır[3].

1.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Antimon, bazı özellikleri bakımından metallere, bazı özellikleri de ametallere benzemesinden dolayı yarı metal (metalloid) olarak isimlendirilmiştir[2]. Antimonun birtakım fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1.1’ de verilmiştir. Antimon çok kırılğan bir metal olup, normal koşullar altında kararlı bir yapıya sahiptir. Havadan ve sudan etkilenmeyerek diğer metallere oranla elektrik ile ısıyı az iletirler. Elektrokimyasal serilerde hidrojen atomundan sonra yer aldığından, derişik olmayan asit çözeltilerinde hidronyum iyonları ile yer değıştirme ihtiyacı duymazlar. Ayrıca soğuk ve seyreltik asitlerden de etkilenmezler [4].

Tablo 1.1:Antimonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Atom Numarası	51
Element Özelliği	Yarımetal
Grup, periyot, orbital	5A grubu, 5. periyot, p orbitali
Atomik Kütlesi	121,75 g/mol
Yoğunluğu	6,697 g/cm ³
Erime Noktası	630,63 °C
Kaynama Noktası	1587 °C
İzotopları	12 tane
Elektron Dağılımı	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³
Birinci İyonlaşma Enerjisi	834 kJ/mol
İkinci İyonlaşma Enerjisi	1595 kJ/mol
Üçüncü İyonlaşma Enerjisi	2443 kJ/mol
Standart Potansiyeli	0,21 V (Sb ⁺³ /Sb)
Kristal Yapısı	Simple trigonal
Manyetik Özelliği	Paramanyetik

Antimon elementinin kararlı olan tek bir allotropik formu vardır. Fakat yer kabuğunda sarı veya siyah amorf yapılarında kararsız alloplarına da rastlanmıştır. Kütle numaraları 121 ve 123 olan iki tane kararlı izotop olup yer kabuğunda bulunma oranları sırasıyla %57,25 ve %42,75' tir. Antimon elementinin radyoaktif izotopu olan Sb 125, nükleer patlamalar sırasında veya nükleer enerjiyi yakıt olarak işleyen kuruluşlarda meydana gelen parçalanma ürünü olup, yarılanma zamanı 2,7 yıldır.

Antimon bileşikleri arasında yer kabuğunda en fazla bulunan bileşiği antimon trioksittir. Kübik ve ortorombik yapıda bulunabilen bir dimorfiktir. Kübik yapısı 570 °C' nin altındaki sıcaklıklarda kararlı bir yapıya sahip ve amfoter özelliği göstermektedir. Bazılar, bazı organik asitler ve hidroklorik asit (HCl) içinde kolayca çözünebilmektedir. Nitrik asit (HNO₃) ve diğer yükseltgen özelliğe sahip kimyasallar antimon trioksiti antimon pentaokside yükseltgerler[4].

Antimon elementinin bileşiklerinden olan Stibin (SbH₃) içinde Sb -3 değerlikte olup, yer kabuğunda gaz halinde bulunur. Elektrokimyasal hücrelerde

antimon elementinin bulunduğu asit ve baz çözeltilerinin elektrolizinde antimon bileşiklerinin indirgenmesi sırasında oluşur, ayrıca antimondan oluşmuş alaşımlarda ve metal antimonidler üzerine eklenen asit ilavesiyle oluşmaktadır. Stribin toksik özelliğe sahip olan antimon bileşiğidir [3].

1.1.2 Çevreye Yayılması

Antimon ve bileşikleri yer kabuğunda doğal olarak bulunan maddelerdir. Bir yerden başka bir yere taşınması ise, rüzgar, volkanik patlamalar, orman yangınları gibi doğal olayların yanı sıra antropojenik aktiviteler sonucunda çevremize yayılabilmektedir [4].

1.1.2.1 Toprağa Karışması

Toprağın doğal bileşenlerinden olan antimon ve bileşikleri; doğal ve antropojenik aktiviteler sonucunda yer kabuğuna yayılan antimonun çoğu, sonunda toprakla buluşur. Antimon ve antimon trioksit üreten ve işleyen işletmeler çok büyük miktarlarda antimonun toprağa verilmesine neden olurlar. Kent çöplükleri ve arıtma tesisleri de antimonun toprağa karışmasında etkili olan diğer kaynaklardır.

Toprakta ve kayalarda yapılan incelemeler sonucunda Birleşmiş Milletler Jeolojik İncelemeler Kurumunun ortaya koyduğu sonuçların neticesinde, 50 element arasında antimonun en düşük üçüncü derişime sahip olduğu belirtilmiştir. Antimonun toprak ve tortulardaki adsorbsiyonu demir, mangan ve alüminyum miktarlarıyla ilişkilidir. Ayrıca adsorbsiyon olayının yüksek oranlarda görüldüğü koşullar zayıf asidik ortamlarda olduğu belirtilmiştir [4].

1.1.2.2 Atmosfere Yayılması

Atmosferde bulunan antimonun çoğu, antropojenik aktivite kaynaklarında yayılır. Bu antropojenik aktivite enerji kaynakları; metal eritme ve rafine işlemleri

yapan kuruluşlar, kömür yakılan güç santralleri ve çöplerin küllendirilmesi işlemini yapan işletmelerdir.

Antimon uçucu bir özelliğe sahip element olduğundan yukarıdaki işlemler doğrultusunda uçar bir hale geçerek, 1µm' den daha küçük partiküller üzerinde yoğunlaşır. Bu uçucu hale geçen partiküller çökme veya yağmur yolu ile atmosferden uzaklaşırlar. Uçuculuk oranı ve boyutları göz önüne alındığında, antimon ve antimon trioksit için ortalama olarak atmosfer üzerinde bulunma süreleri sırasıyla 1,9 ve 3,2 gün olarak tahmin edilmektedir. Daha küçük boyutlara sahip antimon ve antimon bileşikleri ise 30 güne kadar kalabilmektedir [4].

1.1.2.3 Sulara Karışması

Yerkabuğunda bulunan antimon ve bileşikleri toprağın ve tortuların rüzgar aracılığıyla taşınması, toprak kayması gibi doğal olaylarla ve atık suların su kanallarına veya akarsulara verilmesi gibi antropojenik aktivitelerle sulara karışmaktadır.

Su kaynaklarında çözülmüş olarak bulunan antimon miktarının belirlenmesi amacıyla Birleşmiş Milletler Jeolojik İncelemeler Kurumu tarafından yapılan analizler sonucunda, 1077 bölgeden alınan su örneklerindeki antimon miktarı sadece % 6' sında belirtme sınırı olan 5 µg/L' nin üzerinde çıkmıştır. Yeraltı sularında bulunan antimon derişimi de yüzey sularına paralel olarak benzer özellik göstermektedir.

Su kaynağı içerisinde bulunan antimon bileşiklerinin gerçekleştirdiği kimyasal ve biyokimyasal tepkimeler tam olarak anlaşılammıştır. Ama oksijen içermeyen tortular içerisindeki mikroorganizmaların antimonu metillediği ve indirgediği sonucuna ulaşılmıştır. Metilstibonik asit ve dimetilstibonik asitin doğal kaynak suları içerisinde yer alması bu olayın en önemli kanıtıdır [4].

1.1.3 Antimona Maruz Kalınabilecek Kaynaklar

Antimon ve bileşikleri yer kabuğunda çok az miktarlarda bulunmaktadır. Antimona içtiğimiz sudan, tükettiğimiz yiyeceklerden ve yaşamımız için gerekli olan havayı soluyarak maruz kalabileceğimiz gibi toprağa, suya ve antimon içeren maddelere temas ettiğimizde de antimondan etkilenmiş oluruz.

Yer kabuğunda bulunan antimon varlığını belirlemek için kullanılan analitik metotlar antimonun bazı bileşiklerini belirlemede yetersiz kalırlar. Bu nedenle kişilerin hangi antimon bileşiğinden etkilendiği tam olarak bilinmemektedir. Tortularda, topraklarda ve kayalarda bulunan antimon elementinin çoğu, toz ve partiküllere çok kuvvetli bir şekilde bağlandıklarından minerallerin içerisine gömülmüşlerdir. Bu sebeple sağlığımızı rahatlıkla etkileyemezler.

Havada bulunan antimon derişimi yaklaşık olarak 170 ng/m^3 olarak belirlenmiş olup, antimon elementini işleyen ya da antimon oksit üretimi yapan fabrika yakınlarındaki kaynaklar üzerinde yapılan analizlerde antimon derişimi 1000 ng/m^3 gibi çok yüksek değerlere ulaşabildiği sonucuna varılmıştır.

Nehirlerde ve göllerde bulunan çözülmüş antimon derişimi yaklaşık olarak $5 \text{ } \mu\text{g/L}$ ' den daha küçük olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra antimon elementi sularında yaşayan balıklarda ve diğer su canlılarında herhangi bir birikim yapmamaktadır. Antimon elementini üreten ve işleyen tesislerin atıklarını boşalttığı nehir ve göllerde çözülmüş antimon derişiminin $8 \text{ } \mu\text{g/L}$ gibi normal değerlerin üstünde bir değere ulaşabildiği görülmüştür.

Tortularda ve toprakta bulunan antimon derişimi çok çok az miktarlarda olup birkaç $\mu\text{g/g}$ seviyesindedir [3]. Birleşmiş Milletler Ulusal öncelik listesinde (US-NPL) bulunan, tehlikeli atık bulunduran bölgelerden ve antimon tesislerinin bulunduğu yerlerden alınan toprak numunelerinde antimon derişimi 109 ile 2550 $\mu\text{g/g}$ aralığında bulunmuş olup, normal değerlerin çok çok üstündedir.

Canlıların yaşamları için gerekli olan yiyeceklerde az miktarlarda antimon içermektedir. İnsanlar her gün vücutlarına $5 \mu\text{g}$ antimonu gıda ve içecek ürünlerinden

alırlar. Etlerde, sebzelerde ve deniz ürünlerinde Sb derişimi 0,2 – 1,1 µg/kg aralığındadır [4].

1.1.4 Vücuda Alımı ve Atımı

İnsan vücuduna antimon elementi; su, yiyecekler, toprak ve antimon içeren maddelerle temas ettiğimizde alınır. Bunun yanı sıra antimon içeren, yaşamsal faaliyetlerin devamı için gerekli olan havayı soluduğumuzda da antimon vücudumuza girmiş olur. Fakat insan cildine temas yoluyla antimonun vücut içerisine alınıp alınmadığı tam olarak açıklığa kavuşmamıştır.

Antimon insan vücudunda kana karıştıktan sonra, vücudumuzun birçok bölümüne taşınır. Kanda taşınan bu antimonun çoğu özellikle karaciğer, akciğer, bağırsak ve dalakta toplanır. İnsan vücuduna giren antimon vücutta birkaç hafta geçirdikten sonra, üre ve dışkı yoluyla vücuttan dışarıya atılır [4].

1.1.5 Canlı Sağlığına Etkileri

Antimonun insan sağlığına ve doğaya verdiği zararlar tam anlamıyla açıklığa kavuşmamıştır. Fakat insan ve hayvanlarda alınan yüksek dozlarda antimonun zehirli olduğu sonucuna varılmıştır. Tıpkı arsenik zehirlenmesi sonucu oluşan belirtiler ile benzerlik göstermektedir.

Az miktarda antimona maruz kalma sonucunda mide bulantısı ve baş dönmesine, deriye uzun süre temasında deri iltihaplarına neden olduğu gözlenmiştir. Akut antimon zehirlenmelerinde karın ağrısı, kusma ve ishal belirtileri görülebilmektedir. Çok fazla antimon zehirlenmelerinde ise böbrek ve karaciğer yetmezliği görülebilmekle beraber, ölüme sebep olabilmektedir.

Havada bulunan antimonun solunması ile insan vücuduna alınması durumunda, insanlar için kanserojen etki görülebilir. Son yıllarda otizm ve ani ölüme sahip olan hastaların artmasına antimon içeren bileşiklerin yaygınlaşmasına bağlı olduğu sonucunda fikir birliği edinilmektedir [1].

Fareler, tavşanlar ve Gine domuzları üzerinde yapılan laboratuvar analizlerinin sonuçları doğrultusunda; yüksek seviyedeki antimona maruz kalma küçük hayvanların ölümlerine neden olduğu rapor edilmiştir [1].

Yüksek dozlarda antimon soluyan farelerin iç organlarında hasarlar olabileceği bildirilmiştir. Uzun süre düşük dozda antimon soluyan farelerde ise gözlerde tahriş, kıl dökülmesi ve solunum organından olan akciğerlerde hasarlar meydana geldiği görülmüştür. Bunun yanı sıra birkaç aylık zaman zarfında yüksek dozda antimon soluyan hayvanların üreme hastalıkları gözlemlendiği bildirilmiştir [4].

Düşük dozlarda antimona maruz bırakılan köpekler ve farelerde kalp rahatsızlıkları görülmüştür. Ömürlerinin büyük bir kısmında çok düşük dozlarda antimon tüketirilen fareler, tüketilmeyen farelere göre daha erken öldükleri sonucuna varılmıştır. Birkaç hafta gibi belirli bir zamanda çok yüksek dozda antimon tüketirilen köpeklerin vücutlarında kilo kaybı ve ishal belirtileri gözlemlendiği literatürde belirtilmiştir [4].

24 saatten daha az bir süre zarfı içerisinde derileri üzerine çok küçük dozlarda antimon yerleştirilen tavşan örneklerinde deri tahrişine rastlanmıştır. Ancak tavşan derisine büyük dozlarda antimon yerleştirildiğinde ölüme neden olduğu literatürde bildirilmiştir [4].

1.1.6 Toksik Etkisi

Antimon elementinin bilinen dört tane yükseltgenme basamağı vardır. Bunlar; -3, 0, +3 ve +5' dir. Üç değerliğe sahip olan antimonun beş değerliğe sahip antimona göre daha yüksek seviyede toksik etkiye sahip olmasına rağmen, kirlilik yönetmeliği gereğince su ve toprakta maksimum kontaminasyon, toplam antimon derişimini hesaba katarak oluşmuştur. Günümüzde Avrupa Birliği' nin kabul ettiği ve yürürlükte olan değer; içme sularında maksimum antimon derişimi seviyesi 5 $\mu\text{g/L}$ ' dir. Fakat çoğu yerde bu değer 20 $\mu\text{g/L}$ ' ye kadar ulaşabilmektedir [1].

Antimon ve bileşiklerinin, Birleşmiş Milletler Çevre Kurumu (US-EPA) ve Avrupa Birliği alınan kararlara göre öncelikli kirleticiler olduğu kabul edilmiştir.

Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Kurumu tarafından içme suyunda antimonun kabul edilebilir değeri maksimum 6 µg/L olarak belirlenmiştir.

Ülke sınırlarından tehlikeli atıkların geçirilmesindeki sınırlamalarının ele alındığı Basel Toplantısında, tehlikeli maddeler listesinde antimon elementine de yer verilmiştir.

1.1.7 Kullanım Alanları

Günümüzde antimon elementinin endüstriyel ve tıp gibi alanlarda kullanımı artmaktadır. Antimonun en önemli endüstriyel kullanım alanları; cam, seramik yapımı, yangın söndürücü aletlerinin üretimi ve antimon-kurşun alaşımli pil üretimidir. Ayrıca; silah yapımında, fren balatalarında, matbaa harflerinde, infrared dedöktörlerinde de yarı iletken olarak kullanılmaktadır [1].

Antimon elementi, tepkime hızlandırıcı olarak da birçok kullanım alanına sahiptir. Günümüzde birçok alanda kullanım alanı bulunan Polietilentetraftalat (PET) üretiminde tepkime hızlandırıcı olarak kullanılmaktadır. Polyester üretiminde de antimon tepkime hızlandırıcı olarak kullanılabilir [1,5,6].

Antimonun altında dahil olmak üzere birçok metali çözebilme yeteneğinden dolayı 18 yy' a kadar gümüş ve bakırdan altını ayırtmak için kullanılmıştır.

Antimon birçok tropikal hastalığın tedavisi için kullanılan ilaçların içerisinde de bulunmaktadır. Ama zehirli etkisi olduğundan dolayı günümüzde farklı maddelerin arayışına gidilmiştir [4].

Antimon trioksit (Sb_2O_3) kağıtlarda, plastiklerde, tekstil ürünlerinde ve yapıştırıcılarda yanmaya karşı dayanıklı olduğundan yanma geciktirici olarak kullanılmaktadır [3].

1.2 Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, maddenin indirgenme veya yükseltgenme olaylarını inceleyen yöntemlerin genel adıdır. Bu sebepten dolayı diğer analitik yöntemlerle kıyaslandığında bazı üstünlüklere sahiptir. Bu üstünlüklerden ilki

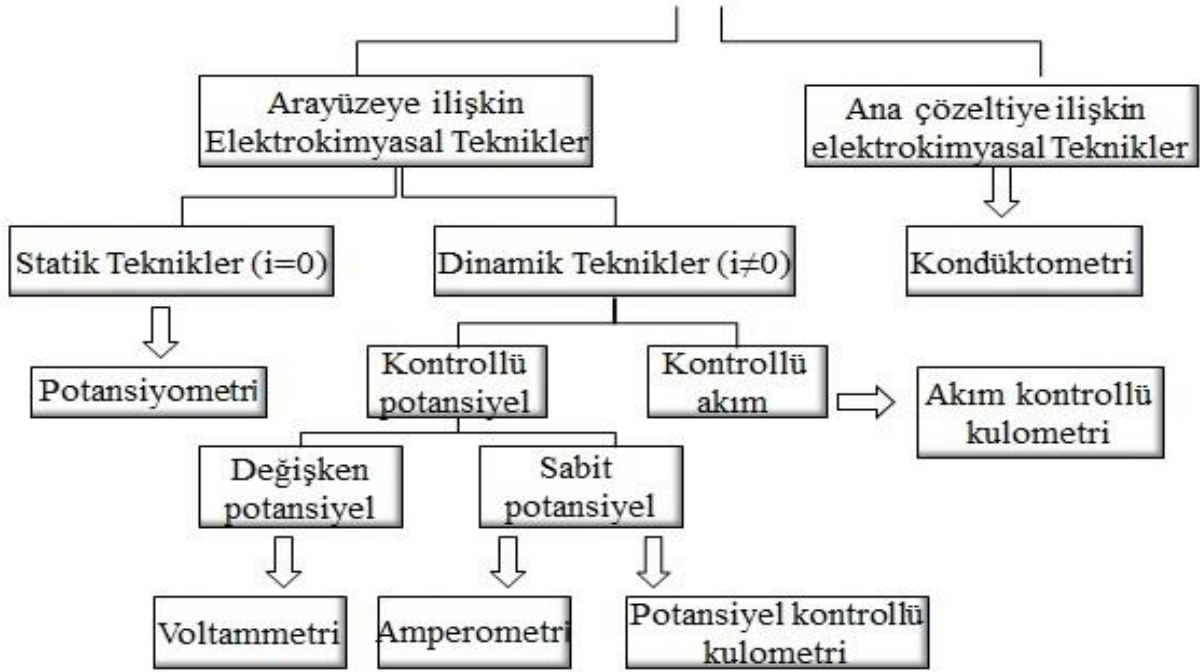
ölçümler çoğu kez analizi yapılan elementin özel bir yükseltgenme veya indirgenme basamağına özgüdür. Örnek olarak; elektrokimyasal yöntemler antimon (III) ve antimon (V) karışımındaki her bir türün tayinini gerçekleştirebilirler. Diğer analitik yöntemler ise toplam antimon derişimini belirleyebilirler. Yani, elektroanalitik yöntemler spesifik element tayini yapmamıza olanak sağlar. Elektrokimyasal yöntemlerin ikinci üstünlüğü ise analiz sırasında kullanılan cihazların diğer analitik yöntemlerde kullanılan cihazlara göre oldukça ucuz olmasıdır.

Elektrokimyasal yöntemler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler ve ara yüzeydeki yük aktarımını, stokiyometrisi, elektrot tepkime hızı, kütle aktarım hızı, adsorbsiyon, kemisorpsiyon ve denge sabitleri gibi bilgileri de içeren çok sayıda bilgi verirler [7].

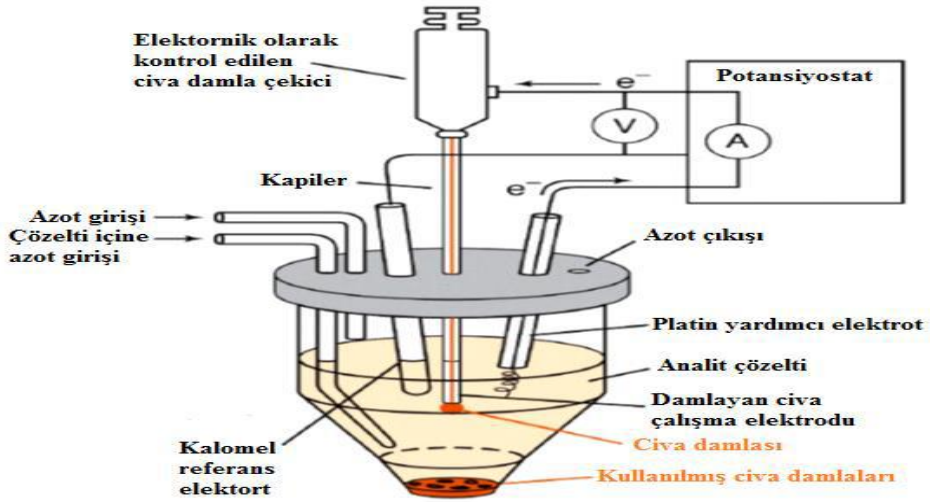
1.2.1 Voltammetri

Kelime kökenine bakıldığında potansiyel uygula akım ölç anlamına gelmektedir. Yani elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyel sonucunda çözelti içerisinde gerçekleşen kimyasal olaylar neticesinde hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Elde edilen akım-potansiyel grafiklerine ise voltammogram adı verilmektedir. Genel olarak polarlanabilen (çalışma elektrodu) ve polarlanmayan (referans elektrod) elektrot arasına pozitif veya negatif yönde bir potansiyel uygulanması ve polarlanabilen elektrot ile karşıt elektrot (Pt tel) arasında akımın ölçülmesi işlemine dayanır. Çalışma elektrodu olarak civa damla elektrot kullanıldığında yöntem polarografi, elde edilen akım-potansiyel grafiklerine ise polarogram denir [8].

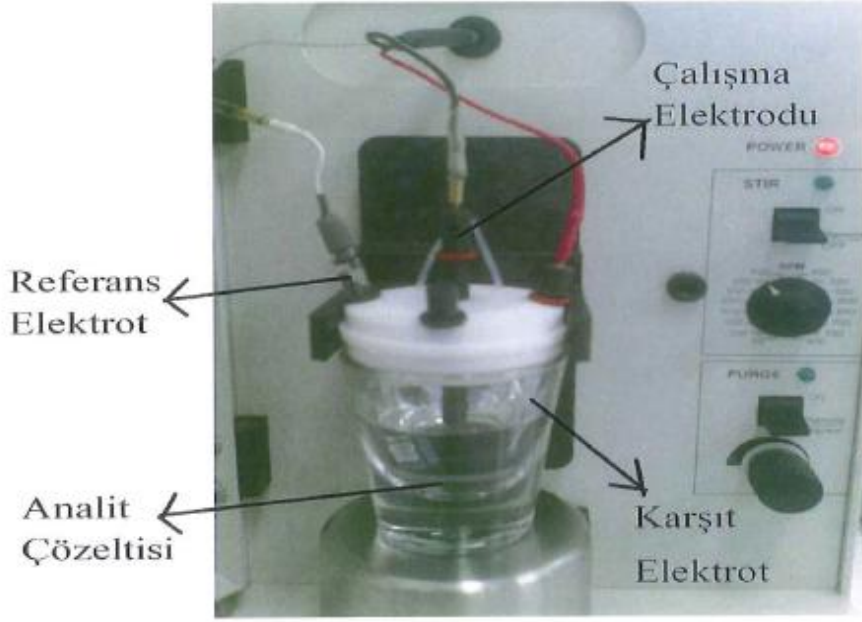
ELEKTROANALİTİK TEKNİKLER



Şekil 1.1:Elektroanalitik yöntemlerin sınıflandırılması.



Şekil 1.2 : Voltammetrik hücre ve üçlü elektrot sistemi [8].



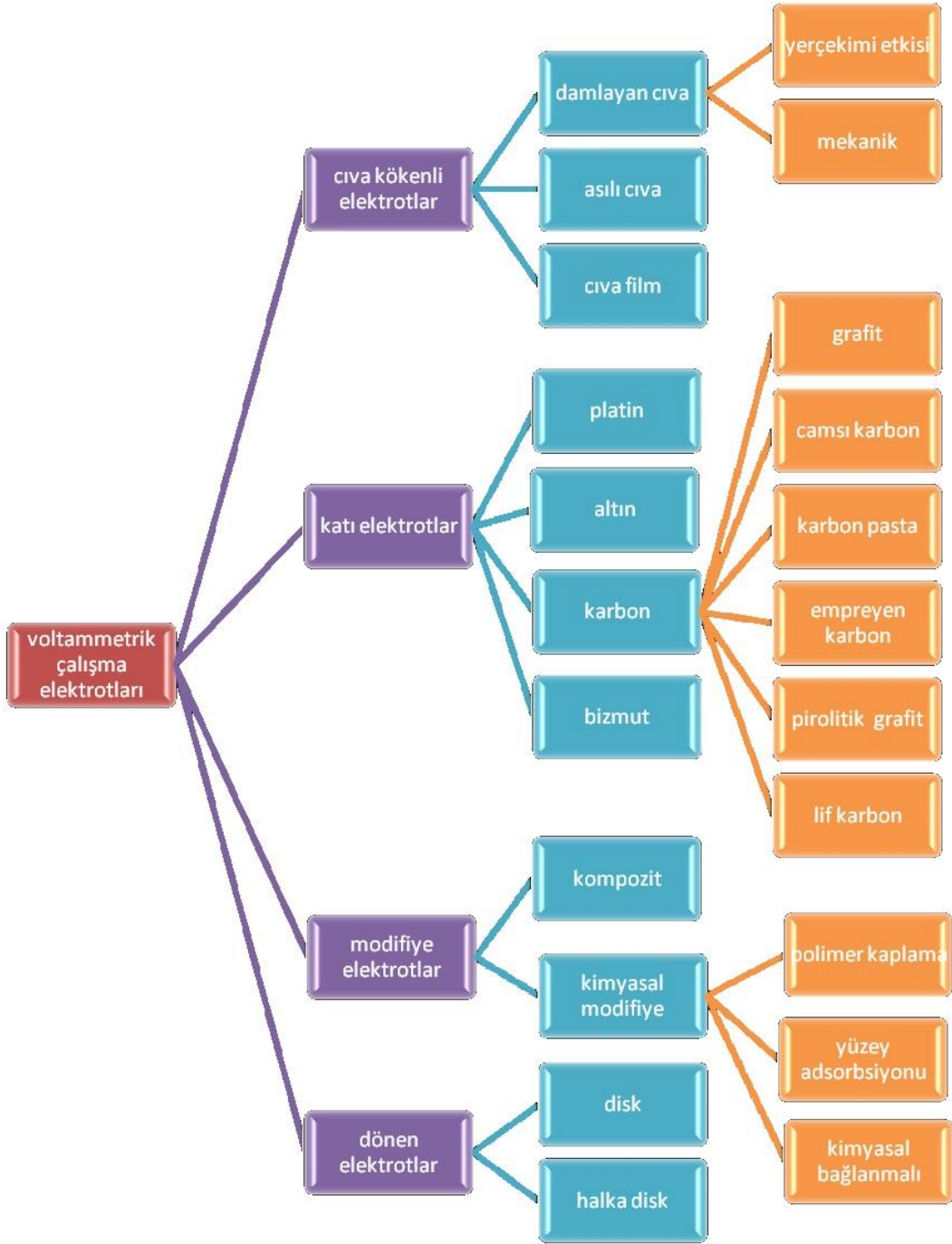
Şekil 1.3 :Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi

Voltammetrik yöntemler ile Sb, Cd, Zn, Pb, As, Sn, ve Cu gibi metal iyonlarının ve türlerinin, S^{2-} , CN^- , Cl^- , F^- gibi anyonların, IO_3^- , SCN^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ ve SO_2 gibi inorganik bileşiklerin ve bazı organik bileşiklerin tayinleri yapılabildiği gibi elementlerin yükseltgenme ve indirgenme basamaklarında hareketle türleme çalışmaları da yapılmaktadır [9].

Voltammetri; inorganik kimyada, fizikokimyada yükseltgenme, indirgenme ve adsorpsiyon olaylarının incelenmesi için, biyokimyada hidroliz, çözünürlük, kompleks oluşumu kimyasal reaksiyonlarının stokiyometrik ve kinetik incelemelerinde, elektrot tepkimelerinin mekanizmalarının açıklanmasında ve ilaç etken maddeleriyle ilgili çalışmalarda kullanılmaktadır [10].

1.2.2 Voltammetride Kullanılan Elektrotlar

Voltammetrik yöntemlerde çalışma elektrodu olarak; civa, grafit, camımsı karbon, prolitik karbon, lif karbon, altın, platin, bizmut, ve modifiye elektrotlar kullanılmaktadır. Voltammetrik yöntemlerde kullanılmakta olan çalışma elektrotları Şekil 1.3' te sınıflandırılmıştır. Voltammetrik yöntemlerde polarlanmanın olabilmesi için çalışma elektrodunun küçük yüzey alanına sahip olması gerekir. Bu tip elektrotlara mikroeletrotlar denir. Mikroeletrotların kullanılmasıyla örnek içerisindeki elektroaktif türlerin çok küçük bir kısmı elektrokimyasal tepkimeye girer. Böylelikle örneğin bileşiminde çok fazla bir değişim olmazken, aynı örnek ile defalarca voltammogram alınabilir [11].



Şekil 1.3: Voltammetrik çalışma elektrotlarının sınıflandırılması

1.2.2.1 Cıva Kökenli Elektrotlar

Cıva kökenli elektrotlar, bir çok metalle amalgam oluşturabilmesi, her damlada kolaylıkla tekrarlanabilen yüzeylerin oluşması, tekrarlanabilir akımlar elde edilebilmesi ve negatif potansiyel aralıklarının geniş olması nedeniyle voltammetrik yöntemlerde sıklıkla tercih edilir [10,11].

Civa kökenli elektrotlar, damlayan civa elektrodu, asılı civa damla elektrodu ve civa filmi oluşturarak elde edilen elektrotlar olarak sınıflandırılırlar. Damlayan civa elektrodu, her civa damlasının sabit olarak tutulduğu anda ölçümlerin alınarak polarogramın ölçüldüğü; durgun civa damla elektrodu, bütün polarogramların tek bir civa damlası ile alındığı; asılı civa damla elektrot ise inert tel veya disk zemin yüzeyine (grafit, camımsı karbon, altın, platin, gümüş) 1 – 100 µm kalınlığında civa filmi kaplandığı elektrotlardır [11].

Civa film elektrotların yüzey alanının geniş olmasından dolayı daha duyar sonuçlar elde edilebilir. Civanın saçılma ihtimalini ortadan kaldırdığı için insan sağlığı açısından daha güvenlidir. Fakat civa film elektrotların tekrarlanabilen yüzey alanı oluşturulması zor ve güç olması en büyük dezavantajıdır [11].

Civa kökenli elektrotlarda civanın kolaylıkla yükseltgenmesinden dolayı pozitif potansiyel aralığının dar olması ve civa elementinin insan sağlığı için toksik madde içermesi ayrıca civanın aktığı kapiler boruların kolaylıkla tıkanması dezavantajlarından [8].

1.2.2.2 Katı Elektrotlar

Katı elektrotlar ana olarak üç temel elektrottan oluşurlar. Platin, altın gibi metalden oluşan bor karbür, grafit ve camımsı karbon, gömme karbon, pirolitik grafit ve karbon pasta gibi karbon veya bir katı elektrot üzerine kaplanmış film elektrotlardır [11].

Altın ve platin elektrotlar yüksek saflıkta yapılmış olup, doğrudan kullanıldığı gibi yüzeyi kimyasal işlemlerden geçirilerek de kullanılabilirler [11].

Karbon elektrotlar, geniş bir anodik potansiyel aralığına, düşük elektriksel dirence, küçük bir artı akıma ve tekrarlanabilir yüzey alanına sahip, ideale yakın bir elektrottur. Karbon elektrotlardan olan camımsı karbon, bazı polimerlerin 1800 °C' de bozundurulmasıyla oluşmaktadır. Yapısı sert olup her analizden önce çözeltiye daldırılacak yüzeyi parlatılarak temizliği basitçe yapılabilir. Ayrıca camımsı karbon elektrodun zemin akımları da oldukça düşüktür. Karbon elektrotlardan olan karbon

pasta elektrot ise toz grafit ile njoln belirli oranlarda karıştırılıp homojen pasta haline getirilip, cam bir boru içerisine hava kalmayacak şekilde doldurulup, platin veya bakırdan bir tel ile elektriksel bağlantısı tamamlanarak oluşturulur. Potansiyel alışma aralığı geniş olup, düşük zemin akımları elde edilir. Bu şekildeki elektrotlar genellikle modifiye edilerek daha doğru sonuçlar elde etmek için kullanılırlar [11].

1.2.2.3 Modifiye Elektrotlar

Elektrot yüzeyinin kaplanmasıyla eski elektroda göre farklı özelliklere sahip yeni bir elektrot elde edilmesi yöntemine modifikasyon ve elde edilen yeni elektroda modifiye elektrot denir [20]. Çalışma elektrotlarının kimyasal veya elektrokimyasal özellikleri değiştirilerek farklı çalışma koşullarında kullanılmak üzere yeni elektrotlar elde edilir.

Modifiye elektrotları iki gruba ayırmak mümkündür. İlk olarak kimyasal madde elektrot yüzeyine konularak hazırlanan kompozit elektrotlar, ikinci olarak ise kimyasal madde elektrot yüzeyine kimyasal bir bağla yada adsorpsiyonla bağlanarak hazırlanırlar [11].

Modifiye edici kimyasal maddeler genel olarak organik ve inorganik maddeler olabilir [12].

Elektrotların kimyasal yapısını kontrol etmek için hazırlanan modifiye elektrotların geliştirilmesi son zamanlarda büyük önem kazanmıştır. Bu sayede elektroaktif olmayan türlerin belirlenmesinde büyük katkı sağlamıştır. Böylelikle elektrotların duyarlılık, seçicilik, kısa tepkime süresi gibi analitik özellikleri gün geçtikçe daha iyi ve kullanışlı hale gelmektedir [13].

1.2.2.4 Altın Elektrotlar

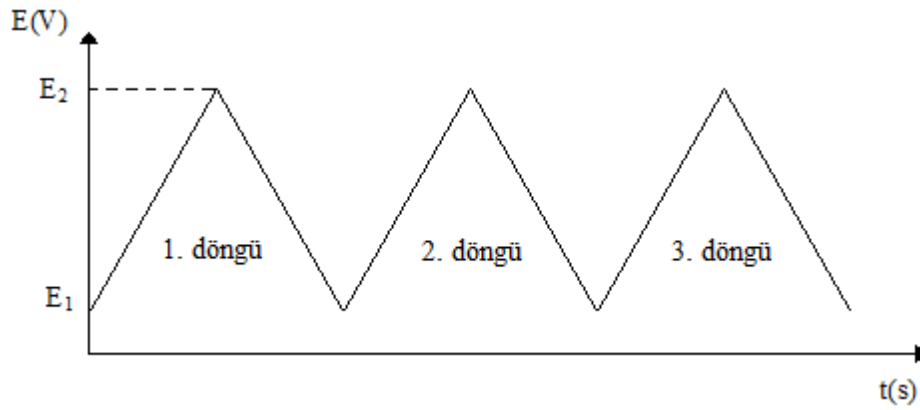
Altın belirli bir derişime kadar oksijeni soğurmadığı için bazı deneysel çalışmalarda diğer elektrotlara göre daha avantajlı bir elektrottur. Bununla beraber elektrot yüzeyi modifiye edilerek de kullanılmaktadır [14].

Altın elektrodun inert bir özelliğe sahip olmasından dolayı yüzey kirliliğine diğer elektrotlara göre daha az meyillidir. Bu yüzden altın elektrotlar eser metallerin sıyırma işlemlerinde substrat olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [16].

1.2.3 Voltammetrik Yöntemler

1.2.3.1 Döngüsel Voltammetri

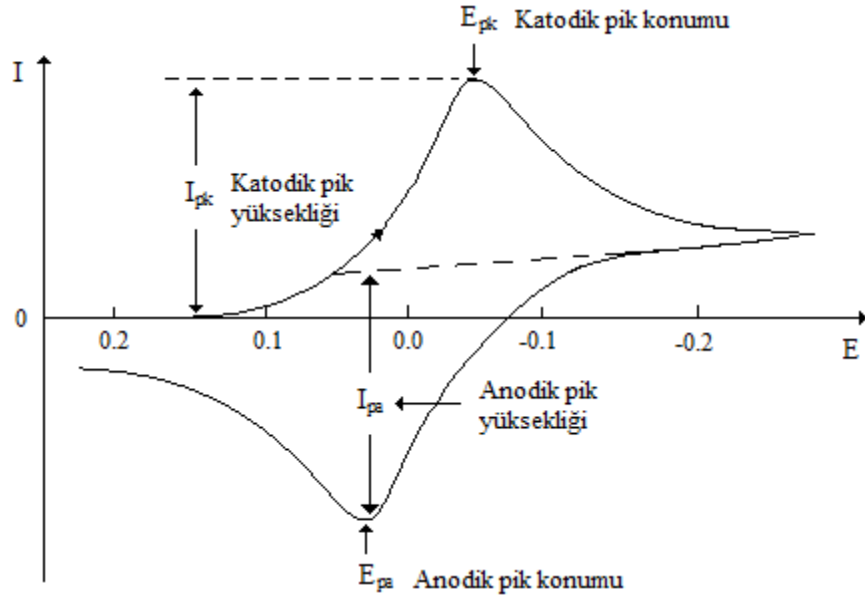
Döngüsel voltammetri yönteminde, potansiyel tarama işlemi döngüsel olarak yapılır. Potansiyel tarama işlemi seçilen E_1 değerinden E_2 değerine belli bir hızla yapılır. Daha sonra taramanın yönü tam tersine çevrilerek genellikle aynı hızla başlangıç potansiyeli olan E_1 değerine ulaşılır. (Şekil 1.3) Böylece elektrokimyasal tepkime sonucunda oluşan ürünün, ters taramayla elektrokimyasal davranışını inceleme imkanı ortaya çıkar. Tarama işlemi tek bir döngüyle yapılabileceği gibi, ardışık döngülerle de istenildiği kadar yapılabilir [16].



Şekil 1.4:Çevrimli voltammetride potansiyelin zamana bağlı ardışık tarama döngüsü

Döngüsel voltammetri kimya alanında önemli ve yaygın olarak kullanılmakta olan elektroanalitik yöntemlerden biridir. Döngüsel voltammetri bir sistemin elektrokimyasal davranışını araştırmak için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Döngüsel voltammetri, elektrod yüzeyinde meydana gelen

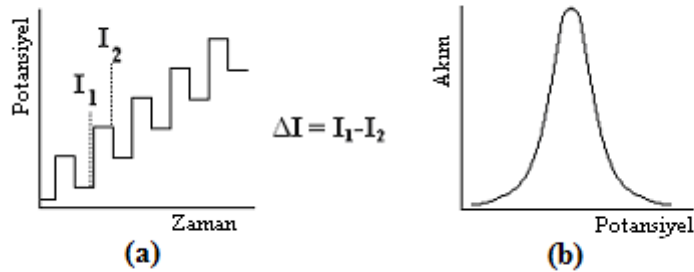
elektrokimyasal reaksiyonun kinetiğinin aydınlatılmasında büyük rol oynar. Ayrıca elektrokimyasal tepkimeler hakkında nitel bilgiler elde edilmektedir [17].



Şekil 1.5: Tersinir bir elektrot tepkimesi için elde edilen akım-potansiyel eğrileri

1.2.3.2 Differansiyel Puls Voltammetrisi

Normal puls voltammetrisinde puls ömrünün sonunda saptanan akımda az da olsa sığasal bir bileşen vardır. Sığasal bileşenin akımdaki etkisini daha da azaltmak için pulsün başlangıcında ve sonundaki akım değerleri ölçülüp farkları alınır. Böylelikle bu şekilde çalışan voltammetrik yöntem differansiyel puls voltammetrisi denir [11].

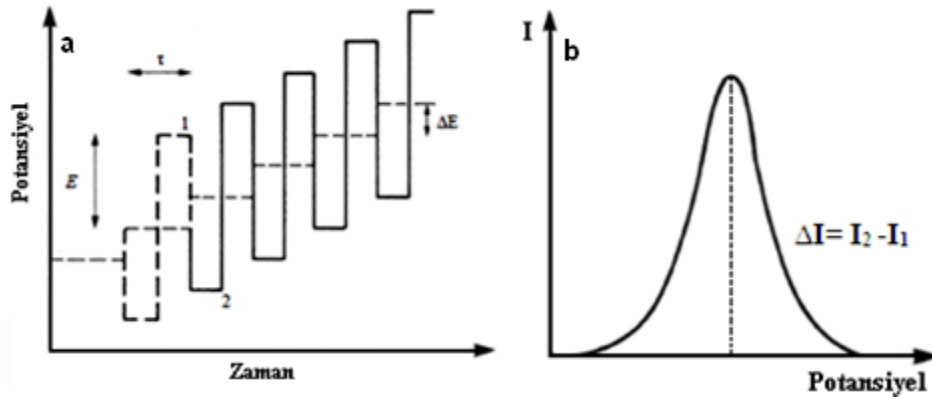


Şekil 1.6: Differansiyel puls voltammetrisi için (a) uyarma sinyali, (b) elde edilen voltammogram.

Normal puls yönteminden daha duyar olan differansiyel puls voltammetrisinin duyarlılığı $10^{-7} - 10^{-8}$ M arasındadır. Seçimliliği daha yüksek olup, yarı dalga potansiyelleri 0,04 V ile 0,05 V kadar farklı olan kimyasal maddeler için bile maksimum ayırma olanağı sağlamaktadır. Bunun aksine normal puls voltammetrisinde yarı dalga potansiyeli 0,2 V dolaylarında olması gerekmektedir. Çünkü pikler arasında iyi bir çözüm elde edilemez ve gözlenemez [10].

1.2.3.3 Kare Dalga Voltammetrisi

Kare dalga voltammetrisi; basamak şeklindeki doğru gerilim ile kare şeklinde olan gerilimin üst üste bindirilerek uygulanır. Böylelikle potansiyel periyodun bir yarısında negatif diğer bir yarısında ise pozitif değer almaktadır. Sonuç olarak katodik ve anodik bölgede iki noktaya ait akım değerlerinin farkları alınır ve akım değeri saptanır [11].



Şekil 1.7: Kare dalga voltammetrisinde potansiyelin uygulanması.

Son derece hızlı ve yüksek duyarlılığa sahip olma özelliği bulunan kare dalga voltammetrisinin belirtme alt sınırı $10^{-7} - 10^{-8}$ M' a kadar ulaşılmaktadır. Ayrıca voltammogramların tamamı 10 ms' den daha az bir zaman zarfında elde edilmektedir [10].

Differansiyel puls voltammetrisinden farklı olarak uygulanan gerilim puls şeklinde değildir ve sinüsoidal akım gibi değişken bir akıma sahiptir. Zamana bağlı değişimi kare şeklindedir ve piklerin büyüklükleri konsantrasyonla doğru orantılıdır [10].

1.2.4 Elektrokimyasal Sıyırma Teknikleri

Bu tekniklerle beraber duyarlılığın $10^{-9} - 10^{-12}$ M düzeylerine kadar iyileştirildiği ve iki aşamada gerçekleşen elektrokimyasal tekniktir. Eser düzeyinde bulunan türler, uygun potansiyel altında veya fiziksel adsorpsiyonla genellikle karıştırma yardımıyla elektrot yüzeyinde önderiştirilir. Daha sonra potansiyel anodik veya katodik yönde taranarak elektrot yüzeyinde önderiştirilen analite ilişkin voltamogramlar elde edilir. Bu voltammogramlar izlenerek analiz gerçekleştirilir [12].

1.2.4.1 Anodik Sıyırma Voltammetrisi (ASV)

Yeterince negatif bir potansiyel ile metal iyonları elektrot yüzeyinde önderiştirilir. Daha sonra pozitif yönde tarama yapılarak metal iyonun yükseltgenmesine ait akım izlenir. Pikler biriktirilen maddenin yükseltgenmesine bağlı olduğundan biriktirilen madde hakkında bilgi verir. Anodik sıyırma voltammetrisinde çalışma elektrodu biriktirme safhasında anot olarak davranır [18].

1.2.4.2 Katodik Sıyırma Voltammetrisi (CSV)

Bu teknik ile elektrot yüzeyinde az çözünen bir tuzu biçiminde biriktirilebilen örneklerin analizleri için uygulanır. Az çözünen tür biriktirildikten sonra potansiyel negatif yöne doğru taranarak, az çözünen tuzun bileşiminde bulunan metal iyonu veya iyonlarının indirgenmesine ilişkin akım geçişleri izlenir [19].

Katodik sıyırma voltammetrisinde çalışma elektrodu biriktirme safhasında anot, sıyırma safhasında katot olarak davranır [18].

1.2.4.3 Adsorptif Sıyırma Voltammetrisi (AdSV)

Analizi yapılacak olan tür adsorpsiyonla elektrot yüzeyine biriktirilir ve sıyırma adımında potansiyelin anodik veya katodik yöne doğru taranması ile akım izlenir. Elektrokimyasal olarak biriktirilemeyen organik ve inorganik maddeler bu şekilde eser düzeyde tayin edilebilir.

Adsorptif sıyırma voltammetrisinde akım metalin veya ligandın yükseltgenmesi yada indirgenmesi ve katalitik hidrojen çıkışından kaynaklanabilir.

Adsorptif sıyırma voltammetrisi tekniği ile duyarlılık $10^{-10} - 10^{-12}$ M' a kadar düşürülebilir [18].

1.3 Antimon Tayin Yöntemleri

Dünya üzerinde bulunan çevresel ve canlı örnekler üzerinde yapılan analizler doğrultusundaki sonuçlar tablo 1.2' de verilmiştir. Tablodan anlaşılacağı üzere çevresel ve canlı örneklerin analizi sonucu raporlanan antimon derişimleri eser düzeydedir ve bu örneklerdeki antimon miktarını belirleyebilmek için doğru çalışan, duyarlılığı iyi olan, yatırım maliyeti düşük olan yöntemlere gereksinim duyulmuştur [20].

Örnek	Derişim
Havada	170 ng/m ³
Nehirlerde ve Göllerde	< 5 µg/L
Okyanuslarda	200 ng/L
Toprakta ve Sedimentlerde	Birkaç µg/g
Etlerde, Sebzelerde ve Deniz Ürünlerinde	0,2-1,1 µg/kg
İnsan Dokularında	< 1,0 µg/g

Tablo 1.2: Çevresel ve Canlı örneklerde antimon derişimleri [3,4]

Günümüzde çevresel ve canlı örneklerde antimon tayini için bir çok analitik yöntem geliştirilmiştir. Genelleyecek olursak; spektrofotometri, elektrotermal atomik

absorpsiyon spektrometrisi, hidrür oluşturmali atomik absorpsiyon spektrometrisi (HO-AAS), hidrür oluşturmali atomik floresans spektrometrisi (HO-AFS), hidrür oluşturmali grafit fırın atomik atomik absorpsiyon spektrometrisi (HO-GFAAS), hidrür oluşturmali indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES), hidrür oluşturmali indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS), nötron aktivasyon analizi (NAA) ve elektroanalitik yöntemlerle yapılmaktadır [20].

1.3.1 Spektroskopik Yöntemlerle Antimon Tayini

Günümüzde duyarlılığı ve kesinliği iyi ve kolay kullanımı nedeniyle katalitik spektrofotometrinin kullanımı artmış olup, antimon tayini içinde tercih edilmeye başlanmıştır [21].

Bu yöntemin bir uygulamasında Qin Wei ve diğ., [21] antimon (III) 'ün, seletiltrimetilamonyumdaki spektrofotometrik tayini için yeni, oldukça hassas ve seçici bir yöntem geliştirilmiştir. Floresans reaktif olan 2,6,7-trihidroksi-9-(3,5-dibromo-4-hidroksifenil) florona (DBH-PF) Setiltrimetilamonyumbromür (CTMAB) mikro emülsiyon ortamında ihtiva edilmiştir. DBH-PF, pH 5.33' te asetik asit / sodyumasetat tampon çözeltisi içerisinde antimon (III) ile antimon-DBH-PF kompleksi (1:2oranında) oluşturularak reaksiyona sokulmuştur. Maksimum uyarma ve emisyon dalga boyları sırasıyla 522 ve 556 nm' de bulunmaktadır. Metodun doğrusal aralığı 0.05-1.50 µg ve belirtme sınırı 0.015 µg' dir. Yabancı iyonlar, pH 1.0' da sülfidril dekstroz jel (SDG) ile önceden konsantrasyon ve ayırıştırma yoluyla elimine edilir. Önerilen yöntem, endüstriyel atık su numunelerinde antimon (III) tayini için tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir.

Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometrisi iyi duyarlılığı ve yüksek seçiciliği nedeniyle antimon gibi eser düzeydeki metallerin tayininde başarılı olan ve kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem ile antimon ve türlerinin tayininde başarılı sonuçlar elde edilmiştir [22].

GarciaIgnacio Lópezve diğ. [22],2-merkaptotetan-sülfonatın (MESNa) sodyum tuzu ile işlevselleştirilen gümüş nanopartiküller ile kaplanmış manyetik parçacıkların kullanımına dayanan antimonun ayrılması ve ön konsantrasyonu için

bir mikro katı faz ekstraksiyon prosedürü tasarlanmıştır. Bir manyetik alan vasıtasıyla ayrıldıktan sonra katı faz antimon tayini için doğrudan bir elektrotermal atomlaştırıcı içine sokulmuştur. Alternatif olarak, katı bulamaç haline getirilebilir ve daha sonra atomizere enjekte edilebilmektedir. Her durumda, bir kimyasal değiştirici olarak paladyum nitrat kullanılır. Ön konsantrasyon faktörleri sırasıyla 205 ve 325'e yakınken bulamaç ve katı örnekleme prosedürleri için sırasıyla 0.02 ve 0.03 µg/L antimon belirtme sınırları bulunmuştur. Sb (III) ve Sb (V) 'in türlendirilmesi ise, farklı asitlikte gerçekleştirilen iki ekstraksiyon ile sağlanır. Toplam antimon için verilen sonuçlar sertifikalı referans maddeler kullanılarak doğrulanır. Su numuneleri, antimon türlemesi için analiz edildiği literatürde belirtilmiştir.

Atomik spektroskopik yöntemlerle antimon tayini için çoğunlukla hidrür oluşturmali teknikler kullanılmıştır. Antimon içeren türler stibine çevrilir ve hidrür oluşturma işlemi çoğunlukla sodyum bor hidrür (NaBH_4) kullanılarak yapılmaktadır [20].

Bu tekniğin avantajı; analiz sırasında analit örnekten ayrıldığından, örnek matriksinden gelen girişim etkileri yok edilmiş olur ve analit önderiştirilir. Dezavantajı ise NaBH_4 pahalı ve kararsız bir bileşik olup, analiz yapılacağı gün taze hazırlanmalıdır. Analiz bittikten sonra stibin gibi canlılar için toksik etkisi olan bir ürün ortaya çıkmaktadır [20].

Diğer spektroskopik yöntemler ile karşılaştırıldığında HG-AAS; antimon tayini için kullanılmakta olan düşük maliyetli bir yöntemdir. Ancak bu yöntem ile sadece tek bir elementin tayini gerçekleştirilir. Diğer spektroskopik yöntemlere göre belirtme al sınırı çok doğru değildir. Ek olarak inert bir gaz ortamında kullanılmadığından gaz fazında çeşitli girişimler meydana gelebilmektedir [20].

HG-AAS için uygulanan bir yöntemde ise Jessenia Ordonez ve diğ. [23], altın ve gümüş civa birleşimli katotları kullanan antimonun uçucu türlerinin (stibin) elektrokimyasal üretimi anlatılmıştır. Elektrokimyasal hidrür üretimi için yaygın olarak kullanılan bazı katot malzemeleri ile karşılaştırıldığında, birleştirilmiş katotların performansı; daha yüksek girişim toleransına, daha yüksek erozyon direncine ve daha uzun faydalı çalışma süresine sahiptir. Ag / Hg birleştirilmiş katot

kullanılarak elde edilen sonuçlar Au / Hg katot kullanılarak elde edilen sonuçlara kıyasla biraz daha yüksek bir hassaslık göstermiştir. Bilinen haliyle stibin üretmek için kullanılmış olan Au / Hg katotu, Ag / Hg' ye kıyasla daha uzun yararlı çalışma süresi gösterdi. Au / Hg elektrodunu kullanarak Sb (III) ve Sb (V) den stibinin (SbH₃) elektrolitik olarak üretilmesi için optimum katolitler, sırasıyla, 0.5 mol /L H₂SO₄ ve 0.5 mol/L HCl içeren sulu solüsyonlardır. Optimize edilmiş koşullar altında, Au / Hg katot kullanılarak ve sulu standartlar kalibrasyon eğrileri ile karşılaştırıldığında, Sb (III) için 0.027 µg/L ve Sb (V) için 0.056 µg/L belirtme sınırları elde edildi. Doğruluğu kontrol etmek için bir deniz tortusu referans materyali (PACS-2, NRC) bu görev için geliştirilmiş bir yöntem kullanılarak analiz edilmiştir. Sb için sertifikalı ve deneysel değerler arasında ,% 95 güven aralığı saptanmıştır. Önerilen yöntem, Comuna de Bajo Alto Provincia de El-Oro-Ekvador' da ki deniz sediment örneklerinin sulu solüsyonlarında Sb 'nin tayininde de uygulanmıştır. Bu örneklerin beş tekrarlamalı tayini ile elde edilen güven aralıkları % 98-103 aralığında bulunmuştur, böylece gerçek numunelerin analizinde kabul edilebilir bir doğruluk gösterdiği literatürde belirtilmiştir.

Antimon tayininde kullanılmakta olan başka bir spektroskopik yöntem ise HG-AFS' dir. HG-AFS' nin avantajı birden çok element analizi yapabilmesidir. Ancak bu yöntem ile gerçekleştirilen çalışmalar genellikle tek element ile yapılmıştır. Fakat gelişen teknoloji ile beraber çift kanallı dağıtmasız AFS yapılmış ve daha sonraki senelerde dört kanallı dağıtmasız AFS' nin geliştirilmesi ile birden çok elementin analizi yapılmaya başlandığı literatürde belirtilmiştir [24].

Edwar Fuentes ve diğ. [24], topraklarda antimonun redoks türleşmesi analizi için hassas bir atomik spektrometrik yöntem bulmuşlardır. Yöntem, algılama için atomik floresans spektrumu kullanılarak sürekli bir akış sisteminde Sb (III)' ün stibinini seçici olarak üretilmesine dayanmaktadır. Sb (V), HCl ortamında sitrik veya oksalik asit ile maskelenmiştir. İşlem, Sb (III) ve Sb (V) sentetik çözeltileri ile optimize edilmiştir. Standart çözeltilerden karboksilik asit ve HCl konsantrasyonunun Sb (III) ve Sb (V) türlerinin geri kazanımı üzerindeki etkileri ve floresans sinyali üzerinde çalışılmıştır. Her iki tür H₂O, 0.05 M EDTA ve 0.25 M H₂SO₄ ile topratan ekstrakte edilmiştir. Toprak örnekleri bakır madenciliği faaliyetlerinden etkilenen alanlardan toplandığından, Cu²⁺ 'nin sentetik çözeltilerde ve toprak ekstraktlarında antimon tayini üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Cu²⁺, Sb (III) sinyalini düşürmüştür, ancak toplam antimon tayini üzerinde herhangi bir etkisi

olmadığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, Sb (III) 'ün ayırt edici olarak tayini, analit ilavesi tekniği kullanılarak sitrik asit - HCl ortamında gerçekleştirmiştir. Toprak ekstraktlarındaki toplam antimonun oda sıcaklığında KI - askorbik asit ile Sb (V)' in Sb (III) 'e indirgenmesi tamamlandıktan sonra standart kalibrasyon grafiği kullanılarak belirlenmiştir. Sb (V) konsantrasyonu toplam antimon derişimi ile Sb (III) arasındaki farktan hesaplanmıştır. Belirtme sınırları (PS Analitik, Excalibur Millennium modeli) sırasıyla Sb (III) ve toplam antimon için 17 ve 10 ng/L'dir ve R.S.D. değeri 0.5 µg/L düzeyinde sırasıyla % 2.5 ve % 2.4 olarak belirlenmiştir. Toprakların toplam antimon derişimi mg/kg aralığındadır. Farklı topraklardan ekstraksiyon çözeltileri ile Sb geri kazanımı % 0.02' den az ve yaklaşık % 10 arasında bulunmuştur. Benzer geri kazanımlar EDTA ve sülfürik asit çözeltileri kullanılarak elde edilmiştir. Sb (V), topraklardan çıkarılan ana antimon türü olarak tespit edilmiştir.

Antimon tayininde kullanılan başka bir yöntem ise HG-GFAAS' dir. HG-GFAAS' de inert gaz olarak argon kullanıldığından gaz fazında görülen girişimler gözlenmemektedir. Tek bir element analizi yapabildiğinden ve birden fazla örnek içerisinde az miktarda antimon tayin edilmesi gerektiğinde iyi bir yöntemdir. Ancak antimon ile çoklu element tayinleri gerçekleştirildiğinde analiz işlemi uzun süreceğinden ideal bir yöntem değildir [20].

Bu yöntemde Katalin Zih-Perényi ve diğ. [25], şelat selülozları kullanılarak antimon (III) ve antimon (V) için bir ayırma yöntemi geliştirilmiştir. Sb (III), sıçanda µg / Lkonsantrasyon aralığında olup Sb (V)alımının önemsiz olduğu asidik pH aralığında imino diasetik asit-etil selüloz üzerinde ayrı olarak hazırlanmıştır. Öte yandan, her iki Sb türü Sb (V) ve Sb (III), 2,2-diaminodietilamin-selülozun klorür formunda önceden hazırlanmıştır. Bu katı faz ekstraksiyon yöntemi, Sb tayini için grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (SPE-GFAAS) ile birleştirildi. Organik ve inorganik türlerin farmasötik bileşimleri yanı sıra mineralli su numuneleri analiz edilmiş. Sulu numune çözeltileri ve su numunelerinde, 25 kat seyreltildiği göz önüne alındığında, 0.18 µg/L Sb (III) ve 0.25 µg/L Sb (V) belirtme sınırları sırasıyla bulunduğu literatürde belirtilmiştir. Çoğunlukla Sb (V) formundaki toplam Sb, fosfat içeren farmasötiklerde belirlenebilirken, fosforik asitte baskın form olan Sb (III) olmuştur. Diğer tüm örnek türlerinde, Sb içeriği belirtmesinin altında bulunduğu literatürde belirtilmiş ve bu nedenle, SPE-GFAAS yönteminin Sb (III) türlerinin saptanması için potansiyel uygunluğu çivili örneklerin geri kazanım testleri

ile kanıtlanmış. Bu yöntem, uluslararası kuruluşlar tarafından belirlenen ve izin verilen Sb limitleri ile ilgili gerekli algılama gücünü sağladığı literatür de belirtilmiştir.

Antimon tayini için geliştirilen başka bir yöntem ise aynı anda birden fazla element analizi yapabilen ve yüksek duyarlılığa sahip ICP-OES' tir. Çevresel ve canlı gibi birçok örnekte antimon, bizmut ve kalay gibi metallerin tayininde kullanılmaktadır [26].

S. Thangavelve diğ. [26] arsenik, bor, bizmut, galyum, germanyum, fosfor, kurşun, antimon, selenyum, silikon ve tellür elementlerinin derişimlerini nikel matriksinde belirlemek için bir yöntem geliştirilmişlerdir. Nikel içeren örnek, HClO₄ (~ 150 ° C) içerisinde çözündürülmüş ve daha sonra çözelti soğutularak nikel, kristal nikel-perklorat [Ni(ClO₄)₂] olarak çöktürülmüştür. Karışım ultrasonik sistemde nikel elementti ayrılacak hale getirilmiş ve Ni(ClO₄)₂'nin ayrılmasından sonra, ilgilenilen analitler ICP-OES kullanılarak süpernatanda belirlenmiştir. Benzer şekilde, perklorik asit içindeki nikelin çözündürülmesinden sonra çözelti sıcaklığı ~ 100 ° C'de muhafaza edildiğinde, uzun iğne benzeri nikel perklorat kristalleri oluştuğu bulunmuştur. Kristaller karışımdan ayrılmış ve süpernatant içindeki eser elementler ICP-OES kullanılarak belirlenmiştir. Her iki yöntemde de analitlerin geri kazanımı % 92-97 aralığındaydı. As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si ve Te için belirtme sınırları 0.18, 0.21, 0.07, 0.06, 0.25, 0.11, 0.09, 0.10, 0.17, 0.20 ve 0.07 µg/g bulunmuştur. Prosedür, standart referans materyali nikel oksit (SRM 761, Nikel Oksit No.1, NBS, ABD) analizi için uygulanmıştır ve elde edilen değerler sertifikalı değerlerle yakın bir şekilde uyumlu olduğu sonucu literatür de belirtilmiştir.

Son olarak atomik spektroskopik teknikler içerisinde diğer tekniklere kıyasla belirtme alt sınırı en iyi olan teknik HG-ICP-MS' dir. Fakat üstünlükleri olduğu kadar yüksek yatırım maliyetinden dolayı önemli bir dezavantaja sahiptir [27].

Yapılan başka bir çalışmada Chih-Shyue ve diğ. [27] su örneklerinde As, Sb, Bi ve Hg'nin tayini için indüktif çift plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile çalışmışlar ve hidrür oluşturma ICP-MS tekniği ile pnömatik sisleştirci, numune girişi için kullanıldığında karşılaşılan As, Sb, Bi ve Hg belirlemelerinde duyarlılık problemleri azaltılmıştır. Numune, numune alma ağzında katıların çökmesini azaltmak için akış enjeksiyonuyla başlatılmıştır. Numunedeki elementler, hidrür

üretim sistemine enjekte edilmeden önce L-sistein ile daha düşük oksidasyon basamaklarına indirgenmiştir. Bu yöntem, sırasıyla As, Bi, Sb ve Hg için 0.003, 0.003, 0.017 ve 0.17 ng/mL belirtme sınırına sahip olduğu görülmüştür. Bu yöntem, sahil deniz suyu, nehir suyu referans örneğinde ve Ulusal Sun Yat-Sen Üniversitesi'nden toplanan bir musluk suyunda As, Sb, Bi ve Hg'yi belirlemek için uygulanmıştır. Elementlerin konsantrasyonları standart ekleme yöntemi ile belirlenmiştir. Duyarlılık, yapılan çalışmaların çoğunda % 20' den daha iyi olduğu rapor edilmiştir.

1.3.2 Nötron Aktivasyon Analizi ile Antimon Tayini

Antimon elementi tayininde iyi bir belirtme alt sınırı ulaşması ve birden çok elementin analizi yapabilmekten dolayı spektroskopik yöntemlere göre büyük avantajlara sahiptir. Ancak diğer yöntemlere oranla yüksek maliyete sahip olması dezavantajdır [28].

Y.C. Sun ve diğ. [28] yaptıkları bir çalışmada antimon (III) 'ün antimon (V)'ten, tioni ile çöktürülüp ayrılması için basit ve nicel bir yöntem uygulamışlardır. Toplam antimon derişimi, kalay (II) klorid eklenerek, ardından tioni ile çöktürülerek belirlenmiştir. Ortak olarak çöktürmek için, ¹²²Sb radyo-traktör kullanılmıştır. Çökelti, nötron aktivasyon analizi için bir zar filtresinde toplanmıştır. Deneysel koşullar altında antimonun belirtme altlimitinin ng/L olduğu görülmüştür. Güvenilirlik çalışmaları, Kanada Ulusal Araştırma Konseyi standart referans materyaliyle kontrol edildiği rapor edilmiştir.

1.3.3 Voltammetrik Yöntemler ile Antimon Tayini

Elektroanalitik olarak antimon elementi polarografi, anodik sıyırma voltammetrisi (ASV) ve adsorptif sıyırma voltammetrisi (AdSV) ile tayini gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemlerin en büyük avantajları, uçucu bir özelliğe sahip olan elementlerin ayırma ve önderiştirme tekniğine ihtiyaç duymadan tayin edilebilmesidir. Ayrıca antimon türlerinin belirlenmesi için herhangi bir önderiştirme tekniğine ihtiyaç duyulmamasıdır. Bunların yanı sıra diğer yöntemlerle

karşılaştırıldığında ucuz ve sarf malzemelerinin az olması avantajları içerisinde [20].

Voltammetrik analizlerin temellerinden olan polarografi ile antimon(III)' ün indirgenme tepkimesinden faydalanarak antimon(III) tayini incelenmiştir. Ancak elde edilen sonuçlarda belirtme alt sınırları, bu yöntem ile son yıllarda voltammetrik yöntemler ile yapılan antimon analizleriyle kıyaslandığında pek iyi sonuçlar ortaya çıkmadığı bildirilmiştir [29].

Polarografi yöntemiyle yapılan bir çalışmada Jiří Lexave diğ. [30] arsenik, antimon ve kalay elementlerini 1.5 M hidroklorik asit çözeltisi içinde tek bir civa damlası üzerinde hızlı taramalı diferansiyel-puls polarografi (FSDPP) ile tayin edilebildiği belirlemiştir. As (III), Sb (III) ve Sn' nin (IV) metalik hale indirgenmeleri kolaylıkla tespit edilmiştir ve indirgenmelerine ait pikler ayırt edici olarak birbirlerinden ayrıldığı görülmüştür. Belirtme sınırları As, Sb ve Sn için sırasıyla 0.05, 0.005 ve 0.001 µg/ml olarak bulunmuştur. Kalibrasyon grafikleri ile doğrusallık sınırı çok iyi bir şekilde gözlenmiştir. Nükleer teknolojide kullanılan alaşımlı çelikleri analiz etmek için, sülfürik asitten tolüen içine kovalent bromürleri olacak şekilde ekstraksiyon işlemi ile matriksten ayrıştırılmış ve baz elektrolit içine geri özütlenmiştir. (1.5 M HCl + 0.012 M Br⁻ + 0.03 M hidrazinyum sülfat). As, Sb ve Sn' nin geri kazanımları sırasıyla % 100, % 95 ve % 92 olarak bulunduğu rapor edilmiştir.

Başka bir yöntem ise ASV' dir. Bu yöntem ile eser antimon türleri hızlı ve güvenilir bir şekilde belirlenebilmektedir [31].

Huaifang Fang ve diğ. [31] yapmış oldukları bir çalışmada camımsı karbon - antimon sisteminin mükemmel elektrokimyasal özelliklerine dayanarak, kare dalga anodik sıyırma voltammetrisiyle eser düzeydeki Sb (V)' in hızlı ve güvenilir bir şekilde belirlenmesi için basit bir yöntem geliştirmişlerdir. Antimon elementi, aşırı potansiyel noktasında camımsı karbon elektrot üzerine elektroforez edilmiştir. Antimonun çalışma elektrot üzerinde birikimi kronokulometri ve taramalı elektron mikroskopu ile karakterize edilmiştir. Sb' nin elektroanalitik tepkimesini etkileyen çökeltme potansiyeli, çökeltme zamanı ve ölçüm çözeltisinin bileşimi gibi temel kimyasal parametreler araştırılmıştır. Optimize edilmiş şartlar altında, yöntem, 1 ila

16 pg/L aralığında doğrusal bir kalibrasyon sağlanmış ve korelasyon katsayısı 0.9906 olarak bulunmuştur. Belirtme sınırı, 1.64 fmol/L olarak bulunmuştur. Bu değer bir elektroanalitik teknik için şimdiye kadarki en düşük değer olduğu belirtilmiştir. Sb (V) çözeltisi (5 pg/L) için standart sapma sekiz ardışık deney için % 3.2 olarak bulunmuştur. Son olarak, yöntem, musluk suyundaki antimon tayini için uygulanmış ve endüktif çift plazma kütle spektrometresi tekniği ile karşılaştırıldığı rapor edilmiştir.

Antimon tayini için kullanılan diğer bir elektroanalitik yöntem ise AdSV' dir. Bu yöntem ile analiz öncesinde metal ile ligand oldukça kararlı bir kompleks oluşturulur. Daha sonra uygun biriktirme potansiyelinde çalışma elektrodu üzerinde biriktirildikten sonra potansiyel taraması yapılarak tayin işlemi gerçekleştirilir [32].

Başka bir çalışmada Hanife Vardar Sezginve diğ. [32] antimon analizinde kimyasal bir ligand olarak kullanılan hematoksilen (HT) varlığında camimsi karbon elektrodu (GCE) ile antimonun (III) doğru olarak belirlenmesi için basit, güvenilir ve duyarlı bir adsorptif anodik sıyırma voltametrik yöntemi önermişlerdir. Optimize edilmiş şartlar altında sıyırma pik akımının Sb (III) konsantrasyonuna göre kalibrasyon grafiği, 1.0×10^{-4} - $0.01 \mu\text{m}$ ($R^2 = 0.9986$) ve 0.01 - $1.0 \mu\text{m}$ ($R^2 = 0.9973$) olmak üzere iki doğrusal aralık göstermiştir, Belirtme sınırları sırasıyla 9.5×10^{-11} mol/L ve 5.0×10^{-7} mol/L Sb (III) bulunmuştur. Ayrıca gün içi ve günler arası deneysel tekrarlar sonucu ($n = 5$) RSD değerleri sırasıyla % 1.63 ve % 2.27 olarak hesaplanmıştır. Önerilen yöntemin güvenilirliğini ve doğruluğunu kanıtlayan, su numunelerinde Sb (III) için iyileştirmeler sonucunda 5.0×10^{-7} mol/L Sb (III) için % 97 ila % 102 arasında olduğu literatürde belirtilmiştir.

Tablo 1.3: Voltammetrik yöntemle yapılan antimon tayinlerinden bazı örnekler.

Teknik	Ortam ve Elektrolit	Uygulaması	Belirtme Sınırı (LOD)	Analitik Aralık	Kaynak
DPP (Diferansiyel puls polarografisi)	1.5 M HCl + 0.012 M Br ⁻ + 0.03 M Hidrazinyumsülfat (Asılı Civa Damla Elektrodu)	Nükleer teknolojide kullanılan alaşımlı çelikler	0.005 µg/mL	-	[30]
DPP (Diferansiyel puls polarografisi)	Katekol İçeren Perklorat (Statik Civa Damla Elektrodu)	-	25 µg/L	-	[33]
NPP (Normal puls polarografisi)	Hidroklorik-Hidrobromikasit	Çeşitli sentetik numuneler ve piyasada bulunan kadmiyum ürünleri	0,006 mg/L		[34]
SWASV (Kare dalga anodik sıyırma voltammetrisi)	(GCE)	Musluk suyu	1.64 fmol/L	1-16 pg/L	[35]

Tablo 1.3: (Devamı).

AdASV (Adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi)	0.1 M HCl- 3.0×10^{-5} M Ribastigmin (RIV) (GCE)	Su numeneleri	8.6 ng/L	5.0×10^{-10} – 5.0×10^{-7} mol/L 1.5×10^{-7} – 2.5×10^{-6} mol/L	[36]
AdSV (Adsorptif sıyırma voltammetrisi)	0.25 M pH=4.6 HCl Kuersetin-5-sülfonik asit (BiSPCE)	Yer altı suyu referans materyali	2.2 µg/L	7.4–30.0 µg/L	[37]
DPASV (Diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrisi)	0,04 M ph=2 Britton- Robinson tamponu (CSPE)	Deniz suyu numuneleri ve Farmasötik örneklerde	9.44×10^{-10} M	-	[38]
DPAdASV (Adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi)	0.1 M ph=5 Asetat tamponu- 3.0×10^{-5} Hematoksilan (GCE)	Su örnekleri	11.57 ng/L	5.0×10^{-7} – 2.5×10^{-6} mol/L 1.63×10^{-10} – 1.0 $\times 10^{-8}$ mol/L 1.0×10^{-8} – 1.0×10^{-6} mol/L	[32]

Tablo 1.3: (Devamı).

AdASV (Adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi)	3.0×10^{-5} mol/L Pyrogallol red- 0.20 mol/L HCl (CPE)	Su ve İnsan saç örnekleri	1×10^{-9} mol/L	2.0×10^{-9} - 5.0×10^7 mol/L	[39]
CVAdASV (Dönüşümlü voltammetri Adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi)	Ph=4.5 Asetat tamponu Bazı polifenoller (GCE)	Doğal su örnekleri	6 µg/L	10 - 250 µg/L	[40]
SWAdCSV (Kare dalga adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi)	0.1 M pH=4.8 asetat tamponu 8×10^{-5} M gallik asit (BiFE)	Çevresel Örnekler	60 ng/L	2-25 µg/L	[41]
DPAdASV (Diferansiyel puls adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi)	pH=7.5 amonyum- amonyak tamponu 1×10^{-6} M Alizarin Red S (HMDE)	İçme suyu örnekleri	1.45 µg/L	4.8-30 µg/L	[42]

Tablo 1.4: Atomik spektroskopik yöntemlerle yapılan antimon tayinlerinden bazı örnekler

Teknik	Yöntemin Adı	Kullanılan Reaktif ve Ortam	Belirtme Sınırı	Derişim Aralığı	Uygulaması	Kaynak
Spektroflorimetri	Mikro emülsiyon	Setiltrimetilamonyumbromür (CTMAB) pH 5.33 asetik asit / sodyumasetat tamponu	0.015 µg	0.05-1.50 µg	Endüstriyel atık su numuneleri	[21]
Elektrotermal atomik absorpsiyon	Mikro katı faz ekstraksiyon	2-merkaptotetan-sülfonatın (MESNa) sodyum tuzu	0.02 ve 0.03 µg/L	-	Su numuneleri	[22]
HG-AAS	-	0.5 mol /L H ₂ SO ₄ ve 0.5 mol/L HCl	Sb (III) için 0.027 µg/L ve Sb (V) için 0.056 µg/L	-	Deniz suyu örnekleri	[23]
HG-AFS	-	Sitrik asit - HCl	Sb (III): 17 ng/L Sb(IV): 10 ng/L	-	Toprak Örnekleri	[24]

Tablo 1.4: (Devamı).

HG-GFAAS	-	İmino diasetik asit-etil selüloz 2,2-diaminodietilamin-selülozun bir klorür formu	Sb (III): 0.18 µg/L Sb(V): 0.25 µg/L	-	Mineralli su örnekleri	[25]
ICP-OES	-	HClO ₄ (~ 150 ° C)	0.10 µg/g	-	standart referans materyali nikel oksit (SRM 761, Nikel Oksit No.1, NBS, ABD)	[26]
HG-ICP-OES	-	3 mg/mL l-sistein Chelex 100 reçinesi kolonu	Sb(III): 1.2 ng/mL Sb(V): 4.5 ng/mL	-	Çakıllı su örnekleri	[43]
HG-ICP-MS	Akış enjeksiyonu	L-sistein	0.017 ng/mL	-	Deniz suyu örnekleri	[27]

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Bütün voltammetrik ölçümler için İvium Compact Stat potansiyostat/galvonostat markalı bir cihaz ve voltammetrik hücrenin karıştırılması ve gaz geçirilmesi amacıyla BASİ C3 Stand markalı bir cihaz kullanıldı. (Şekil 2.1) Çalışma elektrodu olarak camımsı karbon elektrot ve altın disk elektrot kullanıldı. Referans elektrot olarak da Ag/AgCl referans elektrodu kullanıldı. Karşıt elektrot olarak ise Pt tel kullanıldı.



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

Thermo Orion Star A211 model pH metre cihazı ve kombine cam elektrodu yardımıyla kullanılan tamponların pH ayarları yapıldı. Her ölçüm öncesinde pH metre pH 4-7-10 standart tamponlarıyla kalibre edildi ve pH ölçümleri için hazırlandı.



Şekil 2.2:Thermo Orion Star A211 model pH metre cihazı

Katı kimyasal maddelerin tartım işlemleri Standart Line As 60/220/C2-Radweg marka analitik hassaslıktaki terazi kullanılarak yapıldı. Çalışma elektrotların temizliği Eia CP102 marka ultrasonik banyo kullanılarak yapıldı. Deneylerde kullanılan kimyasalların saklanması için kullanılan cam ve plastik malzemeler ilk olarak deterjanla yıkanıp daha sonra bol su yardımıyla durulandıktan sonra 1:1 oranında HNO₃-Su (Sigma Aldrich-Ultra saf su) çözeltisinde iki gün bekletildi. Bekleme işleminden sonra bol su ile tekrar yıkandı ve son işlem olarak saf su ile olası safsızlıkları giderildi. Tüm reaktif ve çözeltiler Purelab Option-Q marka cihazdan alınan ve 0,055 ps/cm (25 °C) iletkenlik değerine sahip ultra saf su ile hazırlandı.

Çözelti ve örneklerin alınması, hazırlanması Biohit Proline marka mikro pipet ve değişik hacimler için uyumlu kullan at uçları ile yapıldı. Kullanılan HCl, HNO₃, ve H₂SO₄ çözeltileri stok çözeltilerden istenilen hacimlerde balon joje yardımıyla ultra saf su ile seyreltilerek hazırlandı. Tampon çözeltiler için asetik asit(Merck), fosforik asit(Merck) ve BR çözeltisi kullanıldı ve istenilen pH değeri, NaOH(Merck) ve HCl(Merck) ile pH metre yardımıyla ayarlandı.

Elektrotları modifiye etmek için kullanılan Bizmut(III) çözeltisi stok Bizmut(III)-nitrat-pentahidrat (Merck), EBT çözeltisi stok Eriochrome Black T (Merck) kimyasalından ultra saf su ile gerekli miktarlarda seyreltilerek hazırlandı.

Çözelti ortamında ligand olarak kullanılan HMT çözeltisi stok Hematoksilen (Merck), kuersetin çözeltisi stok Quersetin (Sigma Aldrich) kimyasalından ultra saf su ile uygun miktarlarda seyreltilerek hazırlandı.

Hazırlanan Ag/AgCl referans elektrodun sağlıklı ölçüm yaptığını kanıtlamak için kullanılan Ferri Ferro Siyanür çözeltisi stok potasyum ferri siyanür ((K₃Fe(CN)₆-Horusan Kimya) kimyasalından istenilen derişimde hazırlandı.

İstenilen Sb miktarı, Sb⁺³ stok çözeltisi Merck titrosol ampulden(1000 mg/L) uygun miktarlarda ultra saf su ile seyreltilerek hazırlandı.

2.2 Gümüş-Gümüş Klorür (Ag/AgCl) Referans Elektrodu Yapımı

Çalışmayan eski referans elektrodun elektriksel bağlantısının yakın yerinden cam yapı kırılarak elektrodun içerisindeki gümüş tel çıkarıldı. Gümüş tel ince zımpara ile parlatıldıktan sonra saf suyla yıkanarak temizlendi. Gümüş teli muhafaza eden cam yapının çözeltiye batan ve çözelti ile elektrot arasındaki iletkenliği sağlayan kimyasal saf su yardımıyla temizlendi.

Referans elektrot ile çözelti arasındaki iletkenliği sağlamak amacıyla 0,7 g Agar (Merck) ile 0,1 g KCl (Sigma Aldrich) tartılıp karıştırıldı ve üzerini kaplayacak şekilde saf su koyarak kaynamaya bırakıldı. Çözeltinin üstü saat camı ile kapatıldı. Su hacmi azaldıkça azar azar saf su ilavesi yapılmaya devam edildi. Yaklaşık bir saat süre sonunda jelimsi bir hale gelen agar çözeltisinden mikro pipet yardımıyla cam yapıya 225 µL çekilerek bir gün kurumaya bırakıldı. Gümüş telin klorür kaplanması için voltammetri cihazında üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu ve çalışma elektrodu olarak da parlatılıp temizlenengümüş tel kullanıldı. Destek elektrolit olarak da 100 mL 0,1 M HCl çözeltisi kullanıldı. Voltammetre cihazı ile elektrotlar arasında bağlantılar tamamlandıktan sonra DP modda çalışma elektrodu 1V'da 20 sn biriktirilerek gümüş tele klorür kaplanması yapıldı. Daha sonra kurutulmuş agar kaplı cam yapının içerisine 3,5 M KCl doldurulduktan sonra Ag/AgCl tel kırılmış olan üst kısmından cam yapıya yerleştirildi ve parafilm yardımıyla elektrodun içi hava almayacak şekilde sıkıca sarıldı. Daha sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere doygun KCl çözeltisinde muhafaza edildi.

Referans elektrodun doğruluğunu kanıtlamak için son derişimleri 0,1 M KCl ve 10⁻³ M potasyum ferri ferro siyanür çözeltisi içinde 10 mV potansiyel adımıyla,

100 mV tarama hızında 800 mV ile -700 mV arasında pozitif potansiyelde bitirilmek üzere voltammogram alınmıştır. $\Delta E_p = [E_p^A - E_p^C] = 59/n$ mV formülünü kullanarak n(alınan verilen elektron sayısı) 1 kabul edildi ve sonuç $59 \text{ mV} < x > 100 \text{ mV}$ arasında bulundu.

2.3 Çalışma Elektrotlarının Hazırlanması

2.3.1 Camımsı Karbon Elektrodun Hazırlanması

3 mm çapındaki camımsı karbon elektrot saf sudan geçirilerek temizlendi. GCE' nin parlatılması için keçe üzerine bir miktar saf su, bir miktar etanol ve 0,05 µm çapa sahip alümina süspansiyonundan (Alfa aesar) beş damla damlatıldı. GCE keçe üzerinde dairesel hareketler yapılarak 5 dk süre zarfında yüzey parlatıldı. Saf su ile yıkandı, daha sonra ilk olarak etanol-su (1:1 v/v) daha sonra saf su ile 5' er dakika boyunca ultrasonik banyoda ses dalgalarına maruz bırakılarak yüzey olası safsızlıklardan temizlendi.

GCE' nin ucu 1 cm destek elektrolit çözeltisine daldırıldı. Aktivasyon işlemi için CV modda +1.2 V potansiyel altında 120 sn bekletildi ve +1 V ile -1 V arasında pozitif potansiyelde bitirilmek üzere sabit bir zemin elde edilinceye kadar (10 tane) döngüsel voltammogramları alındı. Her yeni deney öncesinde bu işlemler tekrarlandı.

2.3.2 Altın Disk Elektrodun Hazırlanması

3 mm çapındaki altın elektrot saf sudan geçirilerek temizlendi. Altın elektrodun parlatılması için keçe üzerine bir miktar saf su, bir miktar etanol ve 0,05 µm çapa sahip alümina süspansiyonundan (Alfa aesar) beş damla damlatıldı. Altın elektrot keçe üzerinde dairesel hareketler yapılarak 5 dk süre zarfında yüzey parlatıldı. Saf su ile yıkandı, daha sonra ilk olarak etanol-su (1:1 v/v) daha sonra saf su ile 10' ar dakika boyunca ultrasonik banyoda ses dalgalarına maruz bırakılarak yüzey olası safsızlıklardan temizlendi. Aktivasyon işlemi yapılmadan deney düzeneğindeki yerine konuldu. Her yeni deney öncesinde bu işlemler tekrarlandı.

2.4 Modifiye Elektrotların Hazırlanması

2.4.1 Eriochrome Black T Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (EBT/GCE)' un Hazırlanması

Temizliği yapılan GCE elektrot pH 5 asetik asit/asetat tamponu ile aktivasyon işlemi gerçekleştirildi. Başka bir hücreye EBT filmi kaplamak için son derişimleri 0,1 M NaOH ve 10^{-3} M EBT koyuldu ve son hacim 10 mL' ye tamamlandı. CV modda -600 mV ile +1500 mV arasında ardışık voltammogramlar (25 tane) alınarak elektrot yüzeyine EBT kaplandı.

2.4.2 Altın Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (Au/GCE)' un Hazırlanması

Temizliği yapılan GCE elektrot pH 5 asetik asit/asetat tamponu ile aktivasyon işlemi gerçekleştirildi. Başka bir hücreye camımsı karbon elektrot yüzeyine altın film modifiye etmek için son derişimleri $0,05 \times 10^{-3}$ Au çözeltilisi ve 0,5 M H₂SO₄ koyuldu. Daha sonra son hacim 10 mL' ye tamamlandı. CV modda 200 mV ile 1300 mV arasında ardışık voltammogramlar (4 tane) alınarak elektrot üzerine altın film modifiye edildi.

2.4.3 Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Film Camımsı Karbon Elektrot (EBT/Au/GCE)' un Hazırlanması

Temizliği yapılan GCE elektrot pH 5 asetik asit/asetat tamponu ile aktivasyon işlemi gerçekleştirildi. Başka bir hücreye EBT filmi kaplamak için son derişimleri 0,1 M NaOH ve 10^{-3} M EBT koyuldu ve son hacim 10 mL' ye tamamlandı. CV modda -600 mV ile +1500 mV arasında ardışık voltammogramlar (25 tane) alınarak elektrot yüzeyine EBT film modifiye edildi.

Daha sonra başka bir hücreye camımsı karbon elektrot yüzeyine altın film kaplamak etmek için son derişimleri $0,05 \times 10^{-3}$ Au çözeltilisi ve 0,5 M H₂SO₄ koyuldu.

Daha sonra son hacim 10 mL' ye tamamlandı. CV modda 200 mV ile 1300 mV arasında ardışık voltammogramlar (4 tane) alınarak elektrot üzerine altın film kaplandı.

2.4.4 Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Disk Elektrot (EBT/AuE)' un Hazırlanması

Temizliği yapılan AuE elektroda EBT filmi kaplamak için deney hücresine son derişimleri 0,1 M NaOH ve 10^{-3} M EBT koyuldu ve son hacim 10 mL' ye tamamlandı. CV modda -600 mV ile +1500 mV arasında ardışık voltammogramlar (25 tane) alınarak elektrot yüzeyine EBT kaplandı.

2.5 Hazırlanan Modifiye Elektrotlarla İlgili Çalışmalar

Bölüm 2.4' deki prosedür gereğince hazırlanan EBT/GCE,Au/GCE, EBT/Au/GCE, EBT/AuE elektrotlar ile yapılan çalışmalarda, orantılı antimon derişimlerine ait sağlıklı sinyaller alınamadı. Bu yüzden antimon tayini için yapılan çalışmalarda yalın altın elektrot kullanıldı.

2.5.1 Eriochrome Black T Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (EBT/GCE) ile Sb İncelemesi

Camımsı karbon elektroda EBT modifiye edildikten sonra voltammetrik hücreye son derişimleri 0.1 mol/L ve 10^{-5} mol/L olacak şekilde pH 5 asetikasit/asetat tamponu ve kuarsetin (Sigma Aldrich) konuldu ve son hacim 10 mL' ye tamamlandı. Biriktirme adımı uygulanmadan 10 ms puls süresinde, 10 mV puls genliğinde, 10 mV adım genliğinde, 100 mV/s tarama hızında -250 mV' dan +500 mV' a doğru anodik yöne doğru DP modda potansiyel tarama yapıldı ve 10 s hiçbir işlem yapılmadan çözelti bekletildi ve daha sonra voltammogramlar alındı. Pik akımları ölçüldü. Daha sonra 100-200-300 $\mu\text{g/L}$ Sb (III) katımları yapılarak aynı parametreleri kullanarak voltammogramları alındı ve pik akımları ölçüldü.

2.5.2 Altın Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (Au/GCE) ile Sb İncelemesi

Camımsı karbon elektroda altın film modifiye edildikten sonra voltammetrik hücreye son derişimleri 0.1 mol/L ve 10^{-5} mol/L olacak şekilde pH 5 asetikasit/asetat tamponu ve kuarsetin (Sigma Aldrich) konuldu ve son hacim 10 mL' ye tamamlandı. Biriktirme adımı uygulanmadan 10 mV adım genliği, 100 mV tarama hızında 500 mV ile -800 mV arasında pozitifte bitirilmek üzere CV modda voltamogramlar alındı. Pik akımları ölçüldü. Daha sonra 5-10-20 mg/L Sb (III) katımları yapılarak aynı parametreleri kullanarak voltammogramları alındı ve pik akımları ölçüldü.

2.5.3 Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Film Camımsı Karbon Elektrot (EBT/Au/GCE) ile Sb İncelemesi

Camımsı karbon elektroda EBT film modifiye edildikten sonra altın filmi kaplandı. Daha sonra voltammetrik hücreye son derişimleri 0.1 mol/L ve 10^{-5} mol/L olacak şekilde pH 5 asetikasit/asetat tamponu ve kuarsetin (Sigma Aldrich) konuldu ve son hacim 10 mL' ye tamamlandı. Biriktirme adımı uygulanmadan 10 mV adım genliği, 100 mV tarama hızında 500 mV ile -800 mV arasında pozitifte bitirilmek üzere CV modda voltamogramlar alındı. Pik akımları ölçüldü. Daha sonra 5-10-20 mg/L Sb (III) katımları yapıldı ve aynı parametreler kullanılarak voltammogramlar alındı ve pik akımları ölçüldü.

2.5.4 Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Disk Elektrot (EBT/AuE) ile Sb İncelemesi

Altın elektroda EBT modifiye edildikten sonra voltammetrik hücreye son derişimleri 0.1 mol/L ve 10^{-5} mol/L olacak şekilde pH 5 asetikasit/asetat tamponu ve kuarsetin (Sigma Aldrich) konuldu ve son hacim 10 mL' ye tamamlandı. Biriktirme adımı uygulanmadan 10 ms puls süresinde, 10 mV puls genliğinde, 10 mV adım genliği, 100 mV/s tarama hızında -250 mV' dan +500 mV' a doğru anodik yöne doğru DP modda potansiyel tarama yapıldı ve 10 s hiçbir işlem yapılmadan çözelti bekletildi ve daha sonra voltammogramlar alındı. Pik akımları ölçüldü. Daha sonra 100-200-300

$\mu\text{g/L}$ Sb (III) katımları yapılarak aynı parametreleri kullanarak voltammogramları alındı ve pik akımları ölçüldü.

2.6 Altın Disk Elektrot (AuE) ile Sb Tayini

Antimon tayini için yapılan deneysel çalışmada voltammetrik hücreye son derişimi 1 mol/L olacak şekilde HCl çözeltisi, belirli derişimlerde Sb(III) ve Balıkesir Üniversitesi çeşme suyu örneği konuldu. Saf su ile voltammetrik hücre son hacmi 10 mL ' ye tamamlandı. -200 mV ' da 180 s biriktirme yapıldı ve 10 s bekleme süresinden sonra 50 mV puls genliğinde, 25 Hz frekans değerinde ve 10 mV adım genliği kullanılarak kare dalga tekniğiyle -200 mV ile 500 mV arasından anodik yönde potansiyel taraması yapıldı ve voltammogramlar elde edildi. Bu voltammogramlara ait pik akımları ölçüldü. Her ölçüm sonrasında aynı çözelti içinde 400 mV ' da 30 s bekletilerek kimyasal temizlik aşaması yapıldı. Kalibrasyon grafiği için artan miktarlarda hazırlanan antimon standart çözeltisi ve 1 mol/L HCl ilave edilerek voltammetrik hücrenin son hacmi 10 mL ' ye tamamlandı ve kare dalga tekniği ile artan antimon derişimlerine karşı pik akımlarının voltammogramları alındı. Elde edilen artan antimon derişimine ait pik akımları grafiğe geçirildi. Aynı işlemler uygulanarak Balıkesir Üniversitesi çeşme suyunda antimon tayini standart katma metoduyla uygulandı.

2.6.1 Artan Sb Derişimine Karşı Diferansiyel Puls ve Kare Dalga Tekniklerinin Sinyallerinin Karşılaştırılması

Altın disk elektrot kullanılarak artan Sb(III) derişimine karşı diferansiyel puls ve kare dalga tekniklerinin sinyallerinin karşılaştırılması için sırasıyla 10 ms puls süresinde, 10 mV puls genliğinde, 25 mV adım genliği, 100 mV/s tarama hızında DP modunda, 10 mV puls genliğinde, 50 Hz frekans değerinde, 25 mV adım genliği SW modunda -200 mV ile 700 mV anodik yönde potansiyel taraması yapıldı. $10\text{-}20\text{-}30\text{ }\mu\text{g/L}$ Sb (III) derişimlerine karşı ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pikler incelendi.

2.6.2 HCl Derişiminin Etkisi

Antimon elementinin derişimine bağlı olarak en yüksek ve en Őiddetli pik akımını elde etmek için sırasıyla; 0,01-0,1-1 mol/L hidroklorik asit derişimlerine karşı 10 mV puls genliğinde, 50 Hz frekans değerinde, 25 mV adım genliği -200 mV ile 700 mV arasında anodik yönde SW modu ile potansiyel taraması yapıldı. 10-20-30 µg/L Sb (III) derişimlerine karşı ayrı ayrı voltamogrammlar alınarak pikler incelendi.

2.6.3 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin etkisini incelemek için 1 M HCl ve 10 µg/L Sb(III) ortamında 60 s biriktirme süresi zarfında sırasıyla 0 V, -100 mV, -200 mV, -300 mV, -400 mV biriktirme potansiyelleri ile 10 mV puls genliğinde, 25 Hz frekans değerinde, 25 mV basamak potansiyelinde -400 mV ile 700 mV arasında anodik yönde SW modu ile potansiyel taraması yapıldı. Antimon(III) derişimine ait voltammogrammlar alınarak pik akımları ölçüldü.

2.6.4 Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin etkisini incelemek için 1M HCl ve 10 µg/L Sb(III) ortamında -200 mV biriktirme potansiyeli altında sırasıyla 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360 s biriktirme süreleri ile 10 mV puls genliğinde, 50 Hz frekans değerinde, 25 mV adım genliği -400 mV ile 700 mV arasında anodik yönde SW modu ile potansiyel taraması yapıldı. Antimon(III) derişimine ait voltammogrammlar alınarak pik akımları ölçüldü.

2.6.5 Adım Genliğinin Etkisi

Adım genliği etkisini incelemek için 1 M HCl ve 10 µg/L Sb(III) ortamında-200mV biriktirme potansiyeli ve 180 s biriktirme süresi zarfında sırasıyla 1-3-5-7-10-15-25-50-75 mV adım genliği değerlerinde 10 mV puls genliğinde, 50 Hz frekans değerinde-200 mV ile 700 mV arasında anodik yönde SW modu ile potansiyel

taraması yapıldı. Antimon(III) derişimine ait voltammogramlar alınarak pik akımları ölçüldü.

2.6.6 Frekans Etkisi

Frekans etkisini incelemek için 1M HCl ve 10 µg/L Sb(III) ortamında -200 mV biriktirme potansiyeli ve 180 s biriktirme süresi zarfında sırasıyla 2-5-10-25-50 Hz frekans ile 10 mV puls genliğinde, 10 mV adım genliğinde -200 mV ile 700 mV arasında anodik yönde SW modu ile potansiyel taraması yapıldı. Antimon(III) derişimine ait voltammogramlar alınarak pik akımları ölçüldü.

2.6.7 Puls Genliğinin Etkisi

Darbe genliğinin etkisini incelemek için 1 M HCl ve 10 µg/L Sb(III) ortamında -200 mV biriktirme potansiyeli ve 180 s biriktirme süresi zarfında sırasıyla 1-5-10-25-50-75-100-150-250 mV puls genliklerinde 10 mV adım genliği, 50 Hz frekans değerinde -200 mV ile 700 mV arasında anodik yönde SW modu ile potansiyel taraması yapıldı. Antimon(III) derişimine ait voltammogramlar alınarak pik akımları ölçüldü.

2.6.8 Kalibrasyon Grafiğı

Optimum deneysel ve cihaz parametreleri olan 1M HCl ortamında -200 mV biriktirme potansiyeli, 180 s biriktirme süresi zarfında 50 mV puls genliğinde, 10 mV adım genliğinde, 50 Hz frekans değerinde -200 mV ile 500 mV arasında anodik yönde SW modu ile artan Sb(III) derişimlerine ait voltammogramlar alındı ve pik akımları ölçüldü. Yöntemin belirtme sınırı ve tayin sınırı hesaplanarak doğrusal aralığı belirtilmiştir.

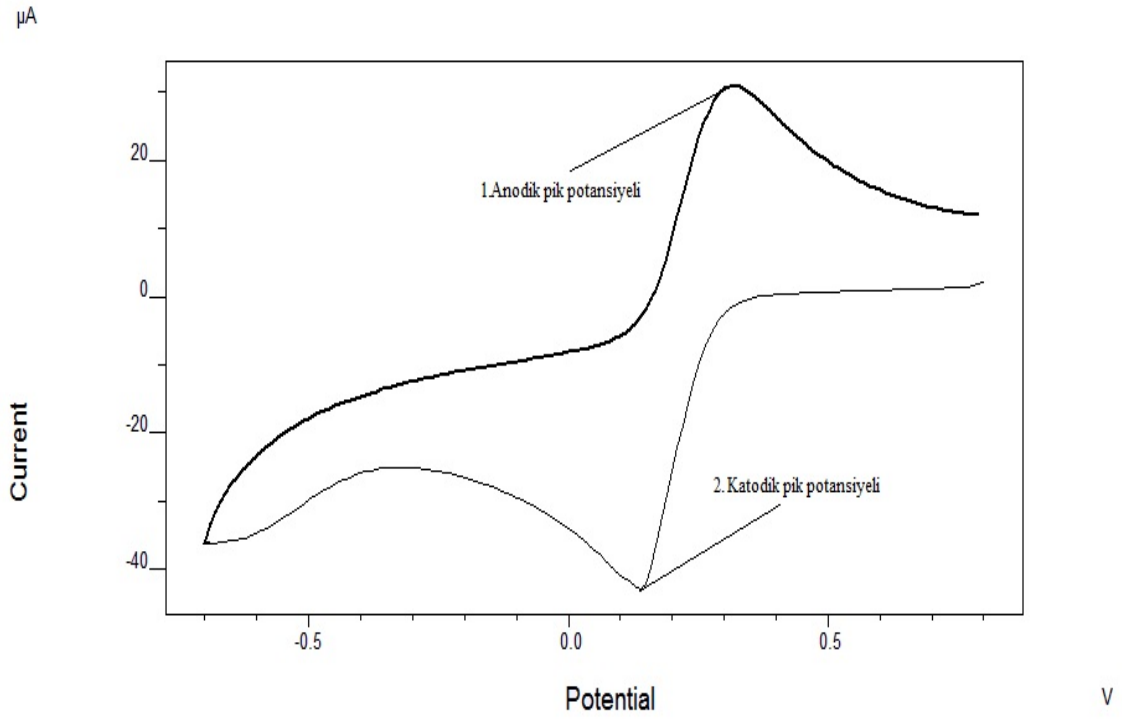
2.6.9 Örnek Uygulaması

Balıkesir Üniversitesi çeşme suyundan alınarak uygulandı. Oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Sb miktarı örnek uygulaması için standart Sb(III) Balıkesir Üniversitesi çeşme suyu örneğine 10, 15,20 µg/L olacak şekilde eklenerek standart katma yöntemi uygulanarak tayin edildi.

3. BULGULAR

3.1 Gümüş-Gümüş Klorür (Ag/AgCl) Referans Elektrodunun Doğruluğu

Yapılan Ag/AgCl referans elektrodunun doğruluğunu kanıtlamak için 0,1 M KCl ve 10^{-3} M potasyum ferri ferro siyanür çözeltisi içinde voltammogram alındı. Anodik ve katodik pik potansiyelleri incelendi.



Şekil 3.1:GCE ile Ag/AgCl referans elektrodunun davranışı, (1) Anodik pik potansiyeli, (2) Katodik pik potansiyeli (0.1 KCl, 10^{-3} potasyum ferri ferro siyanür, t_d : 10 s, $E_{baş}$: 800 mV, E_{bit} :800 mV, E_{step} : 10 mV, N_{tarama} : 1, Tarama Hızı: 100 mV/s, CV)

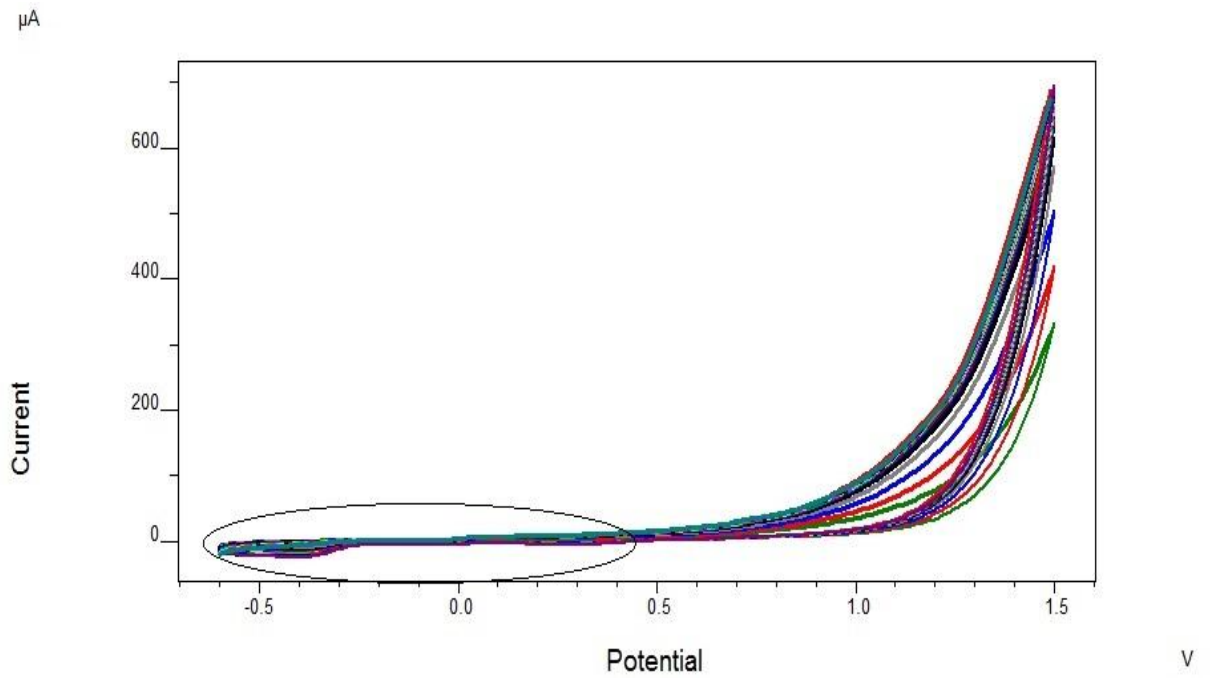
Potansiyeli Taramasının Yönü	Yarı Pik Potansiyeli
Anodik pik potansiyeli	0.160 V
Katodik pik potansiyeli	0.70 V
Fark	90 mV

Tablo 3. 1: Ag/AgCl referans elektrodun yarı pik potansiyelleri

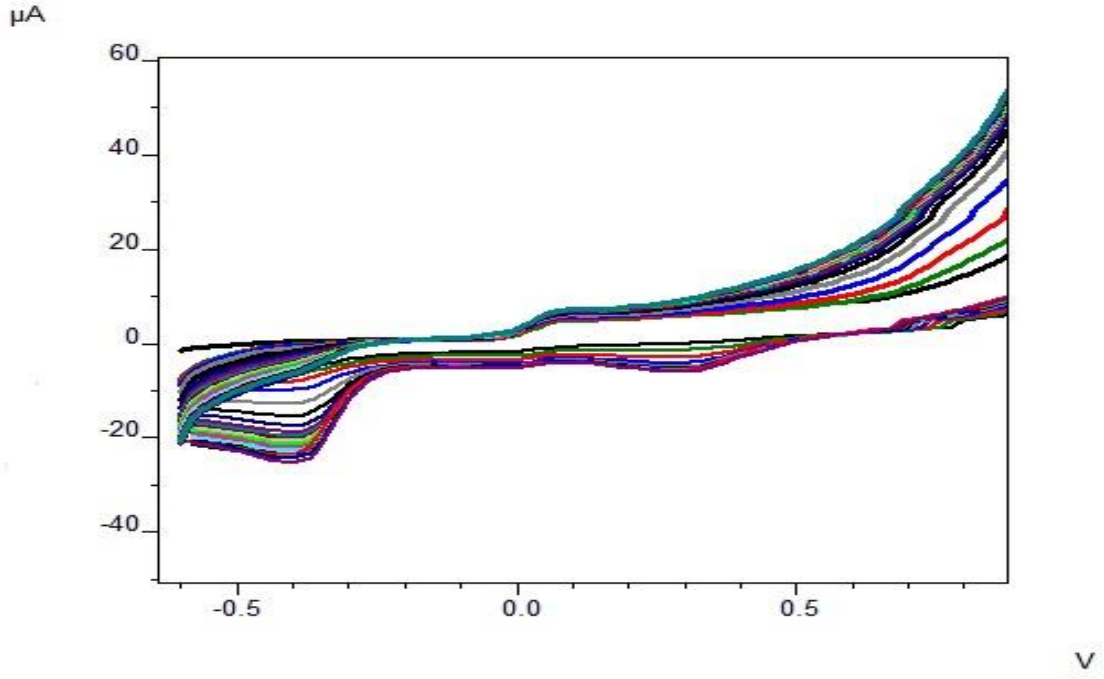
3.2 Hazırlanan Elektrotlar ile Sb İnceleme Çalışmaları

3.2.1 Eriochrome Black T Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (EBT/GCE) ile Sb İncelemesi

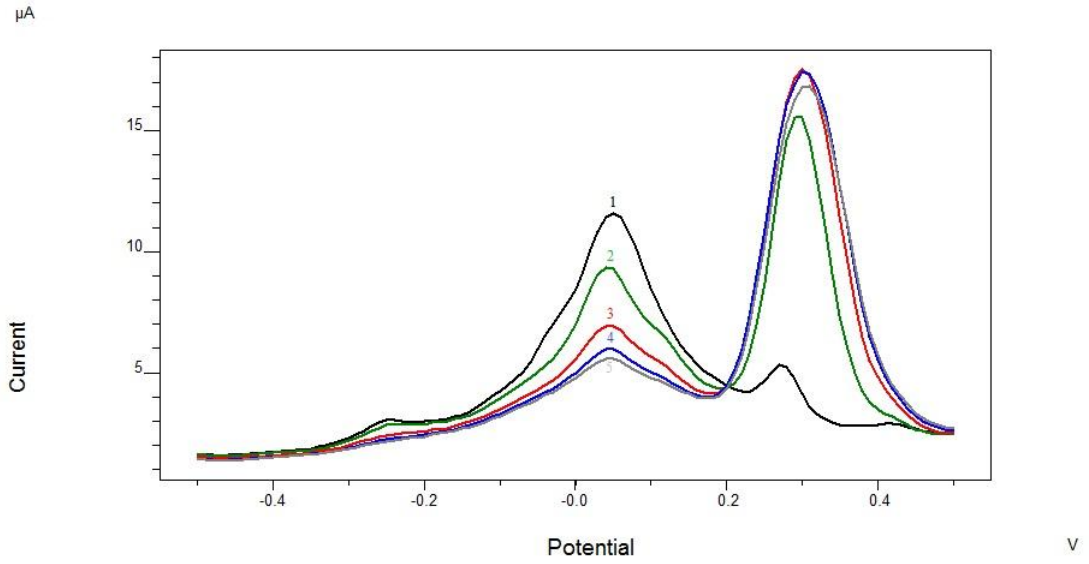
EBT film kaplanan camımsı karbon elektrot ile son derişimleri 0.1 M pH 5 asetik asit/asetat tamponu ve 10^{-5} M kuersetin içeren ortamda Sb derişimine ait voltammogramlar incelendi.



Şekil 3.2: GCE yüzeyine EBT modifiye I (0.1 M NaOH, 10^{-3} M EBT, t_d : 10 s, $E_{baş}$: -600 mV, E_{bit} :1500 mV, E_{step} : 10 mV, N_{tarama} : 25, Tarama Hızı: 100 mV/s, CV)



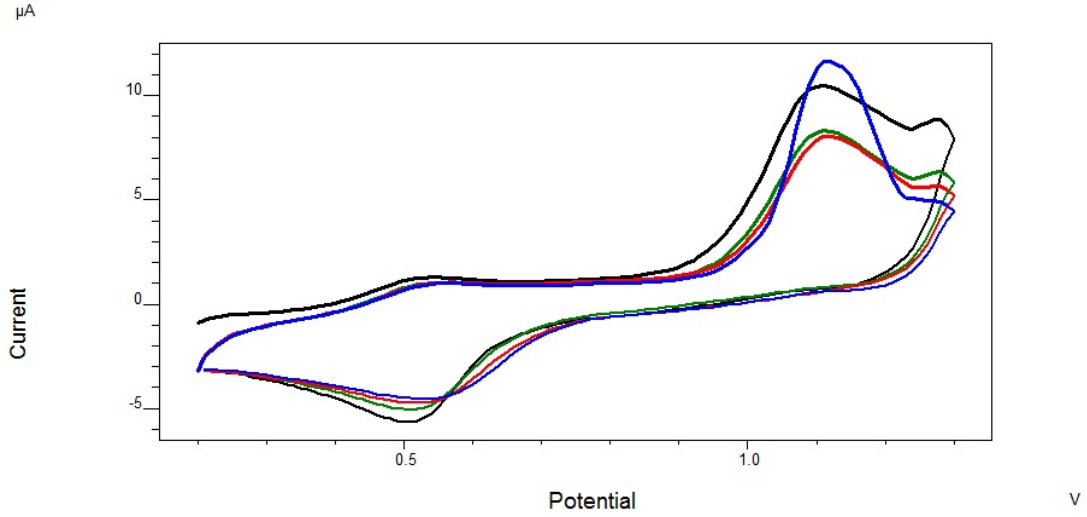
Şekil 3.3:GCE yüzeyine EBT modifiye II (0.1 M NaOH, 10^{-3} M EBT, t_d : 10 s, $E_{baş}$: -600 mV, E_{bit} :1500 mV, E_{step} : 10 mV, N_{tarama} : 25, Tarama Hızı: 100 mV/s, CV)



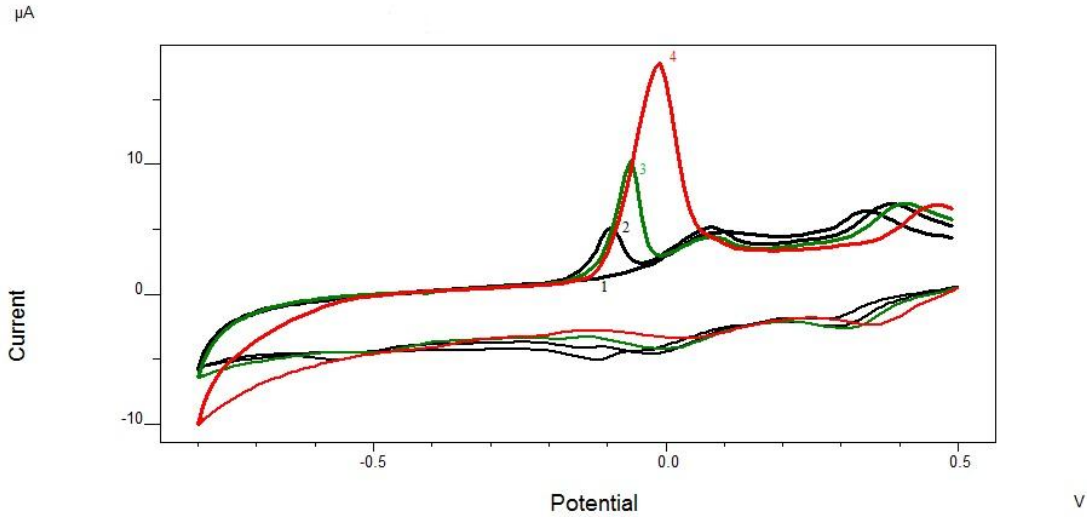
Şekil 3.4:EBT/GCE ile Sb davranışı, (1) 0 $\mu\text{g/L}$ Sb, (2) 10^{-5} M kuersetin, (3) 100 $\mu\text{g/L}$ Sb + 10^{-5} M kuersetin, (4) 200 $\mu\text{g/L}$ + 10^{-5} M kuersetin, (5) 300 $\mu\text{g/L}$ Sb + 10^{-5} M kuersetin, (0.1 M pH 5 asetik asit/asetat tamponu, t_d : 10 s, $E_{baş}$: -500 mV, E_{bit} : +500 mV, E_{step} : 10 mV, Tarama Hızı: 100 mV/s, Puls Zamanı: 10 ms, Puls Genliği: 10 mV, DP)

3.2.2 Altın Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (Au/GCE) ile Sb İncelemesi

Camımsı karbon elektrot yüzeyine altın film modifiye edildikten sonra Sb artan derişimlerine ait pik yüksekliklerini incelemek için 0.1 M pH 5 asetik asit ve 10^{-5} M kuersetin içeren ortamda voltammogramlar alındı.



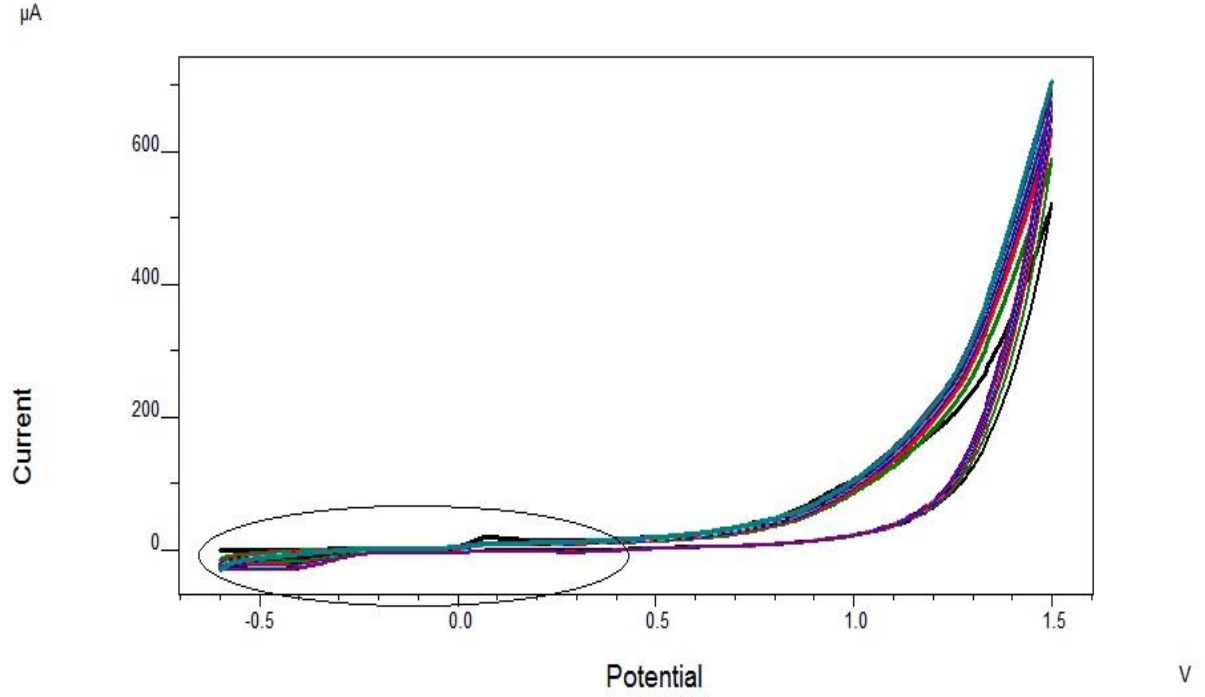
Şekil 3.5:GCE yüzeyine altın film modifiye ($0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0.05 \times 10^{-3} \text{ M Au}$, $E_{\text{baş}}$: 200 mV, E_{bit} : 1300 mV, E_{step} : 10 mV, N_{tarama} : 4, Tarama Hızı: 50 mV/s, CV)



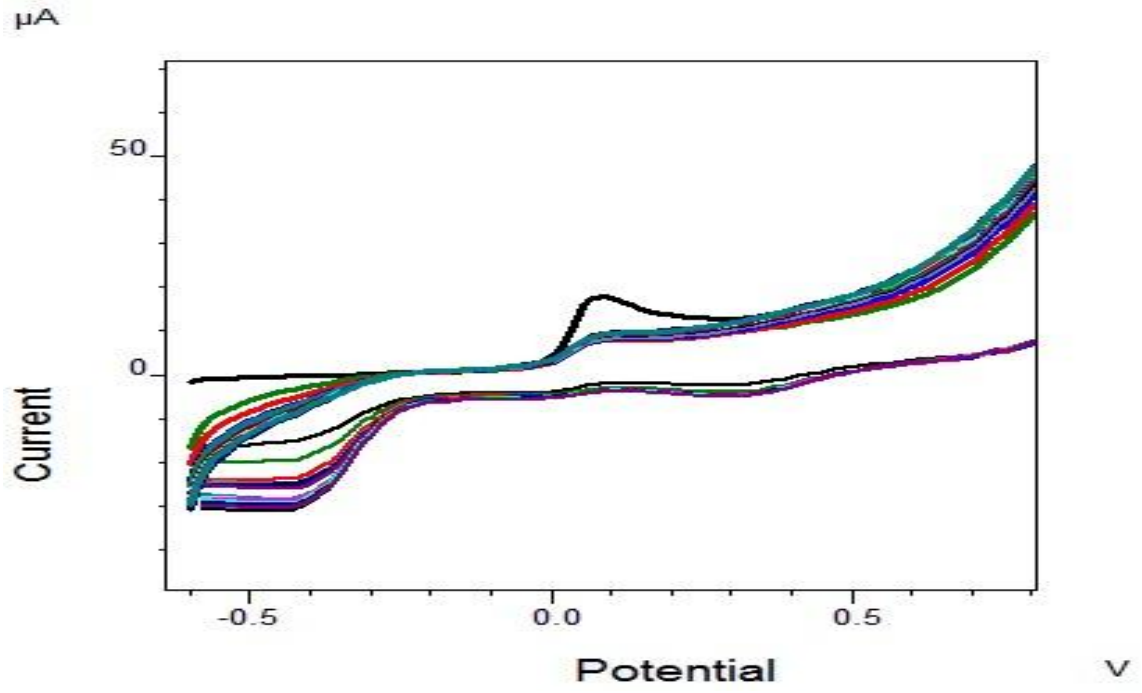
Şekil 3.6:Au/GCE ile Sb davranışı (1) 10^{-5} M kuersetin, (2) 5 mg/L Sb + 10^{-5} M kuersetin, (3) 10 mg/L Sb + 10^{-5} M kuersetin, (4) 20 mg/L + 10^{-5} M kuersetin (0.1 M pH 5 asetik asit/asetat tamponu, t_d : 10 s, $E_{\text{baş}}$: 500 mV, E_{bit} : -800 mV, E_{step} : 10 mV, N_{tarama} : 1, Tarama Hızı: 100 mV/s, CV)

3.2.3 Altın Modifiye Eriochrome Black T Film Kaplı Camımsı Karbon Elektrot ile (EBT/Au/GCE) ile Sb İncelemesi

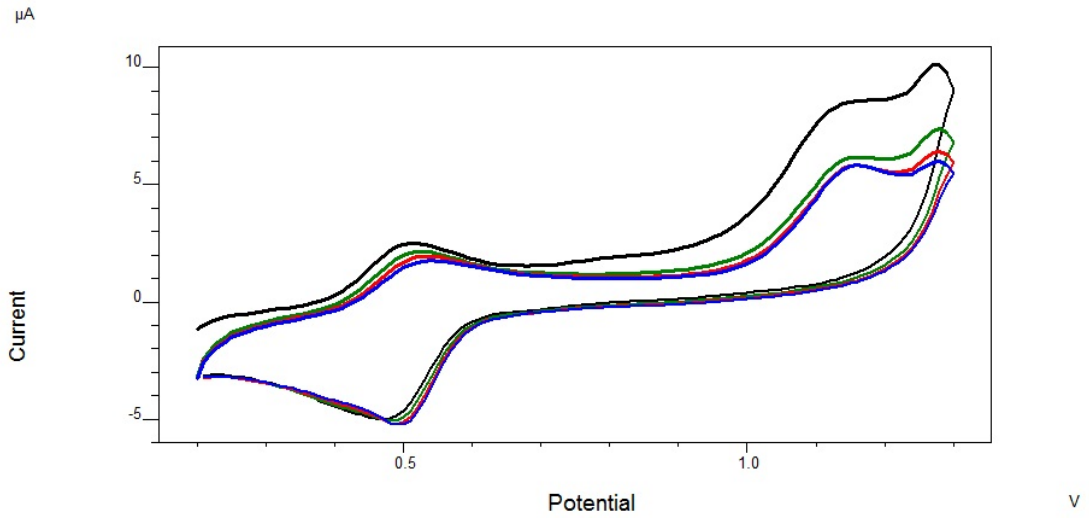
Camımsı karbon elektrot yüzeyine sırasıyla EBT kaplayıp ve altın modifiye ettikten sonra artan Sb derişimlerine ait pik yüksekliklerini incelemek için 0.1 M pH 5 asetik asit ve 10^{-5} M kuersetin içeren ortamda voltammogramlar alındı.



Şekil 3. 7: GCE yüzeyine EBT modifiye I (0.1 M NaOH, 10^{-3} M EBT, t_d : 10 s, $E_{baş}$: -600 mV, E_{bit} : 1500 mV, E_{step} : 10 mV, N_{tarama} : 25, Tarama Hızı: 100 mV/s, CV)

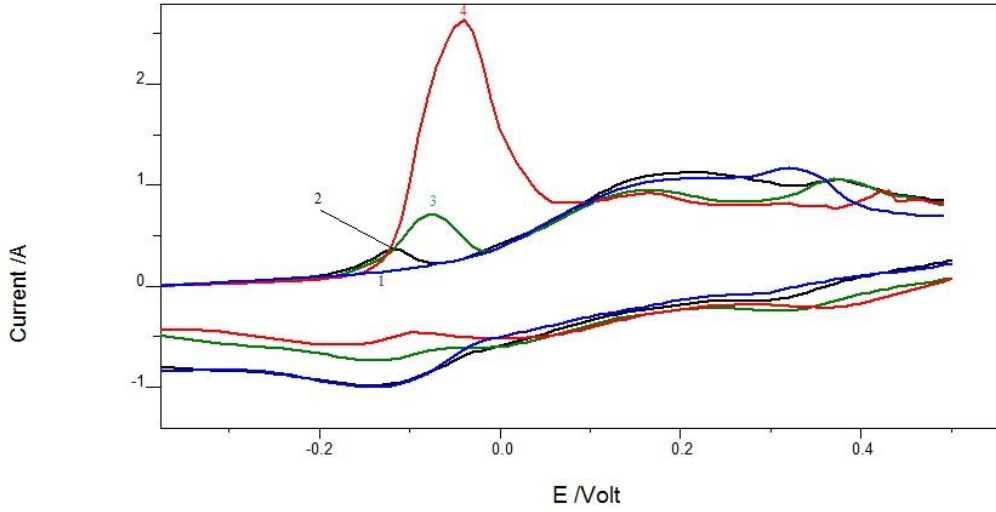


Şekil 3. 8: GCE yüzeyine EBT modifiye II (0.1 M NaOH, 10^{-3} M EBT, t_d : 10 s, $E_{baş}$: -600 mV, E_{bit} : 1500 mV, E_{step} : 10 mV, N_{tarama} : 25, Tarama Hızı: 100 mV/s, CV)



Şekil 3. 9: GCE yüzeyine altın film modifiye (0.5 M H_2SO_4 , 0.05×10^{-3} M Au, $E_{baş}$: 200 mV E_{bit} : 1300 mV, E_{step} : 10 mV, N_{tarama} : 4, Tarama Hızı: 50 mV/s, CV)

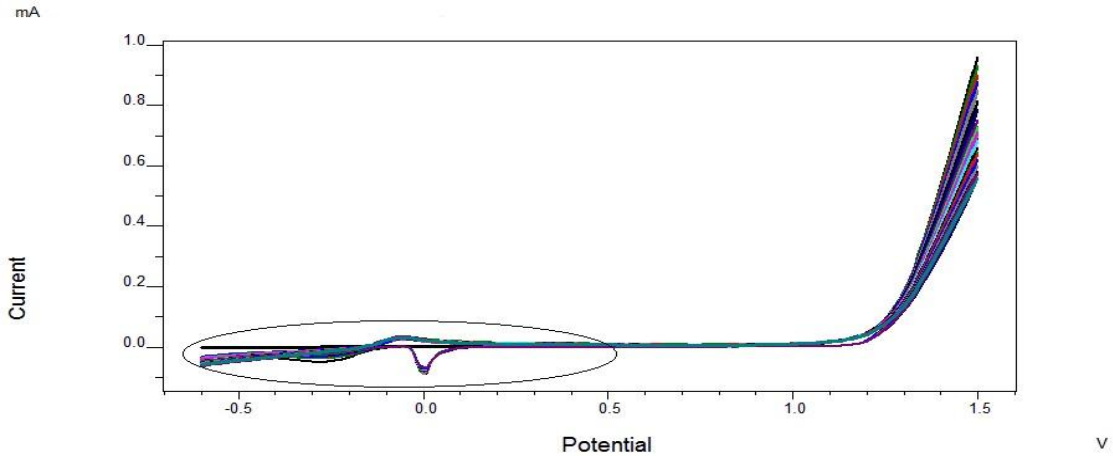
*E-5



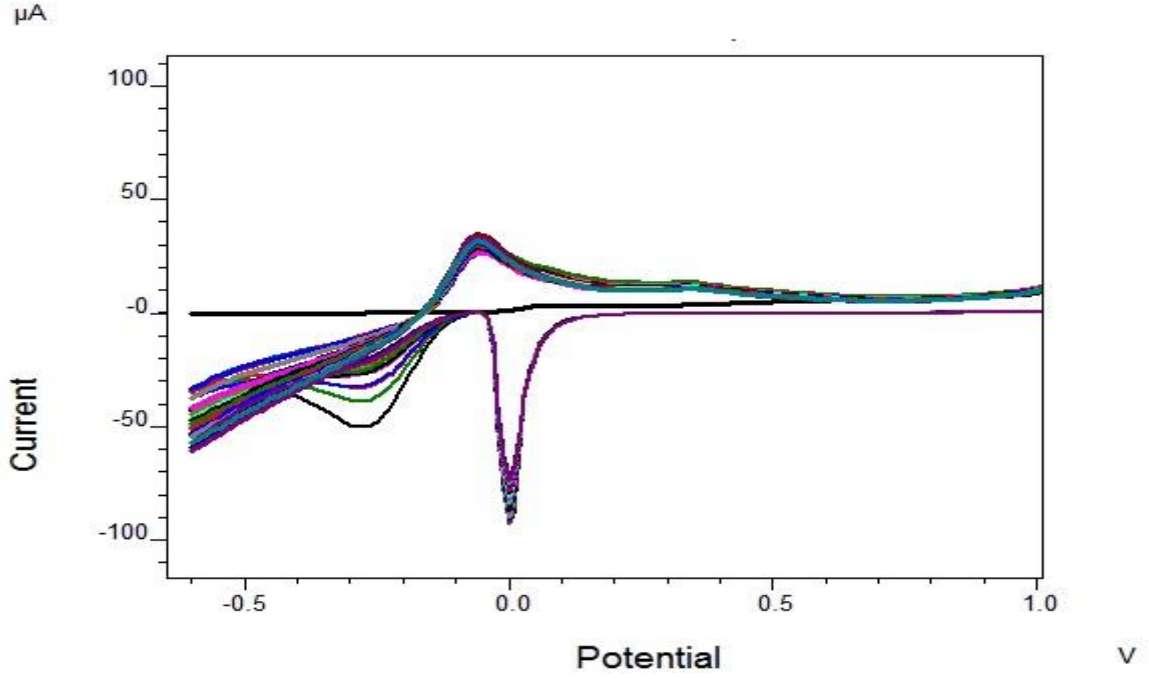
Şekil 3. 10: EBT/Au/GCE ile Sb davranışı (1) 10^{-5} M kuersetin, (2) 5 mg/L Sb + 10^{-5} M kuersetin, (3) 10 mg/L Sb + 10^{-5} M kuersetin, (4) 20 mg/L Sb + 10^{-5} M kuersetin (0.1 M pH 5 asetik asit/asetat tamponu, t_d : 10 s, $E_{baş}$: 500 mV, E_{bit} : -800 mV, E_{step} : 10 mV, N_{tarama} : 1, Tarama Hızı: 100 mV/s, CV)

3.2.4 Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Elektrot (EBT/AuE) ile Sb İncelemesi

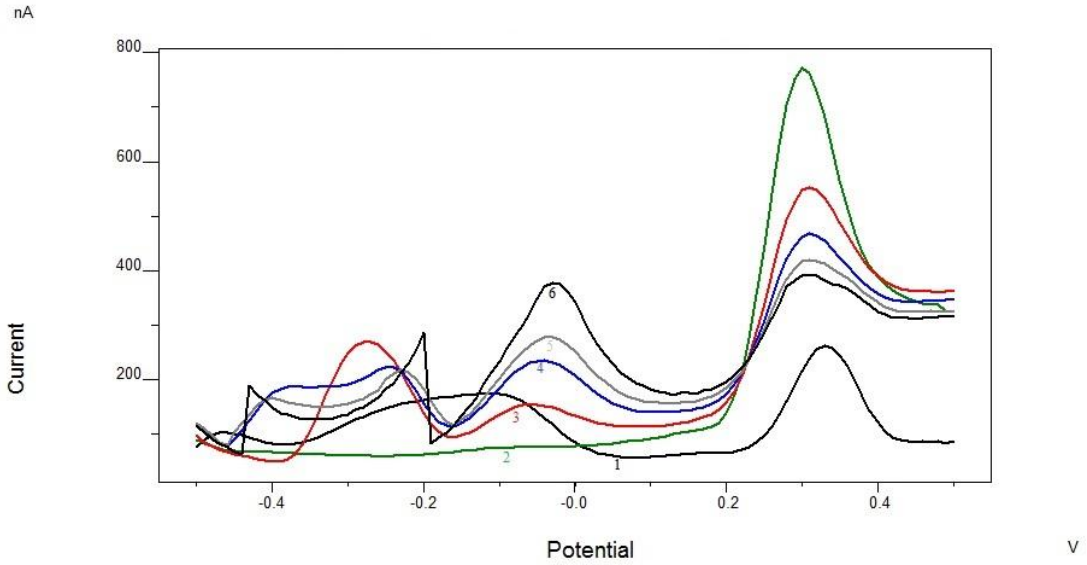
EBT film kaplanan altın elektrot ile son derişimleri 0.1 M pH 5 asetik asit/asetat tamponu ve 10^{-5} M kuersetin içeren ortamda Sb derişimine ait voltammogramlar incelendi.



Şekil 3.11: AuE yüzeyine EBT modifiye I (0.1 M NaOH, 10^{-3} M EBT, t_d : 10 s, $E_{baş}$: -600 mV, E_{bit} : 1500 mV, E_{step} : 10 mV, N_{tarama} : 25, Tarama Hızı: 100 mV/s, CV)



Şekil 3. 12: AuE yüzeyine EBT modifiye II (0.1 M NaOH, 10^{-3} M EBT, t_d : 10 s, $E_{baş}$: -600 mV, E_{bit} : 1500 mV, E_{step} : 10 mV, N_{tarama} : 25, Tarama Hızı: 100 mV/s, CV)

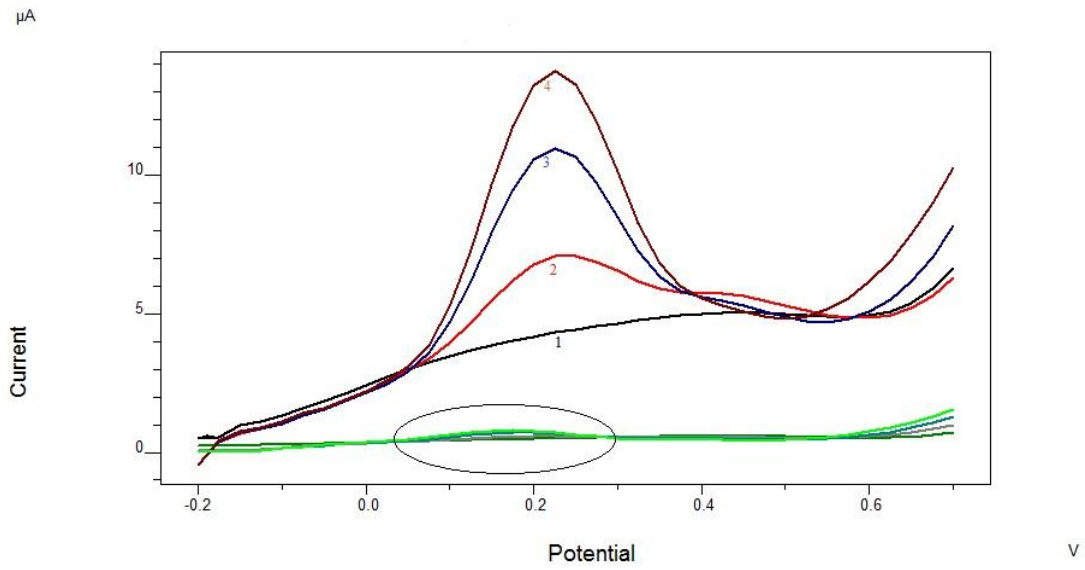


Şekil 3.13:EBT/AuE ile Sb davranışı (1) 0 $\mu\text{g/L}$ Sb , (2) 10^{-5} M kuersetin, (3) 100 $\mu\text{g/L}$ Sb + 10^{-5} M kuersetin, (4) 200 $\mu\text{g/L}$ Sb + 10^{-5} M kuersetin, (5) 300 $\mu\text{g/L}$ + 10^{-5} M kuersetin, (6) 500 $\mu\text{g/L}$ Sb + 10^{-5} M kuersetin (0.1 M pH 5 asetik asit/asetat tamponu, t_d : 10 s, $E_{baş}$: -500 mV, E_{bit} : +500 mV, E_{step} : 10 mV, Tarama Hızı: 100 mV/s, Puls Zamanı: 10 ms, Puls Genliği: 10 mV, DP)

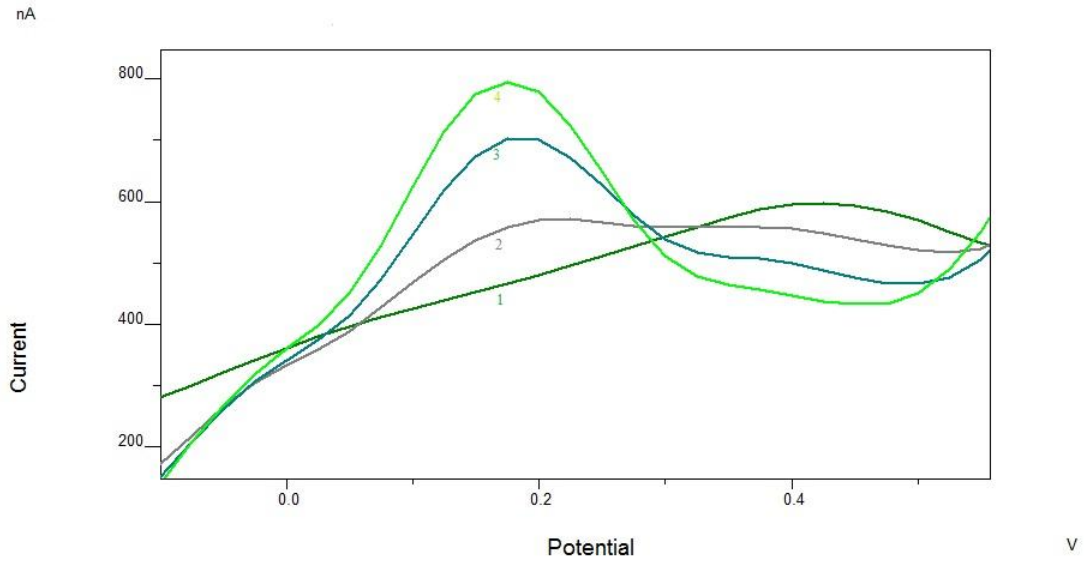
3.3 Altın Disk Elektrot (AuE) ile Sb Tayini

3.3.1 Artan Sb Derişimine Karşı Diferansiyel Puls ve Kare Dalga Teknikleri Sinyallerinin Karşılaştırılması

Sb derişimine karşı diferansiyel puls ve kare dalga tekniklerinden elde edilen pik akımları karşılaştırmak için son derişimi 1 M HCl içeren çözelti ortamına artan Sb ilaveleri yapıldı ve voltammogramları alınarak pik akımları karşılaştırıldı.



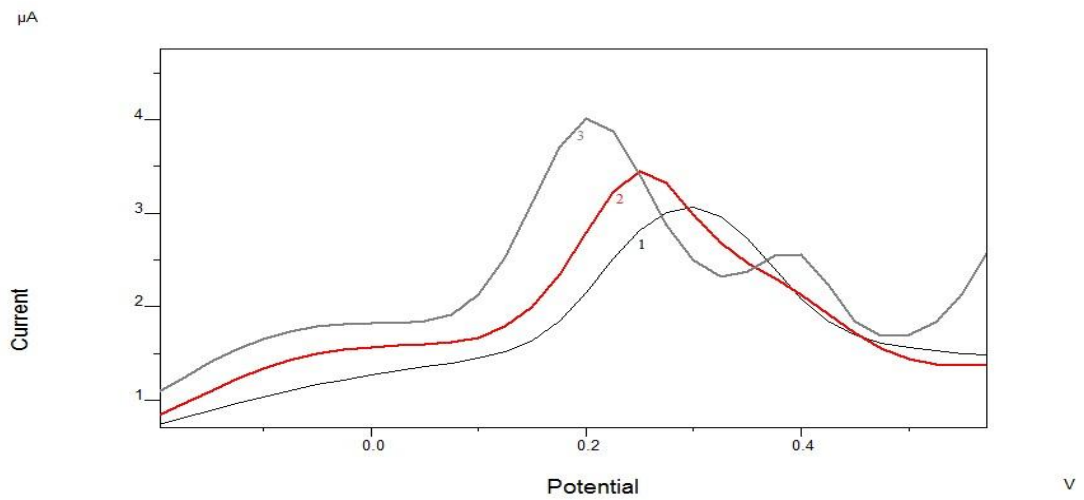
Şekil 3.14: AuE ile Sb Davranışı I (1) 0 µg/L Sb , (2) 10 µg/L Sb, (3) 20 µg/L Sb, (4) 30 µg/L Sb (1 M HCl, E_b : -200 mV, t_b : 180 s, t_d : 10 s, Puls genliği: 10 mV, E_s : 25 mV, Frekans: 50 Hz, $E_{baş}$: -200 mV, E_{bit} : 700 mV, SW)



Şekil 3.15: AuE ile Sb Davranışı II (1) 0 µg/L Sb , (2) 10 µg/L Sb, (3) 20 µg/L Sb, (4) 30 µg/L Sb (1 M HCl, E_b : -200 mV, t_b : 180 s, t_d : 10 s, Puls süresi: 10 ms, Puls genliği: 10 mV, E_s : 25 mV, Tarama hızı: 100 mV/s, $E_{baş}$: -200 mV, E_{bit} : 700 mV, DP)

3.3.2 HCl Derişiminin Etkisi

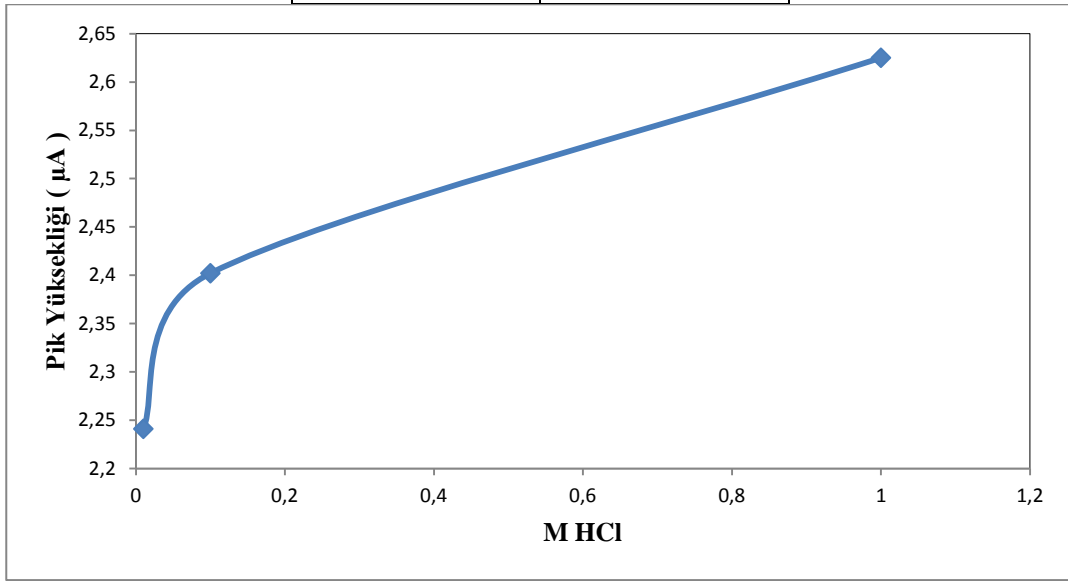
Sb derişimine karşı HCl derişiminin etkisini incelemek amacıyla 0,01 – 0,1 – 1 M HCl içeren ortamda ayrı ayrı SW ile voltammogramlar alındı. Ortamda bulunan Sb türünün derişimi 10 µg/L olarak ayarlandı. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.16’ da ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.2’ de verildi.



Şekil 3.16: Pik yüksekliğinin HCl derişimi ile değişimi (1) 0,01 M HCl, (2) 0,1 M HCl, (3) 1 M HCl (C_{Sb} : 10 µg/L, E_b : -400 mV, t_b : 120 s, t_d : 10 s, Puls genliği: 10 mV, E_s : 25 mV, Frekans: 50 Hz, $E_{baş}$: -400 mV, E_{bit} : 700 mV, SW)

Tablo 3.2: HCl derişimlerine ait Sb pik yükseklikleri

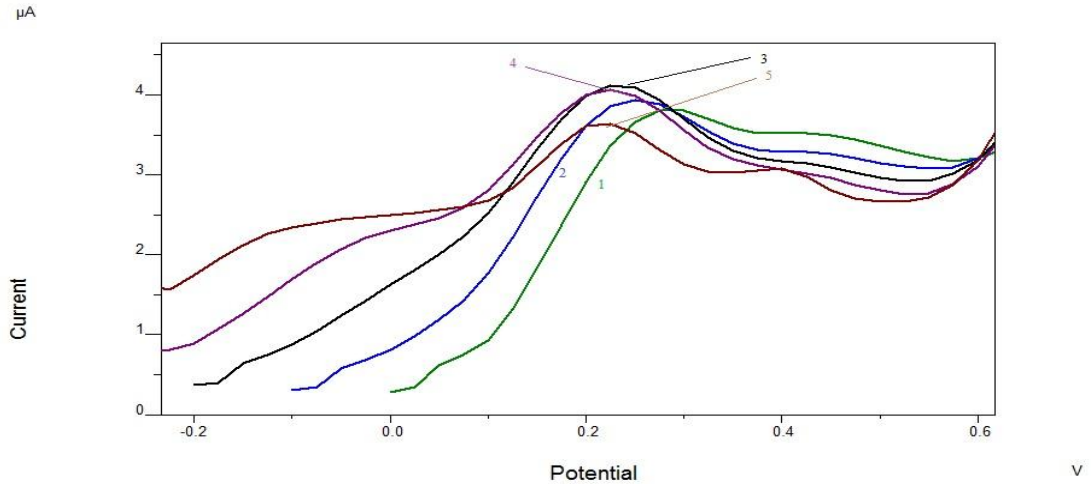
HCl Derişimi (M)	Pik Akımı (μA)
0,01	2,241
0,1	2,402
1	2,625



Şekil 3.17: Pik yüksekliğinin HCl derişimine bağı olarak değişimi (C_{Sb} : 10 $\mu\text{g/L}$)

3.3.3 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

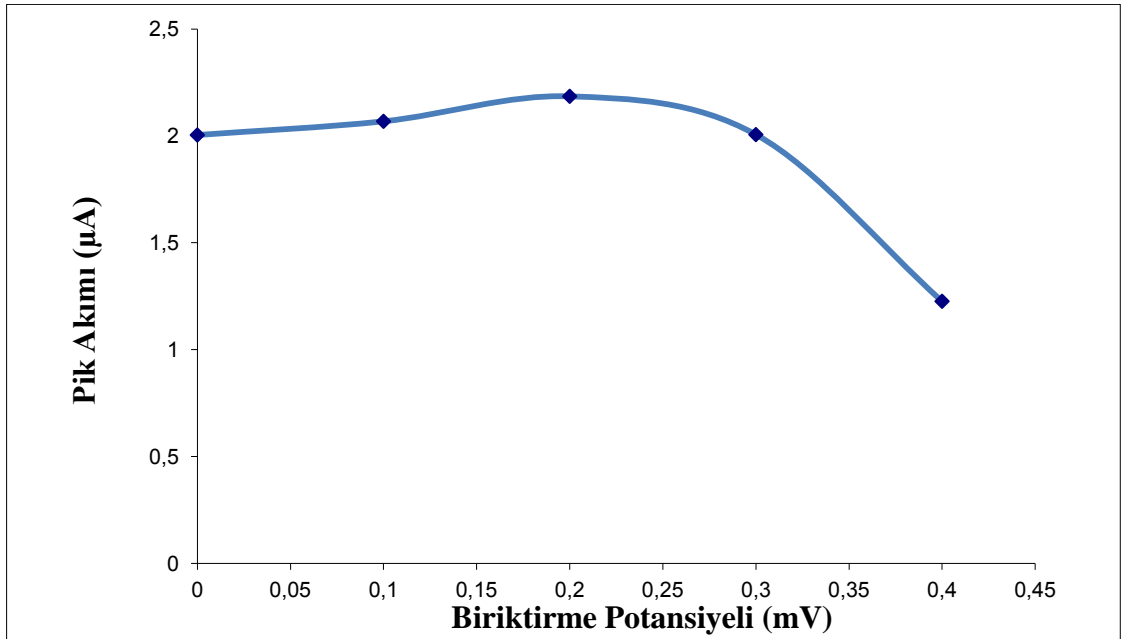
Biriktirme potansiyelinin etkisini incelemek için 1 M HCl ve 10 $\mu\text{g/L}$ Sb voltammetrik hücreye eklenip sırasıyla 0, -100, -200, -300, -400 mV' ta 60 sn biriktirilerek voltammogramlar alındı ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri bulundu. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.18' de ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.3' de verildi.



Şekil 3.18:Pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeli ile değişimi (1) 0 mV (2) -100 mV (3) -200 mV (4) -300 mV (5) -400 mV (1 M HCl, C_{Sb} : 10 $\mu\text{g/L}$, t_b : 60 s, t_d : 10 s, Darbe genliği: 10 mV, E_s : 25 mV, Frekans: 50 Hz, $E_{baş}$: -400 mV, E_{bit} : 700 mV, SW)

Tablo 3.3:Biriktirme potansiyellerine ait Sb pik yükseklikleri

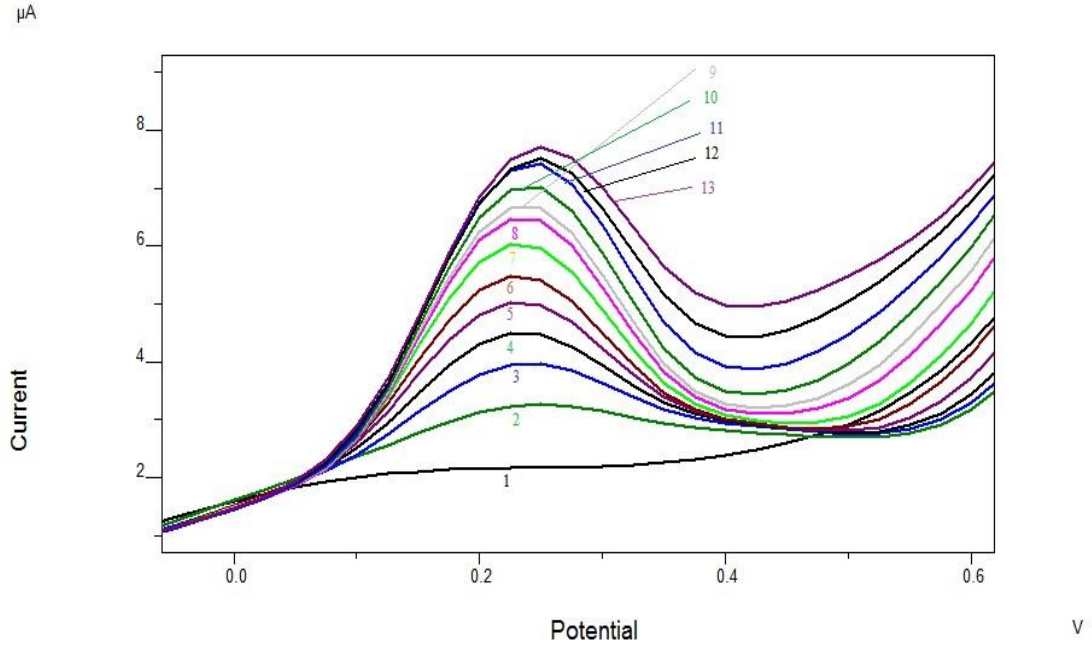
Biriktirme Potansiyeli (mV)	Pik Akımı ($\mu\text{g/L}$)
0	2,004
-100	2,068
-200	2,185
-300	2,006
-400	1,226



Şekil 3.19:Pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeline bağlı olarak değişimi (C_{Sb} : 10 $\mu\text{g/L}$)

3.3.4 Biriktirme Süresinin Etkisi

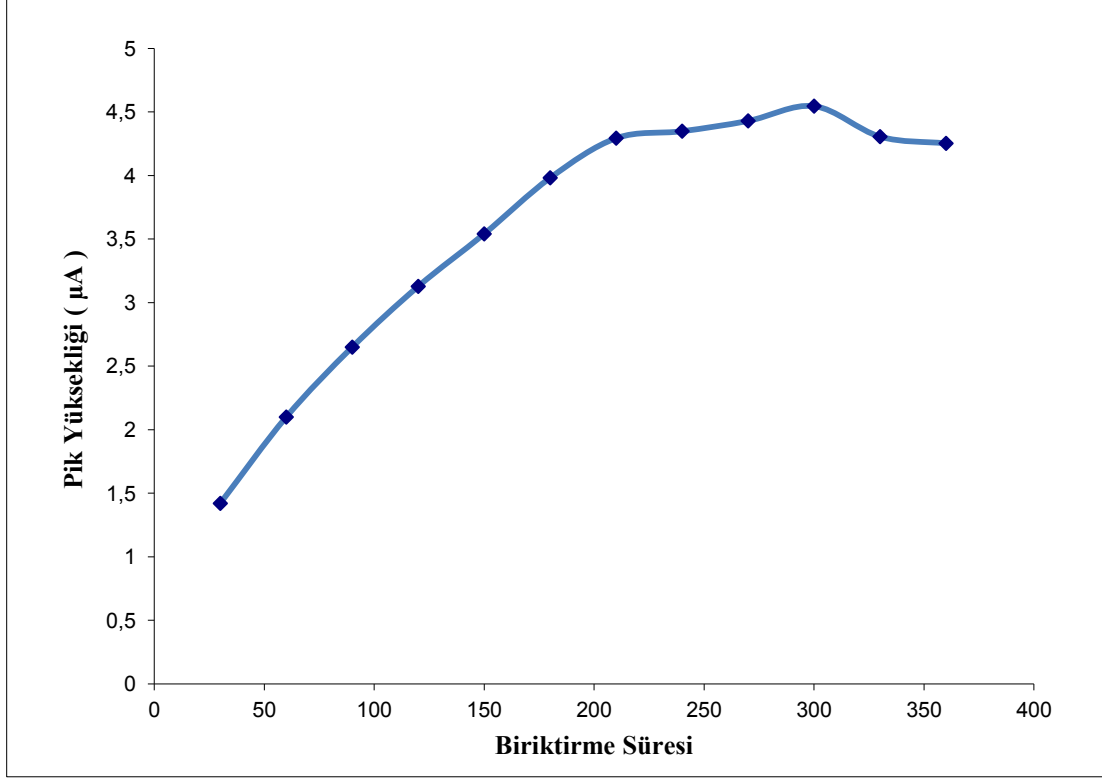
Biriktirme süresinin Sb derişimine karşı etkisini incelemek için 1 M HCl ve 10 µg/L Sb voltammetrik hücreye eklenip sırasıyla 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360 sn ve -200 mV biriktirilerek voltamogramlar alındı ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri bulundu. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.20’ de ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.4’ de verildi.



Şekil 3.20: Pik yüksekliğinin biriktirme süresi ile değişimi (1) 1 M HCl (2) 30 s (3) 60 s (4) 90 s (5) 120 s (6) 150 s (7) 180 s (8) 210 s (9) 240 sn (10) 270 s (11) 300 s (12) 330 s (13) 360 s (1 M HCl, C_{Sb} : 10 µg/L, E_b : -200 mV, t_d : 10 s, Darbe genliği: 10 mV, E_s : 25 mV, Frekans: 50 Hz, $E_{baş}$: -400 mV, E_{bit} : 700 mV, SW)

Biriktirme Süresi (s)	Pik Yüksekliği (µA)
30	1,42
60	2,099
90	2,649
120	3,127
150	3,54
180	3,981
210	4,293
240	4,348
270	4,429
300	4,545
330	4,305
360	4,252

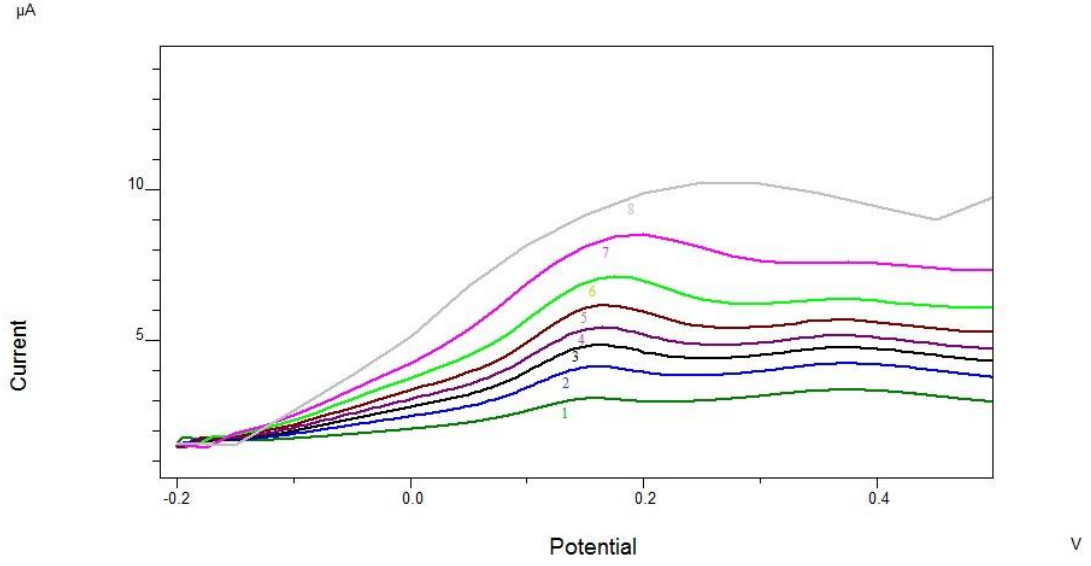
Tablo 3. 4: Biriktirme sürelerine ait Sb pik yükseklikleri



Şekil 3.21: Pik yüksekliğinin biriktirme süresine bağlı olarak değişimi (C_{Sb} : 10 µg/L)

3.3.5 Adım Genliğinin Etkisi

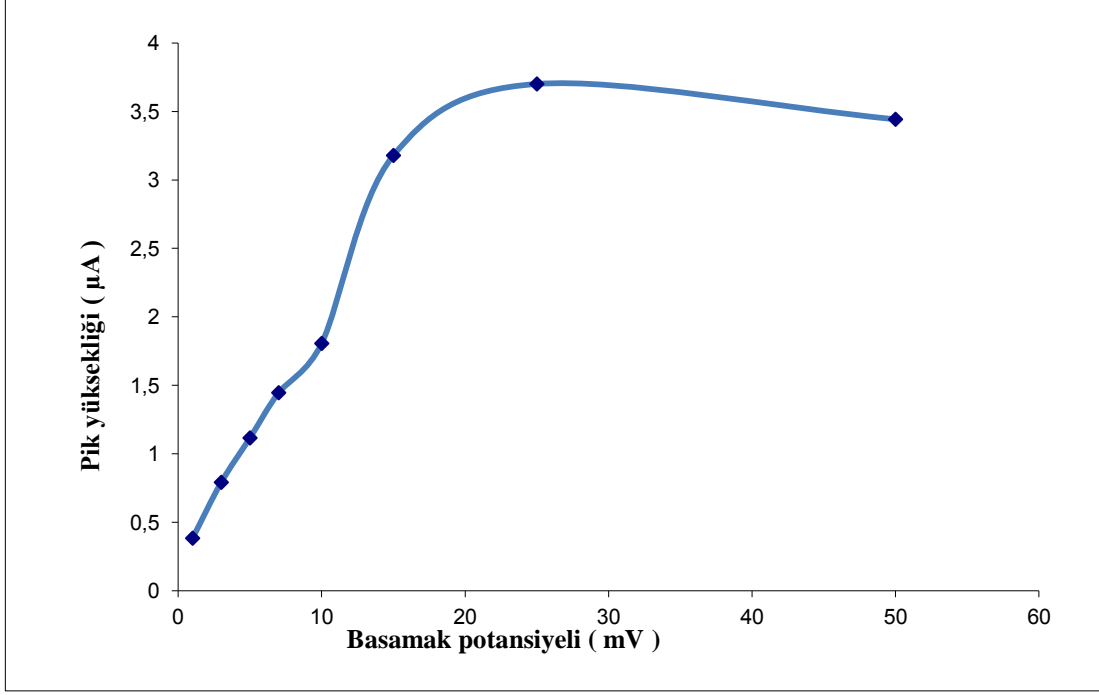
Adım genliğinin Sb derişimine karşı etkisini incelemek için 1 M HCl ve 10 µg/L Sb voltammetrik hücreye eklenip sırasıyla 1 - 3 - 5 - 7 - 10 - 15 - 25 ve 50 mV adım genliği uygulanarak voltamogramlar alındı ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri bulundu. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.22' de ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.5' de verildi.



Şekil 3.22: Pik yüksekliğinin adım genliği ile değişimi (1) 1 mV (2) 3 mV (3) 5 mV (4) 7 mV (5) 10 mV (6) 15 mV (7) 25 mV (8) 50 mV (1 M HCl, C_{Sb} : 10 µg/L, E_b : -200 mV, t_b : 180 s, t_d : 10 s, Darbe genliği: 10 mV, Frekans: 50 Hz, $E_{baş}$: -200 mV, E_{bit} : 700 mV, SW)

Adım Genliği (mV)	Pik Yüksekliği (µA)
1	0,38
3	0,79
5	1,12
7	1,45
10	1,81
15	3,18
25	3,70
50	3,44

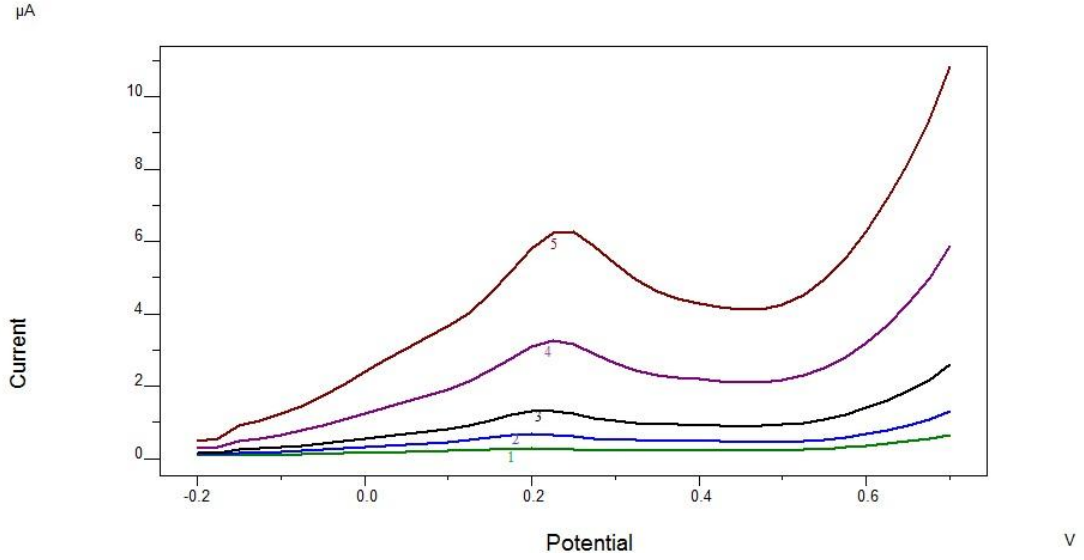
Tablo 3. 5: Adım genliğine karşı Sb pik yükseklikleri



Şekil 3.23:Pik yüksekliğinin adım genliğinebağlı olarak değişimi (C_{Sb} : 10 $\mu\text{g/L}$)

3.3.6 Frekans Etkisi

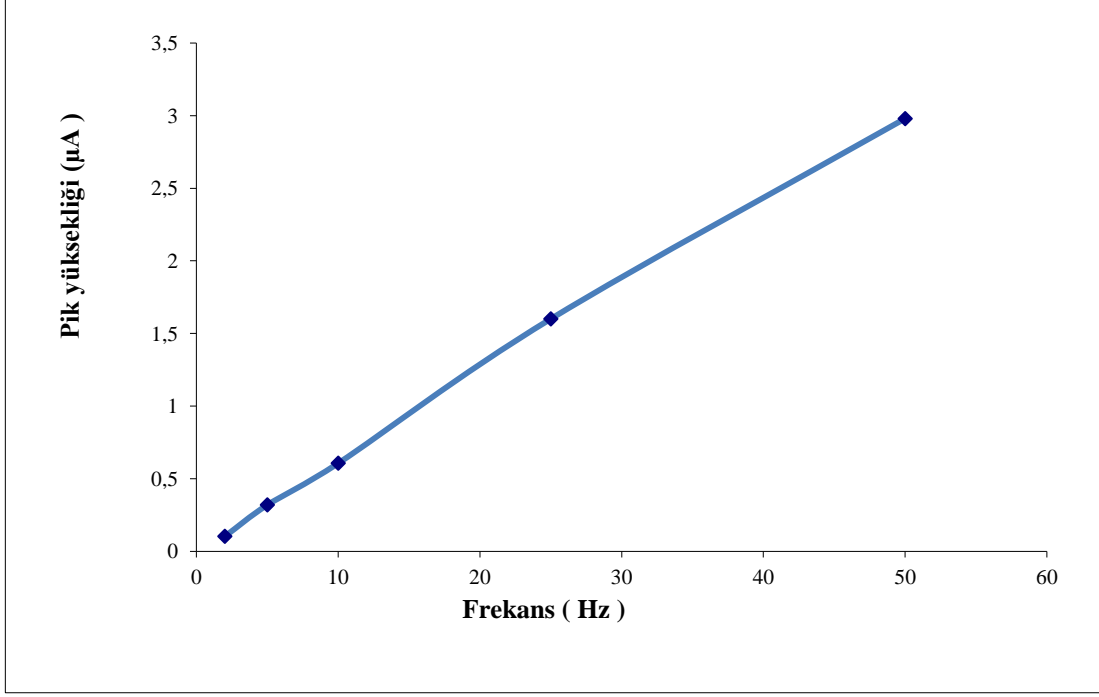
Kare dalga tekniği frekans değerinin Sb derişimine karşı etkisini incelemek için 1 M HCl ve 10 $\mu\text{g/L}$ Sb voltammetrik hücreye eklenip sırasıyla 2 - 5 – 10 – 25 ve 50 Hz frekans değerleri uygulanarak voltammogramlar alındı ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri bulundu. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.24' de ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.6' da verildi.



Şekil 3.24: Pik yüksekliğinin frekans değerleri ile değişimi (1) 2 Hz (2) 5 Hz (3) 10Hz (4) 25Hz (5) 50 Hz (1 M HCl, C_{Sb} : 10 $\mu\text{g/L}$, E_b : -200 mV, t_b : 180 s, t_d : 10 s, Darbe genliği: 10 mV, E_s : 10 mV, $E_{baş}$: -200 mV, E_{bit} : 700 mV, SW)

Frekans (Hz)	Pik Yüksekliği (μA)
2	0,102845
5	0,319217
10	0,606277
25	1,6
50	2,979

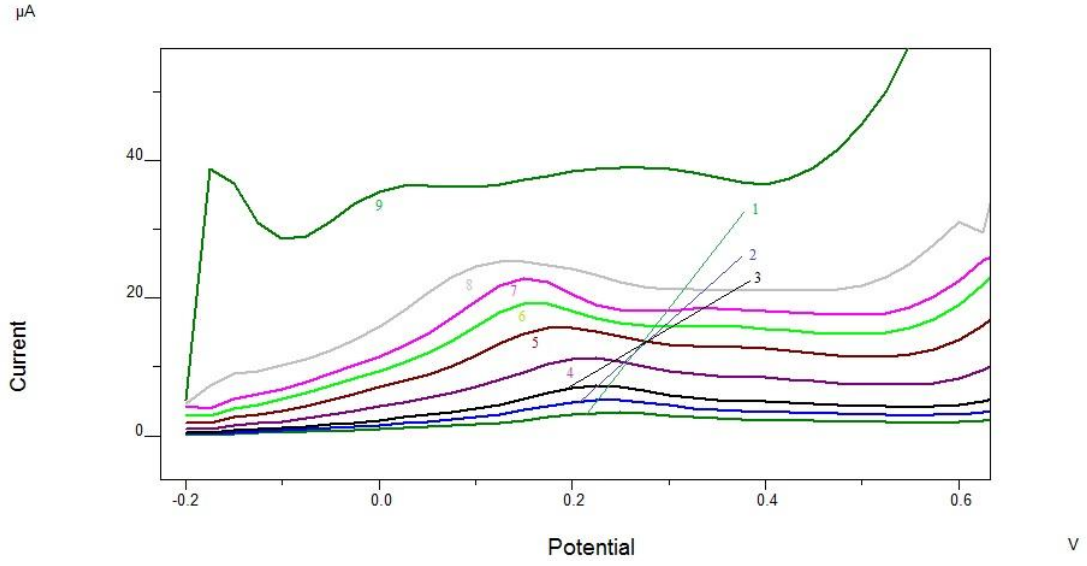
Tablo 3. 6: Frekans değerlerine ait Sb pik yükseklikleri



Şekil 3.25:Pik yüksekliğinin frekans değerine bağlı olarak değişimi (C_{Sb} : 10 µg/L)

3.3.7 Puls Genliğinin Etkisi

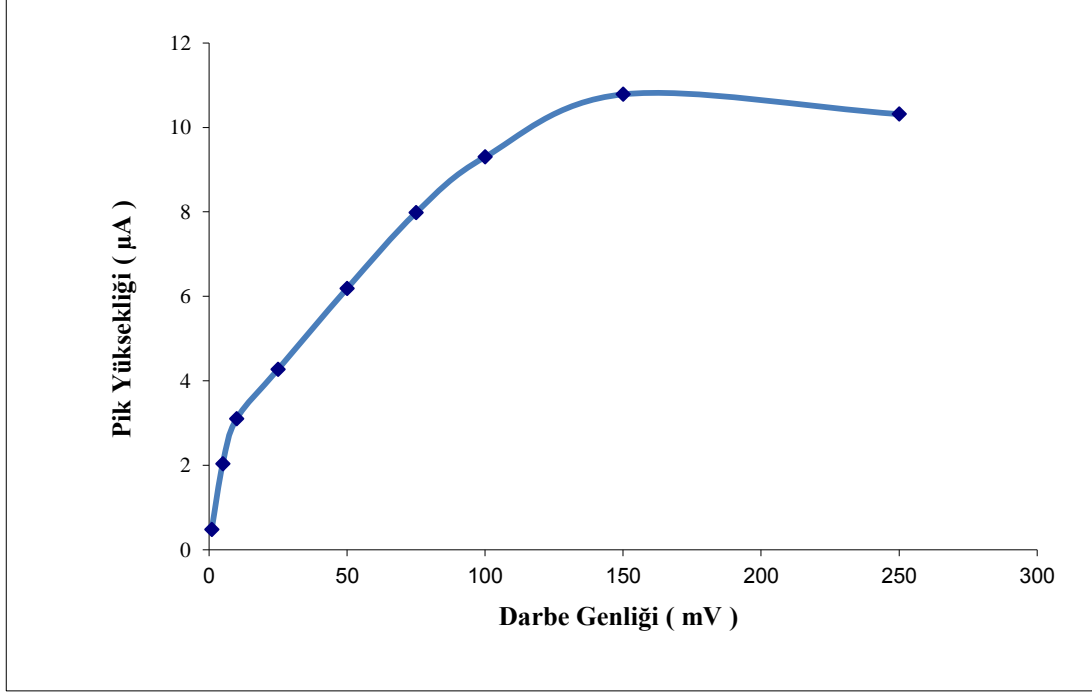
Başka bir cihaz parametresinden olan puls genliği değerinin S_b derişimine karşı etkisini incelemek için 1 M HCl ve 10 µg/L Sb voltammetrik hücreye eklenip sırasıyla 1 - 5 - 10 - 25 - 50 - 75 - 100 - 150 ve 250 mV puls genliği değerleri uygulanarak voltamogramlar alındı ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri bulundu. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.26' de ve bu voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.7' de verildi.



Şekil 3.26: Pik yüksekliğinin darbe genliği değerleri ile değişimi (1) 1 mV (2) 5 mV (3) 10 mV (4) 25 mV (5) 50 mV (6) 75 mV (7) 100 mV (8) 150 mV (9) 250 mV (1 M HCl, C_{Sb} : 10 $\mu\text{g/L}$, E_b : -200 mV, t_b : 180 s, t_d : 10 s, Frekans: 25 Hz, E_s : 10 mV, $E_{baş}$: -200 mV, E_{bit} : 700 mV, SW)

Puls Genliği (mV)	Pik Yüksekliği (μA)
1	0,480785
5	2,036
10	3,102
25	4,272
50	6,187
75	7,983
100	9,303
150	10,786
250	10,317

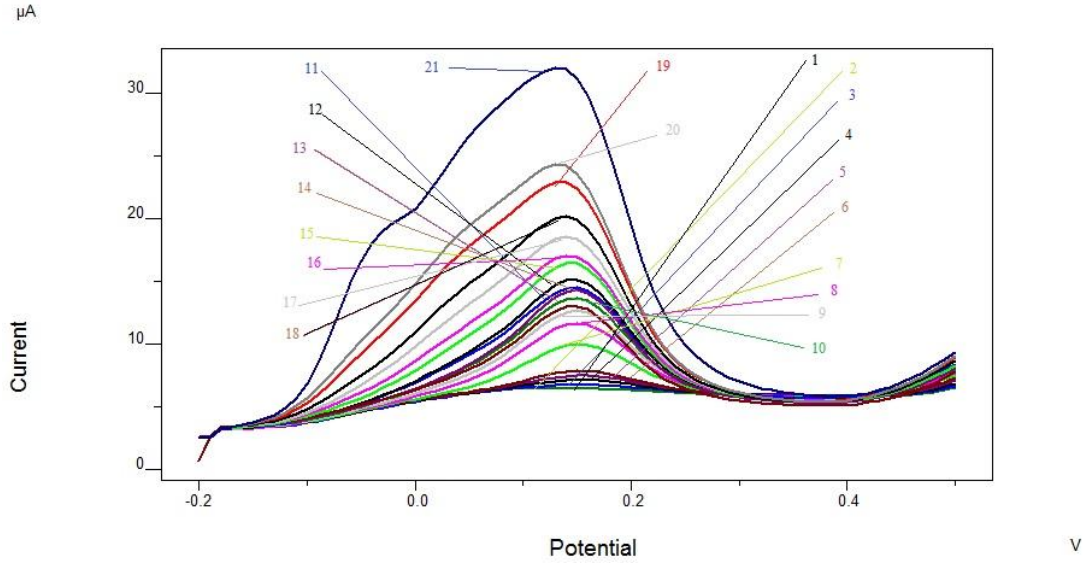
Tablo 3. 7: Puls genliği değerlerine ait Sb pik yükseklikleri



Şekil 3.27:Pik yüksekliğinin puls genliği değerine bağlı olarak değişimi (C_{Sb} : 10 $\mu\text{g/L}$)

3.3.8 Kalibrasyon Grafiği

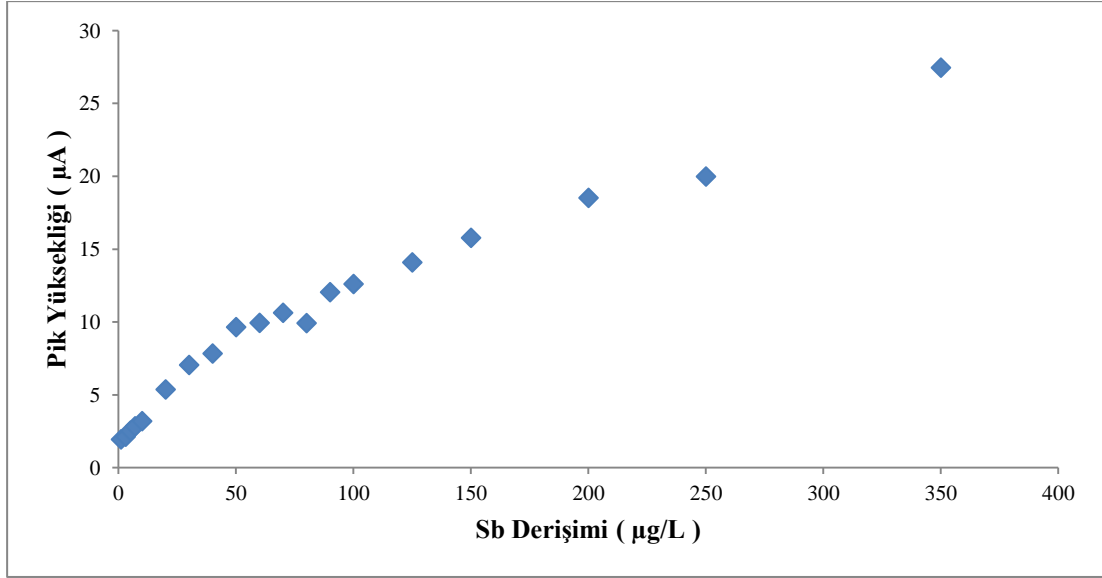
1 mol/L HCl içeren ortam üzerine artan miktarlarda Sn(II) ilavesi yapılarak optimum koşullarda kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.28' de ve voltammogramlara ait pik yükseklikleri Tablo 3.8' de verildi. Elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 3.31 ve Şekil 3.33' de verildi.



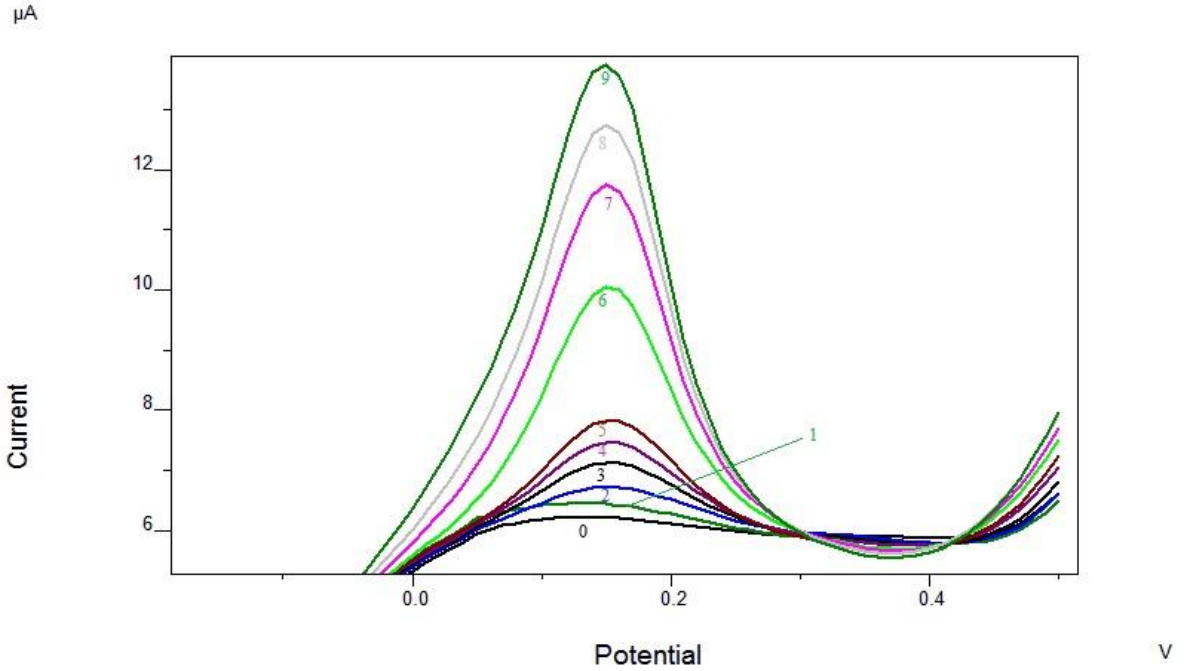
Şekil 3.28:Sb için oluşturulan kalibrasyon grafiği voltammogramları I (1) 0 μ g/L Sb (2) 1 μ g/L Sb (3) 3 μ g/L Sb (4) 5 μ g/L Sb (5) 7 μ g/L Sb (6) 10 μ g/L Sb (7) 20 μ g/L Sb (8) 30 μ g/L Sb (9) 40 μ g/L Sb (10) 50 μ g/L Sb (11) 60 μ g/L Sb (12) 70 μ g/L Sb (13) 80 μ g/L Sb (14) 90 μ g/L Sb (15) 100 μ g/L Sb (16) 125 μ g/L Sb (17) 150 μ g/L Sb (18) 200 μ g/L Sb (19) 250 μ g/L Sb (20) 300 μ g/L Sb (21) 350 μ g/L Sb (1 M HCl, C_{Sb}: 10 μ g/L, E_b: -200 mV, t_b: 180 s, t_d: 10 s, Frekans: 25 Hz, E_s: 10 mV, Puls genliği: 50 mV, E_{baş}: -200 mV, E_{bit}: 500 mV, SW)

Sb Derişimi (μ g/L)	Pik Yükkeliği (μ A)
1	1,942
3	2,127
5	2,535
7	2,839
10	3,194
20	5,368
30	7,049
40	7,834
50	9,646
60	9,936
70	10,629
80	9,92
90	12,043
100	12,604
125	14,087
150	15,773
200	18,515
250	19,978
350	27,448

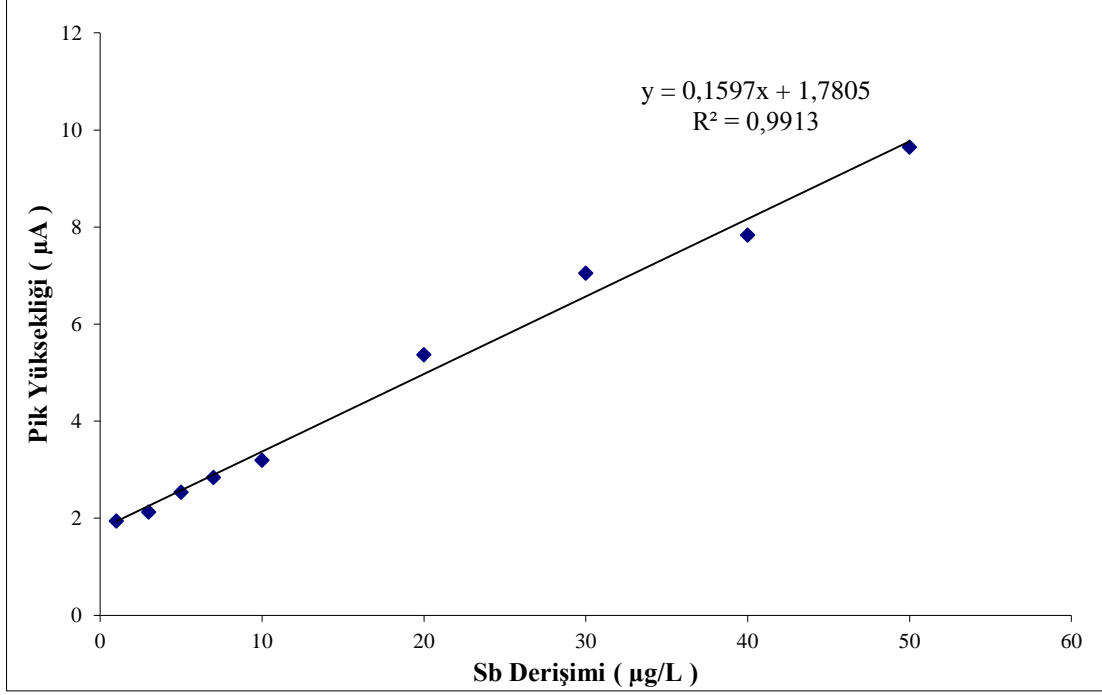
Tablo 3. 8: Sb derişimleri kalibrasyon grafiğine ait pik yükkelikleri



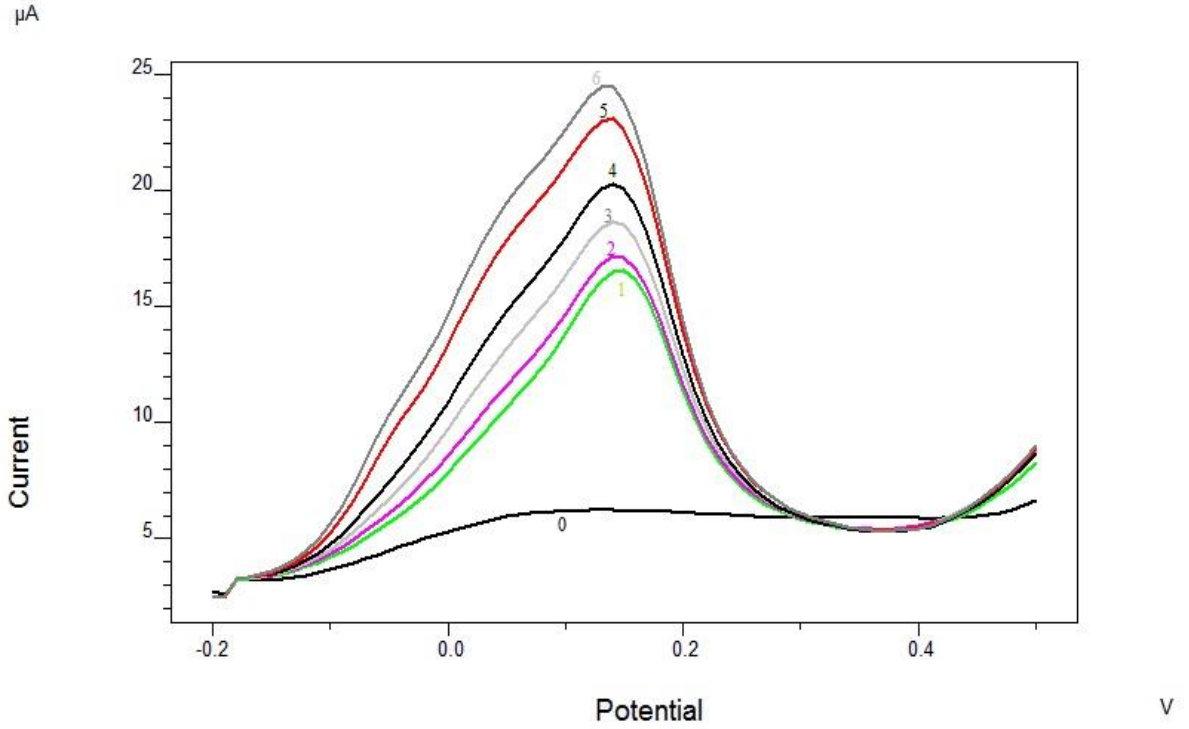
Şekil 3.29:Sb için kalibrasyon grafiği I (1 M HCl)



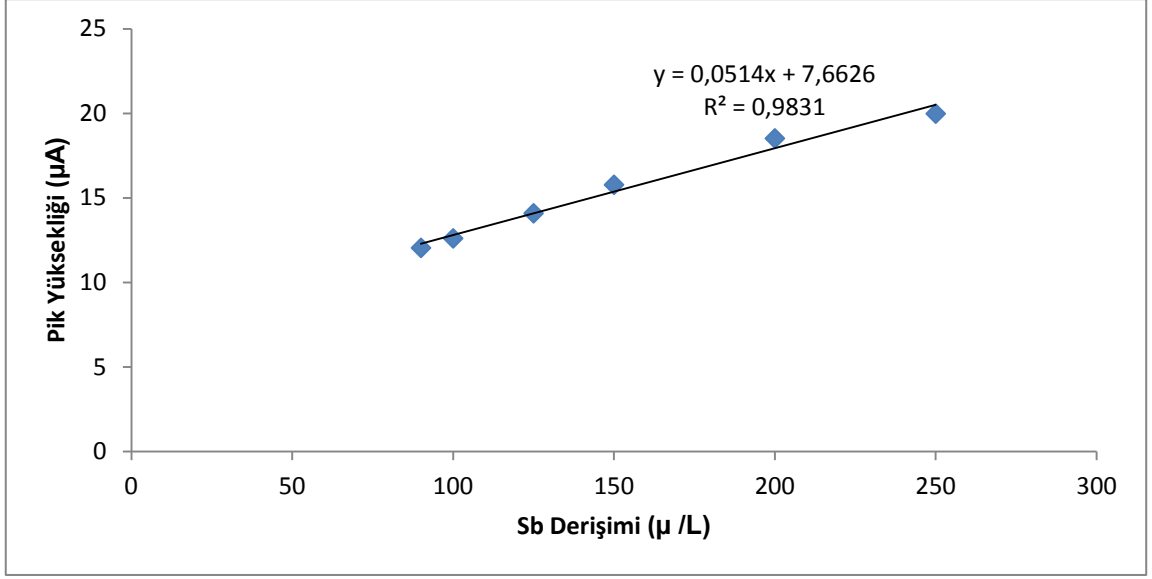
Şekil 3. 30: Sb için oluşturulan 1-50 µg/L aralığı için kalibrasyon grafiği votammogramları II (0) 0µg/L Sb (1) 1µg/L Sb (2) 3µg/L Sb (3) 5µg/L Sb (4) 7 µg/L Sb (5) 10 µg/L Sb (6) 20 µg/L Sb (7) 30 µg/L Sb (8) 40 µg/L Sb (9) 50 µg/L Sb (1 M HCl, C_{Sb} : 10 µg/L, E_b : -200 mV, t_b : 180 s, t_d : 10 s, Frekans: 25 Hz, E_s : 10 mV, Puls genliği: 50 mV, $E_{baş}$: -200 mV, E_{bit} : 500 mV, SW)



Şekil 3.31:Sb için kalibrasyon grafiği II (1 M HCl)



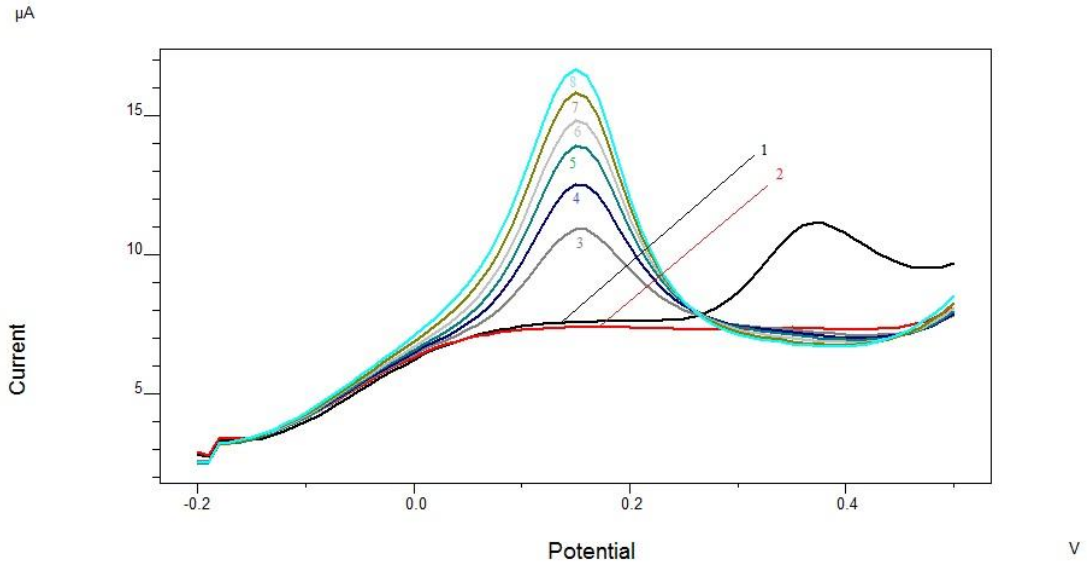
Şekil 3.32: Sb için oluşturulan 90-250 µg/L aralığı için kalibrasyon grafiği votammogramları III (0) 0µg/L Sb (1) 90µg/L Sb (2) 100µg/L Sb (3) 125µg/L Sb (4) 150 µg/L Sb (5) 200 µg/L Sb (6) 250 µg/L (1 M HCl, C_{Sb}: 10 µg/L, E_b: -200 mV, t_b: 180 s, t_d: 10 s, Frekans: 25 Hz, E_s: 10 mV, Puls genliği: 50 mV, E_{baş}: -200 mV, E_{bit}: 500 mV, SW)



Şekil 3. 33: Sb için kalibrasyon grafiği III (1 M HCl)

3.3.9 Örnek Uygulaması

Optimum koşullar bulunduktan sonra kalibrasyon grafiği oluşturulan yöntemin Balıkesir Üniversitesi çeşme suyuna uygulaması yapılmıştır. 0 µg/L ve 20 µg/L standart Sb(III) eklenmiş Balıkesir Üniversitesi çeşme suyuna, Sb' den her ekleme 10 µg/L olacak şekilde 5 standart eklenerek voltammogramlar alınmıştır ve yöntem validasyonu gün içinde ve günler arası olarak belirtilmiştir.



Şekil 3.34: Standart katma voltammogramı (1) 1 M HCl (2) 1 M HCl + 5 mL örnek (3) (2) + 20 µg/L Sb (4) (3) + 10 µg/L Sb (5) (4) + 20 µg/L (6) (5) + 30 µg/L (7) (6) + 40 µg/L (8) (7) + 50 µg/L (1 M HCl, E_b : -200 mV, t_b : 180 s, t_d : 10 s, Frekans: 25 Hz, E_s : 10 mV, Puls genliği: 50 mV, $E_{baş}$: -200 mV, E_{bit} : 500 mV, SW)

	20 µg/L
N	3
X_{ort}	20,70
s	0,51
v	0,26
% G	103,50
% Bias	3,50
% BSS	2,46
u	0,029
μ	20,70±0,60

Tablo 3. 9: Sb eklenmiş çeşme suyu örneğinde aynı gün içindeki validasyonu.

	20 µg/L
N	6
X_{ort}	20,85
s	1,68
v	2,82
% G	104,25
% Bias	4,25
% BSS	8,06
u	0,045
μ	20,85±0,94

Tablo 3. 10: Sb eklenmiş çeşme suyu örneğinde günler arası validasyonu.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Hazırlanan EBT/GCE, Au/GCE, EBT/Au/GCE, EBT/AuE elektrotlar ile yapılan çalışmalarda, orantılı antimon derişimlerine ait sağlıklı sinyaller alınmadı. Bu yüzden antimon tayini için yapılan çalışmalarda yalın altın elektrot kullanılarak devam edildi.

4.1 Gümüş-Gümüş Klorür (Ag/AgCl) Referans Elektrodunun Doğruluğu

Yapılan Ag/AgCl referans elektrodunun doğruluğunu kanıtlamak için 0,1 M KCl ve 10^{-3} M potasyum ferri-ferro siyanür çözeltisi içinde voltammogram alındı. Alınan voltammogram incelendiğinde anodik ve katodik yönde birbirine yakın demirin yükseltgenme ve indirgenme piklerinin birbirinin simetrisine yakın olduğu görüldü. Anodik ve katodik pik potansiyelleri hesaplanarak arada farkın 90 mV olduğu bulundu ve 59 mV ile 100 mV arasında olduğundan dolayı referans elektrodun başarılı bir şekilde yapıldığı kanaatına varıldı.

4.2 Eriochrome Black T Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (EBT/GCE) ile Sb Tayini

Metal tayinlerinde elektrot yüzeyini modifiye etmek duyarlılığı iyileştirmek ve daha düşük derişimlere inmekte yararlı bir parametredir. EBT kaplı modifiye elektrot ile yapılan Sb tayininde artan Sb derişimine karşı sağlıklı Sb sinyalleri elde edilemedi. Artan Sb derişimine karşı azalan Sb sinyalleri elde edildi. Ayrıca metal-ligand kompleksi için ortam eklenen kuersetin derişiminin artan Sb derişimine karşı sağlıklı sonuçlar vermediği görüldü.

4.3 Altın Film Modifiye Camımsı Karbon Elektrot (Au/GCE) ile Sb Tayini

Altın ile modifiye edilen camımsı karbon elektrot literatür çalışmalarıyla kıyaslanarak modifiye işleminin doğru şekilde yapıldığı kanıtlandı ve kuarsetinli ortamda GCE ile yapılan Sb tayininde artan Sb derişimlerine karşı tekrarlanabilir sonuçlar alınmadığından ve Sb' ye ait olan pik yüksekliklerinde pozitif yöne doğru kaymalar görüldüğünden sağlıklı sonuçlar alınamadı.

4.4 Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Film Elektrot (EBT/Au/GCE) ile Sb Tayini

İlk olarak EBT daha sonra altın ile modifiye edilen GCE elektrot ile kuarsetinli ortamda Sb tayini gerçekleştirildi. EBT kaplama işleminin doğruluğu katodik taramada görülen EBT polimerine ait iki tane indirgenme pikinin varlığı sayesinde kanıtlandı ve elektrot yüzeyinde EBT polimerinin kaplandığı görüldü. Yapılan çalışmalarda tekrarlanabilir yüzey alanı ve orantılı Sb derişimine karşı sağlıklı sinyaller alınmadı.

4.5 Eriochrome Black T Film Modifiye Altın Disk Elektrot (EBT/AuE) ile Sb Tayini

EBT modifiye edilen altın elektrot ile yapılan Sb tayininde sadece destek elektrolit çözeltisi içeren ortamda antimon pikinin beklendiği yerde geniş ve yayvan bir pik gözlemlendi. Daha sonra ortama eklenen kuarsetin ve artan Sb derişimlerine karşı oluşturulan voltammogramlarda oldukça fazla düzensizlikler ve zeminde kaymalar görüldü. Sb tayininde modifiye elektrotlar ile karşılaşılan düzensizliklerden ve istikrarsız piklerden dolayı Sb tayini altın disk elektrot ile gerçekleştirilmiştir.

4.6 Artan Sb Derişimine Karşı Diferansiyel Puls ve Kare Dalga Teknikleri Sinyallerinin Karşılaştırılması

Artan Sb derişimlerine karşı DP ve SW metotları karşılaştırıldığında Sb' ye ait pik yüksekliklerinin SW methodunda bariz bir şekilde DP' ye oranla daha yüksek olduğu görüldü. Bu yüzden tepkimemenin hızlı gerçekleştiği kanısına varıldı. Piklerin yüksek olması doğru orantılı olarak duyarlılığıda iyileştirdiğinden Sb tayini için SW metodu uygun görüldü ve kullanıldı.

4.7 HCl Derişimin Etkisi

Analiz için kullanılan destek elektrolitin derişimi pik yüksekliğinde oldukça etkili ve önemli bir ölçüdür. Bu sebeple 0,01-0,1 ve 1 M HCl derişimine sahip çözelti ortamında voltammogramlar alınmıştır. Alınan voltammogramlara göre Sb' ye ait pik akımının en yüksek olduğu ortam 1M HCl çözeltisi içeren ortam olduğu görüldü. Ayrıca HCl derişimi arttıkça pik potansiyelinin negatif yöne doğru kayma görüldü. Bunun sonucunda ise 1M HCl içeren ortamda Sb(III)' ün Sb(V) yükseltgenme piki 0,4 V civarında görüldü. Bu yükseltgenme piki sayesinde duyarlılığın daha iyi olduğu belirlendi. Bu yüzden optimum parametre olarak 1M HCL içeren ortamda Sb tayini gerçekleştirildi.

4.8 Biriktirme Süresinin Etkisi

Pik yüksekliğine biriktirme süresinin etkisini incelemek amacıyla 1 M HCl ve 10 µg/L Sb içeren ortamda 30-60-90-120-150-180-210-240-270-300-330 ve 360 s sürelerde biriktirme yapılarak voltammogramlar alındı. Voltammogramlardan görüldüğü gibi 210 sn' ye kadar doğrusal bir artış gözlendi daha da fazla sürelerde biriktirme yapıldığında ise doğrusal artışlar gözlenmedi ve Sb' ye ait pik yüksekliklerinin bitiş noktasından sonra zeminde kaymalar ve pik genişlemeleri gözlendi. Sonuç olarak 210 sn biriktirme süresinden sonra Sb' ye ait piklerde karşılaşılan düzensizliklerden dolayı optimum biriktirme süresi 180 s seçildi ve optimum parametre olarak belirlendi.

4.9 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Pik yüksekliğine biriktirme potansiyeli değerinin etkisini incelemek amacıyla 1 M HCl ve 10 µg/L Sb içeren ortamda 0,-100,-200,-300,-400 mV potansiyel değerlerinde biriktirme yapılarak voltammogramlar alınmıştır. 0 mV' dan -200 mV' a kadar artış gözlemlendi ve bu nokta en yüksek değeri aldıktan sonra daha negatif potansiyele gidildiğinde azalma görüldü. Bu yüzden daha sonraki çalışmalarda biriktirme potansiyeli olarak -200 mV seçildi.

4.10 Adım Genliğinin Etkisi

Cihaz parametrelerinden olan adım genliğinin pik yüksekliğine etkisini belirlemek amacıyla 1 M HCl ve 10 µg/L Sb içeren ortamda 1-3-5-7-10-15-25 ve 50 mV adım genliği değerlerinde voltammogramlar alındı. Voltammogramlardan görüldüğü üzere 10 mV' a kadar doğrusal bir artış gözlemlendi ve 10 mV' tan 25 mV' a kadar doğrusal olmayan bir artış ve pikte genişlemeler görüldü daha yüksek adım genliği uygulandığında ise pik yüksekliğinde azalma görüldü.

4.11 Frekans Etkisi

Frekans değerinin pik yüksekliğine etkisini belirlemek amacıyla 1 M HCl ve 10 µg/L Sb içeren ortamda 2-5-10-25 ve 50 Hz frekans değerlerinde değerlerinde voltammogramlar alındı. Sb derişimine karşı artan frekans değerlerinin içerdiği voltammogramlara bakıldığında 10 Hz frekans değerinden sonra artan frekans değerlerine göre Sb sinyallerinde orantılı bir artış gözlemlendi. Optimum parametre olarak orta değer olan 25 Hz frekans değeri seçildi.

4.12 Puls Genliğinin Etkisi

Puls genliğinin pik yüksekliğine etkisini incelemek amacıyla 1 M HCl ve 10 µg/L Sb içeren ortamda 1-5-10-25-50-75-100-150 ve 250 mV puls genlikleri ayrı ayrı uygulanarak voltammogramlar alındı. 10 mV ile 100 mV arasında doğrusal bir artış

gözlendi. Artan puls genliğine bağlı olarak Sb sinyallerinde negatif yöne doğru kaymalar ve zeminde düzensizlikler görüldü. 250 mV puls genliğinde Sb' ye ait pik tamamen kaybedildi. Sonuç olarak doğrusal aralığın arasında bulunan 50 mV puls genliği seçildi ve optimum parametre olarak belirlendi.

4.13 Kalibrasyon Grafiği

Çözelti ve cihaz parametreleri optimize edildikten sonra yalın altın elektrot ile Sb tayini için kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Kalibrasyon grafiğine göre 1 - 50 µg/L ve 90 – 250 µg/L Sb derişimine karşı oluşturulan voltammogramlarda doğrusal bir artış görüldü. 60 – 80 µg/L Sb ve 250 µg/L Sb katımlarından sonra doğrusallıktan sapmalar görüldü. Sonuç olarak kalibrasyon grafiğinin duyarlılığın daha yüksek olmasından dolayı 1 µg/L – 50 µg/L arasında doğrusal artış kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığı seçildi ve doğru denklemi ise $I_p (\mu A) = 0,1597 (\pm 0,0057) C_{Sb} + 1,7805 (\pm 0,1410) (r = 0,9913)$ olarak bulundu. Kalibrasyon grafiğinin standart hatasından ($S_{y/x}$) faydalanarak yöntemin belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 5,874 µg/ ve 17,801 µg/l olarak hesaplandı.

4.14 Örnek Uygulaması

Oluşturulan yöntem ile çeşme suyunda doğrudan Sb tayini yapıldı ve belirtme alt sınırı değerinin altında bulundu. Bu yüzden örnek üzerine 20 µg/L olacak şekilde standart Sb ilavesi yapıldı. Gün içinde ve günler arası olmak üzere yapıldı. Sonuçta ortalama geri kazanım sırasıyla % 103,50 ve% 104,25 olarak bulundu.

4.15 Sonuç

Bu çalışmadaeriochrome black t film modifiye camımsı karbon elektrot (EBT/GCE), altın film modifiye camımsı karbon elektrot (Au/GCE), altın modifiye eriochrome black t film kaplı camımsı karbon elektrot (EBT/Au/GCE), eriochrome black t film modifiye altın disk elektrot (EBT/AuE) ve altın disk elektrot (AuE) laboratuvar şartlarında hazırlandı ve voltammetrik olarak Sb tayininde

kullanılabilirliği araştırıldı. Bu elektrotlardan sadece altın disk elektrot ile yapılan çalışmalarda Sb derişimine karşı sağlıklı ve orantılı sinyaller alındı. Altın disk elektrot ile çalışma koşulları optimize edilerek yöntem validasyonu hesaplandı. Deneysel parametreler sırasıyla 1 M HCl çözeltisi, biriktirme potansiyeli -200 mV, biriktirme süresi 180 s, puls genliği 50 mV, frekans 25 Hz ve adım genliği 10 mV olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon grafiğinin 1 - 50 µg/L arasında doğrusal denklemi $I_p (\mu A) = 0,1597 (\pm 0,0057) C_{Sb} + 1,7805 (\pm 0,1410) (r = 0,9913)$ olarak bulunmuştur. Kalibrasyon grafiğinin standart hatasından ($S_{y/x}$) faydalanarak yöntemin belirtme sınırı ve tayin sınırı sırasıyla 5,874 µg/L ve 17,801 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntem Balıkesir Üniversitesi çeşme suyunda uygulanmış ve içme suyunda Sb LOD' nin altında saptanmıştır. 20 µg/L Sb eklenmiş örnekteki geri kazanım ise gün içinde ve günler arası olmak üzere sırasıyla % 103,50 ve % 104,25 olarak hesaplanmıştır. Bu yöntem Balıkesir Üniversitesi çeşme suyu örneğinde Sb tayini için doğru ve orantılı sinyal verdiği görüldü. Uygulanan bu yöntemin farklı örneklerde Sb tayini için kullanılabilirliğinin araştırılması daha sonraki çalışmalara bırakıldı.

5. KAYNAKLAR

- [1] Toghil, K.E., Lu, M. and Compton, R.G, ‘‘Electrochemical determination of antimony’’, *Int. J. Electrochem. Sci.*, (6), 3057-3076, (2011).
- [2] Wikipedia, ‘‘Antimony [online]’’, (8 Aralık 2016), <https://en.wikipedia.org/wiki/Antimony>, (2016).
- [3] Roper, W.L., ‘‘Toxicological profile for antimony and compounds [online]’’, (8 Aralık 2016), <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp23.pdf>., (1992).
- [4] Montserret, F., Nelson, B. and Yu-Wei, C., *Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence*, 57, *Earth-Science Reviews*, 125-176, (2002).
- [5] Zong, P., Long, J. and Nagose, J., ‘‘Determination of total antimony (III,V) by square-wave anodic stripping voltammetry with in situ plated bismuth film electrode’’, *Intern. J. Environ. Anal.Chem.*, (91), 421-430, (2011).
- [6] Wikipedia, ‘‘Polyethyleneterephthalate [online]’’, (8 Aralık 2016), https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate, (2016).
- [7] Erik, E.Z., ‘‘Tifensülfüron – Metil Herbisitinin Diferansiyel Puls Polarografisiyle Tayini’’, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 34-56, Ankara, (2007).
- [8] Şahin, İ., ‘‘Voltammetrik Yöntemlerle Bor Tayini ve Uygulamaları’’, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2007).
- [9] Radiometer Trace Lab 50 Introduction Manual.
- [10] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Timothy, A.N. *Enstrümental Analiz*, (Çev: Kılıç. E., Köseoglu, F., Yılmaz. H.), Bilim Yayıncılık, 563-670, (1997).

- [11] Tural, H., Gökçel, H.İ., ve Ertas, F.N., *Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler*, No: 186 Bornava-İzmir: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, (2006).
- [12] Dursun, Z. ve Nişli, G., “Kimyasal modifiye elektrotlarının hazırlanması, uygulanması ve karakterizasyonu”, (ed: Karakoç, Ö.), *Elektrokatalitik sistemler ve uygulamaları*, Balıkesir: Dinçer ofset, 107-129, (2014).
- [13] Güney, S., “Modifiye Elektrotların Geliştirilmesi ve Voltammetrik Tayinlerde Kullanılmalarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, İstanbul, (2010).
- [14] Baycan, F., “Zopiklon’ un Voltammetrik Metotlar ile Elektrokimyasal Davranışının İncelenmesi ve İlaçlarda Kantitatif Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Çanakkale, (2006).
- [15] Wang, J., *Analytical Electrochemistry*, New Jersey: Hoboken, 134-135, (2006).
- [16] Nisli, G. ve Ertas, F.N., *Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu II Kitabı Ed.*, Bornava-İzmir: Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, (2006).
- [17] Kounaves, S.P., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Virginia: National Science Foundation, ISBN: 0-13-177338-0, (1997).
- [18] Tünay, Z., “Alizarin Red S Varlığında Molibden ve Bor’ un Ayrı Ayrı Voltammetrik Tayini”, Doktora tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir, 36-38, (2010).
- [19] Gökçel, H.İ., Anık, Ü. ve Ertas, F. N., “Elektrokimyasal Sıyırma Teknikleri”, (ed: Karakoç, Ö.), *Elektrokatalitik Sistemler ve Uygulamaları*, Balıkesir: Dinçer Ofset, 61-68, (2014).
- [20] Gökmen, D., “Kalem Grafit Elektrotta Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Antimon Tayini”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir, (2012).

- [21] Wei, Q., Jang, J., Zhang, Y., Chang, G. and D. B., “Determination of antimony(III) in environmental water samples in microemulsion system by the fluorescence quenching method”, *Talanta*, (58), 419-429, (2002).
- [22] Lopez, G. I., Rengevicova, S., Munoz, M. S. and Hernandez, M. C., “Speciation of very low amounts of antimony in waters using magnetic core-modified silver nanoparticles and electrothermal atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, (162), 309-315, (2017).
- [23] Ordonez, J., Fernandez, L., Romero, H., Carrera, P. and Alvarado, J., “Electrochemical generation of antimony volatile species, stibine, using gold and silver mercury amalgamated cathodes and determination of Sb by flame atomic absorption spectrometry”, *Talanta*, (141), 259-266, (2015).
- [24] Fuentes, E., Pinochet, E., Gregori, D.I. and Gautier, P.M., “Redox speciation analysis of antimony in soil extracts by hydride generation atomic fluorescence spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (58), 1279-1289, (2003).
- [25] Perenvi, Z.K., Jankovics, P., Sugar, E. and Lasztity, A., “Solid phase chelating extraction and separation of inorganic antimony species in pharmaceutical and water samples for graphite furnace atomic absorption spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (63), 445-449, (2008).
- [26] Thangavel, S., Dash, K., Dhavile, S.M. and Sahayam, A.C., “Determination of traces of As, B, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Si and Te in high-purity nickel using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES)”, *Talanta*, (131), 505-509, (2015).
- [27] Chih-Shyue, C., Shiuh-Jen, J., “Determination of As, Sb, Bi and Hg in water samples by flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry with an insitu nebulizer/hydride generator”, *Spectrochimica Acta Part B*, (51), 1813-1821, (1996).

- [28] Sun, Y.C., Yang, J.Y., Lin, Y.F. and Yang, M.H., “Determination of antimony(III,V) in natural waters by coprecipitation and neutron activation analysis” *Analytica Chimica Acta*, (276), 33-37, (1993).
- [29] Yılmaz, S.B., “Adsorptif Katodik Sıyırma Voltammetrisi ile Antimon Tayini”, Yüksekisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, (2006).
- [30] Lexa, J. and Stulik, K., “Simultaneous determination of arsenic, antimony and tin by fast-scan differential-pulse polarography and its application to alloy steels”, *Talanta*, (29), 1089-1095, (1982).
- [31] Fang, H., Zhang, J., Zhou, S., Dai, W., Li, C., Du, D. and Shen, X., “Submonolayer deposition on glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetry: An ultra sensitive method for antimony in tap water”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (210), 113-119, (2015).
- [32] Sezgin, H.V., Dilgin, Y. and Gökçel, H.İ., “Adsorption and deposition-assisted anodic stripping voltammetry for determination of antimony(III) in presence of hematoxylin on glassy carbon electrode”, *Talanta*, “in press”, (2016).
- [33] Joy, M.C. and Rosamilia J. M., “Differential pulse polarography of germanium(IV), tin(IV), arsenic(V), antimony(V), selenium(IV) and tellurium(VI) at the static mercury drop electrode in catechol—perchlorate media”, *Analytica Chimica Acta*, (142), 231-238, (1982).
- [34] Verbeek, F. and Temmerman, E., “The determination of traces of antimony, tin and arsenic in cadmium by pulse polarography”, *Analytica Chimica Acta*, (43), 263-272, (1968).
- [35] Fang, H., Zhang, J., Zhou, S., Dai, W., Li, C., Du, D. and Shen, X., “Submonolayer deposition on glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetry: An ultra sensitive method for antimony in tap water”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (210), 113-119, (2015).

- [36] Sezgin, H.A., Gökçel. H.İ. ve Dilgin, Y., “Adsorptive anodic stripping voltammetric determination of antimony(III) on a glassy carbon electrode using rivastigmine as a new chemical receptor”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2014).
- [37] Rojas, C., Arancibia, V., Gomez, M. and Nagles, E., “High sensitivity adsorptive stripping voltammetric method for antimony(III) determination in the presence of quercetin-5'-sulfonic acid”, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, (185), 560-567, (2013).
- [38] Renedo, O.D. ve Martinez, M.J.A., “Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbon screen-printed electrodes”, *Analytica Chimica Acta*, 589, 255-260, (2007).
- [39] Guo, H., Li, Y., Chen, X., Nie L and He, N., “Determination of Trace Antimony (III) by Adsorption Voltammetry at Carbon Paste Electrode”, *Sensors (Basel)*, 284-292, (2005).
- [40] Shpigun, L.K. and Lunina V.K., “Electrochemical Sensors for the Stripping Voltammetric Determination of Antimony(III)”, *Journal of Analytical Chemistry*, (58), 983-989, (2003).
- [41] Su, J., Zhong, S., Li, X. and Zoub, H., “Determination of Trace Antimony by Square-Wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry at an Ex Situ Prepared Bismuth Film Electrode”, *Journal of The Electrochemical Society*, 512-516, (2014).
- [42] Şahin, İ., Ertaş, F.N. and Nakiboğlu, N., “Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Antimony by Using Alizarin Red S”, *JournalAnalytical Letters*, (41), 2621-2633, (2008).
- [43] Than, L.C., Feng, L.Y., Narasaki, H. and Chen, Y.H., “Speciation of antimony(III) and antimony(V) using hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with the rate of pre-reduction of antimony”, *Analytica Chimica Acta*, (386), 297-304, (1991).