

**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**ALİZARİN RED S VARLIĞINDA MOLİBDEN VE BOR'UN AYRI AYRI
VOLTAMMETRİK TAYİNİ**

DOKTORA TEZİ

ZEKİ TÜNAY

Balıkesir, Ocak -2010

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ALİZARİN RED S VARLIĞINDA MOLİBDEN VE BOR'UN AYRI AYRI
VOLTAMMETRİK TAYİNİ

DOKTORA TEZİ

ZEKİ TÜNAY

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU

Sınav Tarihi: 20.01.2010

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. F. Nil ERTAŞ (EÜ)

Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU (Danışman-BAÜ)

Doç. Dr. Raif KURTARAN (BAÜ)

Doç. Dr. Yusuf DİLGİN (ÇOMÜ)

Yrd. Doç. Dr. Sema B. YAŞAR (BAÜ)

Enstitü

Yönetim

Kurulunun.....tarih.....sayılı

oturumunun.....nolu kararı ile.....mezun olmuştur.

Balıkesir, Ocak -2010

Bu alışma Balıkesir Üniversitesi Rektrlğ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 2008/29 Nolu Proje ile desteklenmiştir. Balıkesir Üniversitesi Rektrlğ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

ÖZET

ALİZARİN RED S VARLIĞINDA MOLİBDEN VE BOR'UN AYRI AYRI VOLTAMMETRİK TAYİNİ

Zeki TÜNAY

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya

(Doktora Tezi /Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Balıkesir, Ocak-2010

Bu çalışmada, Alizarin Red S (ARS) ile kompleks oluşturabilen molibden ve bor'un voltammetrik tayin koşulları araştırılmış ve iki yeni voltammetrik yöntem geliştirilmiştir. Molibden tayini asılı cıva damla elektrodu (HMDE) yüzeyine adsorplanmış Mo(VI)-ARS kompleksindeki molibdenin indirgenmesinin persülfat tarafından katalizlenmesine dayanmaktadır. Bor tayini ise elektrot yüzeyine adsorplanmış B-ARS kompleksindeki ARS'nin kobalt ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrottaki (CoPc-CPE) yükseltgenmesi izlenerek gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ARS'nin hem HMDE'daki ve hem de CoPc-CPE'daki voltammetrik davranışı da incelenmiştir.

Molibden tayini için geliştirilen adsorptif katalitik sıyırma voltammetrik yöntemde pik akımını etkileyen parametreler destek elektrolit, pH; ARS derişimi, biriktirme potansiyeli ve persülfat derişimi sırasıyla asetik asit-fosforik asit karışımı, pH=4.25, 1.25×10^{-7} mol/L, 0 mV ve 1×10^{-3} mol/L olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen kalibrasyon grafiğinin denklemi $I_p = 62.899 C_{Mo} + 17.356$ ve korrelasyon katsayısı 0.999 olarak bulunmuştur. Yöntemin belirtme alt sınırı ve tayin sınırı destek elektrolitin standart sapması esas alınarak sırasıyla 0.046 ve 0.150 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğrusal aralığı 0.15-5.00 $\mu\text{g/L}$ 'dir. İçme suyu örneklerinde 1 ve 3 $\mu\text{g/L}$ Mo derişimleri için gerikazanımlar sırasıyla %90 ve %93 ve 3 $\mu\text{g/L}$ için bağıl standart sapma %2.88 olarak bulunmuştur. Yöntemde 100 $\mu\text{g/L}$ As(III), Ni(II) ve Zn, 50 $\mu\text{g/L}$ Al(III) girişim yapmamaktadır. Sb(III) ise ciddi girişim yapmaktadır.

Bor tayini için geliştirilen CoPc-CPE'da adsorptif anodik sıyırma voltammetrik yönteminde pik akımını etkileyen parametreler destek elektrolit, pH; ARS derişimi, ve biriktirme potansiyeli sırasıyla amonyum asetat-amonyak karışımı, pH=7.5, 1×10^{-5} mol/L ve -800 mV olarak belirlenmiştir. Yöntemde biriktirme süresine bağıl olarak doğru denklemi ve doğrusal aralık değişmektedir. Biriktirme süresinin 0, 30 ve 60 saniye olduğu durumlar için elde edilen kalibrasyon grafiklerinin

doğru denklemleri, korrelasyon katsayıları ve doğrusal aralıkları sırasıyla $I_p=376.64C_B+ 2982.10$, $r=0.998$, $0.213-1.000 \mu\text{g/L}$, $I_p=11.0C_B+ 1737.50$, $r=0.994$, $32.9-70.0 \mu\text{g/L}$ ve $I_p=500.23C_B+ 2824.10$, $r=0.998$, $0.26-1.00 \mu\text{g/L}$ 'dir. Yöntemin belirtme alt sınırı ve tayin sınırı kalibrasyon grafiğinin tüm noktalarından hesaplanan standart sapma esas alınarak her bir biriktirme süresi için sırasıyla 0.064 ve 0.213 mg/L , 9.9 ve $32.9 \mu\text{g/L}$ ve 0.078 ve $0.259 \mu\text{g/L}$ olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği 30 s biriktirme süresi için içme suyu örneklerinde standart katma yöntemi uygulanarak ve Azomethin H yöntemi ile kıyaslanarak test edilmiştir. Gerikazanım değerleri $\%99-104$ aralığında ve yüzde bağlı standart sapmalar ise $<\%10$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca iki yöntemin ortalamaları t testi ile karşılaştırılmış ve $\%95$ olasılıkla anlamlı bir fark olmadığı bulunmuştur.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Molibden, bor, adsorptif katalitik sıyrma voltammetrisi, karbon pasta elektrodu, asılı cıva damla elektrodu, ARS, su analizi.

ABSTRACT

SEPARATE VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF MOLYBDENUM AND BORON IN THE PRESENCE OF ALIZARIN RED S

Zeki TÜNAY

Bahkesir University, Institution of Sciences,
Department of Chemistry, Analytical Chemistry

(PhD Thesis /Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nuri NAKİBOĞLU)

Bahkesir, January-2010

In this study, voltammetric determination conditions of molybdenum and boron formed complex with Alizarin Red S (ARS) have been investigated and two new voltammetric method were developed. The method developed for determination of molybdenum is based on the catalizing of the reduction of molybdenum (VI) to molybdenum (V) in the Mo(VI)-ARS complex, adsorbed on the hanging mercury drop electrode (HMDE), by persulphate. The method developed for determination of boron was performed by monitoring the oxidation of ARS in the B-ARS complex adsorbed on the cobalt phthalocyanin modified carbon paste electrode (CoPc-CPE) surface. Additionally, the voltammetric behaviours of ARS were investigated at HMDE and CoPc-CPE.

The parameters affected peak current such as supporting electrolyte, pH, accumulation potential and concentration of persulphate in the adsorptive catalytic stripping method developed for determination of molybdenum were determined as acetic acid-phosphoric acid mixture, pH=4.25, 1.25×10^{-7} mol/L, 0 mV ve 1×10^{-3} mol/L, respectively. The calibration equation and coefficient of correlation obtained at the optimum conditions were found as $I_p = 62.899C_{Mo} + 17.356$ and 0.999. The detection limit and quantitation limit of the method based on the standart deviation of blank were calculated as 0.046 ve 0.15 $\mu\text{g/L}$. The linear range of the method is 0.15-5.0 $\mu\text{g/L}$. The recoveries for 1 and 3 $\mu\text{g/L}$ molybdenum in the drinking water samples were found as 90% and 93%, respectively. Relative standart deviation for 3 $\mu\text{g/L}$ molybdenum is 2.88%. 100 $\mu\text{g/L}$ As(III), Ni(II) and Zn, 50 $\mu\text{g/L}$ Al(III) did not interfere while serious interference was observed from Sb(III).

The parameters affected peak current such as supporting electrolyte, pH and accumulation potential in the adsorptive anodic stripping method using CoPc-CPE developed for determination of boron were determined as ammonium acetate-ammonia mixture, pH=7.5, 1×10^{-5} mol/L and -800 mV, respectively. The calibration equation and the linear range were different according to accumulation

time used. The calibration equations, coefficient of correlation and the linear range obtained for accumulation time of 0, 30 and 60 s were found as $I_p=376.64C_B+ 2982.1 \mu\text{g/L}$, $r=0.998$, 0.213-1.00 $\mu\text{g/L}$, $I_p=11.0C_B+ 1737.5$, $r=0.994$, 32.9-70.0 $\mu\text{g/L}$ ve $I_p=500.23C_B+ 2824.1$, $r=0.998$, 0.26-1.0 $\mu\text{g/L}$, respectively. The detection limit and quantitation limit of the method based on the standart deviation calculated from all points of the calibration equation were calculated as 0.064 and 0.213 mg/L, 9.9 and 32.9 $\mu\text{g/L}$ and 0.078 and 0.259 $\mu\text{g/L}$, respectively. The accuracy and repeatability of the method were checked by applying the standart addition method for 30 s accumulation time and by comparing the results obtained from Azomethin H method. The recoveries were calculated in the range of 99-104% and the relative standard deviations were $<10\%$. The results obtained from two method were compared by using student's t-test and statistical difference was not found between the results for 95% confidence level.

KEY WORDS:: Molybdenum, boron, adsorptive catalytic stripping voltammetry, carbon paste electrode, hanging drop mercury electrode, alizarin red S, analysis of water.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	III
ABSTRACT, KEY WORDS	V
İÇİNDEKİLER	VII
SEMBOL LİSTESİ	XII
ŞEKİL LİSTESİ	XIV
TABLO LİSTESİ	XVII
ÖNSÖZ	XIX
1. GİRİŞ	20
1.1 Eser Analiz ve Önemi	20
1.2 Voltammetri	21
1.2.1 Voltammetride Akım	21
1.2.2 Voltammogram	22
1.2.3 Voltammetride Kullanılan Çalışma Elektrotları	23
1.2.3.1 Civa Kökenli Elektrotlar	25
1.2.3.2 Katı Elektrotlar	26
1.2.3.3 Modifiye Elektrotlar	28
1.2.4 Voltammetrik Teknikler	28
1.2.4.1 Direkt Voltammetrik Teknikler	28
1.2.4.2 Sıyırma Teknikleri	36
1.2.5 Katalitik Sistemlerin Sınıflandırılması ve Karakteristiği	38
1.2.5.1 Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisinde Duyarlık	47
1.2.6 Voltammetride Girişimler	49
1.2.7 Voltammetrik Yöntemlerle Duyarlık Ne Kadar İyileştirilebilir?	50
1.3 Alizarin Red S (ARS)	51
1.4 Molibden	52
1.5 Molibden Tayin Yöntemleri	56
1.5.1 Spektroskopik Yöntemler	56
1.5.1.1 Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi ile Molibden Tayin Yöntemleri	56

1.5.1.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi(AAS) ile Molibden Tayini	64
1.5.1.3 Atomik Emisyon Spektroskopisi(AES) ile Molibden Tayini	68
1.5.1.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) ile Molibden Tayini	70
1.5.2 Elektroanalitik Yöntemler	71
1.5.2.1 Voltammetrik Molibden Tayin Yöntemleri	71
1.5.2.2 İyon Seçici Elektrot (Potansiyometrik Yöntem) ile Molibden Tayini	78
1.6 Mevcut Molibden Tayin Yöntemlerinde Durum	78
1.7 Bor	88
1.8 Bor Tayin Yöntemleri	90
1.8.1 Volumetrik Yöntem ile Bor Tayini	90
1.8.2 Spektroskopik Yöntemler	91
1.8.2.1 Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi ile Bor Tayin Yöntemleri	91
1.8.2.2 Florimetrik Bor Tayin Yöntemleri	95
1.8.2.3 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) ve Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) ile Bor Tayin Yöntemleri	97
1.8.2.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) ile Bor Tayin Yöntemleri	98
1.8.3 Nükleer Tepkimeye Dayalı Bor Tayin Yöntemleri	100
1.8.4 Kromatografik Yöntem ile Bor Tayini	101
1.8.5 Elektroanalitik Yöntemler	102
1.8.5.1 Kondüktometrik Yöntem ile Bor Tayini	102
1.8.5.2 Potansiyometrik Yöntem ile Bor Tayini	102
1.8.5.3 Polarografik Yöntem ile Bor Tayini	103
1.8.5.4 Voltammetrik Bor Tayin Yöntemleri	103
1.9 Mevcut Bor Tayin Yöntemlerinde Durum	105
2. MATERYAL ve METOT	114
2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	114
2.2 Molibden ve Bor Deneylei için Yapılan İşlemler	117
2.2.1 Molibden Deneylei için Yapılan İşlemler	117

2.2.2	Bor Deneyleri için Yapılan İşlemler	117
2.2.2.1	Yalın Karbon Pasta Elektrotunun (Yalın CPE) Hazırlanışı	118
2.2.2.2	Kobalt(II) Ftalosiyanın Modifiye Karbon Pasta Elektrodunun (CoPc-CPE) Hazırlanışı	118
2.3	Alizarin Red S (ARS) Ligandının Asılı Cıva Damla Elektrodundaki (HMDE) Voltammetrik Davranışları	119
2.4	Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Molibden Tayini	119
2.4.1	Molibden-ARS Kompleksinin ve Molibden-ARS-Persülfat Sisteminin Voltammetrik Özellikleri	119
2.4.2	pH ve Destek Elektrolit Türünün Etkisi	120
2.4.3	ARS Derişiminin Etkisi	121
2.4.4	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	121
2.4.5	Biriktirme Süresinin Etkisi	121
2.4.6	K ₂ S ₂ O ₈ Derişiminin Etkisi	122
2.4.7	Yöntemin Validasyonu	122
2.5	CoPc-CPE'unda Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini	122
2.5.1	ARS'nin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları	122
2.5.1.1	ARS'nin Yalın CPE'undaki Voltammetrik Özellikleri	123
2.5.1.2	ARS'nin CoPc-CPE'undaki Voltammetrik Özellikleri	123
2.5.2	Bor-ARS Kompleksinin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Özellikleri	124
2.5.3	pH Etkisi	124
2.5.4	ARS Derişiminin Etkisi	125
2.5.5	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	125
2.5.6	Biriktirme Süresinin Etkisi	125
2.5.7	Yöntem Validasyonu	126
3.	BULGULAR	127
3.1	Alizarin Red S (ARS) Ligandının Asılı Cıva Damla Elektrodundaki (HMDE) Voltammetrik Davranışları	127
3.2	Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Molibden Tayini	128
3.2.1	Molibden-ARS Kompleksinin ve Molibden-ARS-Persülfat Sisteminin Voltammetrik Özellikleri	128

3.2.2	pH ve Destek Elektrolit Türünün Etkisi	132
3.2.3	ARS Derişiminin Etkisi	136
3.2.4	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	139
3.2.5	Biriktirme Süresinin Etkisi	140
3.2.6	$K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi	142
3.2.7	Yöntem Validasyonu	144
3.3	CoPc-CPE'unda Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini	150
3.3.1	ARS'nin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları	150
3.3.1.1	ARS'nin Yalın CPE'undaki Voltammetrik Özellikleri	150
3.3.1.2	ARS'nin CoPc-CPE'undaki Voltammetrik Özellikleri	151
3.3.2	Bor - ARS Kompleksinin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Özellikleri	154
3.3.3	pH Etkisi	157
3.3.4	ARS Derişiminin Etkisi	160
3.3.5	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	161
3.3.6	Biriktirme Süresinin Etkisi	163
3.3.7	Yöntem Validasyonu	165
4.	TARTIŞMA VE SONUÇ	177
4.1	Alizarin Red S (ARS) Ligandının Asılı Cıva Damla Elektrodundaki (HMDE) Voltammetrik Davranışları	177
4.2	Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Molibden Tayini	178
4.2.1	Molibden-ARS Kompleksinin ve Molibden-ARS-Persülfat Sisteminin Voltammetrik Özellikleri	178
4.2.2	pH ve Destek Elektrolit Türünün Etkisi	180
4.2.3	ARS Derişiminin Etkisi	181
4.2.4	Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	182
4.2.5	Biriktirme Süresinin Etkisi	182
4.2.6	$K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi	182
4.2.7	Yöntem Validasyonu	183
4.3	CoPc-CPE'unda Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini	184
4.3.1	ARS'nin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları	184

4.3.1.1 ARS'nin Yalın CPE'undaki Voltammetrik Özellikleri	184
4.3.1.2 ARS'nin CoPc-CPE'undaki Voltammetrik Özellikleri	184
4.3.2 B-ARS Kompleksinin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Özellikleri	185
4.3.3 pH Etkisi	186
4.3.4 ARS Derişiminin Etkisi	186
4.3.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi	187
4.3.6 Biriktirme Süresinin Etkisi	187
4.3.7 Yöntem Validasyonu	187
5 KAYNAKLAR	192

SEMBOL LİSTESİ

Sembol	Adı
A	Elektrot alanı
A_e	Elektrot sabiti
C	Derişim
D	Difüzyon katsayısı
E	Elektrot potansiyeli
$E_{1/2}$	Yarıdalga potansiyeli
E_{bir}	Biriktirme potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
$E_{baş}$	Başlangıç potansiyeli
E_{ara}	Ara potansiyel
$E_{bitiş}$	Bitiş potansiyeli
ΔE	Potansiyel farkı
ΔE_p	Sabit genlikli puls potansiyeli
e	Elektronun yükü
F	Faraday sabiti
I	Akım
I_a	Anodik akım
I_k	Katodik akım
I_{kat}	Katalitik akım
I_{dif}	Difüzyon akım
I_{pa}	Anodik pik akımı
I_{pk}	Katodik pik akımı
I_f	Faradayik akım
I_z	Zemin akımı
K_a	Asitlik sabiti
Me	Metal
n	Mol başına aktarılan elektron sayısı
O	Yükseltgenmiş tür
pH	pH değeri

Q	Elektrik miktarı
R	Genel gaz sabiti, indirgenmiş tür
t	Zaman
T	Mutlak sıcaklık
t_{bir}	Biriktirme süresi
v_t	Potansiyel tarama hızı
α	Yük transfer katsayısı
τ	Bir pulsun bitiminden akımın ölçüldüğü ana dek geçen süre
τ'	İki puls arasındaki zaman dilimi
π	Pi sabiti

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Sayfa
Şekil 1.1 Bir doğru akım polarogramı	23
Şekil 1.2 Voltammetride kullanılan elektrotların sınıflandırılması	24
Şekil 1.3 Yalın karbon pasta elektrot ile 1 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisinin döngüsel voltammogramı	26
Şekil 1.4 Kobalt ftalosiyaninin molekül yapısı	27
Şekil 1.5 1 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisinin döngüsel voltammogramı	27
Şekil 1.6 Puls ömrü içinde faradayik ve kapasitif akımların zamanla değişimi	30
Şekil 1.7 Voltammetrik tekniklerin potansiyel tarama programları ve voltammogramları/polarogramları	32
Şekil 1.8 Katalitik tepkimelerde akım fonksiyonun tarama hızı ile değişimi	35
Şekil 1.9 Alizarin Red S'in molekül yapısı	51
Şekil 1.10 Molibdenin, asidik ve bazik bölgede standart indirgenme potansiyelleri	53
Şekil 2.1 Bu çalışmanın yapıldığı cihaz ve sistemden bir görünüm	115
Şekil 2.2 Üçlü elektrot sistemi ve voltammetrik hücre	115
Şekil 2.3 HACH Lange DR2800 marka spektrofotometre ve Lange LCK 307 bor kiti	116
Şekil 3.1 Farklı tarama hızlarında ARS'ye ait döngüsel voltammogramlar	127
Şekil 3.2 Tarama hızının pik akımına etkisi	128
Şekil 3.3 Molibden-ARS-Persülfat Sistemine ait döngüsel voltammogramlar	129
Şekil 3.4 Persülfatlı ve persülfatsız ortamda Mo-ARS kompleksinin voltammetrik davranışı	130
Şekil 3.5 Farklı tarama hızlarında Mo-ARS-Persülfat sistemine ait döngüsel voltammogramlar	131
Şekil 3.6 Tarama hızının akım fonksiyonu ile değişimi	131

Şekil 3.7 ARS'nin artan persülfat derişimlerinde alınan DP voltammogramları	132
Şekil 3.8 pH'ye bağlı olarak değişen Mo(VI)'ya ait voltammogramlar	133
Şekil 3.9 pH-Pik akımı değişimi	134
Şekil 3.10 Farklı destek elektrolitlerde alınan voltammogramlar	135
Şekil 3.11 ARS derişimine bağlı Mo(VI)'ya ait voltammogramlar	137
Şekil 3.12 Artan ARS derişimlerine bağlı Mo(VI)'ya ait pik akımlarına etkisi	138
Şekil 3.13 Yüksek ARS derişimlerinin voltammogramları	138
Şekil 3.14 Biriktirme potansiyeline bağlı değişen Mo(VI)'ya ait voltammogramlar	139
Şekil 3.15 Biriktirme potansiyeline bağlı değişen Mo(VI)'ya ait pik akımları grafiği	140
Şekil 3.16 Biriktirme süresine bağlı Mo(VI)'ya ait voltammogramlar	141
Şekil 3.17 Biriktirme süresinin Mo(VI)'ya ait pik akımına etkisi	142
Şekil 3.18 Farklı persülfat derişimlerinde Mo-ARS kompleksinin voltammogramları	143
Şekil 3.19 K ₂ S ₂ O ₈ derişiminin Mo(VI)'ya ait pik akımına etkisi	143
Şekil 3.20 Mo(VI) için oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar	144
Şekil 3.21 Mo(VI) için kalibrasyon grafiği I	145
Şekil 3.22 Mo(VI) için kalibrasyon grafiği II	146
Şekil 3.23 Mo(VI) için destek elektrolit voltammogramları	146
Şekil 3.24 Mo(VI) tayininde girişim çalışmasına ait voltammogramlar	148
Şekil 3.25 ARS'nin yalın CPE'da pH 4, 7 ve 9'da döngüsel voltammogramları	150
Şekil 3.26 ARS'nin yalın CPE'da pH 4, 7 ve 9'da voltammogramları	151
Şekil 3.27 ARS'nin CoPc-CPE'de pH 4, 7 ve 9'da voltammogramları	152
Şekil 3.28 ARS'nin CoPc-CPE'de döngüsel voltammogramları	153
Şekil 3.29 Tarama hızının ARS pik akımına etkisi	153
Şekil 3.30 Borun yalın CPE ve CoPc-CPE'deki voltammogramları	154

Şekil 3.31 Borun CoPc-CPE'teki döngüsel voltammogramları	155
Şekil 3.32 Farklı tarama hızlarında borun CoPc-CPE'ta döngüsel voltammogramları	156
Şekil 3.33 Tarama hızının ARS-Bor kompleksinin pik akımına etkisi	156
Şekil 3.34 pH'nin etkisine ait voltammogramlar	157
Şekil 3.35 Pik akımına pH etkisi	159
Şekil 3.36 Destek elektrolitin türüne ait voltammogramlar	159
Şekil 3.37 Farklı ARS derişimlerinde bora ait voltammogramlar	160
Şekil 3.38 10^{-6} , 1×10^{-5} , 5×10^{-5} ve 10^{-4} mol/L ARS derişimlerinin ayrıntılı voltammogramları	161
Şekil 3.39 Farklı biriktirme potansiyellerinde alınan voltammogramlar	162
Şekil 3.40 Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisi	163
Şekil 3.41 CoPc-CPE'ta artan biriktirme sürelerinde alınan bora ait voltammogramlar	164
Şekil 3.42 CoPc-CPE ve yalın CPE'de biriktirme süresinin pik akımına etkisi	165
Şekil 3.43 Biriktirme yapmadan oluşturulan kalibrasyonlara ait voltammogramlar	166
Şekil 3.44 Biriktirme yapmadan bora ait kalibrasyon grafiği I	167
Şekil 3.45 Biriktirme yapmadan bora ait kalibrasyon grafiği II	167
Şekil 3.46 30 s biriktirme süresinde oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar	168
Şekil 3.47 30 s biriktirme süresinde bora ait kalibrasyon grafiği I	168
Şekil 3.48 30 s biriktirme süresinde bora ait kalibrasyon grafiği II	169
Şekil 3.49 60 s biriktirme süresinde oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar	169
Şekil 3.50 60 s biriktirme süresinde bora ait kalibrasyon grafiği I	170
Şekil 3.51 60 s biriktirme süresinde bora ait kalibrasyon grafiği II	170
Şekil 3.52 Standart katma voltammogramları	171
Şekil 3.53 Standart katma kalibrasyon grafiği	172
Şekil 3.54 Bor tayininde girişim çalışmasına ait voltammogramlar	173
Şekil 4.1 ARS'nin HMDE'da indirgenme tepkimesi	179

TABLO LİSTESİ

Tablo Numarası	Sayfa
Tablo 1.1 Tepkime tanılama testleri	34
Tablo 1.2 Mekanizmanın türüne göre bazı parametrelerin tarama hızına bağlı değişimi	36
Tablo 1.3 Değişik yöntemlerle yapılan molibden tayinlerinden bazı örnekler	81
Tablo 1.4 Değişik yöntemlerle yapılan bor tayinlerinden bazı örnekler	108
Tablo 3.1 Tarama hızına bağlı pik akımları	128
Tablo 3.2 Molibden-ARS-Persülfat Sistemine ait döngüsel voltammogramlara ait pik akımları	129
Tablo 3.3 Persülfatlı ve persülfatsız ortamda Mo-ARS kompleksine ait pik akımları	130
Tablo 3.4 Farklı tarama hızlarında Mo-ARS-Persülfat sistemine ait döngüsel voltammogramlara ait pik akımları	131
Tablo 3.5 pH'ye bağlı olarak değişen Mo(VI)'ya ait pik akımları	133
Tablo 3.6 Artan ARS derişimlerine bağlı Mo(VI)'ya ait pik akımları	137
Tablo 3.7 Biriktirme potansiyeline bağlı değişen Mo(VI)'ya ait pik akımları	139
Tablo 3.8 Biriktirme süresine bağlı Mo(VI)'ya ait pik akımları	141
Tablo 3.9 $K_2S_2O_8$ derişimine bağlı Mo(VI)'ya ait pik akımları	143
Tablo 3.10 Persülfat ve ARS varlığında adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi ile molibden tayini için uygun koşullar	144
Tablo 3.11 Mo(VI) için oluşturulan kalibrasyon grafiğinin pik akımları	145
Tablo 3.12 Mo(VI) için zemin akımları	147
Tablo 3.13 Su örnekleri ve Mo(VI) katılmış su örneklerinde geri kazanım sonuçları	147
Tablo 3.14 Mo(VI) tayininde girişim çalışmasına ait voltammogramların pik akımları	149

Tablo 3.15 Girişim incelemesi (1 µg/L molibden içeren çözelti)	149
Tablo 3.16 ARS'nin CoPc-CPE'de döngüsel voltammogramlarına ait pik akımları	153
Tablo 3.17 Borun yalın CPE ve CoPc-CPE'deki voltammogramlarının pik akımları	154
Tablo 3.18 Farklı tarama hızlarında borun CoPc-CPE'ta döngüsel voltammogramlarının pik akımları	156
Tablo 3.19 pH'nin etkisine ait voltammogramların pik akımları	158
Tablo 3.20 Biriktirme potansiyeline bağlı pik akımları	163
Tablo 3.21 CoPc-CPE'ta biriktirme süresine bağlı pik akımları	164
Tablo 3.22 Adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi ile bor tayini için uygun koşullar	165
Tablo 3.23 Doğrusal bölge I ve II'ye ait voltammogramların pik akımları	166
Tablo 3.24 30 s biriktirme süresinde alınan voltammogramların pik akımları	168
Tablo 3.25 60 s biriktirme süresinde alınan voltammogramların pik akımları	170
Tablo 3.26 Standart katma voltammogramlarına ait pik akımları	171
Tablo 3.27 Bor katılmış içme su örneklerinde gerikazanım(% GK)	172
Tablo 3.28 Su örneklerindeki bor tayini için önerilen yöntem ile Azomethine-H yönteminin karşılaştırılması	173
Tablo 3.29 Bor tayininde girişim çalışmasına ait voltammogramların pik akımları	175
Tablo 3.30 Girişim incelemesi (50 µg/L bor içeren çözelti)	176
Tablo 4.1 Bazı duyar molibden tayin yöntemleri	190
Tablo 4.2 Bazı duyar bor tayin yöntemleri	191

ÖNSÖZ

Her türlü laboratuvar olanaklarını kullandığım Balıkesir Üniversitesi Temel Bilimler Araştırma Merkezi Müdürlüğüne'ne, Balıkesir Üniversitesi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğüne'ne, Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

Doktora öğrenciliğimde, eğitim ve öğretim süresince teknik altyapının hazırlanması, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi ve sonuçlarının yorumlanmasındaki yardımları, yol göstericiliği ve bunların yanında bir danışmanın çok ötesinde sürekli desteğini gördüğüm hocama, Doç. Dr. Nuri NAKİBOĞLU'na teşekkür ederim.

Bu çalışmaya, önerileri ile katkıda bulunan tez izleme komitesindeki hocalarım Prof. Dr. Nil ERTAŞ ve Yard. Doç. Dr. Sema B. YAŞAR'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarındaki yardımları için Yard. Doç. Dr. İbrahim ŞAHİN, Uzm. Ayla GÜNGÖR, Araş. Gör. Özlem KARAKOÇ, Uzm. Mehmet UÇKUN, Ferit KARANFİL, Ali DÖNER'e ve tüm ilgililere de teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemde hem maddi ve hem de manevi açıdan, her zaman destek olan anne ve babama, bu süreçte öz veride bulunarak bana sürekli destek olan eşime ve biricik oğluma teşekkür ederim.

İsmini burada saymadığım, bütün dostlarıma teşekkür ederim.

Balıkesir, Ocak - 2010

Zeki TUNAY

1.GİRİŞ

1.1 Eser Analiz ve Önemi

Kimyasal eser analiz (kimyasal iz analiz, trace analysis) deyimi eser ya da çok küçük düzeydeki maddelerin saptanmasını açıklamaktadır. Eser madde, örnek olarak ele alınan karışım içerisinde çok küçük düzeydedir. Ancak çoğu kez bu karışımın özelliğinde büyük etkinliğe sahiptir ve derişim düzeyini ya da karışımındaki çok düşük miktardaki bileşeni belirtmektedir. Bu terim kimi zaman mikro ya da ultra mikro analiz terimleri ile karıştırılmaktadır. Örnek miktarına ya da hacmine bağımlı analiz teknikleri; makro (0.1 g ve daha fazla), yarı mikro (0.1-0.001 g), mikro (0.01-0.001 g), sub-mikro (1-0.1mg) ve ultra mikro (0.1 mg'dan daha az) olarak sınıflandırılır. Eser analizle karıştırılan mikro analiz, yarı mikroanaliz ve ultra mikroanaliz, analizlenecek karışım ya da maddenin miktar veya hacminin çok küçük olduğu anlamını taşımaktadır. Eser bileşen analizleri ise, derişime göre eser (0.1-0.01 mg/L), mikro eser (10^{-7} - 10^{-4} mg/L) ve nano eser (10^{-10} - 10^{-7} mg/L) olarak sınıflandırılır [1].

Karışım içindeki eser düzeyin önemi gün geçtikçe daha etkin bir şekilde fark edilmektedir. Teknolojik ürün kaliteleri ve yeniliklerin bulunması, biyolojik davranış, çevresel olayların açıklanması yeni boyutlar kazanmaktadır. Günümüzde organik, inorganik ve organometalik maddelerin eser düzeylerinin çevre ve klinik örneklerinde ve sanayi ürünlerinde izlenmesi önem kazanmıştır. Bunun yanısıra ürünün kalitesinin artırılmasında ve ürün alım satımında denetim mekanizmalarında da eser analiz önemli bir rol oynamaktadır [1].

Eser madde kimi zaman safsızlık, kimi zaman kirlilik, kimi zaman da etkin madde anlamında anılır. Eser elementler doğal ve bozulan sistemlerde çok düşük derişimlerde bulunan ve belli derişimlere yükseldiğinde ise canlı organizmaya zehir etkisi olan elementler olarak da tanımlanabilir [1].

1.2 Voltammetri

Genel bir ifade ile akım-voltaj-derişim ilişkilerinin incelendiği elektroanalitik yöntemlere voltammetri denir. Akım-voltaj-derişim ilişkisi, polarlanabilen (çalışma elektrot) ve polarlanmayan (referans elektrot) iki elektrot arasına pozitif ya da negatif yönde gittikçe artan bir potansiyel uygulanması ve her bir uygulanan potansiyele karşılık gelen akımın ölçülmesine dayanır. Ölçülen akımın değeri belirli bir aralıkta elektroaktif madde miktarı ile orantılıdır. Bu aralıkta $I = f(E)$ eğrileri çizilerek akım, potansiyel ve derişim arasındaki ilişkinin incelendiği yöntemlere voltammetri denir. Bu ilişkiyi gösteren akım-potansiyel eğrilerine ise voltammogram denir. Çalışma elektrodu olarak cıva damla elektrodu kullanıldığı durumda yöntemle polarografi, bu yöntemle elde edilen akım-potansiyel eğrilerine ise polarogram denir [2].

Voltammetri ile eser düzeyde metaller ve türleri, S^{2-} , CN^- , Cl^- , F^- anyonlarının; IO_3^- , NO_2^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} ve SO_2 gibi inorganik bileşiklerin; aromatikler, peroksitler, eterler, nitroaromatikler, aminler, heterosiklik aminler, fenoller, alifatik halojenler, kinonlar, karboksilli asitler, dienler, asetilen gibi organik bileşiklerin tayini yapılmaktadır [2].

Voltammetri, inorganik, fizikokimya, biyokimyada yükseltgenme, indirgenme ve adsorpsiyon olaylarının incelenmesi, hidroliz, çözünürlük, kompleks oluşumu, kimyasal reaksiyonların stokiyometrik ve kinetik incelemelerinde, elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının aydınlatılmasında ve ilaç etken maddeleriyle ilgili çalışmalarda da kullanılmaktadır [3, 4].

1.2.1 Voltammetride Akım

Voltammetride, elektroaktif tür uygulanan potansiyelin negatife veya pozitif taranmasına bağlı olarak çalışma elektrodu yüzeyinde indirgenir veya yükseltgenir. Gerçekleşen redoks reaksiyonu sonucunda açığa çıkan akım faraday yasaları ile uyumlu olduğu için faradayik akım adını alır. Bu akıma, difüzyonla taşınan madde

miktarına bağılı olduğu için difüzyon akımı denir. Eğer elektroaktif tür elektrot yüzeyinde bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşuyor ve reaksiyonun hızı elektrottaki redoks reaksiyonunun hızını belirliyorsa oluşan akıma kinetik akım denir. Elektrot yüzeyine elektroaktif türün taşınması, derişimin yüksek olduğu ana çözeltiden derişimin az olduğu elektrot yüzeyine kendiliğinden difüzyon ile taşınması, çözeltinin karıştırılması veya elektrodun döndürülmesi sonucu konveksiyon ile taşınması ve yüklü taneciklerin elektriksel alanın etkisi ile zıt yüklü elektroda çekilmesi sonucu migrasyon ile taşınması olmak üzere üç yolla olur. Sadece difüzyonla taşınım sonucu oluşan akım madde miktarı ile ilişkilidir ve analitik olarak kullanılabilir. Migrasyon ile taşınımı önemsiz hale getirmek için ilgilenilen elektroaktif türün derişiminden çok daha derişik çözelti ilave edilir [5].

Elektro aktif tür içermeyen iletkenliği sağlamak için destek elektrolit içeren çözeltide oluşan akıma artık akım denir. Artık akımın iki bileşeni vardır bunlar, çözeltide bulunan safsızlıklardan meydana gelen akım ve elektriksel çift tabakanın yüklenme akımının (kapasitif akım) toplamıdır [2].

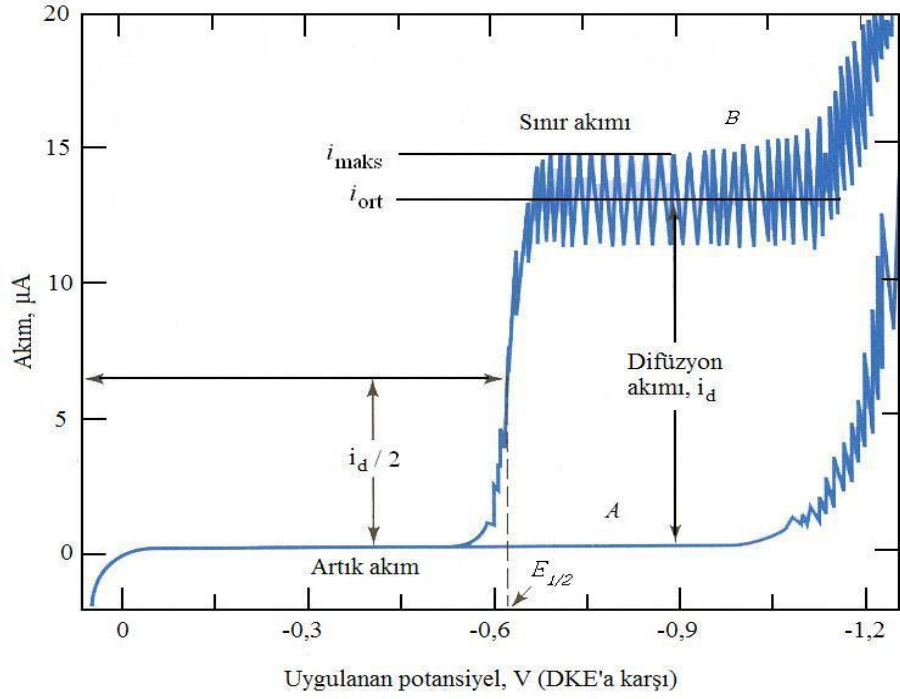
Çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodu kullanıldığında oluşan akım,

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

ilkoviç eşitliği ile verilir. Burada m, cıvanın mg/s cinsinden kapilerden akış hızı; C, mM cinsinden derişim; D, difüzyon katsayısı; t, cıvanın kapilerden akış süresi ve I_d ; difüzyon akımıdır [2].

1.2.2 Voltammogram

Bir voltammogramda, artık akım, limit akım ve yarı dalga potansiyeli olmak üzere üç temel bileşeni vardır [5]. Yarı dalga potansiyeli, limit akımın yarısına denk gelen potansiyeldir. Yarı dalga potansiyeli her maddeye ait karakteristik bir özelliktir ve çalışma elektrodunun türüne, pH, destek elektrolitin türüne, çözgenin türüne bağılı olarak değişir. Limit akım elektroaktif türün madde miktarına bağılıdır ve nicel analizlerde kullanılır [3]. Şekil 1.1'de örnek bir polarogram görülmektedir.

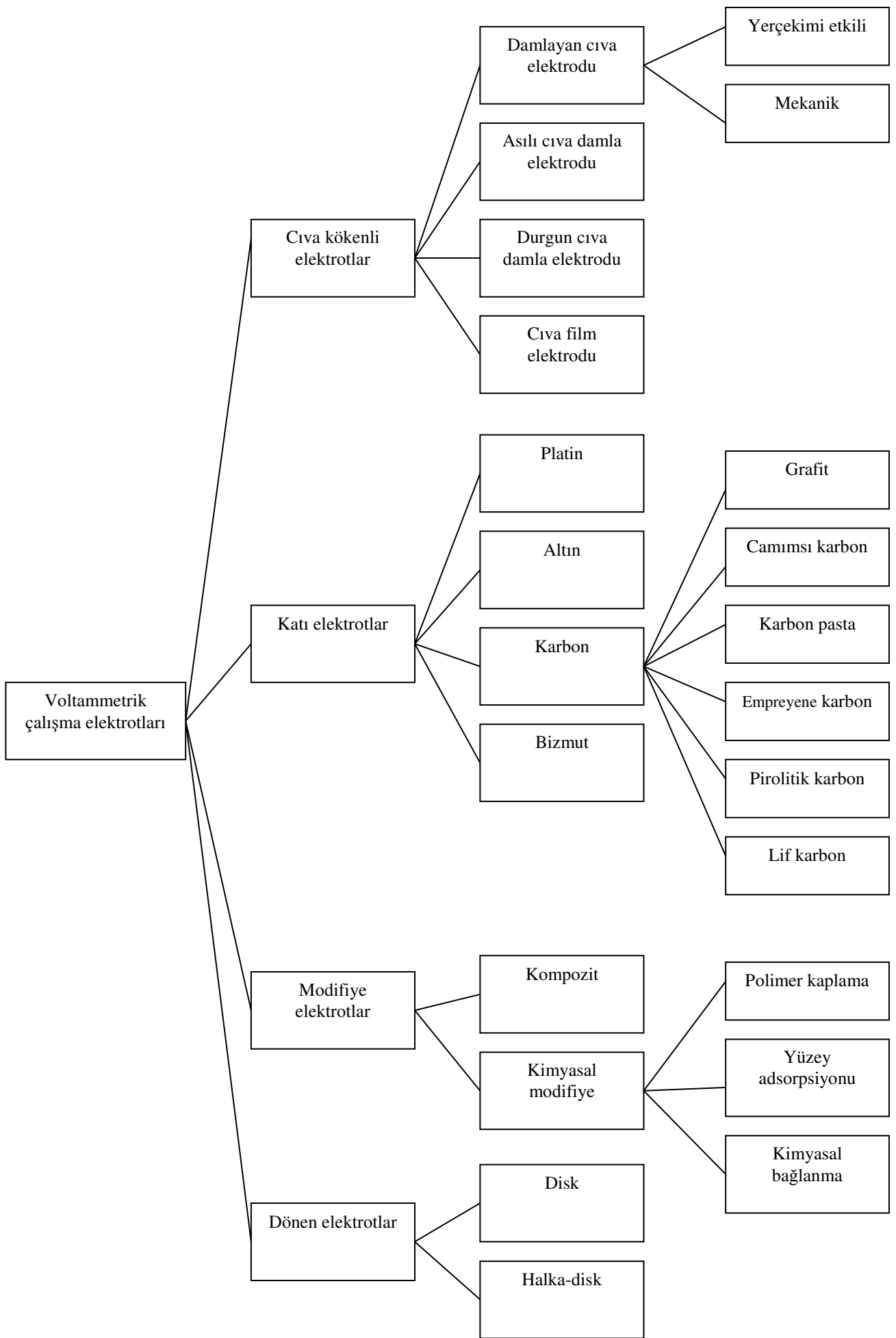


Şekil 1.1 Bir doğru akım polarogramı (A: destek elektrolit çözeltisinin polarogramı, B: Cd(II) iyonu polarogramı) [3]

1.2.3 Voltammetride Kullanılan Çalışma Elektrotları

Voltammetride kullanılan çalışma elektrotları, elektoroaktif türün voltammetrik tayininde en önemli enstrümandır. Çalışma elektrotlarının polarlanabilmesi için yüzey alanları küçüktür ve çok az miktarda elektoroaktif tür ile reaksiyona girerler. Bunun sonucunda aynı çözeltide birden fazla voltammogram alınabilir [2]. Çalışma elektrotları cıva kökenli elektrotlar, katı elektrotlar, modifiye elektrotlar, dönen elektrotlar olarak sınıflandırılabilirler [6].

Her bir çalışma elektrodun potansiyel çalışma aralığı farklıdır ve bu çalışma aralığı elektrodun türüne, pH'ye, destek elektrolite ve çözücü türüne bağlıdır. Asitlik arttıkça katodik bölge daralır. Metal çalışma elektrotları ile kompleks oluşturucu türlerin varlığında ise anodik bölgede daralma olur [6]. Şekil 1.2'de voltammetride kullanılan elektrotların sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 1.2 Voltammetride kullanılan elektrotların sınıflandırılması [6]

Çalışma elektrotlarının kullanıldığı potansiyel aralık, sulu çözeltilerde pozitif potansiyel sınır, suyun moleküler oksijen vereceği şekilde yükseltgenmesi sonucu oluşan akım ile belirlenirken, negatif potansiyel sınırı ise suyun moleküler hidrojen verecek şekilde indirgenmesi sonucu oluşan akım ile belirlenir [3].

Çalışma potansiyel aralığı, suya göre daha güç indirgenen veya yükseltgenen çözücülerin kullanılması, uygun bir elektrot ve destek elektrolit ile genişletilebilir [2].

1.2.3.1 Cıva Kökenli Elektrotlar

Cıva kökenli elektrotlar, negatif potansiyel sınırlarının geniş olması, her damlada kolayca tekrarlanabilen yüzeylerin oluşturulabilmesi, tekrarlanabilir akımlar elde edilebilmesi ve pek çok metalle amalgam oluşturması özelliklerinden dolayı voltammetride yaygın olarak kullanılırlar [3, 6]. Cıva kökenli elektrotların dezavantajları ise cıvanın kolayca yükseltgenmesinden dolayı pozitif potansiyel sınırın dar olması, cıvanın insan sağlığı için toksik olması, kapilerin tıkanmasıdır [2].

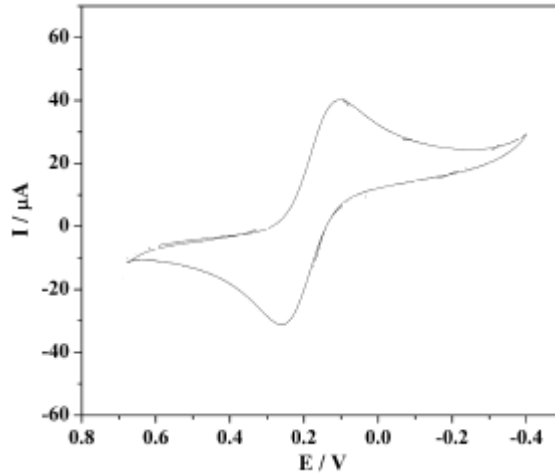
Cıva kökenli elektrotlar, damlayan cıva elektrodu, her cıva damlasının durgun olarak tutulduğu anda ölçümlerin alınarak polarogramın oluştuğu durgun cıva damla elektrot, tüm voltammogramın tek cıva damlası ile alındığı asılı cıva damla elektrot ve inert bir tel veya disk zemin yüzeyine (grafit, camsı karbon, platin, altın, gümüş) 1-100 µm kalınlığında ince cıva film kaplanarak oluşturulan cıva film elektrotlardır. Cıva film elektrotların yüzey alanının daha geniş olmasından dolayı daha duyar sonuçlar elde edilebilir, cıvanın dökülüp saçılma ihtimalini ortadan kaldırdığı için sağlık açısından daha güvenilirdir, fakat tekrarlanabilir yüzey oluşturulması zordur [6].

1.2.3.2 Katı Elektrotlar

Katı elektrotlar, pozitif potansiyelerde çalışma imkanı verirler, daha çevrecidir ve insan sağlığı açısından ise daha güvenilirdir. Fakat yüzeylerinin yenilenememesi sonucu adsorpsiyon, hafıza etkisi gibi yüzey kirlenmesi oluşur bu da sonuçların tekrarlanabilirliğini azaltır. Katı elektrotlar, platin elektrot, altın elektrot, bizmut elektrot ve karbon esaslı elektrotlardır [6].

Karbon pasta elektrotlar toz grafit ile organik bir sıvının (bu organik sıvı genellikle nujoldür) karıştırılıp bir tüp içine doldurulması ve elektriksel bağlantı için ise iletken bir metalin kullanılması ile hazırlanır [6]. Karbon pasta elektrotlarının potansiyel çalışma aralıklarının geniş olması, düşük artık akım değerleri vermesi, toksik olmaması, modifiye edilebilmesi, duyar olması, yüksek kararlılığının olması, hazırlanmasının kolay ve ucuz olması gibi avantajları vardır [6 - 8].

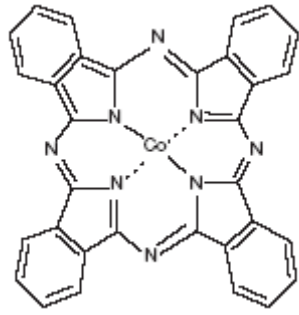
Karbon pasta elektrotlarının doğruluğu KCl ve $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltilerini içeren karışımın döngüsel voltammogramı alınarak test edilir. Şekil 1.3'te elde edilen döngüsel voltammogram hazırlanan karbon pasta elektrodunun doğru çalıştığının göstergesidir.



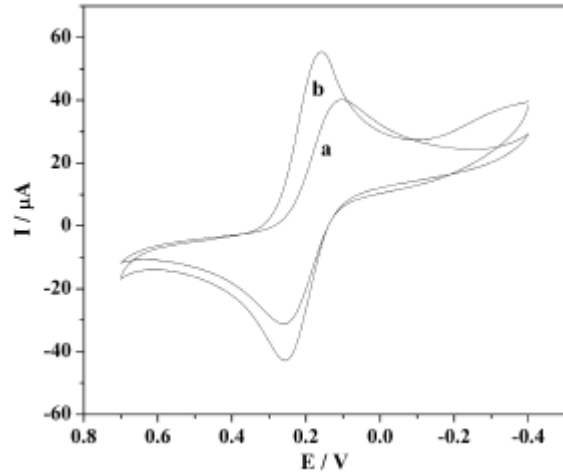
Şekil 1.3 Yalın karbon pasta elektrot ile 1mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisinin döngüsel voltammogramı (0.1 mol/L KCl, tarama hızı 20 mV/s) [8].

Karbon pasta elektrotlarının en önemli avantajlarından biri farklı kimyasal maddeler ile modifiye edilerek analitik amaçlı kullanılabilmesidir. Karbon pasta elektrot, elektroda katalitik özellik kazandıran kobalt ftalosiyanın ile modifiye edilerek hem faradayik akım artırılır hem de daha belirgin ve keskin pik elde edilmesi sağlanır. Ayrıca daha iyi tekrarlanabilir akımlar elde edilir [9].

Şekil 1.4'te kobalt ftalosiyanınin molekül yapısı, Şekil 1.5'te ise kobalt ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrodun döngüsel voltammogramı görülmektedir.



Şekil 1.4 Kobalt ftalosiyanınin molekül yapısı [9].



Şekil 1.5 1 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ çözeltisinin döngüsel voltammogramı **a**: Yalın karbon pasta elektrot **b**: Kobalt ftalosyanin modifiye karbon pasta elektrot (0.1 mol/L KCl, tarama hızı 20 mV/s) [8].

Son yıllarda yapılan araştırmalarda, karbon esaslı pasta elektrotlarda karbon bileşiği ve organik sıvının cinsinin, hazırlanan elektrodun özelliğinde çok önemli olduğu görülmüştür. Bu nedenle karbonlu bileşikler olarak grafit, yüksek-yönlendirilmiş pirolitik grafit, camsı karbon, elmas, karbon nanofiber ve karbon nanotüpün kullanımı her geçen gün artmaktadır [7].

1.2.3.3 Modifiye Elektrotlar

Çalışma elektrotlarının kimyasal veya elektrokimyasal özellikleri değiştirilerek farklı çalışma koşulları için uygun elektrotlar yapılabilir. Modifiye elektrotları yapılışına göre iki gruba ayırmak mümkündür. Bunlarda birisi, modifiye edici kimyasal madde doğrudan elektrot malzemesine konularak hazırlanan kompozit elektrotlar, diğeri ise modifiye edici kimyasal madde elektrot yüzeyine kimyasal bir bağla veya adsorpsiyonla bağlanarak hazırlanan kimyasal modifiye elektrotlardır [6].

1.2.4 Voltammetrik Teknikler

Voltammetrik teknikleri direkt voltammetrik teknikler ve sıyırma teknikleri olarak ikiye ayırmak mümkündür.

1.2.4.1 Direkt Voltammetrik Teknikler

Direkt voltammetrik teknikler ile elektroaktif tür potansiyel taraması sırasında doğrudan ve o an için elektrolizlenir. Kullanılan potansiyel tarama tekniğine ve kullanılan elektroda göre farklanarak adlandırılır. Doğru akım voltammetrisi, doğru akım polarografisi, tast polarografisi, alternatif akım voltammetrisi, alternatif akım polarografisi, normal puls voltammetrisi, normal puls polarografisi, diferansiyel puls (DP) voltammetrisi, diferansiyel puls polarografisi, kare dalga (Square Wave (SW)) voltammetrisi, döngüsel voltammetri (Cyclic Voltammetry (CV)) [6], krono-amperometri, normal puls amperometrisidir. Bunlardan doğrusal taramalı doğru akım voltammetrisi/polarografisi, tast polarografisi, normal puls voltammetrisi/polarografisi, diferansiyel puls voltammetrisi/polarografisi, kare dalga voltammetrisi ve döngüsel voltammetri sırasıyla açıklanacaktır.

Doğrusal taramalı voltammetri veya polarografide, elektrotlar arasında zamanla azalan veya artan potansiyel uygulanır. Akım potansiyel eğrisi elektrodun

cinsine göre değişir. Durgun elektrot kullanıldığında akım, difüzyon ile taşınmaya bağlı iken dönen elektrot veya damlayan cıva kullanıldığında difüzyon ile taşınımın yanında konveksiyon ile taşınımında akım da etkili olur [2]. Eş zamanlı tayinler için elektroaktif türlerin yarı dalga potansiyellerinde 120-240 mV fark olması gerekir. Bu yöntemin duyarlığı 10^{-4} - 10^{-5} mol/L seviyelerindedir [6].

Akım-örnekleme (tast) tast polarografisi, klasik polarografinin basit modifikasyonudur. Akım, her damlanın ömrünün sonunda ölçülür. Her damla ömrünün sonuna doğru hem akım hem de elektrot yüzeyi sabit kalmaktadır ve bunun sonucu olarak artık akım değeri azaltılmış olur. Fakat bu iyileştirme tayin sınırını düşürmede fazla etkili değildir [2].

Alternatif akım polarografisinde potansiyel olarak sünisoidal olan alternatif akım uygulanır. Devreden alternatif akım geçebilmesi için elektrot yüzeyinde indirgen (R) ve yükseltgen (O) türün her ikisinin olması gerekir. Yani $O + n e^{-} \rightleftharpoons R$ dengesinde R oluştuktan sonra devreden alternatif akım geçer. Elde edilen polarogram pik şeklindedir ve pikin tepe noktası yarı dalga potansiyeline karşılık gelir. Tersinmez reaksiyonlarda alternatif akım elde edilemez. Polarogramın pik şeklinde olması eş zamanlı element analizinde ayırım gücünü arttırır ve alternatif akım polarografisinde pik potansiyelleri arasındaki farkın 0.03-0.06 V olması yeterlidir. Alternatif akım polarografisinde duyarlık 10^{-6} mol/L seviyesindedir [6].

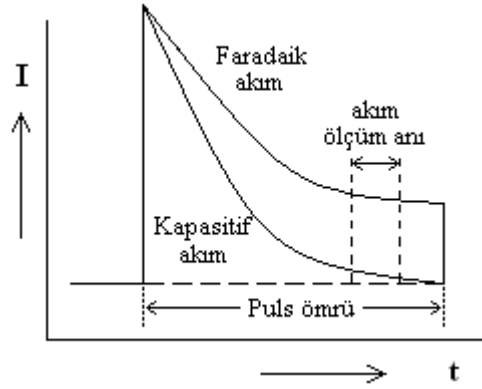
Voltammetride artık akım azaltılarak duyarlık iyileştirilebilir. Artık akım değişik tekniklerle en aza indirilebilir. Bunlardan birisi potansiyelin puls şeklinde uygulanmasıdır. Puls damlanın düşmesine çok az kala (60 ms gibi) uygulanır ve akım uygulanan puls sonunda ölçülür. Bu şekilde artık akımın kapasitif akım bileşeni giderilmiş olur. Şekil 1.6'da potansiyelin puls şeklinde uygulanması sonucu oluşan akımın faradayik ve kapasitif akım bileşenlerinin zamanla değişimi görölmektedir. Faradayik ve kapasitif akımlar zamanla azalmakta ve t kadar bir süre sonra kapasitif akım yaklaşık sıfır değerini alırken faradayik akım belirli bir değerde kalmaktadır. Pulsun ömrünün sonuna doğru akım ölçümü yapıldığında kapasitif akımdan kurtulup, akımın tamamı faradayik olan akımdan elde edilmiş olmaktadır. Puls

uygulanması, sabit veya doğru akım potansiyeline giderek artan genlikte pulsların uygulanması ya da giderek artan akım potansiyeline sabit genlikli pulsların uygulanması şeklinde olabilir. Bu şekilde pulsların uygulandığı yönteme normal puls voltammetrisi ya da normal puls polarografisi denir. Kapasitif akımın etkisi azaltıldığından ve uygulanan pulsa bağlı olarak faradayik akımın artmasından dolayı duyarlık daha iyidir ve yöntemin duyarlığı 10^{-6} - 10^{-7} mol/L seviyesindedir. Voltammogram/polarogram sigmoid eğri şeklindedir [6].

Normal puls polarografisinde sınır akım

$$i_l = nFA \left(\frac{D}{(\tau - \tau')\pi} \right)^{1/2} c = nFA \left(\frac{D}{\tau\pi} \right)^{1/2} c$$

eşitliği ile verilir. Burada n, mol başına alınan veya verilen elektron sayısı; D, difüzyon katsayısı; c, derişim; A, elektrot alanı; τ , pulsun bitiminden akım ölçüldüğü zamana kadar geçen süredir [6].



Şekil 1.6 Puls ömrü içinde faradayik ve kapasitif akımların zamanla değişimi [6]

Normal puls voltammetrisinde pulsun sonunda saptanan akımdaki kapasitif akım bileşeni tamamen sıfır olmaz. Bu bileşen, puls uygulanmadan önce ve puls uygulandıktan sonra ölçülen akımların farkı alınarak daha da azaltılır. Bunun neticesinde duyarlık daha da iyileşir ve seçicilik artar. Puls uygulanmadan önce ve puls uygulandıktan sonra akımın ölçülüp farkın alındığı yönteme diferansiyel puls voltammetrisi/polarografisi denir. Elde edilen akım farkı (ΔI)-potansiyel grafiği pik şeklindedir ve yüksekliği derişimle doğru orantılıdır. Diferansiyel puls

polarografisinin belirtme sınırı 10^{-7} - 10^{-8} mol/L arasındadır ve yarı dalga potansiyelleri 0.03 ile 0.06 V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumların ayrılarak elde edilebilir [6].

Diferansiyel puls voltammetrisinde elde edilen akım;

$$(I_2 - I_1)_p = nFA \left(\frac{D}{t\pi} \right)^{1/2} c \left[\frac{1 - \exp \frac{nF\Delta E_p}{2RT}}{1 + \exp \frac{nF\Delta E_p}{2RT}} \right]$$

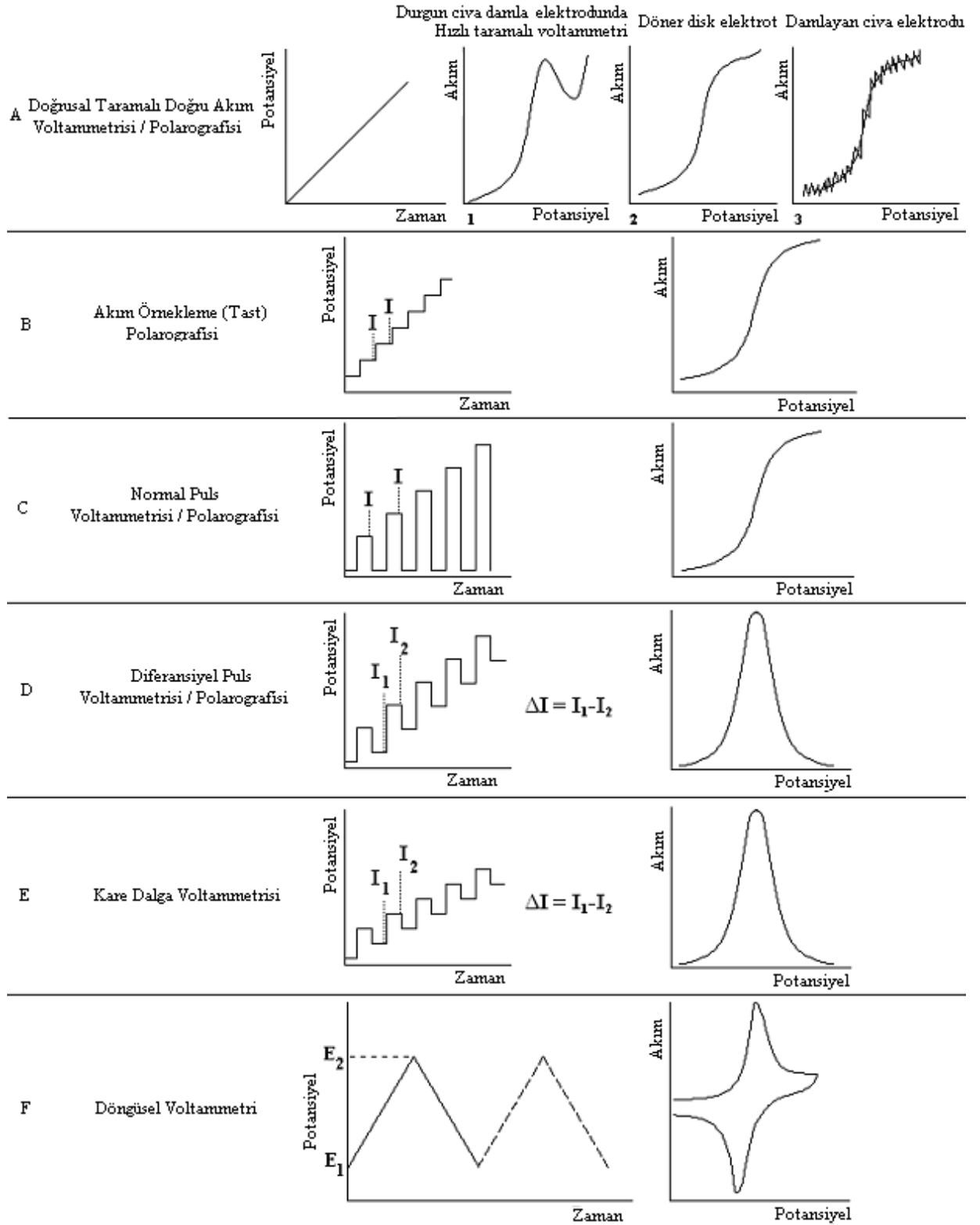
eşitliği ile verilir [6].

Kare dalga voltammetrisinde ise uygulanan potansiyel bir puls tekniğine benzese de puls tekniği değildir. Potansiyel artan kare dalga olarak uygulanır. Bu kare dalganın anodik, katodik bileşeni vardır ve her iki bölgede ölçülen akımın farkı alınır. Akımlardan biri negatif olduğundan fark alındığında akımlar toplanmış olur bu da duyarlılığı artırır. Kare dalga voltammetrisinin duyarlılığı $10^{-7} - 10^{-8}$ mol/L arasındadır. Akım potansiyel eğrisi pik şeklindedir. Kare dalga voltammetrisinin bir diğer avantajı ise hızlı olmasıdır. Bu nedenle tek bir damla ile voltammogram alınabilir. Kare dalga voltammetrisinde, pik potansiyeli yarı dalga potansiyeline eşittir. Hızlı ve yüksek duyarlılığından dolayı yüksek performanslı sıvı kromatografisinde dedektör olarak da kullanılmaktadır [6].

Pik akımı

$$i_p = \frac{nF\sqrt{D}}{\sqrt{\pi\tau}} c \Psi(\Delta E_s, E_{kd})$$

eşitliği ile verilir. Ψ birimsiz, basamak ve kare dalga genliğine bağlı olan bir fonksiyondur [9].



Şekil 1.7 Voltammetrik tekniklerin potansiyel tarama programları ve voltammogramları/polarogramları [2].

Döngüsel voltammetri, yukarıda bahsi geçen direkt voltammetrik tekniklerden çok farklı kullanım alanına sahiptir. Döngüsel voltammetri ile redoks prosesinin termodinamiği, elektron transfer tepkimelerinin kinetiği, elektrot tepkimesinin adsorpsiyonu, katalizi, sistemin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiği, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığı, elektrot tepkimesinin çözeltide bir kimyasal tepkime ile ilişkili olup olmadığı gibi mekanizma çalışmalarında ve yeni hazırlanan elektrot yüzeyine ilişkin çalışmalarda kullanılır [6].

Döngüsel voltammetride belirli bir başlangıç potansiyelinden itibaren (başlangıç potansiyel, $E_{baş}$) doğrusal olarak artan bir potansiyel uygulanır ve belirli bir potansiyel değerinden sonra (ara potansiyel, E_{ara}) yine doğrusal olarak azalacak şekilde belirli potansiyel değerine (bitiş potansiyeli, $E_{bitiş}$) kadar ters yöne çevrilir. Fakat bu potansiyeller redoks tepkimesinin gerçekleşmediği potansiyel değerler olmalıdır. Hızlı tepkimeler incelenirken anodik ve katodik tarama hızları cihazın özelliğine göre farklı seçilebilir fakat genellikle eşit tutulur. Belirli potansiyeller arasında yapılan tarama sırasında gerçekleşen redoks tepkimelerinden kaynaklanan akım ölçülür. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine döngüsel voltammogram denir [6].

Döngüsel voltammetride, akım-potansiyel eğrileri hem anodik hem de katodik olayları tarar. Tepkimenin tersinir olduğu durumda taramanın bir yönünde anodik pik diğer yönünde katodik pik akımları elde edilir. Bu piklerin yükseklikleri birbirine çok yakındır ve pik potansiyelleri arasında

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pk} = \frac{0,0591}{n} \text{ V}$$

eşitliği geçerlidir. Bu eşitlik ile tersinir tepkimede elektron sayısı bulunabilir. Katodik ve anodik pik potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır [6].

Tersinir ve tersinmez tepkimeleri tanıma testleri aşağıdaki Tablo 1.1'de gösterilmektedir.

Tablo 1.1 Tepkime tanılama testleri [6].

Tersinir tepkime	Yarı tersinir tepkime	Tersinmez tepkime
$\Delta E_p E_{pa} - E_{pk} = \frac{59}{n} mV$ $ E_p - E_{p/2} = \frac{59}{n} mV$	$\Delta E_p > \frac{59}{n} mV$ <p>(v ile artar)</p>	$ E_p - E_{p/2} = \frac{48}{\alpha_c n_a} mV$
$ i_{pa} / i_{pk} = 1$	$\alpha_c = \alpha_A = 0,5$ ise $ i_{pa} / i_{pk} = 1$	Geri pik gözlenmez
$I_p \propto v^{1/2}$	$ i_p , v^{1/2}$ ile artar ancak doğrusal değildir.	$I_{pk} \propto v^{1/2}$
E_p, v 'den bağımsızdır.	v arttıkça E_{pk} negatife kayar	v 'deki her artış 10 kat artış için kayma miktarı $E_{pk} - \frac{30}{\alpha_c n_a} mV$
$E > E_p$ için $i = k t^{-1/2}$		

Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde geri pik gözlenmez. Yarı tersinir sistemlerin voltammogramları yayvan olur ve pik potansiyelleri tersinir olanlara göre daha ayırık gözlenir. Olayın tersinirliği azaldıkça tersinmez olaya ilişkin pikin yüksekliği giderek azalır ve pik potansiyelleri arasındaki fark da giderek artar. Olay tersinmez ise pik kaybolur [2].

Döngüsel voltammetride, piklerin tarama hızı ile bağımlılığı gösterilmesi bu elektrot yüzeyinde katalitik, adsorpsiyon gibi farklı oluşumuna işaret eder. Fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon yoluyla tutunan türler ana çözültiden difüzyonla taşınan türlere göre enerji düzeyi açısından farklıdır. Bunun sonucu olarak adsorplanan ve adsorplanmayan türlerin indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri farklı değerler alır. Elektrot yüzeyinde kuvvetle adsorplanmış bir Ox türünün döngüsel voltammogramında, difüzyonla taşınan türün indirgenmesine ilişkin katodik

dalgadan daha negatif potansiyelerde bir ardıl pik gözlenir. Adsorpsiyonun zayıf olduğu durumlarda ardıl pikler gözlenmez. Bu durum adsorplanmış türün çözeltide çözünmüş türe göre adsorpsiyonla daha kararlı hâle gelmesinin sonucudur [6].

Absorpsiyonun olduğu tersinir bir sistemde absorpsiyon piklerinde kayma olmaz ve $E_{pa} = E_{pk}$, $i_k = i_a$ ilişkisi vardır [6].

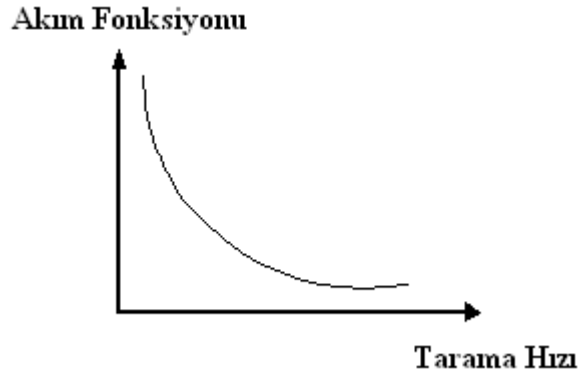
Adsorpsiyona dayalı yarı tersinir tepkimelerde geri pik asimetriktir ve pik potansiyelleri arasında fark vardır. Tersinmez tepkimelerde ise pik simetrik olmayabilir ve geri pik gözlenmez [2].

Absorpsiyonun varlığında döngüsel voltammetride pik akımı tarama hızı ile doğru orantılı artmaktadır. Adsorpsiyonun olduğu ve tersinir sistemlerde pik akımı

$$I_p = n^2 F Q v (4nRT)^{-1}$$

eşitliği ile verilir.

Döngüsel voltammetride pik akımının tarama hızının karekökü ile doğru orantılı artması akımın difüzyon kontrollü olduğunun göstergesidir. Katalitik tepkimeler ise genellikle tersinmez olup döngüsel voltammetrideki katodik akım öngörülenden çok büyüktür, akım fonksiyonunun ($i_k/v^{1/2}$) tarama hızına (v) karşı grafiği azalan bir eğridir.



Şekil 1.8 Katalitik tepkimelerde akım fonksiyonunun tarama hızı ile değişimi.

Döngüsel voltammetride mekanizmanın türüne göre bazı parametrelerin tarama hızına bağlı değişimi Tablo 1.2’de görülmektedir [6].

Tablo 1.2 Mekanizmanın türüne göre bazı parametrelerin tarama hızına bağlı değişimi [6].

Parametre	CE	EC	ECE	Katalitik
$I_{pk}v^{-1/2}$	azalır	artar	artar	Azalır
I_{pa}/I_{pk}	bir	bire yaklaşır	bire yaklaşır	bire yaklaşır
E_{pk}	-	salt elektron aktarımına göre daha pozitifdir	-	-
I_{pk}	-	-	-	öngörülenden daha büyüktür. v küçük ise sınır değere ulaşır

1.2.4.2 Sıyırma Teknikleri

Voltammetride sıyırma teknikleri ile duyarlık daha da iyileştirilebilir. Sıyırma tekniklerinde elektroaktif tür elektrot yüzeyinde önderiştirilir ve potansiyelin anodik veya katodik yönde taranması ile elektrot yüzeyinde biriktirilen tür sıyırılır. Biriktirmenin türü ve sıyırma adımında potansiyelin taranma yönüne göre adlandırılır [6]. Sıyırma teknikleri eser element analizinde geniş bir uygulaması vardır [3].

Anodik sıyırma voltammetrisi, metal iyonlarının negatif potansiyelde elektrot yüzeyinde indirgenerek veya metal kompleksi olarak adsorbsiyon ile biriktirilmesi ve indirgenen türün anodik yönde potansiyel taraması yapılarak yükseltgenmesindeki akımın ölçülmesi ilkesine dayanır. Biriktirme potansiyeli analitin yarı dalga potansiyelinin daha negatifinde seçilmelidir. Sıyırma piki biriktirilen metalin yükseltgenmesine bağlı olduğundan dolayısıyla biriktirilen metalin çözeltideki derişimi hakkında bilgi verir. Pik potansiyelleri yardımı ile nitel analiz de yapılabilir. Çalışma elektrodu olarak cıva damla elektrot kullanıldığında metaller cıva ile amalgam oluşturarak cıva içine difüzlenir. Metallerin cıvadaki

çözünürlüğü arttıkça duyarlık artar [2]. Anodik sıyırma voltammetrisinde çalışma elektrodu biriktirme basamağında katot, sıyırma basamağında anot olarak davranır [3].

Katodik sıyırma voltammetrisi, metal iyonlarının elektrot yüzeyinde anodik olarak elektrot yüzeyinde elektrot materyali ile çözünmeyen tuzlar oluşturularak biriktirilmesi ve biriktirilen türün katodik yönde potansiyel taraması yapılarak indirgenmesindeki akımın ölçülmesi ilkesine dayanır [2]. Katodik sıyırma voltammetrisinde çalışma elektrodu biriktirme basamağında anot, sıyırma basamağında katot olarak davranır [3].

Adsorptif sıyırma voltammetrisi, tayin edilecek türün adsorpsiyonla elektrot yüzeyinde biriktirilmesine ve biriktirilen türün sıyırma adımıyla potansiyelin anodik veya katodik yönde taraması ilkesine dayanır. Katodik yönde potansiyel taraması yapıldığında adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi adını alır. Bu yöntem ile elektrokimyasal olarak biriktirilemeyen inorganik ve organik bileşikler eser düzeyde tayin edilebilir [6].

Adsorptif sıyırma voltammetrisinde akım,

- Adsorplanan kompleksteki metalin yükseltgenmesi veya indirgenmesi
- Adsorplanan kompleksteki ligandın yükseltgenmesi veya indirgenmesi
- Katalitik hidrojen çıkışından kaynaklanabilir

Bu üç durumda analitik olarak üstünlük sağlar [6]. Adsorptif sıyırma tekniği ile 10^{-10} - 10^{-12} mol/L aralığında duyarlık elde edilebilir [2].

Sıyırma teknikleri ile çalışıldığında destek elektrolitin türü, iyonik şiddet, biriktirme süresi, biriktirme potansiyeli ortam pH'si, karıştırma hızı, bunlara ek olarak adsorptif sıyırma ligand derişimi optimize edilmelidir.

Destek elektrolitin türü önemlidir. Destek elektrolit, analit ile istenmeyen reaksiyonlara girmemeli, çalışılan potansiyel aralıkta elektroaktif olmamalı, pik ayırımı yüksek olmalı ve safsızlık içermemelidir. Çözelti pH'si tayin edilecek

metallerin türlendirilmesini, pik akımlarının şiddetini ve çoklu analizde ayırmayı etkilediğinden optimizasyonun önemli parametrelerdendir ve genellikle seçilen destek elektrolit pH'yi belirler. Uygun biriktirme potansiyelinde seçicilik artırılarak girişim yapabilecek bazı yüzey aktif maddelerin elektrot yüzeyine adsorpsiyonu engellenebilir. Uygun biriktirme süresi ile duyarlık iyileştirilebilir. Karıştırma hızı difüzyonla taşınımın yanında konvektif taşınımın da katkısıyla birim zamanda elektrot yüzeyine gelen madde miktarı arttırıldığından genellikle pik akımını arttırıcı yönde etki yapar. Ancak bu her zaman çok hızlı karıştırma yapılmalıdır anlamına gelmemeli, deneysel olarak gözlenmelidir.

Önderiştirme adımında elektrot materyali ve elektrodun yüzey alanı, potansiyel tarama modu da incelenmesi gereken önemli parametrelerdendir.

1.2.5 Katalitik Sistemlerin Sınıflandırılması ve Karakteristiği

Voltammetride yüksek duyarlıkta tayin gerçekleştirebilmek için faradayik akımın(i_f) zemin akımına (i_z) olan oranın arttırılması veya başka bir ifade ile voltammetrik sinyalin zenginleştirilmesi gerekir. Zemin akımının ana bileşeni olan kapasitif akım statik cıva, asılı cıva, ince tabaka cıva, ve modifiye elektrotlar kullanılarak modern voltammetrik tekniklerle giderilebilir. Voltammetrik yöntemlerle faradayik akım, elektroaktif türün elektrot yüzeyine adsorpsiyonu veya elektrokimyasal biriktirilmesi ile arttırılır. Elektrokimyasal metotlardaki katalitik sistemlerde faradayik akım, elektrot yüzeyinde elektrot tepkimesinin periyodik olarak tekrarlanmasıyla birkaç kat iyileştirilir. Böylece analizin duyarlığında kayda değer bir artış olur. Çoğu durumda adsorptif biriktirme veya elektrokimyasal biriktirme ve biriktirilen türün sıyrılması bir katalitik reaksiyonla birlikte aynı anda yapılabilir. Elektrot prosesi sırasında oluşan katalitik reaksiyon ilk olarak 1943 yılında K. Wiesner tarafından rapor edilmiştir [10].

İdeal bir katalitik sistem aşağıdaki koşulları sağlamalıdır [10].

- a) Yükseltgeyici reaktifin elektrokimyasal indirgenmesi analitin indirgenme potansiyeli aralığında çok yavaş olmalıdır ve bu nedenle akım gözlenmemelidir.

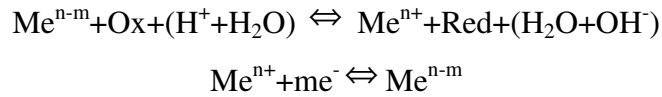
- b) Yükseltgeyici reaktifin indirgen formu(R) voltammetrik olarak inaktif olmalıdır.
- c) Katalitik tepkime hızı yüksek olmalıdır.

Katalitik sistemler reaksiyon mekanizmasına göre aşağıdaki şekilde gruplandırılabilir [10].

- 1. türden katalitik sistemler
- 2. türden katalitik sistemler
- Ligand katalizli sistemler
- Birleşik(karmaşık) katalitik sistemler
- Hidrojen iyonlarının katalitik sistemleri
- Çok yönlü(çeşitli) katalitik sistemler

1. Türden Katalitik Sistemler

En basit katalitik reaksiyon, çalışma elektrodu yüzeyinde analitin indirgenmiş formunun elektrot yüzeyine yakın çözelti tabakasında bir yükseltgeyici ile voltammetrik olarak aktif olan başlangıç haline yükseltgenmesi ile oluşur. Böyle bir reaksiyon aşağıdaki gibi şematize edilebilir.



Burada Me^{n+} ve Me^{n-m} sırasıyla yükseltgenmiş ve indirgenmiş Me metalini göstermektedir [10].

Herhangi bir voltammetrik teknik için katalitik faradayik akımın artışı aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\frac{I_{kat}}{I_{dif}} = B \cdot \sqrt{k \cdot C_{ox} \cdot X}$$

Burada B uygulanan voltammetrik tekniğe bağlı bir sabit, k katalitik reaksiyonun hız sabiti, C_{ox} yükseltgeyici derişimi ve X bir kinetik parametredir [10].

Örneğin doğru akım polarografisinde X damlama zamanıdır ve doğru akım polarografisi için yukarıdaki eşitlik aşağıdaki gibi düzenlenebilir [10].

$$\frac{I_{kat}}{I_{dif}} = 0,81 \cdot \sqrt{k \cdot C_{ox} \cdot t}$$

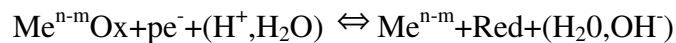
Katalitik akım, difüzyon akımının bazı özelliklerine sahiptir. Yani akım metal iyonu derişimi ile orantılıdır. Fakat bu akım değeri difüzyon akım değerinden büyüktür ve buna katalitik etki denir. Yükseltgeyici maddenin yüksek derişimleri ve hızlı katalitik reaksiyonlar için katalitik akım değeri difüzyon akım değerinden 2-4 kat büyük olabilir [10].

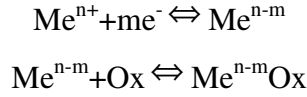
Geniş analitik uygulama bulan katalitik sistemler Mo(VI)/Mo(III) ve NO₃⁻ veya ClO₃⁻, U(IV)/U(III) ve NO₃⁻, Fe(III)/Fe(II) ve H₂O₂, ClO₃⁻, ClO₂⁻, P₄O₈⁴⁺, Ti(IV)/Ti(III) ve ClO₃⁻, V(III)/V(II) ve BrO₃⁻, Cr(III)/Cr(II) ve NO₃⁻ tır [10].

Genel olarak 1. tür katalitik reaksiyonlar difüzyon tabakasında oluşur. Ancak Kalcher ve arkadaşları elektrot yüzeyindeki TI(0)'un ClO₄⁻ ile TI(III)'e yükseltgendiğini ve ClO₄⁻ tayini için oldukça duyar bir yöntem olduğunu göstermişlerdir [10].

2. Türden Katalitik Sistemler

Bu tür katalitik sistemlerde katalitik reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir.





Katalitik reaksiyon nedeniyle faradayik akımdaki artış

$$\frac{\dot{I}_{kat}}{\dot{I}_{dif}} = 0.81 \frac{NC_{ox}}{K + C_{ox}} \sqrt{\frac{k(2K + C_{ox})t}{2}}$$

Burada K Me^{n-m}Ox kompleksinin kararsızlık sabiti, N katalitik indirgenmedeki elektronun normal indirgenmedeki elektron sayısına oranı, k katalitik reaksiyonun hız sabitidir. Yukarıdaki eşitlikten de görüldüğü gibi bu tür katalitik sistemlerde katalitik akım, voltammetrik inaktif olan yükseltgeyici maddenin indirgenmesini katalizleyen iyonun derişimi ile orantılıdır. Bu tür gruba örnek olarak Co(III)/Co(II) ve NO_2^- , V(III)/V(II) ve NO_2^- verilebilir. Bu sistemlerde önce Co(III) , Co(II) ye V(III) , V(II) 'ye indirgenir ve Ox (NO_3^-) ile elektrot yüzeyinde indirgenecek aktif bileşik oluşturulur [10].

Ancak ikinci tür katalitik sistemlerde elektrot yüzeyinde indirgenecek aktif bileşik $\text{Me}^{n+} + \text{me}^- \rightleftharpoons \text{Me}^{n-m}$ reaksiyonu gerçekleşmeden ön indirgenmesiz olarak direkt yükseltgeyici madde ile oluşabilir. Bunlara örnek olarak $\text{Zr(IV)-H}_2\text{O}_2$, $\text{Hf(IV)-H}_2\text{O}_2$, $\text{Ta(V)-H}_2\text{O}_2$ ve $\text{Nb(V)-H}_2\text{O}_2$ gibi katalitik sistemler verilebilir [10].

Ligand Katalizli Sistemler

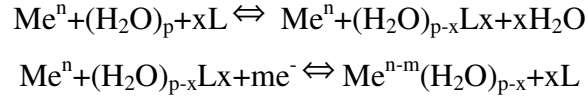
Ligand katalizli sistemler, voltammetrik aktif olmayan ve aktif olan ligand sistemi olmak üzere ikiye ayrılır.

a) Voltammetrik inaktif ligand sistemleri

Ligand katalitik sistemlerde dönüşümsüz indirgenen aqua-iyon yapısı seçilen ligandın çözeltiliye ilavesi sonrası dönüşümlü indirgenmesiyle elektrot reaksiyonunun karakteristiğinin değişmesinden yararlanır. Bu nedenle seçilen ligand su molekülleriyle yer değiştirir ve yeni oluşan kompleks geri dönüşümlü indirgenir.

Yeni dalganın yarı dalga potansiyeli öncekinden farklıdır. Katalizleyici ligandın derişimi sulu çözeltildeki iyonun derişiminden çok küçük olduğundan ve yeni dalganın yarı dalga potansiyeli pozitif potansiyellere kaydığından buna ön dalga denir. Bu ön dalga ligandın tayini için kullanılır [10].

Mekanizma şöyledir;



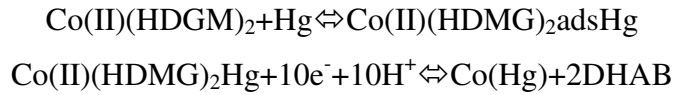
Genellikle $m=n$ 'dir. Bu nedenle metal iyonu metale indirgenir, tüm su molekülleri ve ligand molekülleri serbest kalır [10].

Ligandları katalizör olarak kullanan katalitik reaksiyonlar Cu^{2+} ve Cd^{2+} gibi aşırı gerilimi olmayan cıva elektrodunda dönüşümlü indirgenen iyonlar içinde rapor edilmiştir. Bu iyonlar, indirgenmelerinin engelleneceği çözeltilere ilave edilir ve yarı dalga potansiyelleri daha negatif potansiyellere kayar. Kataliz olarak ligand ilave edildiğinde indirgenme gerçekleşir ve daha pozitif potansiyellerde ön dalga oluşur. Ligand katalizli akım eşitliği önceki tür katalitik sistemlerden daha karmaşıktır. Fakat her halükarda katalitik akımlar kullanılan ligand derişimi ile orantılıdır. Bu nedenle ligand katalitik sistemler aminler, fenoller, karboksilli asitler ve birçok organik maddeler gibi voltammetrik inaktif maddelerin tayininde kullanılır [10].

b) Voltammetrik aktif ligand sistemleri

Pek çok çalışmada farklı boyar maddeler, cupferron, 1-nitrozo-2-naftol, kloroanilik asit, oksimler, gibi voltammetrik aktif veya inaktif metal iyonları ile kompleks oluşturan voltammetrik aktif ligandlar kullanılmaktadır. Bu kompleksler genellikle çalışma elektrodunda ligandan daha farklı potansiyellerde indirgenirler. Analitik sinyal yani faradayik akım, metalin voltammetrik inaktif olduğu durumlarda ligandın indirgenmesiyle, metalinde elektroaktif olduğu durumlarda ligand ve metalin her ikisinde indirgenmesinin toplamından elde edilir. Birinci durumda ligandın indirgenme akımı metal iyonu derişimi ile orantılıdır ve elektroaktif metal

iyonu dolaylı olarak tayin edilir. İkinci durumda metal iyonu ve ligandın birlikte indirgendiği ve metalin sıfır değerlikte olduğu durumda katalitik döngü gerçekleşmez. Üstelik faradayik akım ligand ve metalin indirgenmesinin toplamı olduğundan ölçülen akım tek başına metal iyonunkinden daha büyüktür. Buna Ni-DMG (Dimetilglioksim) ve Co-DMG kompleksleri örnek olarak verilebilir. Ni ve Co'ın DMG varlığında limit akımlarındaki artış bu elementlerin AdSV ile tayininde çok kez kullanılmıştır. Akımdaki bu iyileşmenin nedeni hidrojen iyonlarının katalitik indirgenmesine veya sadece adsorpsiyona dayandırılmıştır. Ancak detaylı elektrokimyasal ve spektrokimyasal çalışmalar bunun Ni-DMG ve Co-DMG komplekslerindeki ligand ve metalin toplam indirgenmesine ait olduğunu bunun 10 elektronlu bir indirgenme prosesi olduğunu göstermiştir [10].



Burada DHAB ile 2,3-di(hidroksilamin)bütan ifade edilmektedir [10].

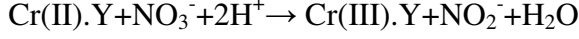
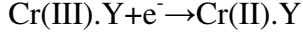
Çözeltide DMG ile kompleks yapan iyonların varlığında DMG'nin katalitik indirgenmesi bu iyonların yokluğundakinden 600 mV daha negatif potansiyelde gerçekleşmektedir. Bu tip katalitik sistemler elektroaktif ligandlı döngüsüz katalitik reaksiyon olarak sınıflandırılabilir. Elektroaktif metal iyonlarının elektroaktif ligandla oluşturdukları birçok kompleks elektrot yüzeyine adsorplandığından voltammetrik sıyırma analizleri ile bir çok metal iyonunun analizi için kullanılmaktadır [10].

Karmaşık Katalitik Sistemler

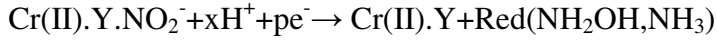
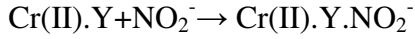
Bugüne kadar sadece birkaç karmaşık katalitik sistem biliniyor. Bunlardan biri dietilentriamin-N,N,N',N'',N'''-penta-asetik asit(DTPA), N-hidroksietilendiamin-N,N',N'-triasetik asit(HEDTA) ve trietilen-triamin-N,N,N',N'',N''',N''''-hekzaasetik asit(TTHA)'in Cr(III) ile oluşturdukları komplekslerin ve yükseltgeyici olarak NO₃⁻ in kullanılmasını içerir. Bu sistemler eser düzeyde Cr'un AdCtSV ile tayininde uygulanmaktadır. Araştırma sonuçlarına göre Cr(III).Y/Cr(II).Y redoks çifti ve NO₃⁻

iyonları arasındaki katalitik reaksiyon iki adımda gerçekleşir. Burada Y kompleks anyonudur [10].

1. adım daha pozitif potansiyelde



2.adım daha negatif potansiyelde



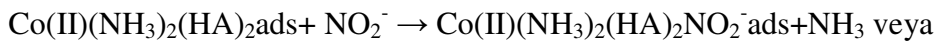
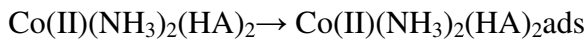
Burada Cr(II).Y ortamdaki oluşan aktif komplekstir. Yaklaşık 10^{-2} mol/L NO_3^- iyonları için AdCtSV pikleri yukarıdaki denklemlere göre gözlenir. Ancak 0.2 mol/L den daha derişik NO_3^- iyonları için ikinci pik hakim olur ve pratikçe toplam bir pik gözlenir. Bu pikin pik akımı Cr(III) iyonlarının derişimi ile doğru orantılıdır [10].

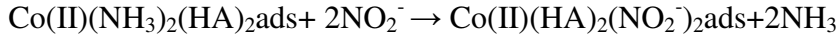
Karmaşık katalitik etkiye başka bir örnek Co(II)'nin DMG, α benzildioksim, α -furildioksim veya sikloheksandiondioksim gibi dioksim komplekslerinin NO_2^- iyonları varlığında indirgenmesi sırasında da gözlenmektedir.

Co(II) in voltammetrik sinyalindeki büyük artış aşağıdaki üç etki nedeni ile olur [10].

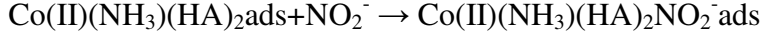
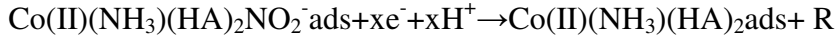
- a) Co(II)-dioksim komplekslerinin adsorpsiyonla önderiştirilmesi
- b) Co(II)-dioksim kompleksinin ligandın katılımı ile birlikte indirgenmesi(ligandın da indirgenmesi)
- c) Karmaşık Co(II)-dioksim- NO_2^- kompleksinin nitritin de teşvikiyle katalitik indirgenmesi

Nitrit iyonlarının katıldığı indirgemenin elektrot prosesinin genel mekanizması;





ve



Burada HA dioksimin doğal molekülü, R ise NO_2^- nin indirgenme ürünü olan NH_2OH veya NH_3 gösterir [10].

Hidrojen Katalitik Sistemler

Bir katalizleyici ve hidrojen iyonları içeren katalitik sistemler elektrot yüzeyinde hidrojen iyonlarının indirgenmesinin aşırı gerilim olayına dayanır. Bu aşırı gerilim Tafel eşitliği ile verilir.

$$E = \frac{2RT}{F} \ln[H] - \frac{3RT}{2F} \ln i + A$$

Burada i hidrojenin indirgenmesine ait faradayık akım, A ise elektrodun türüne bağlı bir sabittir. Hidrojen iyonunun indirgenmesinde en yüksek aşırı gerilim cıvada gözlenir (~1 V) [10].

Ancak bazı maddelerin varlığında hidrojen iyonlarının aşırı gerilimi azalır ve daha pozitif potansiyellerde hidrojen iyonu indirgenir. Bu durumlar;

1. Pd, Pt, Ir, Rh ve Ru iyonları gibi cıva içinde görünmeyen ve indirgendiğinde elektrot yüzeyinde film oluşturan elementler
2. Geçiş metallerinin kompleksleri olarak da adlandırılan Pd, Pt, Ir, Rh ve Ru iyonlarının komplekslerinin elektrot yüzeyinde adsorplanması
3. $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$ gibi fonksiyonel grup içeren ve cıva elektrot yüzeyine adsorplanan organik maddelerin varlığı [10].

Bu katalitik reaksiyonların şeması aşağıdaki gibi verilebilir;

Grup 1 ve 2 için;

1.adım-ligandın protonlanması

2.adım-hidrojen iyonunun indirgenmesi $H^+ + e^- \rightarrow H$

3.adım-hidrojen molekülünün oluşumu $2H \rightarrow H_2$

Grup 3 için

1.adım $B + DH \rightleftharpoons BH^+ + D^-$

2.adım $BH^+ + e^- \rightarrow BH^0$

3.adım $2BH^0 \rightarrow 2B + H_2$

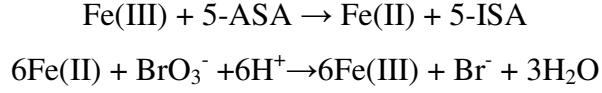
Burada B ve BH^+ katalizörün bazik ve asidik formu, DH proton vericisidir [10].

Yukarıda örneklenen maddeleri içeren çözeltilerin voltammetrik dalgalarında ön dalga denilen dalga görülür. Bu dalga tafel eşitliğine göre hidrojen iyonlarının katalizlenmemiş indirgenmesi nedeniyle elde edilen dalgadan öncedir. Hatta hidrojen iyonunun indirgenmesini katalizleyen maddelerin çok düşük derişimlerinde dahi yüksek katalitik akımlar elde edilir ve bu katalitik akımlar katalizleyicinin derişimi ile orantılıdır. Hidrojen iyonlarının indirgenmesini katalizleyen maddelerin cıva elektrot yüzeyinde biriktiğini göz önüne alırsak hidrojene ait katalitik sistemlerin ultra eser analizde oldukça sık uygulanan voltammetrik yöntemler olduğunu söyleyebiliriz [10].

Ancak bu sistemler seçiciliğin iyi olmaması, bazı durumlarda katalitik akım ile katalizleyici derişiminin doğrusal olmaması gibi dezavantajlara da sahiptir. Seçiciliğin zayıf olması hidrojenin indirgenmesini katalizleyen bir çok maddenin olması ve bunların hidrojen dalgasındaki kaymada benzer davranış göstermesi nedeniyledir. Bu nedenle analiz çözeltisinde bunların bir arada olması nedeniyle toplam katalitik akım ölçülmekte ve her bir bileşen ayrı ayrı tayin edilememektedir. Bu girişimlerden kurtulmak için bunlar ya ayrılmalı veya uygun bir ligandla maskelenmelidir [10].

Çok Yönlü Katalitik Sistemler

Bundan önce değinilen katalitik sistemlerde katalitik tepkimeler elektrot yüzeyine yakın ince çözelti tabakasında oluşmaktaydı. Ancak metal iyonları katalitik akımları ana çözeltide meydana gelebilir ve bu reaksiyon sonucunda voltammetrik aktif maddeler oluşur ve bunlar iyi tanımlanmış voltammetrik dalga oluşturur. Birkaç tane olan bu tür katalitik reaksiyonlardan birisi Nomura tarafından tanımlanmış Fe(III)-5-aminosalisilik asit(5-ASA)-BrO₃⁻ sistemidir [10].



Eser Fe(III) tarafından katalizlenen tepkime ürünü olan 5-iminosalisilik asit (ISA) tensammetrik bir pik oluşturmaktadır [10].

Ana çözeltideki diğer katalitik reaksiyon örnekleri tris-(hidroksimetil)amino-metan(THAM)'ın perborat varlığında eser Co(II) iyonları katalizli yükseltgenmesi, metil oranjin klorür katalizli indirgenmesi, metil kırmızısının W(VI) katalizli Ti(III) ile indirgenmesi asit krom mavi K'nın BrO₃⁻ la Fe(II) katalizli yükseltgenmesi olarak verilebilir [10].

Katalitik reaksiyon sonucu analitik sinyali yani faradayik akım, tensammetrik indirgenme veya yükseltgenme piki değerleri ana çözelti reaksiyonunu katalizleyen eser iyonun derişimine bağlıdır. Bu nedenle bu reaksiyonlar katalizör iyonunun eser tayininde kullanılmaktadır [10].

1.2.5.1 Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisinde (AdCtSV) Duyarlık

Voltammetrik aktif metal komplekslerinin ve organik maddelerin adsorpsiyonu, son 20 yıldır eser metal iyonlarının, ligandların ve organik maddelerin voltammetrik tayinlerinde uygulanmaktadır. Adsorptif sıyırma voltammetrik tayin,

analitin durgun elektrot yüzeyinde biriktirilmesi ve biriken maddenin doğrusal tarama, DP veya SW modu kullanılarak tayinini kapsar [10].

Birçok çalışmada katalitik olarak aktif metal komplekslerinin elektrot yüzeyinde biriktirilmesinden sonra katalitik voltammetrik eğriler elde edilmiştir. Bu nedenle son adsorptif katalitik voltammetrik eğri ara yüzeyle ilgili biriktirme ve katalitik etkinin ürünüdür [10].

$$I_f = [\text{adsorptif zenginleştirme}] \times [\text{katalitik arttırma}]$$

Bu iki etkinin birleşmesiyle oldukça yüksek analitik sinyal değerlerine ulaşılır ve bu da duyarlılığın artmasına neden olur. $\text{Co(II)-nioksim} + \text{NO}_2^-$ gibi adsorptif katalitik sistemlerde katalitik etki voltammetrik sinyallerde en az 4 kat artmaya neden olur. Bu tür sistemlerde ligand, yükseltgeyici, inert elektrolit derişimi ve pH gibi destek elektrolit bileşimi, biriktirme süresi ve potansiyeli, tarama hızı ve tarama modu gibi cihaz parametreleri araştırılmalıdır [10].

Katalitik reaksiyonlar genellikle tersinmezdir. Bu nedenle en yüksek analitik sinyaller doğrusal tarama ve DP modunda elde edilir. Duyarlılığı ve seçiciliğinin yüksek olması nedeniyle DP tercih edilmektedir. Tersinir sistemlerde yüksek duyarlık gösteren klasik d.c. ve Borker SW voltammetrik yöntemler katalitik sistemlerde daha düşük yanıt verirler [10].

Ancak modern Osteryoung SW voltammetrisinde KAdSV için daha iyi duyarlık alındığı bazı yazarlar tarafından bildirilmiştir. Katalitik sistemlerin adsorptif sıyırma voltammetrisindeki uygulamalarının bir diğer avantajı analitik derişim aralığının genişlemesi ve seçiciliğın artmasıdır [10].

Seçicilikteki artma tayin edilen elementin faradayik akımının diğer elementlerin faradayik akımına oranındaki artma ve katalizleyici iyonun yükseltgeyici madde ile reaksiyonunun spesifikliği nedeniyle [10].

Buna ek olarak katalitik reaksiyonlar yükseltgeyici maddenin dolaylı tayinine olanak verir. Örneğin ClO_3^- iyonları tamamen voltammetrik olarak elektroaktif olmasına rağmen bu şekilde dolaylı olarak tayin edilebilir. AdCtSV ile indirgendikten sonra cıva ile amalgam oluşturmayan ancak elektrot yüzeyinde metal filmi oluşturan elementlerin tayini de yapılabilir [10].

AdCtSV'nin dezavantajı elektrot yüzeyine adsorbe olan yüzey aktif maddelerin varlığından etkilenmesidir. Yüzey aktif maddeler yükseltgeme, UV veya mikro dalga bozundurma yöntemleriyle ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Bu tür girişimler biriktirme potansiyelinin uygun seçilmesi veya kısa biriktirme süresiyle elimine edilebilir [10].

Gelecekteki adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi ile ilgili çalışmalarının yönelimlerini ve beklentilerini şu şekilde özetleyebiliriz [10];

- AdCtSV'de uygulama için yeni katalitik sistemlerin araştırılması
- AdCtSV'nin çoklu element analizinde uygulamaları
- AdCtSV'nin otomatik analizlerde uygulamaları (FI, otomatik izleme)
- Cıva elektrodundan başka elektrot materyallerinde uygulamaları
- Uygulanan katalitik reaksiyonların kinetik ve mekanizma çalışmaları

1.2.6 Voltammetride Girişimler

Çalışılan sulu çözeltideki çözülmüş oksijen çalışma elektrodunda kolayca indirgenir. Oksijene ait iki tane indirgenme vardır. Bunlardan biri moleküler oksijenin hidrojen perokside indirgenmesi ve diğeri ise hidrojen peroksidin suya indirgenmesidir. Bu iki indirgenme dalgası diğer türlerin tayininde engel oluştururlar. Bunun için çözeltden belli bir süre azot gibi bir inert gaz geçirilerek çözülmüş oksijen çözeltden uzaklaştırılır. Oksijenin tekrar çözünmeye engel olmak için ölçüm süresince, çözelti atmosferinden azot gazı geçirilmeye devam edilir [2].

Yüzey aktif maddeler, elektrot yüzeyine adsorbe olarak çalışma elektrodunun ilgilenilen analit için çalışma kapasitesini sınırlarlar. Metal tayininde metal ile kompleks oluşturabilen organik maddeler, çözeltilerdeki analitin tayininde negatif girişim yaparlar. Metal iyonlarının tayininde metallerin adsorplanan komplekslerinin kullanılması durumunda da yüzey aktif maddeler ve diğer adsorbe olan ligandlar girişim yapar. Bu girişimler UV bozundurma ile örneğin bozundurulması, kısa biriktirme süresi seçimi ve uygun biriktirme potansiyeli ile giderilebilir [2].

Bazı durumlarda ise metal iyonları girişim yapabilirler bu durumda ise EDTA ile maskeleyerek bu girişim etkileri giderilebilir [2].

1.2.7 Voltammetrik Yöntemlerle Duyarlık Ne Kadar İyileştirilebilir?

Voltammetri duyarlığı ne kadar iyileştirilebilir? Femtomolar (10^{-15} mol/L), attomolar (10^{-18} mol/L), zeptomolar (10^{-21} mol/L) seviyelerine kadar iyileştirilebilir mi? Bu sorulara cevap verebilmek için öncelikle şu iki sorunun cevabını bilmemiz gerekir. Duyarlığın teorik bir sınırı var mıdır? Analitik amaç için faktörleri tam olarak kullanabilir miyiz? Burada birinci soruya evet cevabı verebiliriz. Duyarlığın teorik bir sınırı vardır. Bir molekül yoctomol (10^{-24} mol) anlamındadır. Eğer hacim nanolitreye (10^{-9} L) indirilirse teorik olarak bir molekül için belirtme alt sınırı 10^{-17} mol/L olmaktadır. İkinci soruya ise cevap olarak evet demek zordur [11].

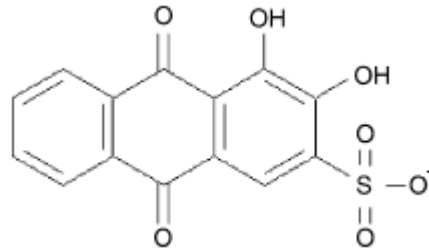
Voltammetrik yöntemlerle eser element analizinde faradayik akım, elektrolitik ve adsorptif biriktirme ile zenginleştirilip, katalitik etki ile artırılabilir. Duyarlık elektrolitik biriktirme ile 100 kat, adsorbsiyon ile 20 kat, katalitik etki ile 20-1000 kat aralığında artırılabilir. Biriktirme faktörü, türün elektroaktif olup olmaması ile birlikte biriktirme süresine bağlıdır. Adsorbsiyon faktörü, önderiştirme adımında aynı zamanda elektroaktif olmayan tür içinde geçerli olduğundan biriktirme faktöründen daha etkili olabilmektedir. Adsorbsiyon faktörünün etkili olduğu voltammetrik analizlerde belirtme alt sınırı çoğu metaller için 10^{-10} mol/L ve cıva için 5×10^{-14} mol/L seviyesindedir. Katalitik faktörün etkili olduğu voltammetrik analizlerde belirtme alt sınırı yaygın metaller için 10^{-11} mol/L, Pt için 4×10^{-14} mol/L,

Rh için 5×10^{-15} mol/L, alkalın fosfataz enzimi için 4×10^{-16} mol/L, Mn için 5×10^{-11} mol/L, Ru ve Os için 3×10^{-12} mol/L seviyesindedir [11].

Buraya kadar olan kısımda duyarlılığı arttırmada duyarlılığı karakterize eden sinyal/zemin oranını arttırmak için sinyalin arttırılmasına odaklanılmıştır. Gürültü veya zemin sinyali olarak adlandırılan faradayik ve faradayik olmayan akımların gelişmiş teknikler kullanarak ve laboratuvar çalışmaları boyunca kirlilik riskinin azalmasına özen göstererek en düşük seviyelere çekilmesi avantajdır [11].

1.3 Alizarin Red S (ARS)

Alizarin Red S ticari bir ligand olup, boyar bir maddedir. Zayıf bir asittir ($K_{a1} = 3.162 \times 10^{-6}$ ve $K_{a2} = 10^{-11}$) [12]. Metal tuzları olarak bulunur, metal tuzları suda kolaylıkla çözülmesine rağmen ARS ligandı suda çözünmez.



Şekil 1.9 Alizarin Red S'in molekül yapısı.

ARS hızlı ve kararlı metal kompleksleri oluşturmasından dolayı metal iyonlarının analizinde önderiştirme adımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Voltammetrik tekniklerde de ARS ile kompleks oluşturan metaller adsorptif sıyırma ile tayin edilebilmektedir. Son zamanlarda polipirrol modifiye elektrotların içine ARS katılarak Cu^+ ve Cu^{2+} elektroanalizinde elektrot materyali olarak da kullanılmaktadır [13].

Döngüsel voltammetride, camımsı karbon elektrotta ARS'nin, 9,10-kinonin fonksiyonel grubu geri dönüşümlü olarak indirgenir ve kararlı hidrokinonin oluşur, daha pozitif potansiyelerde ise 1,2-hidroksil grubu geri dönüşümsüz olarak 2 elektron alış verişini içeren redoks reaksiyonu ile kararsız 1,2-kinonine yükseltgenir

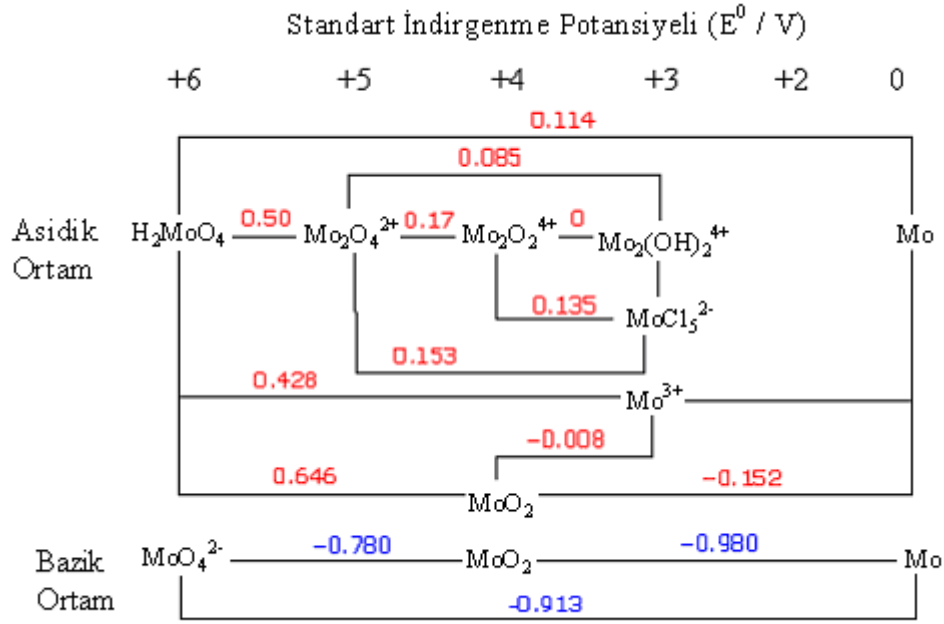
ve pik akımları tarama hızının artması ile doğrusal olarak artar. ARS, elektrot yüzeyine genellikle tek tabaka halinde adsorplanır ve elektrot yüzeyine adsorplanmış ARS, mekanik temizlikle veya elektrot yüzeyinin yenilenmesi ile giderilebilir [13].

1.4 Molibden

Molibden, periyodik tablonun 6B grubunda bulunan geçiş metallereinden olup, atom numarası 42, molar kütlesi 95.94 g/mol, erime noktası 2610 °C ve kaynama noktası 5560 °C olan bir elementtir. +6, +5, +4, +3 ve +2 olmak üzere beş yükseltgenme basamağına sahiptir. Bunlar içinde en kararlı ve en çok rastlanan hali +6 halidir. Küçük oksidasyon basamaklarında kararsızlığı artar ve +6 haline dönmeye çalışır [14, 15].

Molibdenin doğada ^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo ve ^{100}Mo olmak üzere yedi tane izotopu mevcuttur [16].

Molibden(VI) oksit (MoO_3), sodyum molibdat ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), amonyum hepta molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), molibden ile ilgili yaygın olarak kullanılan tuzlardır. Amonyum ve sodyum tuzları kurutulmadan doğrudan standart çözelti hazırlamasında kullanılabilirler. Molibden (VI), bir çok inorganik ve organik maddeyle çöktürülebilirler. Amfoterik bir elementtir ama asidik özelliği daha fazladır. Zayıf asidik ($\text{pH} > 4$), nötral ve bazik çözeltilerde molibdat (MoO_4^{2-}) anyonu halinde bulunur. Birçok metalle çözünmeyen molibdat tuzlarını oluşturur. Kuvvetli asidik ortamlarda ise ($\text{pH} \sim 1$) molibdenil (MoO_2^{2+}) katyonu halindedir ve çeşitli anyonlarla çöker [15].



Şekil 1.10 Molibdenin, asidik ve bazik bölgede standart indirgenme potansiyelleri

Molibden (VI) donör atom olarak oksijen içeren organik bileşiklerle reaksiyona girer. Molibden (V) sülfür içeren bileşiklerle reaksiyona girer. Molibden kompleks oluştururken öncelikle Mo(VI) Mo(V)'e indirgenir ve sonrasında kompleks formu oluşur. Molibdenin azot içeren bileşiklerle etkileşimi oldukça azdır ve =NH, -NH₂, dörtlü amonyum grupları içeren bileşiklerle etkileşir [17].

Molibden yer kabuğundaki eser elementlerdendir ve yer kabuğunda 0,05-40 µg/g arasında bir değerde ortalama olarak 1,5 µg/g olduğu tahmin edilmektedir [16]. Toprakta, çeşitli kayalarda, minerallerde, suda, biyolojik örneklerde, çeşitli spesifik metaryallerde, havada, yakıtlarda, bakır madenlerinde ve tungsten filizlerinde eser oranlarda veya daha fazla miktarlarda bulunabilmektedir [1,2]. Molibden denizlerde ve okyanuslarda en fazla bulunan geçiş metalidir [16], denizlerde 6-20 µg/L, kaynak sularında ise 0.25-1.0 µg/L bulunmaktadır [18]. Bitki dokularındaki molibden derişimi ise 0.07-2.5 mg/kg arasında değişmektedir ve genellikle 1 mg/kg'ın altındadır [19].

Molibdenin erime ve kaynama noktasının yüksek olması kullanım alanı açısından önemli özelliklerindedir. Alaşımlarının yüksek sıcaklıklara ve korozyona karşı dayanıklı olması nedeniyle ticari olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir [15]. Dünyada yılda 100.000 tondan fazla molibden cevheri üretilmektedir [16]. Molibden hava taşıtlarının motor parçalarının yapımında, yüksek sıcaklığa maruz kalan parçaların yapımında, nükleer reaktörlerin ısı değiştiricilerinde, baca emisyonu örnek kaplarında, yüksek sıcaklığa ve korozyona karşı çok dayanıklı alaşımların yapımında özellikle çeliklerde ve demirsiz alaşım yapımında molibden kullanımı çok önemli bir yere sahiptir [15], döküm kaplarında, mermi ve füzelerde [20] de kullanılmaktadır. Tüketilen molibdenin %85'i paslanmaz çelik üretiminde kullanılmaktadır [16]. Çözünen molibdatlar, korozyon inhibitörleri olarak su devridaim sistemlerinde kullanılır [15]. Sanayide molibden pigment olarak; korozyon önleyici boya yapımında [15], baskı mürekkebi ve seramiklerde [20] kullanılırlar. Bazı camlarla aynı genişleme katsayısına sahip olması ve elektriksel iletkenliğinin uygun olması nedeniyle molibden, camların metal kaplamalarında, örneğin elektronik tüplerin imalatında kullanılır [15]. Molibden bileşikleri petrolün desülfirizasyonunda ve bazı polimer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır [15, 16].

Molibdenin endüstriyel öneminin geniş bir alana yayılmasının yanı sıra enzimatik indirgenme reaksiyonlarındaki rolü ve spesifik kimyasal davranışından dolayı insanlar, hayvanlar, bitkiler ve mikroorganizmalar içinde gerekli bir eser elementtir. Biyolojik sistemlerde, özellikle bitkilerde enzimlerle birlikte azotun kullanılması, nitrat ve moleküler azotun indirgenmesi için gereklidir [21], tirozin aminoasidinin hidroksil veya karboksil gruplarına ve serin ($\text{HO}_2\text{C}_2\text{H}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{OH}$) bağlanır [22]. Özellikle oksijen transferinde ve azotu bağlaması açısından fizyolojik fonksiyonu vardır [22]. Molibdenin olmadığı topraklar çoraklaşır ve tarım için elverişsiz bir hal alır [21]. Molibdenin rutin kontrolü bitkilerin sağlığı ve büyümesi için önemlidir, bu nedenle bitkilerin büyümesine teşvik olması için gübrelere eser miktarda molibden eklenir [21]. Molibden insanlarda en az dört enzimde kofaktör olarak rol alır ve eksikliğinde nörolojik hastalıklar ortaya çıkar. Günlük molibden ihtiyacı tahıllar, sebzeler, baklagiller ve süttten karşılanır [23]. İnsan vücudunda en çok karaciğerde bulunur, kanda 0.58-257 ng/mL [15], serumda <1 µg/L, idrarda ise

42.5 µg/L [18] olduğu belirtilmiştir. İnsanlar için günlük olarak yaklaşık olarak 25 µg gereklidir ve 150 µg /kg (vücut ağırlığı) miktarında alındığında toksik olabilir [20]. Son zamanlardaki çalışmalarda molibdatın AIDS virüsünün etkisini kıran ve antitümör aktivitesini arttıran etkileri olduğu görülmüştür [24].

Molibdenin aşırısı veya eksikliği tüm organizmalar için problemdir [16, 21]. Molibden toksik özelliği olan bir elementtir. Toksikliği molibdenin türüne ve birlikte alındığı diğer elementlere bağlı olarak artar. Molibden oksit, amonyum molibdat gibi bileşikler metalik molibdenden daha tehlikelidir [15] ve S, W, Cu, Pb, Zn ile birlikte alındığında molibdenin toksinliği artar [25]. Örneğin, topraktaki aşırı molibden konsantrasyonu bitkilerin anormal ve sağlıklı büyümesine neden olur [16]. Geviş getiren hayvanlarda karaciğer tarafından bakır adsorpsiyonu ile birlikte zararlıdır [16]. Molibden eksikliğinde hayvanların tüylerinde dökülme ve azalma, tavuklarda zayıflık görülür [21]. Hayvanlarda yumurtlamanın azalması, büyümenin yavaşlaması molibden toksinliğinin tipik bir göstergesidir [21]. Molibdenin toksiklik sınırı bitkiler için 5 µg/g, geviş getiren hayvanlar için ise 10 µg/g'dır [18]. İnsanlarda molibden zehirlenmesi kalp yetmezliğine, şiddetli gastrointestinal rahatsızlıklara, ishale, zayıflamaya ve hatta ölüme neden olabilir [16]. Molibdenin aşırısı kemiklerin deformasyonuna, dişlerde zayıflığa, metabolizmadaki yağ ve proteinlerin zarar görmesine neden olabilir [16]. İdrar ve serumda yüksek miktarda ürik asit bulunması, iştahsızlık, ishal ve yavaş büyüme aşırı molibdenin kronikleştiğinin göstergesidir [16]. Toprakta ve sudaki aşırı molibden nitrat toksinliğini artırır [21].

Molibdenin tavsiye edilen maksimum sınırları içme sularında çocuklar için 10 ng/mL, yetişkinler için 50 ng/mL ve tarımdaki sulama sularında ise 10 ng/mL'dir [26].

Molibdenin sanayideki geniş kullanım alanına, insan, hayvan ve bitkilerin hayati proseslerdeki gerekliliğine bakıldığında oldukça önemli bir element olduğu görülür. Tarımda kullanılan topraklarda, jeolojik örneklerde, deniz suyunda, içme sularında, bitki ve hayvan örneklerinde molibden tayininin önemi giderek artmaktadır [16]. Su, toprak ve bitkilerdeki molibden seviyesi µg/L seviyelerinde

olduğu [21] ve bozundurma işlemlerindeki seyreltme faktörü –ki bu seyreltme faktörü bitki örneklerinde genellikle 1:20 dir [19], göz önünde bulundurulduğunda molibden konsantrasyonunun belirlenmesi için duyar, doğru, kesin, hızlı ve ucuz analitik metotlara ihtiyaç vardır.

1.5 Molibden Tayin Yöntemleri

Molibden, elektroanalitik yöntemler ve spektroskopik yöntemler olarak ise Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi, atomik absorpsiyon spektroskopisi(AAS), atomik emisyon spektroskopisi(AES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) ile tayin edilebilmektedir.

1.5.1 Spektroskopik Yöntemler

1.5.1.1 Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi ile Molibden Tayin Yöntemleri

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

Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi ile yapılan molibden tayini çalışmaları aşağıda açıklanmıştır.

Tiyosiyanat yöntemi: Molibden tayini için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Yöntem, asitli ortamda molibden ile tiyosiyanat arasında oluşan portakal kırmızısı rengindeki kompleksin ekstrakte edilerek 460-470 nm dalga boyunda absorbans yapması ilkesine dayanır. Molibden içeren örneğin son derişimleri sırasıyla 2 mol/L, 3 mol/L olacak şekilde tiyoüre ve KSCN, 0.05 g CuCl₂ ve 2 mL derişik HCl ilave edilerek saf su ile 50 mL'ye seyreltilir. Mo(IV)-SCN

kompleksinin oluşmasının tamamlanması için 5 dk. beklenir. Bu çözelti, akış hızı 2.5 mL/dk. olan ve Amberlite XAD-7 içeren katı faz ekstraktöründen geçirilir. Son olarak akış hızı 1 mL/dk. olan 2.5 mL aseton ile elue edilir ve 461 nm'de absorbans ölçülür. Kalibrasyon grafiği 5 mg/L molibden derişimine kadar doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 38 µg/L, geri kazanımı %97 ve yüzde bağıl standart sapması %4 olarak hesaplanmıştır. Yöntem kayalarda, toprakta, sedimentlerde ve maden cevherlerinde molibden tayini için uygulanmıştır [16].

Tiyosiyanat yöntemi modifiye edilerek geliştirilmiştir. Filik H. ve arkadaşları molibden-tiyosiyanat- rhodamine 6G üçlü kompleksi ile ekstraksiyon yapmaksızın molibden tayin yöntemi önermişlerdir. 0.5 mL 2×10^{-5} - 2.4×10^{-4} mol/L Na_2MoO_4 (1 mol/L HCl çözeltisinde hazırlanmış), 0.5 mL %2'lik askorbik asit ve 1 mL saf su karıştırılarak 10dk. 90 °C su banyosunda molibdenin indirgenmesi gerçekleştirilir. İndirgenme işleminden sonra sıcak çözeltiliye sırası ile 0.5 mL %4'lük gliserin çözeltisi, 0.5 mL %2'lik Triton X-100 çözeltisi, 0.5 mL 4×10^{-3} rhodamine 6G çözeltisi, 6 mL 2:1 oranında 9 mol/L sülfürik asit ve 3 mol/L potasyum bisülfat karışımından ilave edilerek oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Oda sıcaklığına gelen çözeltiliye 1 mL 0.2 mol/L NH_4SCN ve tekrar 0.5 mL %2'lik Triton X-100 çözeltisi ilave edilir. Kompleksin rengi kararlı hale gelmesi için 45 dk. beklenir ve 570 nm'de absorbans ölçülür. Kurşun(II) girişimi %2'lik tartarat çözeltisi ile, alüminyum(III) girişimi %2'lik NH_4F ile maskelenmiştir. Çinko(II) girişimi fosfat ile, kobalt(II) ve bakır(II) girişimleri 0.1 mol/L NaOH ile, tungstat girişimi derişik HCl ile çöktürülüp süzülerek giderilmiştir. Yöntem 0.9×10^{-6} - 1.1×10^{-5} mol/L molibden derişim aralığında doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 1.2×10^{-7} mol/L, yüzde bağıl standart sapması 0.7 mg/mL Mo(VI) için 8 ölçüm sonucunda %1.83 olarak hesaplanmıştır. Yöntem nikel, krom ve molibden içeren dişçilikte kullanılan Wiron 99 alaşımına uygulanmıştır [20].

Sharivas K. ve arkadaşları asidik ortamda Mo(V)'in tiyosiyanat ve metiltrioktil amonyum klorür (MTOAC) ile oluşturduğu kırmızı renkli kompleksini oluşturarak molibden tayini için yöntem önermişlerdir. 100 mL'lik ayırma hunisine 200-10 ng Mo(VI) içeren çözelti, 2 mL 0.56 mol/L askorbik asit, 3 mL 10 mol/L HCl, 1 mL 5 mol/L amonyum tiyosiyanat, 1 mL 0.5 mol/L MTOAC ilave edilerek

sulu fazın son hacmi 10 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilir. Renkli kompleks N-fenilbenzimidol tiyoüre (PBITU) içeren 5 mL 5×10^{-3} mol/L 1-pentanol ile 5 dk. ekstarksiyon edilir. Toplanan ekstrakt yaklaşık 2.0 g susuz sodyum sülfatla kurutulduktan sonra 1-pentanol ile 10 mL'ye seyreltilir ve 470 nm'de absorbans ölçülür. Örnek uygulamalarında Mo(VI) içeren örnekler askorbik asit ile Mo(V)'e indirgenir. Kalibrasyon grafiği 20-1000 ng/mL aralığındaki Mo(V) derişimi için doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 5 ng/mL, yüzde bağıl standart sapması ise 200 ng/mL Mo(V) içeren çözeltinin 6 ölçümü sonucunda %1.4 hesaplanmıştır. Bu yöntemle molibden tayinine hiçbir metalin girişim yapmadığı belirtilmiştir. Yöntem çevre ve biyolojik örneklerde Mo(V) tayini için uygulanmıştır [27].

Katalitik-Kinetik spektrometrik yöntemler: Molibden katalizli redoks reaksiyonları kullanılarak gerçekleştirilen kinetik molibden tayinleri hızlı ve kolay yöntemlerdir [18].

6.6×10^{-2} mol/L triiyodür ve 1.4×10^{-3} mol/L setilpiridinyum klorür(CPC) miselleri kullanılarak molibden (VI) spektrofotometrik olarak tayin edilebilir. Asidik ortamda H_2O_2 ile I^- ün yükseltgenmesindeki katalitik etki ile kinetik spektrofotometrik molibden (VI) tayininde CPC miselleri kullanılarak sinyal artırılır. Reaksiyon I_3^- -CPC yapısının maksimumu absorbans yaptığı 500 nm dalga boyunda izlenir. Çözeltilerin açık sarı renkte olması, W(VI), Cr(VI) ve Ti(IV) girişim yapar.

Kalibrasyon grafiği 2-150 ng/mL molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 1.3 ng/mL ve yüzde bağıl standart sapması %2.6 olarak hesaplanmıştır [16].

Molibdat iyonu (MoO_4^{2-}), H_2O_2 tarafından askorbik asitin yükseltgenmesini katalizler. Reaksiyon ürünü olarak dihidroaskorbik asit oluşur. Dihidroaskorbik asit, o-fenil diamin ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün 340 nm'de absorbansı ölçülerek molibden tayini gerçekleştirilir. Hava parçalı sürekli akış analiz ile bu reaksiyon birleştirilerek molibden tayini için oldukça hızlı otomatik sistem geliştirilmiştir. Katyon değıştirici kolon kullanılarak ayırma işlemi yapılmıştır. Yöntemin belirtme

alt sınır 1.6 pg/mL ve yüzde bağıl standart sapması %0.2 olarak hesaplanmıştır. Yöntem sediment ve kayalarda uygulanmıştır [16].

H₂O₂ ile pirogallol red'in yükseltgenmesine, KMnO₄ ile 4-hidroksikumarine yükseltgenmesine ve hidrazin klorür ile Nile Blue A (NBA)'nın indirgenmesine molibdenin katalitik etkisi sonucu diğer kinetik molibden tayin yöntemleri literatürde rapor edilmiştir [18]. Kinetik yöntemlerle molibden tayinine demir girişim yapmaktadır ve bu girişim sulfosalisilik asit ile maskelenmektedir [18].

M.F.Mousavi ve A.R.Karami asidik ortamda hidrazin diklorür tarafından NBA'nın indirgenmesine molibdenin katalitik etkisini esas alarak katalitik kinetik spektrofotometrik molibden tayini önermişlerdir. 5 mL'lik balon jöjeye 1.2 mL 2.5 mol/L hidrazin dihidroklorür çözeltisi, 0.2 mL 5 mol/L HCl çözeltisi, 1.8 mL etil alkol, 0.4 mL 100 µg/mL NBA çözeltisi ilave edilerek son hacim 4 mL olacak şekilde saf su ile seyreltilir. Bu çözelti 30 °C su banyosunda tutulur. Sonra 1 mL 0.4-4 µg/mL derişim aralığında Mo(VI) ilave edilir. 3 dk. sonra indirgenmiş NBA'nın 634 nm'de absorbansının azalması ölçülerek reaksiyon izlenir. Kalibrasyon grafiği 0.08-8 µg/mL molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.06 µg/mL, yüzde bağıl standart sapması ise her biri 1 µg/mL Mo(VI) içeren 10 örnek için %1.6 olarak hesaplanmıştır. Bu yöntemde 1 µg/mL Mo(VI) içeren çözeltiye Fe(III), Fe(II), Ag(I), Cu(II), Cd(II) ve Ti(II)'nin 100 µg/L'den yüksek derişimleri, florürün 100 µg/L'den yüksek derişimleri, W(VI)'nin 50 µg/L'den yüksek derişimleri ve tiyosiyanatın 10 µg/L'den yüksek derişimleri girişim yapmaktadır. Katyon değiştirici reçineler kullanılarak Fe(III), Fe(II), Ag(I), Cu(II), Cd(II) ve Ti(II)'nin girişimleri uzaklaştırılabilir. Yöntem ıspanak ve alfalfa bitkisinde molibden tayini için uygulanmıştır [28].

Mubarak A.T. ve arkadaşları H₂O₂ ile 1-amino-2-naftol-4-sulfonik asit (ANSA) yükseltgenmesine Mo(VI)'nin katalitik etkisini esas alarak katalitik kinetik spektrofotometrik molibden tayini önermişlerdir. 0.236 g Na₂SO₃, 30 mg dietilenetriaminpentaasetik asit(DTPA) 40 mL saf suda çözülerek 0.2 mol/L NaOH veya HCl ile pH 7.5 yapılır. Bu çözeltiye 0.360 g ANSA ilave edilerek çözülür, 0.2 mol/L NaOH ile pH 5.5 yapılarak 50 mL'ye saf su ile seyreltilerek 30 mmol/L

ANSA çözeltisi hazırlanır. 1.5 mL istenilen derişimdeki Mo(VI) çözeltisi, 1.5 mL saf su, 1 mL ANSA çözeltisi ve 0.3 mL pH 5 olan asetat tamponu spektrofotometrik hücreye ilave edilir. 10 dk. süre beklenilerek reaksiyonun tamamlanması sağlanır, oda sıcaklığıyla dengeye geldikten sonra 40 °C' su banyosunda tutulan 0.75 mol/L H₂O₂ çözeltisinden 0.2 mL ilave edilir. 30 dk. sonra 465 nm'de absorbans ölçülür. Kalibrasyon grafiği 2.50 ng/mL Mo(VI) derişimine kadar doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.027 ng/mL, bağıl yüzde standart sapması ise aynı gün içindeki 5 ölçüm için ≤%1.6 ve farklı günlerdeki 5 ölçüm için ≤%1.8 olarak hesaplanmıştır. 1.0 ng/mL Mo(VI) içeren çözeltiye NO₂⁻, Cr(III), Au(II), Sn(II), Cd(II), Bi(III), Sn(IV)'ün 1 µg/mL'den yüksek derişimleri, V(IV), V(V), Cr(VI), Mn(VII)'nin 0.3 µg/mL'den yüksek derişimleri ve I⁻, S²⁻, Fe(II), Fe(III)'ün 0.1 µg/mL'den yüksek derişimleri girişim yapmaktadır. Metal girişimciler EDTA ile maskelenmektedir. Yöntem ayırma ve ön deriştirme işlemleri yapılmaksızın endüstriyel atık su örneklerinde molibden tayini için uygulanmıştır [26].

Alizarin Red S yöntemi: Suda çözünebilen poli(sulfonilpiperidinilmetilen hidroksit) polimeri(PSPMH) tarafından modifiye edilen Alizarin Red S ile Mo(VI) asidik ortamda (pH 3.4-4.0) reaksiyona girerek kırmızı bir kompleks oluşur. 25 mL'lik balon jöjeye 1.25 mL 4x10⁻³ mol/L ARS çözeltisi, 1 mL 25 g/L PSPMH çözeltisi, 0-140 µg arasında Mo(VI) çözeltisi, 5 mL pH 3.6 potasyum hidrojen fitalat tamponu ilave edilerek 25 mL'ye saf su ile seyreltilir. Oluşan kompleksin absorbansı 24 saat değişmeden sabit kalır. Kompleksin 500 nm'de absorbansı ölçülerek molibden tayini gerçekleştirilir. Kalibrasyon grafiği 0.05-5.5 µg/mL molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin yüzde bağıl standart sapması her biri 1.5 µg/mL Mo(VI) içeren 10 örnek için %1.2 olarak hesaplanmıştır. 0.002 mg/mL Mo(VI) içeren çözeltiye W(VI)'nin 0.008 mg/mL'den yüksek derişimleri, Cu(II), Al(III), Fe(III)'ün 0.02 mg/mL'den yüksek derişimleri girişim yapmaktadır. Yöntemde girişim yapan Cu(II), Al(III), ve Fe(III) EDTA ile, W(VI) ise sitrat ile maskelenmiştir. Yöntemin uygulanmasında ekstraksiyon veya ayırma işlemleri gerekmemektedir. Yöntem jeolojik örneklerde molibden tayini için uygulanmıştır [29].

3,3',5,5'-tetrametilbenzidin(TMB) yöntemi: 25 mL'lik balon jöjeye 1 mL 2 mol/L asetik asit çözeltilisi, 2 mL 0.01 mol/L WO_4^{2-} çözeltilisi, 0.3 mL 0.01 mol/L KH_2PO_4 çözeltilisi, 1 mL %0.02'lik Polivinil alkol çözeltilisi, 5 mL 0.1 mg/mL TMP çözeltilisi, 1 mL 0.2 $\mu\text{g/mL}$ Cu^{2+} ve 0-0.8 μg arasında Mo(VI) çözeltileri karıştırılarak 25 mL çizgisine kadar saf su ile seyreltilir. 15 dk. kaynar suda bekletilir ve molybdotungstosfosfat-3,3',5,5'-tetrametilbenzidin kompleksi oluşturulur. Oda sıcaklığına soğutulan kompleksin 660 nm'de absorbansı ölçülür. Kalibrasyon grafiği 2-32 ng/mL aralığındaki molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin yüzde bağıl standart sapması her biri 16 ng/mL içeren 9 örnek için %1.2 olarak hesaplanmıştır. 20 ng/mL Mo(VI) içeren çözeltiye Al(III)'ün 0.2 $\mu\text{g/mL}$ 'den yüksek derişimler, Zn(II), Cr(III), Fe(III), Pb(II)'nin 1 $\mu\text{g/mL}$ 'den yüksek derişimleri ve Mn(II), Ca(II)'nin 5 $\mu\text{g/mL}$ 'den yüksek derişimleri girişim yapmaktadır. Molibden tayinlerinde genelde girişim yapan tungsten bu yöntemde girişim yapmamaktadır.

Bu yöntem tungsten madenlerinde ve ürünlerinde molibden tayini için uygulanmıştır [17].

Bromopirogallol red (BPR) yöntemi: Mo(VI) standart çözeltilisi, 1 mL 1×10^{-4} mol/L BPR, 3 mL pH 1 glisin/HCl tampounu, surfaktant olarak 3 mL 1×10^{-3} mol/L setiltrimetilamonyum bromür (CTMAB), 1.5 mL 0.2 mol/L KI çözeltileri 10 mL santrifüj tüpüne eklenir. 10 dk. oda sıcaklığında beklenir. 15 dk. 3800 rpm santrifüj edilerek sulu faz ve surfaktantca zengin faz ayrılır. Surfaktant faz, N,N-Dimetil formamid (DMF) ile 0.5 mL'ye seyreltilerek 576 nm'de absorbansı ölçülür. Kalibrasyon grafiği 0.3-320.0 ng/mL aralığındaki Mo(VI) derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.1 ng/mL, yüzde bağıl standart sapması 65.0 ng/mL Mo(VI) çözeltilisinin 5 ölçüm sonucu %1.1 olarak hesaplanmıştır. 0.2 $\mu\text{g/mL}$ Mo(VI) çözeltilisine Cu(II), Pb(II)'nin 1.6 $\mu\text{g/mL}$ 'den yüksek derişimleri ve Fe(III)'ün 20 $\mu\text{g/mL}$ 'den yüksek derişimleri girişim yapar. Askorbik asit ilave edilerek Fe(III)'ün tolerans sınırı 80 $\mu\text{g/mL}$ 'ye yükseltilebilir. Yöntem su örneklerinde ve çelik alaşımlarında Mo(VI) tayini için uygulanmıştır [30].

Huang X. ve arkadaşları CTMAB ile nonilfenoksipoliethanol (OP), misel ortamının BPR-Mo kompleksinin absorbansına etkisini inceleyerek Mo(VI) tayin

yöntemi önermişlerdir. 10 mL'lik test tüpüne 0.2 mL 2.75×10^{-3} mol/L CTMAB, 0.8 mL %0.4'lük OP, 2.5 mL 2×10^{-4} mol/L BPR ilave edilerek karıştırılır, ardından son derişimi 10 µg/mL olacak şekilde Mo(VI), W(VI) ve 3.0 mL 0.05 mol/L H₂SO₄ ilave edilerek 10 mL işaretine kadar seyreltilerek oda sıcaklığında 15 dk. beklenir. 637 nm'de absorbans ölçülür. Kalibrasyon grafiği 0.06-0.8 µg/mL aralığındaki Mo(VI) derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.025 µg/mL, yüzde bağıl standart sapması 0.5 µg/mL Mo(VI) çözeltisinin 7 ölçümü sonucunda %0.92 olarak hesaplanmıştır. 0.1 µg/mL Mo(VI) çözeltisine W(VI)'nın 2.5 µg/mL'den yüksek derişimi, 0.5 µg/mL Mo(VI) çözeltisine Sb(III)'ün 0.1 µg/mL'den yüksek derişimi, V(V)'in 0.2 µg/mL'den yüksek derişimi, Zr(IV), Sn(II), Ti(IV)'ün 0.4 µg/mL'den yüksek derişimleri, Sn(IV), Cr(VI), Fe(III)'ün 1 µg/mL'den yüksek derişimleri girişim yapmaktadır. Yöntem, Mo(%0.35), W(%0.80), Ni(%0.80), V(%0.05), Cr(%2.80), Mn(%0.50), Si(%0.90), C(%0.25) içeren çelik örneğinde ve doğal su örneklerinde Mo(VI) tayini için uygulanmıştır [31].

Gallik asit(GA) yöntemi: pH 4.5 asetat/asetik asit tamponunda hazırlanmış Mo çözeltisinden 2 mL ile 1 mL 1.25×10^{-2} mol/L GA karıştırılarak kompleks oluşturulur. Sürfaktant olarak 7 mL 4.3×10^{-3} mol/L CTMAB ilave edildikten 10 dk. sonra 380 nm'de absorbans ölçülür. Kalibrasyon grafiği $7.0 \times 10^{-7} - 3.0 \times 10^{-3}$ mol/L aralığındaki Mo(VI) derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 2.5×10^{-7} mol/L olarak hesaplanmıştır [24].

9-(2,4-dihidroksifenil)-2,3,7-trihidroil-6-floron (DHPH) yöntemi: 100 mL suda 1.0 g CTMAB, 5.0 g askorbik asit ve 40 mL H₃PO₄ çözünerek çalışma çözeltisi hazırlanır. 0.1 g DHPH 100 mL %95'lik alkolde çözülerek %0.1'lik çözeltisi hazırlanır. 10 mL'lik balon jöjeye 0.5 mL çalışma çözeltisi, 0.5 mL %0.1'lik DHPH çözeltisi ve Mo(VI) ilave edilerek saf su ile 10 mL çizgisine kadar seyreltilir. Fosforik asitli ortamda DHPH ile Mo(VI) kırmızı renkli kompleks oluşturur. Kompleks oluşumu hızlıdır ve oda sıcaklığında en az bir hafta bozulmadan kalabilir. 523 nm'de absorbans ölçümü yapılmıştır. Kalibrasyon grafiği 0.007-0.6 µg/mL aralığındaki Mo(VI) derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 2 ng/mL ve yüzde bağıl standart sapması 0.2 µg/mL Mo(VI) içeren örneğin 10 ölçümü sonucu %1.02 olarak hesaplanmıştır. Yöntemin uygulanmasında

ayırma ve ekstraksiyon işlemi gerekmemektedir. 0.2 µg/mL Mo(VI) çözeltisine W(VI)'nın 1 µg/mL'den yüksek derişimleri, Ti(IV)'ün 3 µg/mL'den yüksek derişimleri, Sb(V)'in 0.05 mg/mL'den yüksek derişimleri ve Bi(III)'ün 0.15 mg/mL'den yüksek derişimleri girişim yapmaktadır. Yöntem çay, mısır, buğday, soya fasülyesi ve ıspanak örneklerinde Mo(VI) tayini için uygulanmıştır [32].

Resaktofenon *p*-hidrobenzoilhidrazon (RAPHBH) yöntemi: 10mL'lik balon jøjeye 2 mL pH 3 tamponu, 1.0 mL %1'lik Triton X-100, 1.5 mL %0.1'lik RAPHBH ve son derişimleri 1.8-19.0 µg/mL olacak şekilde Mo(VI) ilave edilerek kalibrasyon serisi çözeltileri hazırlanır ve saf su ile seyreltilir. Oda sıcaklığında RAPHBH ile Mo(VI) arasında hemen oluşan sarı renkli kompleksin 405 nm'de absorbansı ölçülür. Kalibrasyon grafiğı 0.18-1.90 µg/mL aralığındaki Mo(VI) derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.050 µg/mL ve yüzde bağıl standart sapması 1.12 µg/mL Mo(VI) içeren çözeltide 5 ölçüm için %0.84 olarak hesaplanmıştır. Mo(VI) derişiminin 30 kat fazlası Cu(II) ve 20 kat fazlası V(V) girişim yapmaktadır. Sitrata varlığında Fe(III) maskelendiğinde Fe(III) için tolerans sınırı 1000 µg/mL 'ye kadar arttırılmıştır. Yöntem çelik alaşımında Mo(VI) tayini için uygulanmıştır [33].

Li Q. ve arkadaşları ayırma ve önderişirme adımıında adsorbent olarak mikrokristal teifenilmetan (TFM) kullanarak molibden tayini önermişlerdir ve yöntemi musluk, göl, yağmur, kaynak ve musluk suyu örneklerine uygulamışlardır. 1000 mL su örneğı filtreden geçirildikten sonra 6 mol/L hidroklorik asit ile pH 1'e ayarlanmıştır ve 8 mL 10⁻³ mol/L salicyl fluorone, 5 mL %10 TPM ilave edilerek 1 saat çalkalanmıştır ve çalkalandıktan sonra süzölmüştür. Kalıntı üç kere 2 mL 0.1 mol/L sıcak sodyum hidroksit ile yıkanmıştır. 530 nm'de absorbans ölçölmüştür. Yöntem 3.8x10⁻³ -0.36 mg/L aralığındaki molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 1.3x10⁻³ mg/L, yüzde bağıl standart sapması %1.2 - %2.9 aralığında ve yüzde geri kazanımı %93.5 - %104 aralığında hesaplanmıştır [34].

1.5.1.2 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi(AAS) ile Molibden Tayini

AAS, eser ve ultra eser element tayininde uygun duyarlığa sahip olan ve molibden tayini için en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. AAS, alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi(FAAS) ve elektro termal atomik absorpsiyon spektrofotometresi(ETAAS) olarak ikiye ayrılır. FAAS ile molibden tayininde pozitif girişimler görülür. Molibden sıcaklığa karşı dayanıklı olduğundan bu etkiyi azaltacak örneğin alüminyum gibi iyonların kullanılması gerekir. ETAAS'de atomlaşma verimi FAAS'e göre daha iyidir ve yaklaşık olarak %60'tır. FAAS ve ETAAS yöntemlerinin belirtme alt sınırları sırasıyla 30 ng/mL ve 0.005 ng/mL'dir. ETAAS için ön deriştirme işlemi gerekmez fakat FAAS'ile çalışıldığında ön deriştirme işlemi gerekebilir. ETAAS daha duyarlı bir yöntem olması ile birlikte bu yöntem ile çalışırken daha dikkatli olmak gerekir ve analiz öncesi cihaz parametrelerinin optimizasyonu gereklidir bu da zaman alıcı bir durumdur. Molibden sıcaklığa dayanıklı bir element olduğundan kayıp olmayacak şekilde yüksek sıcaklık küllemesi yapılmalıdır. Molibden için bu sıcaklık 1700 °C'dir[16].

1000 °C-1600 °C sıcaklıklarda molibden için sonuç alınmaz. AAS ile molibden tayininde 313.3 nm dalga boyunda çalışılır. FAAS'de alev gazı olarak azot oksit-asetilen gaz karışımı kullanılır. Zemin absorpsiyon sinyalini düzeltmek için kolaylığı açısından genellikle döteryum lambası kullanılır. ETAAS'de pirolitik grafit kaplı tüplerin kullanılması önerilir. Çünkü grafit kaplı olmayan tüpler kolaylıkla molibden ile reaksiyona girerek uçucu olmayan erime noktaları 2692 °C ve 2687 °C olan Mo₂C ile MoC ürünlerini oluşturarak atomlaşma verimini düşürürler. Bununla birlikte grafitin gözenekli ve zarlı bir yapıda olması çözeltinin süzülmesi ve yüksek sıcaklıkta buharların zarın içine doğru difüzyon olmasını sağlar buda duyarlığı önemli ölçüde iyileştirir[16].

ETAAS'de külleme ve atomlaşmadan hemen önceki adımlarda kurutma, soğutma süresince azot ve argon gazları kullanılabilir. Azot gazı ekonomik olması açısından avantaj sağlarken argon gazı ise duyarlığı iyileştirdiğı için avantaj sağlar [16].

ETAAS'de sıcaklığın kararlılığı, uçucu olmayan karbonlu bileşiklerin oluşması ve hafıza etkisi gibi problemler mevcuttur. H_2O_2 ilave edilerek karbonlu kalıntı ve tortuların oluşumu engellenebilir. Purge gazı olarak argon gazında %5 H_2 gazı kullanılması durumunda klorür girişimi giderilir, zemin absorpsiyonu düşürülür ve duyarlık iyileştirilebilir [18].

ETAAS'ile farklı örneklerde molibden tayininde külleme adımında kaybı önlemek için matriks modifiyeler denenmiştir.

Deniz suyunda molibden tayininde matriks modifier olarak $Pd(NO_3)_2$ ve $Pd(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ karışımı kullanıldığında belirtme alt sınırı sırasıyla $0.35 \mu g/L$ ve $0.49 \mu g/L$ olmuştur. İnsan beyininde molibden tayini için matriks modifiye olarak $Mg(NO_3)_2$ kullanıldığında belirtme alt sınırı $0.70 \mu g/L$ olmuştur. Hayvan yemlerinde molibden tayininde ise matriks modifiye olarak Ir, Ru, Rh ve Pt'nin düşük sıcaklıklarda inorganik oksitlerin indirgenmesine katalitik etkileri incelenmiştir ve molibdene ait absorpsiyon pikinin şekli önemli miktarda artarak değişmiş, daha yüksek sıcaklıklarda ise pik kaymıştır [18]. Grafit yüzeyine yayılmış Pt grubu metaller inorganik oksitlerin daha düşük sıcaklıkta indirgenmelerini sağlar [35].

Sütte molibden tayininde matriks modifier olarak nitrik asit varlığında BaF_2 kullanıldığında hafıza etkisinin azaldığı ve duyarlığın iyileştiği görülmüştür. Süt ve idrar örneklerinde molibden tayininde matriks modifier olarak $H_2O_2 + HNO_3$ kullanarak zemin absorpsiyon sinyali düşürülmüştür. Serum örneğinde ise $BaF_2 + Mg(NO_3)_2$ ve $Pd(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2$ karışımı kullanılmıştır. Bazı lantanitler atomlaşma öncesinde intermetalik bileşik oluşturdukları için matriks modifiye olarak kullanılabilir [23]. Kan örneklerinde ise matriks modifier olarak Lu, Eu, Pd+Mg metalleri ve Sm, Er, Ho gibi lantanitler kullanılmıştır. En iyi sonuçlar ise matriks girişimleri azaltması ve en iyi duyarlığı vermesinden dolayı Er varlığında alınmıştır [35].

Lopez-Garcia I. ve arkadaşları süt, süt tozu, bebek mamalarında ETAAS ile direkt ve sıvı kromatografik ön deriştirme yaparak molibden tayini önermişlerdir.

110 °C'de 30 s birinci kurutma, 130 °C'de 30 s ikinci kurutma, 1800 °C'de 20 s kütleme, 2600 °C'de 5 s atomlaşma, 2600 °C'de 3 s temizlik yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Uygun matriks modifier olarak derişik HF çözeltisinde hazırlanmış 200 µg/mL derişimin de 10 µL Pd örnek ve standartlardan önce enjekte edilmiştir. Direkt tayinde %25(v/v) H₂O₂ ve %75(v/v) HF ile örneği %10(m/v)'luk 10 mL çözeltisi hazırlanarak 25 µL örnek fırına enjekte edilmiştir. Molibdenin direkt tayininde kalibrasyon 5-100 µg/L derişim aralığında doğrusaldır, belirtme alt sınırı 2 µg/L(eş değeri 0.02 µg/g), yüzde bağıl standart sapma ise %1.9 olarak hesaplanmıştır. Sıvı kromatografi ile ön deriştirme yapılırken hazırlanan %10(m/v)'luk örnek %0.02(m/v)'lik tetrametilamonyum hidroksit çözeltisi ile 50 mL'ye seyreltilmiştir. Hazırlanan bu çözelti 90 °C su banyosunda 15 dk. ısıtılır ve soğumadan önce pH 10.5 ayarlanır. 5 mL/dk. akış hızı ile Amberlite IRA-743 kolonundan geçirilir. Toplanan eluattan 2 dk. hava geçirilir. Kolon 3-4 mL toplanacak şekilde 0.5 mL/dk. akış hızı ile %5'lik NaOH ile yıkanır. Ön deriştirme sonucu oluşturulan kalibrasyon 0.1-2 µg/L molibden derişimlerinde doğrusaldır, belirtme alt sınırı 0.04 µg/L olarak hesaplanmıştır [23].

Ferreira S.L.C. ve arkadaşları tuz derişimi yüksek endüstriyel atık sularda ve kaynak sularda ayırma, ön deriştirme yaparak GFAAS ile molibden tayini önermişlerdir. Prosedür poliürethan foam (PÜF) ile doldurulmuş kolonda molibden(VI) tiyosiyanat kompleksinin sorpsiyonuna dayanmaktadır. Ayırma/Önderiştirme işleminde su örnekleri için 10 mL biyolojik örnekler için 30 mL örnek alınarak üzerine 10 mL %10'luk askorbik asit, 5 mL 4 mol/L potasyum tiyosiyanat, 8.3 mL derişik HCl eklenerek son hacim 100 mL olacak şekilde saf su ilave edilir. Hazırlanan çözelti PÜF ile doldurulmuş kolona akış hızı 10 mL/dak. olacak şekilde pompalanır. Kolon, akış hızı 2 mL/dak. olacak şekilde 8 mL 3 mol/L nitrik asit ile yıkanır. Son hacim saf su ile 10 mL'ye tamamlanır. 90 °C'de 15 s birinci kurutma, 120 °C'de 15 s ikinci kurutma, 1800 °C'de 15 s kütleme, 2600 °C'de 10 s atomlaşma, 2600 °C'de 3 s temizlik yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada matriks modifiere gerek duyulmamıştır. Hafıza etkisini gidermek için ise grafit tüp manuel ısıtıcı ile periyodik olarak temizlenmiştir. Oluşturulan kalibrasyon 0.2-4 µg/L molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.08 µg/L, 2 ve 10 µg/L molibden içeren çözeltiler için yüzde bağıl standart sapma

sırasıyla %2.8 ve %2.1 olarak hesaplanmıştır. Yüksek tuz derişimine sahip su örneklerinde 1 µg/L molibden için %90-120 geri kazanım elde edilmiştir [36].

Son zamanlarda katı örneklerde eser element analizi için önerilen bir yöntem olan çamur ekstraksiyonun sıvı fazının ETAAS ile analizi Felipe-Sotelo M. ve arkadaşları tarafından kömür küllerinde, sedimentlerde, toprak ve gübrelerde direkt molibden tayininde ilk defa uygulanmıştır. Çamur ekstraksiyonu için 2-30 mg örnek polietilen kapın içinde tartılır ve %10'luk HNO₃ + %14'lük HCl içeren asit çözeltisinden 1 mL ilave edilir. Çamur ultrasonik banyoda 20 W gücüyle 10 s süre ile homojenleştirilir. Sıvı faz ve katı fazın ayrılması için 5-10 dakika beklenilir. Sıvı fazdan yaklaşık 2-10 µL alınarak analizlenir. 100 °C ve 130 °C'de iki adımda kurutma, 1000 °C'de eritme, 2600 °C'de 3 s atomlaştırma, 2600 °C'de 3 s temizlik yapılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Matriks modifier olarak BaF₂ kullanılmıştır. BaF₂'ün hafıza etkisini azalttığı ve molibdene ait sinyali arttırdığı görülmüştür. Kalibrasyon grafiği 80 ng/mL molibden derişimlerine kadar doğrusaldır. Yaklaşık 20 ng/mL molibden içeren örneğin 10 tekrar ölçümü sonucu yöntemin yüzde bağıl standart sapması %3.6 olarak hesaplanmıştır. 10-40 ng/mL arasında farklı molibden derişimleri için %93-104 geri kazanım elde edilmiştir [37].

Canfranc E. ve arkadaşları kuru külleme ile bozundurdıkları Alcala-Farma S.L. multivitamin-multimineral ilacında FAAS ile molibden tayini yapmışlardır. Örnekten yaklaşık olarak 12.9 g tartılarak kum banyosunda 2 saat kurutulduktan sonra 600 °C'de 2 saat yakarak kül haline getirilmiştir. Kül soğuduktan sonra 20 mL saf su, 15 mL derişik HCl, 5 mL derişik HNO₃ ilave edilerek karışım 15 dakika süreyle kaynatılarak 250 mL'ye seyreltilmiştir. Bu çözelti 0.45 µm gözenek boyutuna sahip filtre kağıdından süzölmüştür. Molibden tayini için bu çözeltiden 9 mL alınarak üzerine 1 mL %5'lik AlCl₃(w/v) ilave edilmiştir. 20 mA akımda 313.2 nm dalga boyunda ve azot asetilen gaz karışımının alevinde FAAS ile analiz gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon grafiği 0-6 mg/L aralığındaki molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 129 µg/g, 4 mg/L molibden içeren çözeltinin 10 ölçümü sonucu yüzde bağıl standart sapma %1.03 olarak hesaplanmıştır. Farklı molibden derişimleri için %95-103 geri kazanım elde edilmiştir [38].

1.5.1.3 Atomik Emisyon Spektroskopisi(AES) ile Molibden Tayini

Son zamanlarda çoğu laboratuarlardaki genel gidiş, bir örnekte birden çok element analizi için, tek element analizi yapan AAS kullanımının yerini çoklu element analiz yapan indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) alması olmuştur. ICP-OES çoklu element tayini için en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Molibden tayini için ICP-OES tekniğın duyarlılığı $\mu\text{g/L}$ seviyesindedir ve kalibrasyon konsantrasyonun 30-50 katına kadar doğrusaldır. Jeolojik örneklerde yüksek konsantrasyon seviyelerinde demir, alüminyum ve örnekte var olan diğer girişimcilerin girişim etkisini gidermek için ICP-OES ile analize geçilmeden önce uygun önderiştirme ve ayırma tekniklerini kullanmak kaçınılmazdır. Bir ICP-OES cihazı aynı anda 165-1050 nm dalga boyu aralığında çoklu element analizi yapabilir, cihaz bir software programı ile kontrol edilebilir ve yayılan ışık demeti analiz için gerekli olan duyarlığa göre dikey(axially) ve yatay(radially) taranabilir [16].

Agrawal ve arkadaşı yeşil fasulye, beyaz kabak, kahve, çay yaprağı, turp, musluk suyu, deniz suyu, yosun, domuz karaciğeri, idrar, kan ve serumda sıvı sıvı ekstraksiyonu, ayırma ve önderiştirme yaparak ICP-AES ile molibden tayini yapmışlardır. 99-198 μg molibden içeren örnek ayırma hunisine alınarak son derişimi 1.5 mol/L HCl olacak şekilde HCl ilave edilir. Organik faz olarak %0.2 kloroformda çözülmüş olan calix-crown hidroksiamik asit çözeltisinden 5 mL ilave edilerek çalkalanır. Organik faz ayrılarak alınır, susuz sodyum sülfat ile kurutularak kloroform ile 10 mL'ye tamamlanır. Ekstrakt ICP-AES de molibden için 202.30 nm de direkt analizlenir. Belirtme alt sınırı 3 ng/mL olarak belirtilmiştir [39].

Gil R.A. ve arkadaşları musluk ve göl sularında, sabit faz olarak herhangi bir kompleksleştirici kullanmadan ekmek mayası (*saccharomyces cerevisiae*) ile doldurulmuş kolondan örneği geçirerek gerçekleştirdikleri biosorpsiyon önderiştirme yaparak ICP-OES ile molibden tayini yapmışlardır. Örnek pH'ı 7'ye ayarlanarak 10 mL örnek 5 mL/dak. akış hızı ile 2 dakika kolondan geçirilmiştir ve 1.5 mol/L HCl ile 1.8 mL/dak. akış hızı ile 0.5 dakika elüsyon yapılmıştır. Yapılan bu önderiştirme

ile duyarlık 480 kat iyileştirilmiştir. Yöntemin belirtme alt sınırı 20.8 ng/L, 5 µg/L Mo içeren örneğin 10 tekrar ölçümü ile yüzde bağıl standart sapma %2.2 olarak hesaplanmıştır. 2.5 mg/L'den daha düşük Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Al³⁺ ve 5 mg/L'den düşük Fe²⁺, Fe³⁺ girişim yapmaktadır. 0.5, 1 ve 1.5 µg/L molibden derişimlerinde %96-101 geri kazanım elde edilmiştir [25].

Azeredo ve arkadaşlarının önerdiği molibden tayini silikajel üzerinde quercetin ile molibdenin kompleks oluşturarak ayrılmasına dayanmaktadır. Yöntem sertifikalı referans materyal olan elma ve şeftali yapraklarına uygulanmıştır. Quercetin molibden ile reaksiyona girerek sarı renkli kompleks oluşturur. Oluşan bu kompleks kloroform ortamında 420 nm'de maksimum absorpsiyon yapar. Kompleks birkaç saat bozulmadan kararlı kalır. 1 g örnek platin krozede tartılarak ve oda sıcaklığında desikatörün içerisinde susuz magnezyum perklorat üzerinde 120 saat tutulmuştur. Sonrasında ise 15 mL %65'lik nitrik asit ilave edilerek karıştırılmıştır. Kuruma öncesine kadar ısıtılmıştır. 8 mL hidroklorik asit ilave edilerek ısıtılmıştır. Bozundurma işlemi tamamlandıktan sonra evaporatör ile kuruma öncesine kadar hidroklorik asit uzaklaştırılmıştır. Elde edilen çözelti deiyonize su ile 10 mL'ye seyreltilmiştir. 2 mol/L HCl ve 0.8 mol/L HNO₃ içeren 10 mL karışım ile kolon yıkanmıştır. Asetik asit tamponu ile kolonun pH'si 5 yapılmıştır. Bu işlemlerden sonra 5 mL örnek 2.2 mL/dak. akış hızı ile kolondan geçirilmiştir. 5 mL α-benzoinoxime kullanılarak molibden kolondan elute edilerek ICP-OES tayin gerçekleştirilmiştir. Yöntemin belirtme alt sınırı 4.8 pg/L, 1 µg/mL molibden için deiyonize suda ve elma yaprağında yapılan geri kazanım sonuçları ise sırası ile %99±3 ve %95±7 olarak hesaplanmıştır [19].

dos Santos ve arkadaşları kalmagit ve aktif karbon kullanarak ICP-AES ile deniz suyunda ve jeolojik örneklerde molibdenin ayrılması, önderiştirilmesi ve tayinini yapmışlardır. Yöntem molibdenin kalmagit ile kompleks oluşturmasına ve bu kompleksin aktif karbon üzerinde sorpsiyonuna dayanmaktadır. Kompleks pH 1-3 arasında daha kararlıdır ve bu aralıktaki pH'de kompleks verimi daha fazladır. Bu pH için hidroklorik asit asetat tamponu kullanılmıştır. Jeolojik örneklerden 0.3-1.0 g tartılarak 15 mL düşük hidroklorik asit ilave edilmiş ve 1 saat bekletilmiştir. 150° C'de kurutulmuştur kalıntıya 3:1 oranında 15 mL nitrik asit ve perklorik asit ilave

edilmiştir ve kuruyana kadar ısıtılmıştır. Son kalıntıya 2.5 mL hidroklorik asit, 2 mL su ve 4 damla %30'luk hidrojen peroksit ilave edilerek saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Deniz suyu örneklerine ise her litere 1 mL hidroklorik asit ilave edilerek 0.45 µm gözenek çapındaki selüloz membrandan süzülerek analiz öncesi çalışmalar yapılmıştır. Analiz sırasında ise 1000 mL örnek için 7.5 mg kalmagit, 80 mg aktif karbon ve 30 dakika çalkalama süresi optimum olarak seçilmiştir. Aktif karbon yüzeyinden geri ekstraksiyon için 21 mL nitrik asit kullanılmıştır. Demir (III) kalmagit ile kompleks oluşturduğundan girişim yapmaktadır. Bu girişimi gidermek için kalmagit ilave edilmeden önce askorbik asit ilave edilerek demir(III) demir(II)'ye indirgenir. Bu çalışma alimünyumu molibdenden ayırmak için etkilidir çünkü bu pH aralığına kalmagit ve alimünyum reaksiyona girmemektedir. Bu ayırım nedeniyle alimünyumun 281.618 nm'deki emisyonu giderilerek molibden tayini için alternatif dalga boyu olan 281.615 nm'de kullanılabilir. 5 µg molibden içeren 1000 mL örnek için yüzde bağıl standart sapma %2.21 olarak hesaplanmıştır. Yöntemin tayin ve belirtme alt sınırları sırası ile 2.5 ve 0.75 µg/L olarak belirlenmiştir [40].

1.5.1.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) ile Molibden Tayini

ICP-MS eş zamanlı, çoklu, eser ve ultra eser element analizi için duyarlılığı, doğruluğu ve güvenilirliği en iyi yöntemlerden biri olmuştur. Torçun tıkanması ve karbon biriktirmesi nedeniyle örnekteki çözünmüş tuzlar için yöntemin tolerans sınırı oldukça düşüktür. ICP-MS ile molibden tayininde poliatomik iyonların girişim yapabilmesi mümkün olan ^{95}Mo ve ^{98}Mo kullanılmaktadır. ^{95}Mo için $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$ ve ^{98}Mo ile birlikte $^{81}\text{Br}^{17}\text{O}^+$ spektral girişim yapar. Bu girişimler yüksek kütle spektral çözünürlüğe sahip cihazlarla çözülebilir. Kütle spektroskopisi molibden tayini için 0.003-0.09 µg/L belirtme alt sınırına sahiptir. Matriks içeriği yüksek olan deniz suyunda, idrarda ve atık sularda molibden tayininde iki yaklaşım söz konusudur. Bunlardan birincisi seyreltme yaparak matriks etkisini azaltmak ve direkt analiz yapmak. İkinci yaklaşım ise molibdeni ayırdıktan sonra tayin yapmaktır. Direkt yapılan analizlerin hızlı olması, küçük örnek miktarı ile analizin

gerçekleştirilmesi ve kirlenme problemlerinin olmaması gibi avantajlara sahiptir [18].

Minakata K. ve arkadaşları kütle spektroskopisi kullanarak idrarda molibden tayini gerçekleştirmişlerdir. Molibdenin diethildithiokarbamat(DDC) ile kompleks oluşturmuşlardır. pH 4'ten daha düşük pH'lerde oluşan bu kompleks bir hafta bozulmadan kararlı kalmaktadır ve polar çözücülerde kolaylıkla çözülebilmektedir. Molibden ile benzer özellikleri olmasından ve idrar örneğinde oldukça düşük seviyelerde bulunmasından dolayı ruthenyum iç standart olarak kullanılmıştır. Yöntem 0.02-200 pg/ μ L derişimlerindeki molibden için doğrusaldır. Yöntemin 2, 20, 200 pg/ μ L derişimindeki molibden içeren su örneğinde geri kazanımları sırasıyla %92, %94 ve %98 olarak hesaplanmıştır [41].

Huang C.Y. ve arkadaşları bis(2-aminoethyl)metilat (BAETM) ve γ -aminobutirohidroksamat (γ -ABHX) sentezleyerek iki kolon oluşturmuşlardır. pH 4'te BAETM içeren kolondan 20 μ L örnek ve pH 1.5 nitrik asit 1 mL/dak. akış hızı ile geçirilmiştir. Bu kolonda yöntem 100 ng/mL molibden derişimine kadar doğrusaldır ve yöntemin belirtme alt sınır molibden için 0.05 ng/mL olarak hesaplanmıştır. Örnek hacmi 250 μ L olduğunda belirtme alt sınırı 0.01 ng/mL olmaktadır. γ -ABHX içeren kolonda ise molibden için belirtme alt sınır 5 ng/mL olarak hesaplanmıştır. Molibden için yüzde geri kazanım %82-%113 arasında değişmektedir. Yöntem deniz suyunda molibden, vanadyum ve tungsten tayini için uygulanmıştır [22].

1.5.2 Elektroanalitik Yöntemler

1.5.2.1 Voltammetrik Molibden Tayin Yöntemleri

Son yirmi yılda adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi(AdCSV) ve adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi(AdCtSV) ile eser element analizleri ilerleme kaydetmiştir. Adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ve adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisinin temeli; tanımlanan türün veya kompleksin adsorptif olarak asılı

cıva damla elektrodunda biriktirilmesi ve adsorplanan türün elektrokimyasal olarak indirgenmesine dayanır. Adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisinde indirgenme akımı kimyasal katalizler kullanılarak zenginleştirilmesinden dolayı geleceği adsorptif katodik sıyırma voltammetrisinden daha parlaktır. Adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisinin oldukça düşük deteksiyon limitine (sub-ng/mL) ve mükemmel seçicilik, duyarlık, doğruluk, düşük maliyete sahip olduğundan ultra eser analizler için oldukça uygundur. Literatürde molibdenin eser analizi için oldukça fazla sıyırma voltammetrisi prosedürü mevcuttur. Bu metotların tamamı bir molibden kompleksinin adsorptif olarak biriktirilmesine dayanır [42]. Molibdenin, cıvadaki çözünürlüğünün düşük olması ve elektroanalitik metotlardaki uygulamalarda türüne az rastlanılan redoks özelliklerinin bulunması voltammetrik molibden tayininde avantajlar sağlar [43]. Molibden(VI) kompleks oluşturmadan cıva elektrodunda indirgenmez. Molibdenin asidik ortamda Mo(VI)'nın Mo(V)'e ve Mo(V)'in Mo(III)'e indirgenmesi olmak üzere iki indirgenme basamağı mevcuttur [44]. Eser düzeyde molibdenin tayini için metotlar bulunmasına rağmen farklı doğal örneklerde eser düzeyde molibden tayini için hala metotların doğruluk, duyarlık ve hızlarının iyileştirilmesine ihtiyaç vardır. Tungsten ve demir molibden tayininde genellikle girişim yapmaktadır.

Safavi A. ve arkadaşı metil timol mavi(MTV) ile molibdenin oluşturduğu kompleksin asılı cıva damla elektrodu üzerinde indirgenerek adsorplanmasına dayanan ultra-eser molibden tayini önermişlerdir. İndirgenme akımı katalitik olarak klorat ile zenginleştirilmiştir. Önerdikleri bu adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi ile molibden tayinini mineral su örneklerinde ve analitik saflıkta olan sodyum nitrat, sodyum klorür tuz örneklerinde uygulamışlardır. 0.8 µmol/L MTV, 2.5 pH Britton-Robinson tamponu, 0.5 mol/L klorat, asılı cıva damla elektrodunda 0.1 V biriktirme potansiyeli ve 60 s biriktirme potansiyeli optimum olarak belirlenmiştir. Potansiyel tarama 0.1 V ile -0.5 V arasında Ag/AgCl referans elektroduna karşı katodik olarak yapılmıştır ve molibdenin indirgenmesine ait pik -0.2 V'ta çıkmaktadır Her voltammogram öncesinde 5 dakika azot gazı geçirilerek purge yapılmıştır. Voltammogramlar diferansiyel puls modunda alınmıştır. Kalibrasyon 0.01-150 µg/L molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 2 ng/L, 0.68 ve 35 µg/L molibden içeren örneğin yüzde bağıl standart

sapması sırasıyla %3.3 ve %1.0 olarak hesaplanmıştır. 1 µg/L molibden içeren örneğe 100 µg/L V(V) ve I girişim yapmaktadır [42].

Sun Y.C. ve arkadaşları molibdenin 8-hidroksikinolin(Oksin) ile oluşturduğu kompleksin asılı cıva damla elektrodu üzerinde adsorptif biriktirilmesine ve biriktirilen kompleksin kare dalga katodik sıyırma voltammetrisi ile indirgenmesine dayanan yöntem önermişlerdir ve bu yöntemi deniz suyuna uygulamışlardır. 7×10^{-4} mol/L oxine, 2.2 pH 1:1 hiroklorik asit çözeltisi, asılı cıva damla elektrodunda -0.17 V biriktirme potansiyeli ve 60 s biriktirme potansiyeli optimum olarak belirlenmiştir. Potansiyel tarama -0.17 V ile -0.6 V arasında katodik olarak yapılmıştır ve molibdenin indirgenmesine ait pik -0.5 V'ta çıkmaktadır Her voltammogram öncesinde 15 dakika azot gazı geçirilerek purge yapılmıştır. Humik asit ve Triton X-100 yönteme girişim yapmaktadır ve bu girişimler UV bozundurma ile giderilmiştir. Optimum şartlarda yöntemin belirtme alt sınırı 0.5 µg/L ve yüzde bağıl standart sapma %1.9 - %6 olarak hesaplanmıştır. Yöntem 150 µg/L molibden derişimine kadar doğrusaldır [43].

Stadlober M. ve arkadaşları setilamonyum bromür (CTAB) modifiye karbon pasta elektrot kullanarak diferansiyel puls modunda anodik sıyırma voltammetrisi ile molibden(VI) okzalatin adsorplanması ve indirgenmesi temeline dayanan molibden tayini önermişlerdir ve bu yöntemi çelik örneklerine uygulamışlardır. 0.01 mol/L okzalik asit, 0.075 mmol/L CTAB, -0.4 V biriktirme potansiyeli, 10 dakika biriktirme süresi optimum olarak belirlenmiştir. Potansiyel tarama -1.2 V ile 0.8 V arasında standart kalomel elektroduna karşı anodik olarak yapılmıştır ve molibdenin yükseltgenmesine ait pik -0.4 V'ta çıkmaktadır. Her voltammogram öncesinde 5 dakika argon gazı geçirilerek purge yapılmıştır. Yöntem 0.5-500 µg/L molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.04 µg/L ve yüzde bağıl standart sapma %3.9 olarak hesaplanmıştır. 0.1 mg/L molibden içeren örneğe 0.5 mg/L'den daha derişik $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , salisilat, VO_3^- , Ag^+ , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Ni^{2+} , Sn^{4+} , TiO^{2+} , Tl^{3+} , UO_2^{2+} , VO^{2+} , ZrO^{2+} girişim yapmaktadır [44].

de Andrade J.C. ve arkadaşları kütlece %37.5 N,N-dimetilformamid(DFM)-%35.3 etanol-%27.3 su homojen üçlü çözgen sisteminde molibden ile α -

benzoinoxime(α BO) oluşturduğu kopleksin adsorptif sıyırma voltammetrisi ile asılı cıva damla elektrodunda adsorplanması ve indirgenmesi temeline dayanan molibden tayini önermişlerdir ve bu yöntemi bitki örneklerine uygulamışlardır. 4×10^{-4} mol/L α -benzoinoxime, 3.5 pH 0.5 mol/L sodyum asetat/asetik asit tamponu, -0.15 V biriktirme potansiyeli ve 150 s biriktirme süresi optimum olarak belirlenmiştir. Her voltammogram öncesinde 5 dakika azot gazı geçirilerek purge yapılmıştır [45].

Puri S. ve arkadaşları maden alaşımları ve çeşitli çevre örneklerinde diferansiyel puls tarama modunda polarografik olarak vanadyum ve molibden için iki tayin önermişlerdir. Bu yöntemlerden birincisi pH 3'te morfolin-4-karbotioat mikrokristal naftalin üzerinde %99'dan daha büyük bir oranda tutunmasına dayanır. Bu yöntemin molibden için belirtme alt sınırı 0.04 mg/L, yüzde bağıl standart sapması ise %1.1 olarak hesaplanmıştır ve 0.1-9.0 mg/L aralığındaki molibden derişimlerinde doğrusaldır. İkinci yöntem ise morfolin-4-ditiokarbomat setil trimetilamonyum bromür-naftalin adsorbent ile doldurulmuş kolondan molibden çözeltisinin 1-5 dak./mL akış hızı ile geçirilerek önderiştirilmesine dayanmaktadır. Kolondaki metalin desorpsiyonu 1 mol/L derişimde 10 mL hidroklorik asit geçirilerek sağlanmıştır. Kolon metodu 0.1-5.5 mg/L aralığındaki molibden derişimlerinde doğrusaldır. Kolon metodun belirtme alt sınırı 0.04 mg/L, yüzde bağıl standart sapması ise %1.4 olarak hesaplanmıştır. Mikrokristal metot kolon metoduna göre daha hızlıdır fakat kolon metodunun önderiştirme kapasitesi mikrokristal metodundan 2.5 kat daha iyidir. Destek elektolit olarak 0.13 mol/L piridin kullanılmıştır. Potansiyel tarama 0.0 V ile -1.6 V arasında standart kalomel elektroduna karşı katodik olarak yapılmıştır ve molibdenin indirgenmesine ait pik -0.8 V'ta çıkmaktadır Her polarogram öncesinde 2-5 dakika arasında azot gazı geçirilerek purge yapılmıştır. Fe(III), Cu(II) ve Cd(II) her iki metot içinde girişim yapmaktadır. Önderiştirme adımımda Fe(III) 5 mL %20'lik triethanolamin çözeltisi ile Cu(II) ve Cd(II) ise 5 mL %5'lik sodyum siyanür çözeltisi ile maskelenmiştir [46].

Ensafi A.A. ve arkadaşı molibden(VI)-Tiron kompleksinin asılı cıva elektrot üzerinde adsorpsiyon ile biriktirilmesi ve diferansiyel puls modunda katodik sıyırma voltammetrisi ile molibden tayini önermişlerdir ve bu yöntemi nehir suyu, musluk

suyu, kuyu suyu, salatalık, domates ve havuç örneklerinde uygulamışlardır. Kimyasal kataliz olarak klorat kullanmışlardır. 0.1 mol/L klorat, 3×10^{-6} mol/L Tiron, 0.02 mol/L potasyum nitrat destek elektrolit, pH 2 nitrik asit, asılı cıva damla elektrodunda 0.15 V biriktirme potansiyeli ve 60 s biriktirme süresi optimum olarak belirlenmiştir. Potansiyel tarama 0.16 V ile -0.20 V arasında Ag/AgCl referans elektroduna karşı katodik olarak yapılmıştır ve molibdenin indirgenmesine ait pik -0.05 V'ta çıkmaktadır. Her voltammogram öncesi çözülden en az 4 dakika azot gazı geçirilerek purge yapılmıştır. Yöntem 0.01-21.0 µg/L aralığındaki molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.006 µg/L, yüzde bağıl standart sapması %1.3-%0.9 aralığında hesaplanmıştır. I⁻, Br⁻, S₂O₃²⁻ negatif yönde girişim yapmaktadırlar ve anyonlar gümüş çözeltisi ilave edilerek maskelenmiştir. Ti(III) tiron ile kompleks oluşturduğundan girişim yapmaktadır. Triton X-100 ve sodyum dodesil sülfat yüzey aktif madde olduklarından girişim yapmaktadırlar [21].

Zarei K. ve arkadaşları molibden(VI)-pirokatehol violet (PVK) kompleksinin asılı cıva elektrot üzerinde adsorpsiyon ile biriktirilmesi ve diferansiyel puls modunda katodik sıyırma voltammetrisi ile indirgenmesine dayanan molibden tayini önermişlerdir ve bu yöntemi mineral su örneklerinde, bazı analitik saflıktaki sülfürik asit ve nitrik asit kimyasallarında uygulamışlardır. Kimyasal kataliz olarak klorat kullanmışlardır. 1.2×10^{-6} mol/L PVK, 0.4 mol/L klorat, 0.08 mol/L sülfürik asit, asılı cıva damla elektrodunda 0.1 V biriktirme potansiyeli, 30 s biriktirme süresi optimum olarak belirlenmiştir. Potansiyel tarama 0.1 V ile -0.1 V arasında Ag/AgCl referans elektroduna karşı katodik olarak yapılmıştır ve molibdenin indirgenmesine ait pik 0 V ile 0.05 V arasındaki potansiyelde çıkmaktadır. Her voltammogram öncesi çözülden 4 dakika azot gazı geçirilerek purge yapılmıştır. Yöntem 0.001-100 µg/L aralığındaki molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.2 ng/L, yüzde bağıl standart sapma ise 0.1, 1 ve 10 µg/L derişimlerdeki molibden içeren çözültide sırasıyla %1.4, %1.4 ve %1.2 olarak hesaplanmıştır. Yönteme W(VI) girişim yapmaktadır [47].

Sander S. kloroanilik asitin molibden, uranyum, vanadyum ve antimon kompleks oluşturması sonucu bu dört elementin aynı anda tayini için adsorptif sıyırma voltammetrisi ile tayin önermiştir ve bu yöntemi deniz uyunda, yerel içme sularında,

kanalizasyon suyunda uygulamıştır. 0.01 mol/L kloroanilik asit, 3 mmol/L potasyum klorür destek elektrolit, pH 2.3 hidroklorik asit, asılı cıva damla elektrodunda 0.05 V biriktirme potansiyeli, 15 s biriktirme süresi optimum olarak belirlenmiştir. Potansiyel tarama -0.05 V ile -0.7 V arasında Ag/AgCl referans elektroda karşı katodik olarak yapılmıştır ve molibden için -0.61 V'ta indirgenme piki gözlenmiştir. Her voltammogram öncesi çözeltiden 5 dakika azot gazı geçirilerek purge yapılmıştır. Molibden tayini için yöntem 50 µg/L derişimine kadar doğrusaldır. Molibden için 60 s biriktirme süresinde yöntemin belirtme alt sınırı 0.07 µg/L olarak hesaplanmıştır [48].

İnam R. ve arkadaşı differansiyel puls polarografisi ile damlayan cıva elektrodunda katalitik hidrojen dalga kullanarak selenyum ve molibden tayini için yöntem önermişlerdir ve bu yöntemi sarımsak örneğinde selenyum tayini için uygulamışlardır. 0.1 mol/L potasyum nitrat, pH 3.2 Britton-Robinson tamponu, 5×10^{-6} mol/L Se(IV), 1 s damla süresi molibden tayini için optimum olarak belirlenmiştir. Ölçüm öncesinde 3 dakika azot gazı ile purge yapılmıştır. Potansiyel tarama 0 V ile -1.5 V arasında standart kalomel elektroda karşı katodik olarak yapılmıştır ve -1.1 V'ta indirgenme piki gözlenmiştir. Yöntem 5.0×10^{-9} – 1.0×10^{-6} mol/L molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 1.5×10^{-9} mol/L, yüzde bağıl standart sapma ise %5.6 - %15.3 aralığında hesaplanmıştır. Molibden derişiminden 20 kat derişik olan Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) ve Tl(I) girişim yapmaktadır. Bu girişimciler EDTA ile maskelenmiştir [49].

Sugawara K. ve arkadaşları chitin modifiye karbon pasta elektrot ile differansiyel puls modunda molibden tayini önermişlerdir ve önerilen bu yöntemi deniz suyunda molibden tayini için uygulamışlardır. Negatif yüklü molibdat iyonları pH 4.3 0.1 mol/L asetik asit tamponunda chitindeki protonlanmış pozitif yüklü asetilamid grupları ile elektrostatik etkileşime girerek potansiyel uygulanmadan elektrot yüzeyinde birikir. Elektrot yüzeyinde Mo(IV)'e indirgenen tür anodik yönde taranarak tekrar Mo(VI)'ya yükseltgenir ve yükseltgenme akımı ölçülür. Potansiyel tarama -1 V ile 0 V arasında Ag/AgCl referans elektroduna karşı anodik olarak yapılmıştır ve -0.58 V'ta molibdenin yükseltgemesine ait pik belirlenmiştir. 20 dakika biriktirme yapıldığında yöntem 1×10^{-7} – 5×10^{-6} mol/L molibden derişiminde

doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 8×10^{-8} mol/L, yüzde bağıl standart sapması ise 5×10^{-7} mol/L molibden için %5.8 olarak hesaplanmıştır. Sülfat iyonu girişim yapmaktadır [50].

Ensafi A.A. ve arkadaşları bakır ve molibdenin kupferron ile oluşturdukları kompleks üzerinden differansiyel puls modunda adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi kullanarak bakır ve molibdenin aynı anda tayini için yöntem önermişlerdir ve bu yöntemi nehir suyu, musluk suyu ve alışımda uygulamışlardır. 1×10^{-5} mol/L kupferron, pH 3 0.05 mol/L asetik asit/asetat tamponu, -0.15 V biriktirme potansiyeli, 60 s biriktirme süresi optimum olarak belirlenmiştir. Potansiyel tarama 0.15 V ile -0.40 V arasında Ag/AgCl referans elektroda karşı katodik olarak yapılmıştır ve molibden için -0.16 V'ta indirgenme piki gözlenmiştir. Her voltammogram öncesi çözeltiden 4 dakika azot gazı geçirilerek purge yapılmıştır. Yöntem 0.1-20.0 µg/L molibden derişimlerinde doğrusaldır. Molibden için yöntemin belirtme alt sınırı 0.06 µg/L, 0.8 µg/L derişiminde molibden için geri kazanım %116 olarak hesaplanmıştır. Yönteme yüzey aktif maddeler ve molibden derişiminden 5 kat fazla demir(III) ve bromür girişim yapmaktadır [51].

Piech R. ve arkadaşları yenilenebilir gümüş üzerine cıva film elektrot yaparak molibdenin kloroanilik asit ile yaptığı kompleks üzerinden diferansiyel puls modunda adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile molibden tayini önermişlerdir ve bu yöntemi su, sediment örneklerine uygulamışlardır. 40 µL 1:10 nitrik asit, 0.01 mol/L kloroanilik asit, 0 V biriktirme potansiyeli ve 15 s biriktirme süresi optimum olarak seçilmiştir. Potansiyel taraması -0.25 V ile -0.85 V arasında Ag/AgCl referans elektroduna karşı katodik olarak yapılmıştır ve molibdenin indirgenmesine ait pik -0.624 V'ta görülmüştür. Yöntem 2 nmol/L(192 ng/L)- 200 nmol/L(19 µg/L) molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 3.5 mm^2 yüzey alanı ve 60 s biriktirme süresinde 8 ng/L, 2.4 µg/L molibden derişiminde yüzde bağıl standart sapma %1.3, geri kazanım ise %92-%102 olarak hesaplanmıştır. Se(IV), W(VI), Cr(VI), Triton X-100 ve humik asit girişim yapmaktadır. Analiz öncesinde UV bozundurma ile Triton X-100 ve humik asit girişimleri giderilebilir [52].

Tyszczyk K. ve arkadaşı in situ kurşun film elektrodunda ARS varlığında kare dalga adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi ile molibden tayini önermişlerdir ve bu yöntemi sertifikalı referans maddede uygulamışlardır. pH 4.6 0.1 mol/L asetik asit /asetat tamponu, 6×10^{-7} mol/L ARS, 3.75×10^{-4} mol/L kurşun(II) nitrat, -0.6 V biriktirme potansiyeli ve 60 s biriktirme potansiyeli optimum olarak belirlenmiştir. -1.45 V'ta 30 s süre ile kurşun film oluşturulmuştur. Potansiyel taraması -0.6 V ile -0.9 V arasında Ag/AgCl referans elektroduna karşı katodik olarak yapılmıştır ve molibdenin indirgenmesine ait pik yaklaşık olarak -0.8 V'ta görülmüştür. Yöntem 2×10^{-9} – 5×10^{-8} mol/L molibden derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 9×10^{-10} mol/L olarak hesaplanmıştır. Triton X-100, V(V) ve Ti(IV) girişim yapmaktadır. Bu girişimcilerden Triton X-100 UV bozundurma yapılarak V(V) ve Ti(IV) ise EDTA ile kompleks oluşturularak giderilmiştir [53].

1.5.2.2 İyon Seçici Elektrot (Potansiyometrik Yöntem) ile Molibden Tayini

Wang J. ve arkadaşları molibden tayini için elektrot yapmışlardır ve bu elektrodu maden cevheri örneklerindeki molibden miktarını belirlemek için kullanmışlardır. Elektrot triheptil dodesil amonyum iyodür üzerine polivinil klorür (PVC) membran elektrot olarak tasarlanmıştır. Elektrot 2×10^{-6} – 5×10^{-3} mol/L aralığındaki molibden derişimlerinde doğrusaldır. Elektrot pH 5 – 7 aralığında kullanılmaktadır, elektrodun yanıt verme süresi 2–3 dakika arasındadır ve 2 ay süre ile kullanılmaktadır [54].

1.6 Mevcut Molibden Tayin Yöntemlerinde Durum

Spektrofotometrik yöntemler molibden tayini için en yaygın kullanılan yöntemlerdir ve metal alaşımları, toprak, su ve bitki örnekleri başta olmak üzere oldukça çeşitli örnek uygulaması vardır. Duyarlığı iyi spektrofotometrik yöntemler mevcuttur. Spektrofotometrik olarak molibden tayininde analiz öncesinde ekstraksiyon, saflaştırma ve önderiştirme gibi ek işlemler yapmak gerekmektedir. Spektrofotometrik molibden tayinine W(VI), Fe(III), Fe(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Cd(II), T(IV) girişim yapmaktadır.

AAS ile molibden tayininde yaygın olarak ETAAS kullanılır ve duyarlılığı iyidir. AAS molibden tayini için yaygın kullanılan yöntemlerdendir ve bitki, süt, kan, deniz duyu, endüstriyel atık sularda yaygın uygulamaları vardır. ETAAS ile duyar molibden tayini yapabilmek için ayırma, önderiştirme, grafit tüple kaplanması gibi ek işlemler yapılması gerekmektedir. Külleme adımında yüksek sıcaklıklara çıkıldığında örnek kaybı oluşabilmektedir ve bu kaybı engellemek için uygun matriks modifiye kullanmak gerekmektedir. Sürdürülebilir kullanım açısından pahalı bir yöntemdir.

ICP-OES yöntemi molibden tayininde oldukça duyardır ve geniş doğrusal aralığa sahiptir. Yüksek derişimlerde demir ve alüminyum bu yöntemde girişim yapmaktadır ve analiz öncesinde örnekten önderiştirme veya ayırma teknikleri ile ayrılması gibi ek işlemler gerekmektedir. Sürdürülebilir kullanım açısından pahalı bir yöntemdir.

ICP-MS eser ve ultra eser molibden analizi için duyarlılığı, doğruluğu ve güvenilirliği en iyi yöntemlerden biridir. Direkt yapılan analizlerin hızlı olması, küçük örnek miktarı ile analizin gerçekleştirilmesi ve kontaminasyon problemlerinin olmaması gibi avantajlara sahiptir. Fakat torçun tıkanması ve karbon biriktirmesi nedeniyle örnekteki çözünmüş tuzlar için yöntemin tolerans sınırı oldukça düşüktür ve bu durumda duyarlılığı iyileştirmek için ayırma veya önderiştirme teknikleri kullanılması gibi ek işlemler gerekmektedir. ^{95}Mo için $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$ ve ^{98}Mo ile birlikte $^{81}\text{Br}^{17}\text{O}^+$ spektral girişim yapar. Bu girişimler, yüksek kütle spektral çözünürlüğe sahip cihazlarla çözülebilir ve bu durumda ise maliyet oldukça artar. Sürdürülebilir kullanım açısından pahalı bir yöntemdir.

Elektroanalitik yöntemlerle molibden tayininde yaygın olarak voltammetri kullanılır. Özellikle adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi ile oldukça duyar molibden tayinleri gerçekleştirilebilir. Bu amaçla çok farklı ligandlar kullanılmaktadır. Çeşitli su ve bitki örneklerinde yaygın uygulamaları mevcuttur. Adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisini tekrarlanabilirliği iyi değildir ve şartların kontrolü önemlidir, doğrusal aralığı dardır, yüzey aktif maddeler, Fe(III), W(VI)

girişim yapmaktadır. Kullanılan ligand türüne göre duyarlık ve girişimler değişmektedir.

Tablo 1.3 Değişik yöntemlerle yapılan molibden tayinlerinden bazı örnekler

Yöntemin Adı	Kullanılan Reaktif ve Ortam	Belirtme Alt Sınırı	Derişim Aralığı	Girişimler	Girişim Giderme Yolu	Uygulaması	Referans
Spektrofotometrik Yöntem	Tiyosiyanat, tiyure, hidroklorik asit	38 µg/L	-	-	-	Kayalar, toprak, sediment ve maden cevherleri	16
Spektrofotometrik Yöntem	Tiyosiyanat, rhodamine 6G	1.2×10^{-7} mol/L	0.9×10^{-6} - 1.1×10^{-5} mol/L	Pb(II), Al(III), Zn(II), Co(II), Cu(II), W(VI)	Pb(II) için tartarik asit, Al(III) için amonyum florür, Zn(II) için fosfat, Co(II) ve Cu(II) için sodyum hidrokit, W(VI) için hidroklorik asit	Nikel, Krom ve molibden içeren Wiron 99 alaşımı	20
Spektrofotometrik Yöntem	Tiyosiyanat, metiltriostil	5 mg/L	20-1000 mg/L	-	-	Çevre ve biyolojik örnekler	27
Spektrofotometrik Yöntem	Setilpridinyum klorür, hidrojen peroksit, iyodür	1.3 mg/L	2-150 mg/L	W(VI), Cr(VI) ve Ti(IV)	-	-	16
Spektrofotometrik Yöntem	Askorbik asit, hidrojen peroksit,	1.6 µg/L	-	-	-	Sediment ve kayalar	16

Tablo 1.3'ün Devamı

Spektrofotometrik Yöntem	Nile mavi A, hidrazin dihidroklorür, etil alkol	0.06 mg/L	0.08-8 mg/L	Fe(III), Fe(II), Ag(I), Cu(II), Cd(II), Ti(II), W(VI), florür ve tiyosiyanat	Fe(III), Fe(II), Ag(I), Cu(II), Cd(II), Ti(II) için katyon değitirici reçinler ullanılır	Ispanak ve alfa alfa bitkisi	28
Spektrofotometrik Yöntem	H ₂ O ₂ 1-amino-2-naftol-4-sulfonik asit (ANSA) dietilenetriaminpentaasetik asit(DTPA)	0.027 µg/L	0.027-2.500 µg/L	NO ₂ ⁻ , Cr(III), Au(II), Sn(II), Cd(II), Bi(III), Sn(IV), V(IV), V(V), Cr(VI), Mn(VII), I ⁻ , S ²⁻ , Fe(II), Fe(III)	Metal girişimciler EDTA ile maskelenmektedir	Atık sular	26
Spektrofotometrik Yöntem	Alizarin red S, poli(sulfonilpiperidinilmetilen hidroksit) polimeri(PSPMH) potasyum hidrojen fitalat		0.05-5.50 mg/L	W(VI) Cu(II), Al(III), Fe(III)	Cu(II), Al(III), ve Fe(III) EDTA ile, W(VI) ise citrate ile giderilir	jeolojik örnekler	29
Spektrofotometrik Yöntem	3,3',5,5'-tetrametilbenzidin(TMB), asetik asit, KH ₂ PO ₄ , Cu ²⁺		2-32 µg/L	Al(III) Zn(II), Cr(III), Fe(III), Pb(II) Ca(II)	-	tungsten madenlerinde ve ürünlerinde	17
Spektrofotometrik Yöntem	Bromopirogallol red (BPR) glisin/HCl tampounu setiltrimetilamonyum bromür, KI	0.1 µg/L	0.3-320 µg/L	Cu(II), Pb(II) ve Fe(III)	Askorbik asit ilave edilerek Fe(III)'ün tolerans sınırı 80 µg/mL'ye yükseltilir	su örneklerinde ve çelik alaşımlarında	30

Tablo 1.3'ün Devamı

Spektrofotometrik Yöntem	Setiltrimetilamonyum bromür, nonilfenoksipoliethanol (OP), W(VI), H ₂ SO ₄	0.025 mg/L	0.06-0.80 mg/L	W(VI), Sb(III) V(V) Zr(IV), Sn(II), Ti(IV) Sn(IV), Cr(VI), Fe(III)	-	çelik örneğinde ve doğal su örnekleri	31
Spektrofotometrik Yöntem	Gallik asit(GA) asetat/asetik asit tamponu setiltrimetilamonyum bromür	2.5×10^{-7} mol/L	7.0×10^{-7} – 3.0×10^{-3} mol/L	-	-	-	24
Spektrofotometrik Yöntem	9-(2,4-dihidroksifenil)-2,3,7-trihidroil-6-floron, setiltrimetilamonyum bromür, askorbik asit, H ₃ PO ₄	2 µg/mL	0.007-0.600 mg/L	W(VI), Ti(IV) Sb(V), Bi(III)	-	çay, mısır, buğday, soya fasülyesi ve ıspanak örnekleri	32
Spektrofotometrik Yöntem	Resaktofenon <i>p</i> -hidrobenzoillhidrazon, pH 3 tamponu, Triton X-100	0.050 mg/L	0.18-1.90 mg/L	Cu(II), V(V)	-	çelik alaşımı	33
Spektrofotometrik Yöntem	mikrokristal teifenilmethan sodyum hidroksit	1.3×10^{-3} mg/L	3.80×10^{-3} -0.36 mg/L	-	-	musluk, göl, yağmur ve kaynak suyu örnekleri	34

Tablo 1.3'ün Devamı

ETAAS	tetrametilamonyum hidroksit	0.04 µg/L	0.1-2 µg/L	-	-	süt, süt tozu, bebek mamaları	23
GFAAS	askorbik asit, potasyum tiyosiyanat, HCl	0.08 µg/L	0.2-4 µg/L	-	-	tuz derişimi yüksek endüstriyel atık sularda ve kaynak sular	36
ETAAS	HCl	20 µg/L	80 µg/L	-	-	katı örnekler	37
AAS	-	129 µg/g	0-6 mg/L	-	-	Alcala-Farma S.L. multivitamin-multimineral ilacı	38
ICP-AES	-	3 µg/L	-	-	-	yeşil fasulye, beyaz kabak, kahve, çay yaprağı, turp, musluk suyu, deniz suyu, yosun, domuz karaciğeri, idrar, kan ve erum	39
ICP-OES	-	20.8 ng/L	-	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺	-	musluk ve göl suları	25

Tablo 1.3'ün Devamı

ICP-OES	-	4.8 pg/L	-	-	-	sertifikalı referans materyal olan elma ve şeftali yaprakları	19
ICP-MS	dietilditiyokarbamat(DDC)	-	0.02-200 µg/L	-	-	idrar	41
ICP-MS	bis(2-aminoetil)metilamid (BAETA) ve γ-aminobütrolhidroksamat	0.05 µg/L	100 µg/L	-	-	deniz suyu	22
DP polarografik yöntem	Piridin, morfolin-4-karboximidat, mikro kristal, naftalin	0.04 mg/L	0.1-9 mg/L	Fe(III), Cu(II) ve Cd(II)	Fe(III) 5 mL %20'lik triethanolamin çözeltisi ile Cu(II) ve Cd(II) ise 5 mL %5'lik sodyum siyanür çözeltisi ile maskelenmiştir	maden alaşımları ve çeşitli çevre örnekleri	46
DP polarografisi	potasyum nitrat Britton-Robinson tamponu Se(IV)	1.5×10^{-9} mol/L	5.0×10^{-9} – 1.0×10^{-6} mol/L	Pb(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) ve Tl(I)	EDTA	sarımsak örneğinde	49
DP voltammetrisi	Chitin, asetik asit tamponu	8×10^{-8} mol/L	1×10^{-7} – 5×10^{-6} mol/L	Sülfat iyonu	-	deniz suyunda	50

Tablo 1.3'ün Devamı

DP anodik sıyırma voltammetrisi	Setiltrimetilamonyum bromür, okzalot	0.04 µg/L	0.5-500 µg/L	Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₄ ⁻ , salisilat, VO ₃ ⁻ , Ag ⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Ga ³⁺ , Ni ²⁺ , Sn ⁴⁺ , TiO ₂ ⁺ , Tl ³⁺ , UO ₂ ²⁺ , VO ₂ ⁺ , ZrO ₂ ⁺	-	çelik örnekleri	44
Adsorptif sıyırma voltammetrisi	N,N-dimetilformamid(DFM), Etanol, α-benzoinoxime(αBO), sodyum asetat/asetik asit tamponu	-	-	-	-	bitki örnekleri	45
DP katodik sıyırma voltammetrisi	pirokatekol violet (PVK)	0.2 ng/L	0.001-100 µg/L	W(VI)	-	mineral su örneklerinde, bazı analitik saflıktaki sülfürik asit ve nitrik asit	47
Kare dalga katodik sıyırma voltammetrisi	hidroksikinolin(Oxine)	0.5 µg/L	150 µg/L	Humik asit ve Triton X-100	UV bozundurma	deniz suyu	43
DP adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi	Kupferron, asetik asit/asetat tamponu	0.06 µg/L	0.1-20 µg/L	yüzey aktif maddeler Fe(III) ve Br ⁻	-	nehir suyu, musluk suyu ve alışımda	51

Tablo 1.3'ün Devamı

Adsorptif sıyırma voltammetrisi	kloroanilik asit, potasyum klorür, hidroklorik asit	0.07 µg/L	0.07-50 µg/L	-	-	deniz uyunda, yerel içme sularında, kanalizasyon suyunda	48
DP katodik sıyırma voltammetrisi	Tiron, klorat, potasyum nitrat	0.006 µg/L	0.01-21 µg/L	I, Br ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Ti(III), Triton X-100 ve sodyum dodesil sülfat	I, Br ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ gümüş çözeltisi ilave edilerek, Triton X-100 UV bozundurma ile	nehir suyu, musluk suyu, kuyu suyu, salatalık, domates ve havuç örnekleri	21
kare dalga adsorptif katodik sıyırma voltammetrisi	Kurşun, ARS, asetik asit /asetat tamponu, nitrat	9x10 ⁻¹⁰ mol/L	2x10 ⁻⁹ – 5x10 ⁻⁸ mol/L	Triton X-100, V(V) ve Ti(IV)	Triton X-100 UV bozundurma yapılarak V(V) ve Ti(IV) ise EDTA ile giderilir	sertifikalı referans maddede	53
Adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi	metil timol mavi(MTV) Britton-Robinson tamponu klorat	2 ng/L	0.01-150 µg/L	-	-	mineral su örnekleri ve analitik saflıkta olan sodyum tuzları	42
DP adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi	asetik asit/fosforik asit tamponu, ARS, persülfat	0.046 µg /L	0.15 – 5 µg /L	Sb(III)		su örnekleri	Bu çalışma

1.7 Bor

Bor, periyodik tablonun 3A grubunda bulunan, atom numarası 5, molar kütlesi 10.811 ± 0.005 g/mol, kaynama noktası 2500 °C ve yoğunluğu 2.34 g/cm³ olan bir elementtir. Bor, doğada bileşikleri hâlinde bulunur ve elementel bor, oda sıcaklığında katı olarak bulunur. Borun doğal olarak ¹⁰B (% 19.8) ve ¹¹B (% 80.22) izotopları, radyoaktif olarak ise ⁸B ve ¹²B izotopları olmak üzere dört tane izotopu mevcuttur [55, 56].

Bor tabiatta serbest halde bulunmaz, mineralleri şeklinde bulunur. Bor minerallerinin en önemlisi borakstur. Diğer bor mineralleri ise kolemanit (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O), kernit Na₂B₄O₇.45H₂O), boro-kalsit (CaB₄O₇.4H₂O), pandemit (Ca₂B₆O₁₁.3H₂O), uleksit (NaCaB₅O₉.8H₂O), borasittir (2Mg₃B₈O₁₅.MgCl₂). Borik asit suda orta dercede çözünür. Bir proton vericisi değil OH⁻ alarak Lewis asidi gibi davranır. Azda olsa metalik özellik göstermesine rağmen ametalik özellikleri daha kuvvetlidir. Borik asit ve boratlar diollerle ve poliollerle çok kararlı kompleksler oluştururlar. Borik asitin kompleksleşmesi sonucu asitliği artar [57]. Borik asit çok zayıf bir asittir ($K_a = 5.81 \cdot 10^{-10}$) [58]. Bundan dolayı borik asit ve sodyum boratlar, pH<7'deki sulu çözeltilerde B(OH)₃ hâlinde, pH>10'daki sulu çözeltilerinde metaborat anyonu B(OH)₄⁻ hâlinde, pH 6-11 arasındaki sulu çözeltilerde ise B₃O₃(OH)₄⁻, B₄O₅(OH)₄⁻ ve B₅O₆(OH)₄⁻ gibi poliborat iyonları halinde bulunur [56].

İnsanlar ve hayvanlarda bor, kalsiyum ve fosfor ile birlikte kemiklerin kuvvetli kalmasına yardımcı olmaktadır, östrojen ve diğer hormonların üretiminde anahtar rol oynamaktadır. Bor eksikliğinde ise egzersizler sırasında dayanıklılık azalmakta, kemiklerden kalsiyum ve magnezyum kaybı artmakta ve vücudun D vitamini üretebilirliği azalmaktadır [59].

Bor, bitkiler için esansiyel bir elementtir. Hayvan dokularında bor düşük derişimlerde (1 mg/L) bulunmaktadır. Hayvanlar ve insanlar için ise esansiyel olduğu tahmin edilmektedir. Bitkilerde bor eksikliğine bağlı olarak bitkinin gelişmesi, verimi azalır ve bor eksikliğinin önemine göre bitkinin ölümüne neden

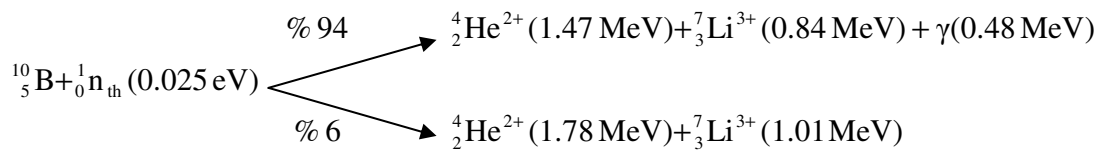
olabilmektedir. Aşırı bor ise bitki ve hayvanlarda toksiktir. Toksikliğin derecesine göre aşırı bor bitkilerde doku çürümesi veya bitkinin tamamının ölmesine neden olmaktadır. Yüksek miktarda bor içeren su ve besin maddeleri bitki ve hayvan dokularında bor birikimini arttıracığından potansiyel bir tehlike oluşturacağı göz önünde bulundurulmalıdır. [60].

Borun beyin, iskelet ve immün sisteminin bileşimi veya fonksiyonunda, kemik gelişiminde, osteoporoz ve ostartrit tedavisinde etkili olduğu düşünülmektedir [61,-63].

Günlük 1.8 mg/gün borun düzenli alınması erkeklerde prostat kanserini azaltmaktadır. Dünya sağlık örgütü insanların yeterli ve güvenilir bor alımını 1-13 mg/gün olarak belirlemiştir. Günlük 40 mg/gün bor alımı insanlarda toksik olmamaktadır. Günlük 500 mg/gün bor alımında ise insanlarda mide bulantısı, kusma, ishal, testislerde zayıflama ve bozulma görülmektedir [63].

Amerikan Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kurumu (ATSDR) insanlar için ağız yoluyla alınan borun minimum risk düzeyini 0.01 mg/kg/gün olarak belirtmiştir [64].

Bor klinik çalışmalar ve araştırmalarda önemli bir alan olan kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Bor nötron yakalama tedavisi olarak adlandırılan tedavi yönteminde tümördeki zararsız madde taşıyan hücrelerin seçici olarak zenginleştiği görülmüştür. Yüksek sıcaklığa sahip nötron içeren ışınlardaki bir nötron ^{10}B tarafından tutulur ve yüksek enerjili ^4_2He ve ^7_3Li parçacıkları yayılır. Toplam 2.79 MeV kinetik enerjiye sahip bu parçacıklar 10 μm çapında yayılarak sadece zararlı kanser hücrelerini yok eder ve sağlıklı hücrelere zarar vermez [65].



Bor, çok değişik ve önemli endüstriyel alanlarda yaygın kullanılan bir elementtir. Bor, nükleer reaktörlerde kullanılmak üzere borlu çelikler, karbürler ve titanbor alaşımlarının yapımında, nötron absorbe etmek için atom reaktörlerinin kontrol sistemlerinde, soğutma havuzlarında, reaktör alarm sistemlerinde, nükleer atıkların depolanmasında ve atık sularda cıva, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin temizlenmesinde kullanılmaktadır [55].

Bor; çarpma anında hava yastıklarının hızlı bir şekilde açılmasını sağlamak için otomobil sanayiinde, yumuşatıcı ve beyazlatıcı etkisinden dolayı sabun ve deterjan sanayiinde, camın vizkozitesini artırarak yüzey sertliğini ve dayanıklılığını artırmasından dolayı ısıya karşı dayanıklı özel camların üretiminde, ısı yalıtımı için kullanılan cam elyafı üretiminde, çeliğin sertliğini arttırdığı için çelik üretiminde, dayanıklılığı arttırmak için seramik sanayiinde, korozyonu yavaşlatması ve aside karşı dayanıklılığı arttırmak için emaye üretiminde, yarı iletken, mikroçip ve fotovoltaik materyal üretiminde kullanılmaktadır [55, 66, 67].

1.8 Bor Tayin Yöntemleri

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

1.8.1 Volumetrik Yöntem ile Bor Tayini

Volumetrik yöntem, bor içeren örneğe mannitol ilave edilerek açığa çıkan bora eşdeğer hidrojenin ayarlı bir baz çözeltisi ile uygun bir indikatör varlığında titrasyonuna dayanmaktadır ve bu yöntem Kramer H. tarafından cam, mineral, maden cevheri ve su örneklerine uygulanmıştır. İndikatör olarak metil kırmızısı kullanılmıştır. Baz ile çökelek oluşturan metaller girişim yapmaktadır bu girişimciler iyon değiştirici kolon ile giderilmiştir. Yöntemin geri kazanımı %99-%100 olarak hesaplanmıştır [68].

1.8.2 Spektroskopik Yöntemler

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

1.8.2.1 Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi ile Bor Tayin Yöntemleri

Diandrimit yöntemi: Bor ile 1,1-diandrimitin (1,1'-dianthraquinoylamine) seyreltik sülfirik asitli ortamda tepkimeye girmesi ile mavi renkli kompleks oluşmaktadır. Oluşan bu mavi renkli kompleksin 620 nm'de absorpsiyonunun ölçülmesi ile bor tayin edilebilmektedir. Bu yöntem Ellis G.H. ve arkadaşları tarafından alüminyum alaşımlarındaki bor tayini için uygulanmıştır. Yönteme kromat, periyodat, perklorat, nitrat ve nitrit iyonları girişim yapmaktadır. Brewster D.A. nitrat ve nitriti Devard's alaşımı ekleyip kül yakma ile diğer girişimlerin uzaklaştırılabileceği belirtmiştir [69, 70].

Baryum kloranilat yöntemi: Bor, tartarik asit ve baryum kloranilat, pH 8 amonyum hidroksit/amonyum klorür tamponunda tepkimeye girerek renkli kloranilat iyonu ve baryumbortartarat çökeleği oluştururlar. Oluşan bu renkli kloranilat iyonunun 530 ve 355 nm'de absorpsiyonu ölçülerek iki dalga boyunda da bor tayini yapılabilmektedir. Yöntemin doğrusal aralığı 0.3 – 10 mg/L'dir. 355 nm'de tayin gerçekleştiğinde duyarlık 10 kat iyileşmektedir fakat bu dalga boyunda sülfat ve florür iyonları girişim yapmaktadır [71].

Karmin yöntemi: Bor, karmin veya karminik asit ile derişik sülfirik asitli ortamda reaksiyona girerek renkli kompleks oluşturur. Borun karmin ile oluşturduğu kompleksin 585 nm'de, karminik asit ile oluşturduğu kompleksin 610 nm'de

absorbanslarının ölçülmesi ile bor tayini yapılabilir [72, 73]. Yöntem; su, bitki, alüminyum-uranyum alaşımları, kaya ve mineral örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır [72, 74, 75].

Yöntem 1-10 mg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme sınırı; 1 mg/L, tayin sınırı; 2 µg/L olarak hesaplanmıştır. Yönteme nitrat ve nitrit girişim yapmaktadır ve bu girişimciler HCl ilavesi ile giderilmiştir [76].

Kurkumin yöntemi: Bor, kurkumin ile oksalik asit varlığında rubokurkumin kompleksini, sülfirik asit varlığında pH 1'de ise rososiyenin olarak adlandırılan kompleksi oluşturur. Oluşan komplekslerin 540-545 nm'de transmittansının veya absorbansının ölçülmesi ile bor tayin edilebilmektedir [60, 76, 77]. Bu yöntem, U₃O₈ mineralinde bor tayini için uygulanmıştır [78].

Yöntem 0.1-1 mg/L aralığındaki bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme sınırı 0.1 mg/L olarak verilmektedir [76]. Sah R.N. ve arkadaşı kurkumin yönteminin duyarlılığını 3 µg/L olarak vermektedirler [60].

Yönteme 100 mg/L'den derişik toplam kalsiyum ve magnezyum [76], 20 mg/L'den yüksek derişimlerde nitrat, kurkumin ile renkli kompleks oluşturdıkları için Fe, Ti, V, Ta, Nb, Zr, W, Ge, Be, ve kurkumini yükselttiği için florürler, girişim yapar. Örnek iyon değiştirici kolondan geçirilerek bu girişimciler giderilebilir [78].

Kromotropik asit yöntemi: Kuemmel, D.F ve arkadaşı pH 7 amonyum asetat çözeltisinde borik asit varlığında 4,5-dihidroksi-2,7-naftalendisülfonat disodyum'un (kromotropik asit) absorbansında meydana gelen azalmayı, 316.5 nm'de izleyerek bor tayini için yöntem önermişlerdir. Yöntem ile 0.1-2.4 mg/L bor derişiminde doğrusaldır. Kromotropik asit ve sodyum asetat çözeltisi karışımının renk kararlılığı ışık görmediğinde 18 saat kadar devam ettiği bildirilmektedir. Yönteme titanyum, magnezyum, alüminyum, zirkonyum, uranyum, demir, vanadyum, nitrik asit, kromat, dikromat, yükseltgeyici reaktifler ve silis girişim yapmaktadır [79].

Viktorya mavisi yöntemi: Bor, pH 7.7-10.0 aralığında viktorya mavisi ile tepkimeye girmesi sonucunda 540 nm'de viktorya mavisinin absorbansındaki azalmasından yola çıkarak bor tayin edilebilmektedir. Bor ile viktorya mavisinin tepkimesi 30 dakika zaman alır ve bu kompleks 24 saat kararlılığını korur. Yöntem 0.02-0.60 mg B derişimlerinde doğrusaldır. 0.21 mg bor içeren çözeltide 100 mg florür, klorür, iyodür, monohidrojen fosfat, perklorat, oksalat, nitrit, nitrat, ve sülfat iyonları girişim yapar, kromotropik asit ile tepkimeye giren iyonlar ve çalışma pH'sinde çöken Fe(III), Al(III) ve Cr(III)'un analiz yapılmadan önce çözeltiden ayrılması gerekmektedir [80].

Azomethine-H yöntemi: Bor, pH 6-7'de Azomethine-H ile tepkimeye girerek yeşil renkli bir kompleks oluşturur. Oluşan bu kompleksin 410-420 nm'de absorbansının ölçülmesi ile bor tayin yöntemi geliştirilmiştir ve yöntem su, bitki örnekleri, üzüm, fındık, saç, toprak, kahve meyvesi, kahve yaprakları örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır. Yöntem 0.05-50 mg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme sınırı ise 0.05 mg/L olarak verilmektedir. Azomethine-H'in oksitlenmesine engel olmak için askorbik asit ilave edilmektedir. Fe(III), Cu(II), Al(III), Zn(II) ve bikarbonat iyonu girişim yapar, bikarbonat girişimi, derişik HCl ile örneğin asitlendirilmesiyle, metal iyonlarının girişim etkileri ise DTPA (dietilentriaminpentaasetik asit), EDTA (etilendiamintetraasetik asit), EDTA-tiyoglikolik asit, EDTA-mannitol, EDTA-nitriloasetik asit ve polifosfat iyonu-tiyoüre-askorbik asit kullanılarak giderilmektedir. Azomethine-H yöntemi, hızlı, basit, duyarlı ve derişik asit gerektirmemesi özelliği ile en yaygın kullanılan spektrofotometrik yöntemdir [60, 63, 81, 82, 83].

1-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit (HMOA) yöntemi: Zaijun L. ve arkadaşları, borun buzlu suda, HMOA ile tepkimeye girerek sarı renkli kompleks oluşturması ile oluşan kompleksin 423 nm'de absorbansının ölçülmesi ile bor tayini önermişlerdir ve seramik materyallerinde bor tayininde uygulamışlardır. Tepkime 20 °C'nin altındaki sıcaklıkta 30 dakikada gerçekleşmektedir ve kompleks 12 saat bozulmadan kalmaktadır. Yöntem 5.2-1200.0 µg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 5.2 µg/L, tayin alt sınırı 17.1 µg/L, yüzde bağıl standart sapması % 1.12 olarak hesaplanmıştır.

10 µg B içeren örneğe 30 mg'dan daha fazla Ca(II), 20 mg'dan daha fazla Mg(II), 20 mg'dan daha fazla Zn(II), 5 mg'dan daha fazla Fe(III), 1 mg'dan daha fazla Mn(II), 2.5 mg'dan daha fazla Cu(II), 1.5 mg'dan daha fazla Mo(IV), 1.5 mg'dan daha fazla Al(III), 200 mg'dan daha fazla Cl⁻, 30 mg'dan daha fazla I⁻, 40 mg'dan daha fazla NO₃⁻ ve 100 mg'dan daha fazla SO₄²⁻ girişim yapmaktadır [66].

3,4-dihidroksiazomethine-H yöntemi: Zaijun L. ve arkadaşları, borun pH 8 amonyun asetat varlığında 3,4-dihidroksiazomethine-H ile tepkimesi sonucu oluşan sarı renkli kompleksin 430 nm'de ölçülmesi ile bor tayini için yöntem önermişlerdir. Bu yöntemi piliç, kahve çekirdeği, kurutulmuş karides ve pirinç gibi gıda ve soya fasulyesi ve tohum örneklerinde bor tayini için uygulamışlardır. Tepkime 0-35 °C arasında 90 dakikada gerçekleşmektedir ve kompleks 24 saat bozulmadan kalabilmektedir. Havadaki oksijenin, 3,4-dihidroksiazomethine-H çözeltisini yükseltgemesini engellemek için 2 g/L derişimde askorbik asit ilave edilmiştir.

Yöntem 1.5-1200.0 µg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 1.5 µg/L, tayin alt sınırı 5.1 µg/L, yüzde bağıl standart sapması % 1.08 olarak hesaplanmıştır. 10 µg B içeren örneğe 10 kat Fe(III), Ti(IV) ve Zr(IV), 70 kat Mo(VI), 100 kat Al(III), W(VI), Pb(II), Ni(II) ve Mn(II), 500 kat Co(III), Cu(II), Zn(II), Mg(II) ve La(III)'ün aşırısı girişim yapmaktadır. Ca, Mg ve Fe'in girişim etkileri için de % 2'lik EDTA ilave edilerek giderilmiştir [84].

4-metoksiazomethine-H yöntemi: Zaijun L. ve arkadaşları, borun pH 5.7 tamponunda 4-metoksiazomethine-H ile tepkimeye girmesi sonucunda oluşan sarı renkli kompleksin 420 nm'de absorbansının ölçülmesi ilkesine dayanan bor tayin yöntemi önermişlerdir ve bu yöntemi pirinç, yeşil nohut, kahve yaprakları ve toprak örneklerinde bor tayini için uygulamışlardır. Kompleks oluşumu oda sıcaklığında 40 dakikada tamamlanmakta ve 6 saat bozulmadan kalabilmektedir. 30 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kompleksin absorbansının azaldığından tepkime buzlu ortamda gerçekleştirilmektedir. Yöntem 5.3-1400 µg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 5.3 µg/L, tayin alt sınırı 15.3 µg/L, yüzde bağıl standart sapması % 1.4 olarak hesaplanmıştır. Yönteme 5 mg Ca, 5 mg Mg ve

0.5 mg Fe'in aşırısı girişim yapmaktadır. EDTA ve sitrik asidin ilavesi ile girişim etkileri giderilebilmektedir [85].

1-(2,3,4-trihidroksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asid (THBA) yöntemi: Bor, pH 8 amonyum asetat çözeltisinde THBA ile sarı renkli kompleks oluşturur. Oluşan bu kompleksin 430 nm'de absorbansının ölçülmesi ile bor tayini yapılabilir. Yöntem pirinç, yeşil nohut, kahve yaprakları ve toprak örneklerinde bor tayini için uygulanmıştır. Kompleks oluşumu oda sıcaklığında 90 dakikada tamamlanmaktadır ve 24 saat bozulmadan kalmaktadır. Havadaki oksijenin, THBA çözeltisini yükseltgemesini engellemek için 2 g/L derişimde askorbik asit ilave edilmiştir. Yöntem 5.1-800 µg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 1.5 µg/L, tayin alt sınırı 5.1 µg/L, yüzde bağıl standart sapması ise % 1.12 olarak hesaplanmıştır. 10 µg B içeren örneğe 10 kat Fe(III), Ti(IV) ve Zr(IV), 70 kat Mo(VI), 100 kat Al(III), W(VI), Pb(II), Ni(II) ve Mn(II), 500 kat Co(III), Cu(II), Zn(II), Mg(II) ve La(III)'ün aşırısı girişim yapmaktadır. Ca, Mg ve Fe'in girişim etkileri için de % 2'lik EDTA ilave edilerek giderilmiştir [86].

Van Staden, J.(Koos) F. ve arkadaşı borik asitin, d-sorbitol ile tepkimesi sonucu oluşan kompleksin metil oranj varlığında baz ile titre ederek titrasyon esnasındaki renk değişimini ardışık enjeksiyon sistemi (sequential injection system) ile 520 nm'de izleyerek bor tayini için yöntem önermişlerdir ve bu yöntemi göz losyon örneklerinde uygulamışlardır. Yöntem 0.06-12.00 mg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.06 mg/L, yüzde bağıl standart sapması % 0.6'dan küçük olarak hesaplanmıştır. Borik asit derişimine eş derişimde florür ve molibden girişim yapmaktadır [87].

1.8.2.2 Florimetrik Bor Tayin Yöntemleri

Bor, floresans özelliği olan bileşiklerle tepkimeye girmesi sonucunda spektrofotometrik olarak da tayin edilebilir. Florimetrik yöntem çoğunlukla akışkan sistemlerle beraber kullanılmaktadır.

Chimpalee N. Ve arkadaşları akışa enjeksiyon sistemi kullanarak pH 7.5 fosfat tamponunda Alizarin Red S ile borat iyonlarının tepkimesi sonucu spektrofotometrik olarak bor tayini önermişlerdir ve bu yöntemi elektrokaplama örneklerinde bor tayini için uygulamışlardır. Yöntem 0.34-40 mg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.34 mg/L, yüzde bağıl standart sapması % 0.83 olarak hesaplanmıştır. Bor derişimine eş değer miktarda Ba, 10 kat florür ve 50 kat Mg(II), Ca(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, tartarik asitin aşırısı girişim yapmaktadır [88].

Blanco C.C. ve arkadaşları Alizarin Red S kullanarak bor tayini için başka bir spektrofotometrik yöntem önermişlerdir ve yöntemi kavun ve domates yapraklarında bor tayini için uygulamışlardır. Yöntem 0.3-7.0 mg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin yüzde bağıl standart sapması %5.1 olarak hesaplanmıştır. Yönteme Cu(II), Fe(II) ve Fe(III) girişim yapmaktadır ve bu girişimciler EDTA ile maskelenebilmektedir [89].

Economou A. ve arkadaşları ardışık enjeksiyon sistemi kullanarak kromotropik asit ile spektrofotometrik bor tayini önermişlerdir ve bu yöntemi doğal su örneklerinde, farmakolojik örneklerde bor tayini için uygulamışlardır. Yöntem 8-350 µg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 3 µg/L, yüzde bağıl standart sapması % 2.7 olarak hesaplanmıştır. Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Al(III) yönteme girişim yapmaktadır ve bu girişimler 0.01 mol/L EDTA ile giderilmiştir [90].

Yamane T., ve arkadaşları sürekli akış sistemi kullanarak 1,8-dihidroksi-3,6-naftalindisülfonik asit ile spektrofotometrik bor tayini önermişlerdir ve bu yöntemi çelik örneklerinde bor tayini için uygulamışlardır. Yöntem 0-20 µg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.1µg/L, yüzde bağıl standart sapması % 1.6 olarak hesaplanmıştır. Demir iyonlarını maskelemek için EDTA kullanılmıştır [91].

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

Bor tayini için AAS ve AES yöntemlerinin duyarlılığı iyi olmadığından örnek uygulamalarında ayırma ve önderiştirme gerekmektedir. Ayrıca AAS ve AES yöntemleri ile bor tayininde ciddi şekilde hafıza etkisi ve değişik girişimler söz konusudur. AAS ve AES yönteminde alev yakıtı olarak hava-asetilen veya hava-azot oksit-asetilen karışımı kullanılmaktadır. Bor için karakteristik absorbans ölçümü 149.7 nm, emisyon ölçümü ise 548 nm'de gerçekleştirilmektedir. ETAAS yöntemi ile yüksek sıcaklıklarda atomlaşma ve örnek bozundurma yapmaksızın yapılmadan katı ve sıvı örneklerde bor analizi yapılabilir. Kimyasal modifiyer kullanılmadığında, oksitlerin ve karbürlerin termal parçalanmasının zorlaşması ve hafıza etkisinden dolayı ETAAS yönteminin duyarlılığı kötüleşir. Ca-Mg tuzları, Ni-Zr tuzları gibi farklı kimyasal modifiyer kullanımı ve tungsten karbür, lantanyum karbür gibi farklı modifiyerlerle grafit tüpün kaplanması ile piroliz sıcaklığı artırılmıştır böylelikle kötü olan ETAAS'nin duyarlılığı iyileştirilmiştir [60].

Burguera M., ve arkadaşları platformun Zr ile kaplayarak ve modifiye olarak Ca, Mg, Lu, W, Zr, ve sitrik asit kullanarak ETAAS ile bor tayini önermişlerdir ve bu yöntemi osteoporoz hastalarından alınan kan, üre ve uyluk kemiği (femur head) örneklerinde bor tayini için uygulamışlardır. Yöntem 0.1-3.0 mg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 60 µg/L, yüzde bağıl standart sapması %5'ten küçük olarak hesaplanmıştır [62].

Sarıca ve arkadaşı metil borat oluşturarak akışa enjeksiyon sistem kullanarak atomik emisyon spektrometrisi ile bor tayin yöntemi önermişlerdir. Yöntem 10-2000 mg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 2.96 mg/L olarak hesaplanmıştır [92].

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

ICP-AES ve ICP-MS yöntemleri, kısa analiz süresi, çoklu element analizinin yapılabilmesi, düşük belirtme sınırı (yüksek duyarlılığı), geniş doğrusal aralığa ve spektroskopik olarak tayini problemlili elementlerin tayin edilebilmesi özelliklerine sahiptir [2].

ICP-OES ve ICP-MS yöntemlerinin duyarlılığı spektrofotometrik, AAS, AES ve zaman alıcı olan nükleer metotlardan daha iyidir. ICP-OES ve ICP-MS yöntemlerinde plazma kaynağında yaygın olarak argon gazı kullanılır [60].

Bor tayininde ICP-OES yönteminin belirtme alt sınırı toprak örneğinde 10 µg/L, bitki örneğinde 15 µg/L, hayvan dokularında (tümör, kan, ciğer, deri) 100 µg/L ve fare dokusunda ise 25 µg/L olarak rapor edilmiştir [60].

ICP-OES yöntemi ile bor tayini 249.773, 249.678 ve 208.959 nm'de gerçekleştirilmektedir. Demirin ICP-OES yöntemindeki emisyon dalga boyları 249.782 ve 249.653 nm olduğundan ICP-OES ile bor tayininde demir girişim yapmaktadır. Silisyum düşük bor derişimlerinde girişim yapmaktadır. Mn, Ti, Mo varlığında Al, Cr, Ni ve V, bor sinyalini düşürerek girişim yapar. Yüksek derişimde Na, bor sinyalini artırarak girişim yapar. Demir girişimi demir alaşımında metil borat oluşturarak boru ayırarak, deniz suyu örneğinde Cu iç standardı kullanarak ve çelik örneklerinde çok parametrelili lineer regresyon modeli ile matematiksel düzeltme yapılarak giderilmiştir [60].

Krejčová, A.ve arkadaşları ICP-AES yöntemi ile kahve ve çay örneklerinde bor tayini yapmışlardır. Yöntemin tayin sınırı 249.773 nm için 6.7 µg/L, 249.678 nm için 8.7 µg/L ve 208.959 nm için 20.6 µg/L olarak hesaplanmıştır. 5000 mg/L'den derişik Na ve K, 500 mg/L'den derişik Mg, 200 mg/L'den derişik Ca bor sinyalini

azaltarak girişim yapmaktadır. Mineral asitler ise bor sinyalini tamamen söndürmektedir [93].

ICP-MS tekniği ICP-OES ve spektrofotometrik yöntemlere göre daha çok tercih edilen bir yöntemdir. ICP-MS yöntemini diğer yöntemlerden üstün kılan yönleri yüksek duyarlıkla düşük tayin sınırlarında eş zamanlı analize olanak sağlamasıdır. ICP-MS yönteminde $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ izotop oranı ve toplam B ölçülür. Özellikle biyolojik örneklerde bor tayini için oldukça uygun bir yöntemdir [60].

Özellikle biyolojik örneklerde ve mikrodalga bozundurmadaki çözgen çözeltilerinde yaygın olarak bulunan organik ^{12}C izotopu ^{11}B izotopuna spektral girişim yapmaktadır. Numunenin saflaştırma teknikleriyle saflaştırılması, bozundurma kabı olarak organik polimerler ve bozundurucu olarak HF kullanarak bu girişim giderilebilir [2]. İç standart olarak Be, In ve ^{35}Cl kullanılarak matriks etkisi giderilebilir [59, 60, 61, 65, 93].

ICP-MS yöntemiyle özellikle biyolojik örneklerde eser bor tayininde hafıza etkisi vardır. Sprey çemberin yapısındaki borsilakatlı cam veya quartz ile borun tepkimesi, sprej çemberin yüzeyindeki çözeltiler ile borun uçucu borik asite dönüşmesi sonucu bor sinyalinde düşüş olarak hafıza etkisi ortaya çıkmaktadır. Hafıza etkisi mannitol bor kompleksi oluşturarak, mannitol-amonyak, Triton X-100 kimyasalları kullanılarak, örnekle aynı zamanda amonyak gazı göndererek veya doğrudan enjeksiyon nebülizör kullanarak giderilebilir. Fakat doğrudan enjeksiyon nebülizör rutin analizlerde kullanımı hem zordur hem de pahalı bir sistemdir [61].

ICP-MS yöntemiyle, biyolojik örneklerde 1-3 $\mu\text{g}/\text{L}$, tuzlu sularda 0.15 $\mu\text{g}/\text{L}$ ve insan serumunda 0.5 $\mu\text{g}/\text{L}$ [60], tümör içeren fare örneğinde 0.3 $\mu\text{g}/\text{L}$ [65], insan ve ata ait serum, plazma, idrar örneklerinde 0.015 $\mu\text{g}/\text{L}$ [61], belirtme alt sınırlarında bor tayini gerçekleştirilmiştir.

İzotop seyreltmeli (ID) ICP-MS yöntemini kullanarak Park C. J. ve arkadaşı yüksek saflıktaki sülfirik asitte 0.27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ belirtme alt sınırı ile [94], Coeda A. G. ve arkadaşları çelik örneğinde 0.20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ belirtme alt sınırı ile [95, 96], Bellato A. C. S.

ve arkadaşları sentetik kan plazmasında 0.6 µg/L belirtme alt sınır ile [97], bor tayini gerçekleştirmişlerdir.

Demuth N. ve arkadaşı izotop seyreltmeli indüktif eşleşmiş plazma (ICP-IDMS) ve negatif termal iyonlaşma izotop seyreltmeli kütle spektroskopisi ile yağmur suyu örneğinde sırasıyla 0.2 ve 0.3 µg/L belirtme alt sınırı ile bor tayini gerçekleştirmişlerdir [98].

1.8.3 Nükleer Tepkimeye Dayalı Bor Tayin Yöntemleri

Nükleer tepkimeye dayalı analitik yöntemler, nötron aktivasyon analizi (NAA), nötron aktivasyon kütle spektrometrisi (NA-MS), nötron yakalama radyografisi (NCR), nötron depth profiling (NDP), kantitatif nötron yakalama radyografisi (KNCR), yönlendirilmiş γ ışını aktivasyon analizi ve yönlendirilmiş γ spektroskopisi gibi yöntemlerdir [2].



Borun yukardaki tepkimede görüldüğü gibi nötron ile bombardımanı sonucu oluşan radyoaktif ürünlerin radyoaktif dedektörlerle ölçülmesi neticesinde bor miktarı belirlenebilmektedir. Oluşan radyoaktif ürünlerden α parçacıklarının belirlenmesi ilkesine dayanan yöntemler nötron aktivasyon kütle spektrometrisi, nötron yakalama radyografisi ve nötron derinlik profilleme yöntemleridir. γ ışınlarının belirlenmesi ilkesine dayanan yöntemler ise yönlendirilmiş γ spektroskopisi ve yönlendirilmiş γ ışını aktivasyon analizi yöntemleridir. Nükleer tepkimeye dayalı bor tayin yöntemleri genellikle düşük belirtme sınırına sahiptir. Büyük miktarda katı örnek veya sıvı hacimlerinde aktivasyondan sonra radyoaktif sızıntı tehlikesi arzemektedir. Bu nedenle rutin örnek analizlerinde kullanımı pek yaygın değildir. Nükleer tepkimeye dayalı analitik yöntemler daha çok akademik çalışmalarda kullanılmaktadır [19].

Alfassi ve arkadaşı bor tayini için kantitatif nötron yakalama radyografisi (KNCR) yöntemini geliştirmişlerdir ve bu yöntemi 0.1 mg/kg tayin sınırıyla fare örneğinde uygulamışlardır. KNCR yönteminde, termal nötronlarla biyolojik örneklerin bombardımanı sonucunda, oluşan alfa parçacıkları alfa duyar film ile belirlenerek bor miktarı bilinen biyolojik örneğin ve bor derişimi bilinmeyen örneğin analiz sonuçlarının kıyaslanması ile örnekteki bor miktarı belirlenir. Borun termal nötron ile tepkimesine, hidrojen, karbon, azot ve oksijenin nükleer tepkimeleri de girişim yapmaktadır [99].

Qureshi A. A. ve arkadaşları nötron induced radyografi tekniği ile turmalin granitinde bor tayini yapmışlardır. Yöntem borun termal nötronla nükleer tepkimesinde oluşan alfa (alfa parçacıklarının enerjisi; 1.48 MeV) ve ${}^7\text{Li}$ (${}^7\text{Li}$ parçacıklarının toplam enerjisi; 0.83 MeV) parçacıklarının dedektörde sayımına dayanmaktadır ve bor derişimi bilinen bir standardın ${}^7\text{Li}$ ve alfa parçacıklarının yoğunluğu ile bilinmeyen örneğin parçacık yoğunluğunun kıyaslanması ile bor miktarı belirlenmektedir [100].

Baechler S. ve arkadaşları yönlendirilmiş γ ışını aktivasyonu analizi ile jeolojik su örneklerinde bor tayini yapmışlardır. Yöntem borun termal nötronla nükleer tepkimesinde oluşan γ (γ ışınının enerjisi 0.48 MeV) belirlenmesine dayanmaktadır. Analiz öncesinde herhangi bir ön işlem gerekmemektedir. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.08 mg/L olarak hesaplanmıştır [101].

1.8.4 Kromatografik Yöntem ile Bor Tayini

Borik asitin asitli ortamda tetrafloroborata dönüştürülmesi ve oluşan tetrafloroboratin bazik ortamda iyon kromatografisi ile belirlenmesiyle kromatografik olarak bor tayini yapılabilmektedir. $(\text{H}_3\text{BO}_3)\text{-F}^-\text{-H}^+$ sisteminin termodinamik hesaplamalara göre; pH 3.5-4.5'den düşük pH'lerde ve florür iyonu derişimi 0.05 mol/L veya daha yüksek derişimlerinde 20-50 $^{\circ}\text{C}$ aralığındaki sıcaklıklarda 20 dakikada % 99'dan yüksek verimle BF_4^- oluşmaktadır. BF_4^- iyonu bazik ortamda daha kararlıdır ve birkaç saat bozulmadan kalabilmektedir. Yöntemin

belirtme alt sınırı 2 mg/L olarak hesaplanmıştır. Yöntem ticari borik asit reaktiflerindeki borun belirlenmesi için uygulanmış ve BF_4^- derişimi % 96.3- 96.4 olarak bulunmuştur [102].

1.8.5 Elektroanalitik Yöntemler

1.8.5.1 Kondüktometrik Yöntem ile Bor Tayini

Kumar S. D. ve arkadaşları akışkan sistemde kondüktometrik olarak bor tayini önermişlerdir ve bu yöntemi nükleer reaktörlerde kullanılan su ve lityum perborat örneklerinde bor tayini için uygulamışlardır. Yöntem akışkan sistemde 0.3 mol/L mannitol ve borikasitin tepkimesinde oluşan H^+ iyonunun mobil fazın iletkenliği artırması sonucunda mobil fazın iletkenliğinin ölçülmesi ilkesine dayanmaktadır. Yöntem 1-20 mg/L bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı 0.1 mg/L, 10 mg/L bor içeren örnekte yüzde bağıl standart sapması %0.25 olarak hesaplanmıştır. Na^+ , Li^+ , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- ve Cl^- girişim yapmaktadır. Bu girişimler anyon değişim reçinesi veya gümüş dolgulu kolondan geçirilerek giderilmektedir [103].

1.8.5.2 Potansiyometrik Yöntem ile Bor Tayini

Carlson R. M. ve arkadaşı tetrafloroborata duyarlı sıvı iyon değişim membran elektrodu yaparak su örneklerinde bor tayininde kullanmışlardır. Tetrafloroborat oluşumu 0.28 mol/L HF varlığında 60 °C'de 15 dakikada, seyretlitik bor çözeltilerinde ise 6 saatten daha uzun bir sürede oluşmaktadır. Elektrot 10^{-5} mol/L'den daha düşük derişimlerdeki tetrafloroborat için cevap verebilmektedir. Yönteme nitrat ve iyodür girişim yapmaktadır ve bu girişimler amberlite XE-243 reçine içeren kolon kullanılarak giderilmiştir [104].

1.8.5.3 Polarografik Yöntem ile Bor Tayini

Zayıf asitler, polarografik olarak indirgenebilen 1,4-benzokinon ile dolaylı olarak tayin edilebilirler. Boyd C.'de bu prensibe dayanan dolaylı polarografik bor tayini önermiştir ve bu yöntemi cam ve kolemanit örneklerinde uygulamıştır. Yönteme yüksek derişimlerde Fe ve Al, 10 mg/L arsenat ve kromat girişim yapmaktadır [105].

1.8.5.4 Voltammetrik Bor Tayin Yöntemleri

Voltammetrik yöntemle bor tayininin çok fazla örneği yoktur son yıllarda voltammetrik olarak bor tayini çalışmalarını literatürde rapor edilmiştir.

Doménech-Carbó, A. ve arkadaşları bor içeren katı örnek ve ZnO karıştırarak parafin ile emdirilmiş modifiye grafit elektrot yapmışlardır. Yaptıkları bu elektrot ile kare dalga anodik sıyırma voltammetrisinde ile bor tayini önermişlerdir ve yöntemi seramik materyallerinde, minerallerde uygulamışlardır. 0.1 mol/L NaCl ve 0.25 mol/L mannitol varlığında -1.35 V'ta 30-120 s biriktirme yapılmış ve devamında kare dalga anodik sıyırma voltammetrisi ile voltammogramlar alınmıştır. Sırasıyla -0.85 V ve -0.15 V'ta Zn ve B'a ait pikler görülmüştür. Görülen bu yükseltgenme piklerinden yararlanılarak bor tayini gerçekleştirilmiştir. Yöntem sadece katı örneklere uygulanabilmektedir. Örnekteki diğer metaller, kompleks oluşturucular ve biriktirme adımını etkileyen maddeler girişim yapmaktadır [106].

Thunus L. Berillon(III) ile borun kompleks oluşturmasından yola çıkarak oluşan kompleksin asılı cıva damla elektrodunda diferansiyel puls modunda katodik sıyırma voltammetrisi ile bor tayini önermiştir ve bu yöntemi insan plazmasında bor tayini için uygulamıştır. Bor ile Berillon(III) çözeltileri karıştırıldıktan sonra 15 dakika 100 °C'de su banyosunda kaynatılıp, 15 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 0.05 mol/L CH₃COOH/0.025 mol/L NH₄CH₃COO tampon çözeltisinde, 7x10⁻⁵ mol/L Berillon(III) varlığında, -250 mV'da 10 s biriktirilip, -0.2 V'dan -0.9 V potansiyel aralığında katodik yönde taranarak gerçekleştirilmiştir. Yöntem 0-20

$\mu\text{g/L}$ bor derişimlerinde doğrusaldır. Yönteme muhtemel girişimcilerin etkisini gidermek için UV bozundurma ve EDTA ilavesi gerekmektedir [107].

Şahin İ. ve Nakiboğlu N. borun voltammetrik olarak tayininde iki farklı yöntem önermişlerdir. Önerdikleri yöntemlerden birisinde $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 0.8 mg/L As(V) , $0.1\text{ mol/L mannitol}$, 22.5 mg/L Cu(II) , $60\text{ }\mu\text{g/L Se(IV)}$ ve $0.1\text{ mol sülfürik asit}$ varlığında bor ilavesi ile azalan As(V) sinyalinin -0.55 V biriktirme potansiyelinde, 90 s biriktirilerek diferansiyel puls modunda katodik sıyırma voltammetrisi ile izlenmesinden yola çıkarak dolaylı bor tayini önermişlerdir ve bu yöntemi yüksek miktarda bor içeren su örneklerine uygulamışlardır. Yöntem $9\text{-}100\text{ mg/L}$ bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınır 2.7 mg/L , 10 mg/L bor içeren çözeltinin 7 tekrar ölçümü ile yüzde bağıl standart sapması $\%2.6$, musluk sularındaki geri kazanımı ise $\%96\text{-}104$ olarak hesaplanmıştır [108].

Şahin İ. ve Nakiboğlu N.'nin borun voltammetrik olarak tayininde önerdikleri ikinci yöntem ise borun alizarin red S ile oluşturduğu kompleksin asılı cıva damla elektrodunda adsorplanmasına ve adsorplanan türün diferansiyel puls modunda anodik sıyırma voltammetrisi ile yükseltgenmesi ilkesine dayanmaktadır. Yöntem yüksek derişimli bor içeren su ve deniz suyu örneklerinde uygulanmıştır. $1 \times 10^{-6}\text{ mol/L ARS}$, $\text{pH } 7$ amonyum asetat/fosfat karışımında -0.7 V 'ta biriktirme yapmaksızın pozitif potansiyellere doğru taranarak voltammogramlar alınmıştır. -0.47 V 'ta komplekse ait yükseltgenme pikinin artması izlenerek bor tayini gerçekleştirilmiştir. Yöntem $0\text{-}500\text{ }\mu\text{g/L}$ bor derişimlerinde doğrusaldır. Yöntemin belirtme alt sınırı $15\text{ }\mu\text{g/L}$, $100\text{ }\mu\text{g/L}$ bor içeren çözeltinin 10 tekrar ölçümü ile yüzde bağıl standart sapması $\%5.1$ olarak hesaplanmıştır. Yönteme, Al(III) , Zn(II) ve Fe(III) sinyali azaltarak, Pb(II) ve Sb(III) sinyali arttırarak girişim yapmaktadır. Antimon dışında girişim yapan metal iyonları EDTA ile maskelenebilmektedir [109].

1.9 Mevcut Bor Tayin Yöntemlerinde Durum

Spektrofotometrik yöntemler bor tayini için en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Spektrofotometrik bor tayininde örnek bozundurması sırasında kullanılan nitrik asit nedeniyle renk oluşması, örneğin renkli olması, kompleks oluşumlarının sıcaklığa bağlı olması, kullanılan ligandların oksijenle tepkimeye girmesi ve Fe(III), Mg(II), Ca(II), florür iyonlarının girişim yapması gibi sorunları vardır. Spektrofotometrik yöntemle bor tayininin örnek çeşitliliği açısından geniş bir uygulama alanı vardır.

Bor tayini için AAS ve AES yöntemlerinin duyarlılığı iyi değildir, ciddi şekilde hafıza etkisi ve değişik girişimler söz konusudur. Duyarlılığı iyileştirmek, hafıza etkisi ve girişimleri gidermek için örnek uygulamalarında ayırma ve önderiştirme, kimyasal modifiyer kullanılması, ETAAS için ise grafit tüpün tungsten karbür, lantanyum karbür, zirkonyum oksit gibi modifiyeler ile kaplanması gibi ek işlemler gerekmektedir.

ICP-OES ve ICP-MS yöntemleri, kısa analiz süresi, çoklu element analizinin yapılabilmesi, düşük belirtme sınırı (yüksek duyarlılığı), geniş doğrusal aralığa ve spektroskopik olarak tayini problemleri elementlerin tayin edilebilmesi özelliklerine sahiptir. ICP-MS tekniği ICP-OES ve spektrofotometrik yöntemlere göre daha çok tercih edilen bir yöntemdir. ICP-MS yöntemini diğer yöntemlerden üstün kılan yönleri yüksek duyarlılıkla düşük tayin sınırlarında eş zamanlı analize olanak sağlamasıdır. Özellikle biyolojik örneklerde bor tayini için oldukça uygun bir yöntemdir. ICP-OES ile bor tayininde Fe, Si, yüksek derişimde Na, girişim yapmaktadır. Mn, Ti, Mo varlığında ise Al, Cr, Ni ve V girişim yapmaktadır. ICP-MS yönteminde ise özellikle biyolojik örneklerde ve mikrodalga bozundurmada çözen çözeltilerinde yaygın olarak bulunan organik ^{12}C izotopuna ^{11}B izotopuna spektral girişim yapmaktadır. Bu girişimi gidermek için numunenin saflaştırma teknikleriyle saflaştırılması gerekmektedir. ICP-MS yöntemiyle özellikle biyolojik örneklerde eser bor tayininde hafıza etkisi vardır. Hafıza etkisi mannitol bor kompleksi oluşturarak, mannitol-amonyak, Triton X-100 kimyasalları kullanılarak,

örnekle aynı zamanda amonyak gazı göndererek veya doğrudan enjeksiyon nebulizör kullanarak giderilebilir. Fakat doğrudan enjeksiyon nebulizör rutin analizlerde kullanımı hem zordur hemde pahalı bir sistemdir. İç standart olarak Be, In ve ³⁵Cl kullanılarak matriks etkisinin kontrol edilmesi gerekmektedir.

Florimetrik yöntemlerle duyar bor tayinleri gerçekleştirilebilmektedir. Bor tayininde florimetrik yöntem çoğunlukla akışkan sistemlerle beraber kullanılması gerekmektedir ve bu yöntem Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Al(III) girişim yapmaktadır.

Nükleer tepkimeye dayalı bor tayin yöntemleri genellikle düşük belirtme sınırına sahiptir. Büyük miktarda katı örnek veya sıvı hacimlerinde aktivasyondan sonra radyoaktif sızıntı tehlikesi arzemektedir bu nedenle rutin örnek analizlerinde uygulaması pek yaygın değildir. Bu yöntem, daha çok akademik çalışmalarda kullanılmaktadır. Hidrojen, karbon, azot ve oksijenin nükleer tepkimeleri de girişim yapmaktadır .

Elektroanalitik yöntemlerle bor tayininde kondüktometrik, potansiyometrik ve polarografik yöntemlerin duyarlığı iyi değildir. Voltammetrik olarak bor tayini yaygın değildir fakat son birkaç yılda voltammetrik olarak bor tayin yöntemleri geliştirilmiştir. Doménech-Carbó, A. ve arkadaşlarının, katı örnek ve ZnO karıştırarak parafin ile emdirilmiş modifiye grafit elektrot kullanarak kare dalga anodik sıyırma voltammetrisi ile önerdikleri yöntem sadece katı örneklerle uygulanabilmektedir. Thunus L.'nin berillon(III) ligandını kullanarak diferansiyel puls modunda katodik sıyırma voltammetrisi ile önerdiği bor tayini ise oldukça duyardır fakat kullanılan ligandın ticari olarak mevcut olmaması ve berillon(III) ile bor kompleksinin oda sıcaklığında 15 saatte oluşması bu yöntemi rutin analizler için kullanışsız kılmaktadır. Şahin İ ve Nakiboğlu N.'nin mannitol varlığında asılı cıva damla elektrodunda voltammetrik olarak dolaylı bor tayininde önerdikleri yöntemin duyarlığı iyi değildir fakat geniş bir doğrusal aralığa sahiptir. Şahin İ ve Nakiboğlu N.'nin ARS varlığında asılı cıva damla elektrodunda voltammetrik olarak önerdikleri yöntemin voltammetrik bor tayininde en duyar yöntemdir. Bu yöntem ise Fe(III), Al(III), Pb(II), Zn(II) ve Sb(III) girişim yapmaktadır.

Yukarıda özetlendiği (Bölüm 1.6 ve Bölüm 1.9) ve Tablo 1.3, Tablo 1.4'te gösterildiği gibi mevcut molibden ve bor tayin yöntemlerinin önderiştirme, saflaştırma, matriks ve hafıza etkisini giderme, maliyet açısından sürdürülebilme gibi zorlukları vardır. Voltammetrik olarak duyar bor yöntemi bir tanedir ve bu yöntemde elektrot olarak kullanılan cıva ise toksik olmasından dolayı canlı sağlığı ve çevre için tehlikelidir. Bu noktadan hareketle bu çalışmada Şahin İ ve Nakiboğlu N'nin ARS varlığında asılı cıva damla elektrodunda anodik sıyırma voltammetrisi ile bor tayini için önerdikleri yöntemi kullanılan elektrot materyali açısından canlı sağlığı ve çevre için zararsız karbon esaslı elektrotlarla uygulayarak hızlı, duyar, doğru voltammetrik bor tayin yöntemi geliştirmek amaçlanmış ve kobalt(II) ftalosiyonin modifiye karbon pasta elektrot ile yeni bir voltammetrik bor tayin yöntemi geliştirilmiştir. Molibden tayini için ise basit, hızlı, ucuz, seçici, duyar ve doğru adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi ile tayin yöntemi geliştirmek amaçlanmış ve adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi ile yeni bir molibden tayin yöntemi geliştirilmiştir.

Tablo 1.4 Değişik yöntemlerle yapılan bor tayinlerinden bazı örnekler

Yöntemin Adı	Kullanılan Reaktif ve Ortam	Belirtme Alt Sınırı	Derişim Aralığı	Girişimler	Girişim Giderme Yolu	Uygulaması	Referans
Spektrofotometrik Yöntem	mannitol baz çözeltisi	-	-	Baz ile çökelek oluşturan metaller	iyon değiştirici kolon	cam, mineral, maden cevheri ve su örnekleri	68
Spektrofotometrik Yöntem	1,1-diandrimitin (1,1'-dianthraquinoylamine), sülfirik asit	-	-	kromat, periyodat, perklorat, nitrat ve nitrit iyonları	Brewster D.A. nitrat ve nitrit Devard's alaşımı ekleyip kül yakma ile diğer girişimlerin uzaklaştırılabilir	aliminyum alaşımları	69, 70
Spektrofotometrik Yöntem	tartarik asit, baryum kloranilat, amonyum hidroksit/amonyum klorür tamponu	-	0.3 – 10 mg/L	sülfat ve florür iyonları	-	-	71
Spektrofotometrik Yöntem	derişik sülfirik asit, karmin veya karminik asit	1 mg/L	1-10 mg/L	Nitrat, nitrit	HCl ilavesi	su, bitki, alüminyum-uranyum alaşımları, kaya ve mineral örnekleri	72, 74, 75
Spektrofotometrik Yöntem	Kurkumin, oksalik asit, sülfirik asit	0.1 mg/L	0.1-1 mg/L	Ca, Mg, Fe, Ti, V, Ta, Nb, Zr, W, Ge, Be, nitrat, florürler	iyon değiştirici kolon	U ₃ O ₈ minerali	78, 76, 77
Spektrofotometrik Yöntem	amonyum asetat kromotropik asit	-	0.1-2.4 mg/L	Ti, Mg, Al, Zr, U, Fe, V, nitrik asit, kromat, dikromat, yükseltgeyici reaktifler ve silis	-	-	79

Tablo 1.4'ün Devamı

Spektrofotometrik Yöntem	viktorya mavisi	-	0.02-0.60 mg B	F ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , HPO ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Fe(III), Al(III) ve Cr(III)	Fe(III), Al(III) ve Cr(III)'ün çözültiden ayrılması	-	80
Spektrofotometrik Yöntem	Azomethin-H askorbik asit	0.05 mg/L	0.05-50 mg/L	Fe(III), Cu(II), Al(III), Zn(II) ve bikarbonat bikarbonat	bikarbonat derişik HCl ile metal iyonlarının girişim etkileri ise DTPA, EDTA, EDTA-tiyoglikolik asit, EDTA-mannitol, EDTA-nitriloasetik asit ve polifosfat iyonu-tiyoyüre- kullanılarak giderilmektedir.	su, bitki örnekleri, üzüm, fındık, saç, toprak, kahve meyvesi, kahve yaprakları örnekleri	60, 63, 81 - 83
Spektrofotometrik Yöntem	1-(2-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6-disülfonik asit	5.2 µg/L	5.2-1200 µg/L	Ca(II), Mg(II), Zn(II), Fe(III), Mn(II), Cu(II), Mo(IV), Al(III), Cl ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻		seramik materyalleri	66
Spektrofotometrik Yöntem	3,4-dihidroksiazomethin-H, amonyun asetat	1.5 µg/L	1.5-1200 µg/L	Fe(III), Ti(IV), Zr(IV), Mo(VI), Al(III), W(VI), Pb(II), Ni(II), Mn(II), Co(III), Cu(II), Zn(II), Mg(II), La(III)	Ca, Mg ve Fe'in girişim etkileri için % 2'lik EDTA	piliç, kahve çekirdeği, kurutulmuş karides ve pirinç gibi gıda ve soya fasulyesi ve tohum örnekleri	84

Tablo 1.4'ün Devamı

Spektrofotometrik Yöntem	4-metoksiazomethin-H	5.3 µg/L	5.3-1400 µg/L	Ca, Mg, Fe	EDTA ve sitrik asidin ilavesi	pirinç, yeşil nohut, kahve yaprakları ve toprak örnekleri	85
Spektrofotometrik Yöntem	1-(2,3,4-trihidroksibenzilidenamino)-8-hidroksinaftalen-3,6- disülfonik asit	1.5 µg/L	5.1-800 µg/L	Fe(III),Ti(IV), Zr(IV),Mo(VI), Al(III), W(VI), Pb(II), Ni(II), Mn(II), Co(III), Cu(II), Zn(II), Mg(II), La(III)	Ca, Mg ve Fe'in girişim etkileri için de % 2'lik EDTA	pirinç, yeşil nohut, kahve yaprakları ve toprak örnekleri	86
Ardışık enjeksiyon sistemi ile spektrofotometrik titrasyon	d-sorbitol, metil oranj	0.06 mg/L	0.06-12 mg/L	florür ve molibden	-	göz losyon örnekleri	87
Spektrofotometrik Yöntem	fosfat tamponu, Alizarin Red S	0.34 mg/L	0.34-40 mg/L	Ba(II), florür, Mg(II), Ca(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , tartarik asit	-	elektrokaplama örnekleri	88
Spektrofotometrik Yöntem	kromotropik asit	3 µg/L	8-350 µg/L	Fe(III), Cu(II), Zn(II) ve Al(III)	0.01 mol/L EDTA	doğal su örnekleri, farmakolojik örnekler	90
ETAAS	-	60 µg/L	0.1-3.0 mg/L	Karbür oluşumu	ZrO ₂ ile grafit tüpü kaplama	osteoporoz hastalarından alınan kan, üre ve uyluk kemiği (femur head) örnekleri	62

Tablo 1.4'ün Devamı

ICP-OES	-	6.7 µg/L	-	Fe(III), Si(IV), Na(I) K(I), Mg(II), Ca(II), Mineral asitler	Demir girişimi demir alaşımında metil borat oluşturarak boru ayırarak, Cu ise i standardı kullanarak ve elik örneklerinde çok parametrelili lineer regresyon modeli ile matematiksel dzltme yapılarak	toprak , kahve, çay, bitki, hayvan dokularında (tmor, kan, ciğer, deri)	60, 93
ICP-MS	-	0.015 µg/L	-	Hafıza etkisi, C, matriks ve asit etkisi	Hafıza etkisi mannitol bor kompleksi oluşturarak, mannitol-amonyak, Triton X-100 kimyasalları kullanarak, örnekle aynı zamanda amonyak gazı göndererek veya doğrudan enjeksiyon nebülizör kullanarak giderilebilir. Diğer girişimler In, Be, Cl gibi iç standart kullanımı ile giderilir.	biyolojik örneklerde , tuzlu sularda insan serumunda tumr içeren fare örneğinde isan ve ata ait serum, plazma, idrar örneklerinde	61,60,65

Tablo 1.4'ün Devamı

ICP-IDMS	-	0.20 µg/kg ve 0.2 µg/L	-	-	-	yüksek saflıktaki sülfirik asitte çelik örneğinde sentetik kan plazmasında yağmur suyu örneğinde	94 - 98
Nükleer yöntem	-	0.1 mg/kg ve 0.08 mg/L	-	hidrojen, karbon, azot ve oksijenin nükleer tepkimeleri girişim yapmaktadır	-	fare örneği turmalin graniti jeolojik su örnekleri	99 - 101
Kromatografik Yöntem	HF	2 mg/L	-	-	-	ticari borik asit reaktifleri	102
Kondüktometrik Yöntem	mannitol	0.1 mg/L	1-20 mg/L	Na ⁺ , Li ⁺ , Cu ⁺² , Ni ⁺² , Co ⁺² , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , F ⁻ ve Cl ⁻	anyon değişim reçinesi veya gümüş dolgulu kolondan geçirilerek	nükleer reaktörlerde kullanılan su ve lityum perborat örnekleri	103
SW anodik sıyırma voltammetrisi	ZnO parafin grafit	-	-	metaller, kompleks oluşturucular ve biriktirme adımını etkileyen maddeler	-	seramik materyalleri	106
DP katodik sıyırma voltammetrisi	berillon(III), CH ₃ COOH, NH ₄ CH ₃ COO	-	0-20 µg/L	-	muhtemel girişimcilerin etkisini gidermek için UV bozundurma ve EDTA ilavesi	insan plazmasında	107

Tablo 1.4'ün Devamı

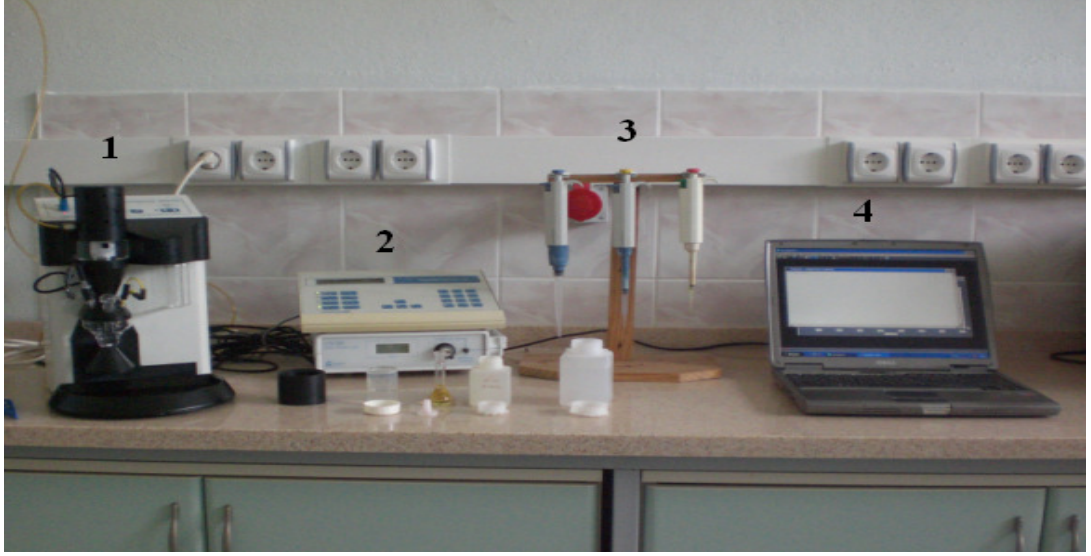
DP anodik sıyırma voltammetrisi	Mannitol, Se(IV), As(V), sülfürik asit	2.7 mg/L	9-100 mg/L	-	-	yüksek miktarda bor içeren su örnekleri	108
DP anodik sıyırma voltammetrisi	alizarin red S amonyum asetat/fosfat tamponu	15 µg/L	0-500 µg/L	Al(III), Zn(II), Fe(III), Pb(II), Sb(III)	EDTA	yüksek miktarda bor içeren su örnekleri	109
DP anodik sıyırma voltammetrisi	alizarin red S amonyum asetat-amonyak karışımı	0.078 µg /L	0.26 – 1.00 µg /L	Ni(II), Al(III), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Cu(II), Mg(II) ve Sb(III)	-	Su örnekleri	Bu çalışma

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Tüm reaktif ve çözeltiler 18.2 MΩ dirence sahip deiyonize su ile hazırlandı. Ana stok Mo(VI) çözeltisi için(1000 mg/L) 0.1840 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) tartıldı, az miktarda deiyonize suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı. Ana stok bor çözeltisi için(0.1 mol/L) 0.310 g H_3BO_3 (Merck) tartıldı, az miktarda deiyonize suda çözülerek 50 mL'ye tamamlandı. Stok Alizarin Red S (Fluka) çözeltisi için (1×10^{-2} mol/L) 0.3423 tartıldı, az miktarda deiyonize suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı. Çalışma çözeltileri ise hazırlanan stok çözeltilerinden uygun miktarda seyreltilerek günlük hazırlandı. Potasyum Persülfat (Merck) çözeltisi için (0.1 mol/L) 1.3500 g tartıldı, az miktarda deiyonize suda çözülerek 50 mL'ye tamamlandı. KNO_3 (Merck) için (0.1 mol/L) 1.0100 g tartıldı, az miktarda deiyonize suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Merck) çözeltisi için (5×10^{-3} mol/L) 0.1645 g tartıldı, az miktarda deiyonize suda çözülerek 100 mL'ye tamamlandı. Bor tayininde destek elektrolit çözeltisi için (1 mol/L) 3.8500 g $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ tartılarak az miktarda deiyonize suda çözülerek 50 mL'ye tamamlandı ve günlük olarak hazırlandı. Tampon sistemler için Asetik Asit (Fluka), Fosforik Asit (Fluka), Amonyum Asetat (Merck) kullanıldı, istenilen pH NaOH (Merck) ve NH_3 (Merck) çözeltisi ile pH metrede ayarlandı.

Voltammetrik ölçümler Trace Master 5 software'i ile kontrol edilen Radiometer Pol 150 polarografik analizör ve MDE 150 polarografik stand kullanılarak yapıldı (Şekil 2.1). Ölçümlerde, molibden tayini için çalışma elektrodu olarak altı kez distillenmiş cıvadan (Radiometer-Copenhagen) oluşan asılı cıva damla elektrodu, bor tayini için çalışma elektrodu olarak %69 grafit, %3 kobalt(II) fitalosiyanın, %28 nujol içeren modifiye karbon pasta elektrodu, referans elektrot olarak doygun KCl ceketli Ag/AgCl elektrodu ve yardımcı elektrot olarak platin tel elektrottan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanıldı (Şekil 2.2).



Şekil 2.1 Bu çalışmanın yapıldığı cihaz ve sistemden bir görünüm [1) MDE 150 polarografik standı Radiometer, 2) Pol 150 polarografik analizör Radiometer, 3) otomatik pipetler, 4) bilgisayar]



Şekil 2.2 Üçlü elektrot sistemi ve voltammetrik hücre

pH ölçümleri, WTW inoLab marka pH metre ile yapıldı. Ölçüm öncesi cihaz, inoLab standart pH tamponları kullanılarak iki noktadan kalibre edildi. Tartım işlemlerinde Sartorius marka analitik terazi kullanıldı ve tartım öncesi standart kütlelerle kalibrasyonu yapıldı.

Azomethine-H yöntemi ile bor tayini için 0.05-2.5 mg/L derişim aralığına sahip Lange LCK 307 marka hazır kitler kullanıldı (Şekil 2.3). Spektrofotometrik ölçümler HACH Lange DR2800 marka spektrofotometre ile yapıldı (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 HACH Lange DR2800 marka spektrofotometre ve Lange LCK 307 bor kiti

Kullanılan tüm cam malzemeler 1:1 HNO₃ çözeltisinde 1 gece bekletildikten sonra bol su ile yıkandı ve deiyonize su ile durulanarak kurutuldu.

Çözeltilerin aktarılması ve örneklerin alınması Biohit proline marka otomatik mikro pipet ve tek kullanımlık uyumlu uçları ile yapıldı.

Molibden tayini için su örnekleri ticari markalardan, şebeke musluk sularından günlük alındı. Su örnekleri Balıkesir'in zengin bor yataklarının bulunduğu Bigadiç ilçesinin üç ayrı meydan çeşmesi ve şebeke suyundan toplandı ve + 4 °C'de polietilen kaplarda saklandı.

2.2 Molibden ve Bor Deneyleri İçin Yapılan İşlemler

2.2.1 Molibden Deneyleri İçin Yapılan İşlemler

Molibden tayininde son derişimleri sırasıyla 1.25×10^{-7} mol/L, 0.1 mol/L, olacak şekilde ARS, asetik asit fosforik asit karışımı (pH 4.25), ve gereken miktarda Mo(VI) (veya su örneği) voltammetrik hücreye konuldu ve deiyonize su ile son hacmi 10 mL'ye tamamlandı. 5 dakika azot gazı geçirildikten sonra son derişimi 1×10^{-3} mol/L olacak şekilde potasyum persülfat ilave edildi. 0 mV'ta 30 s biriktirme yapıldı ve 5 s bekleme adımından sonra 20 mV/s potansiyel tarama hızında, 0.02 s puls süresinde, -50 mV puls genliğinde diferansiyel puls modunda katodik yönde potansiyel taraması yapılarak pik akımı ölçüldü. Kalibrasyon grafiği için gereken miktarlarda molibden standart çözeltileri ve diğer reaktiflerin [alizarin red S, asetik asit fosforik asit karışımı] ilavesinden sonra son hacim 10 mL'ye tamamlandı, azot gazı geçirildikten sonra potasyum persülfat ilave edilerek voltammogramlar alındı. Pik akımları molibden derişimine karşı grafiğe geçirildi. Aynı işlemler örnek analizi için de uygulandı.

2.2.2 Bor Deneyleri İçin Yapılan İşlemler

Bor tayini için son derişimleri sırasıyla 0.1 mol/L, 1×10^{-5} mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı (pH 7.5), ARS ve gereken miktarda bor standart çözeltisi konuldu ve deiyonize saf su ile son hacim 10 mL'ye tamamlandı. -800 mV'ta biriktirme yapılmaksızın (örnek uygulamalarında 30 s biriktirme yapıldı) ve 5 s bekleme adımından sonra 20 mV/s potansiyel tarama hızında, 0.02 s puls süresinde, 50 mV puls genliğinde diferansiyel puls modunda anodik yönde sıyırma yapılarak pik akımı ölçüldü. Standart katma kalibrasyon grafiği için alizarin red S, amonyum asetat amonyak karışımı ilavesinden sonra son hacim 10 mL'ye tamamlandı, azot gazı geçirildikten sonra voltammogram alındı. Bu çözelti dökülüp, elektrot yıkandıktan sonra gereken miktarda su örneği alizarin red S ve amonyum asetat-amonyak karışımı voltammetrik hücreye konularak tekrar azot gazı geçirildi ve

voltammogram alındı. Bu çözeltiye artan miktarlarda standart bor çözeltileri ilave edilerek voltammogramlar alındı. Zemin akımı düzeltilmesi yapıldıktan sonra pik akımları bor derişimine karşı grafiğe geçirildi.

Bor tayininde karşılaştırma yöntemi olarak kullanılan azomethine-H yöntemi ile bor tayini şöyle yapıldı: 1 mL A solüsyonundan kit içerisine aktararak iyice çalkalandı. Daha sonra 2.5 mL su örneği kit içerisine aktarıldı ve tekrar iyice çalkalandı. 40 dakika oda sıcaklığında bekletildikten sonra zemin absorpsiyonunu düzeltme kitinin ve çözeltinin aktarıldığı kitin absorbansı 413 nm dalga boyunda ölçülerek örnekteki bor derişimi belirlendi.

2.2.2.1 Yalın Karbon Pasta Elektrotunun (CPE) Hazırlanışı

Yalın karbon pasta elektrotunu hazırlamak için saat camında 1.44 g grafit tozu ve 0.56 g nujol tartılarak karıştırıldı. Grafit tozu, nujol karışımı havanda iyice karıştırılıp homojenleştirildikten sonra tekrar saat camına alınarak spatül ile hava almayacak şekilde preslendi ve saat camının üzeri streç film ile kapatıldı. İç çapı 3.08 mm ve dış çapı 5.56 mm olan cam boru içine hava kalmayacak şekilde dolduruldu ve içine bir ucu cihaz ile bağlantılı hale gelmesi için dışarıda kalacak şekilde bakır tel yerleştirildi. Bakır-pasta bağlantısı para film ile kapatıldı. Elektrot yüzeyi olarak kullanılacak uç ise düz bir zeminde parlatıldı. Hazırlanan elektrot 0.1 mol/L KNO_3 ve 5×10^{-3} mol/L $K_3Fe(CN)_6$ içeren çözeltinin -1000 mV ve 1000 mV potansiyel aralığında döngüsel voltammogramları alınarak test edildi.

2.2.2.2 Kobalt(II) Ftalosiyanın Modifiye Karbon Pasta Elektrodunun (CoPc-CPE) Hazırlanışı

Kobalt(II) ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrodunu hazırlamak için saat camında 0.015 g kobalt(II) ftalosiyanın, 0.345 g grafit tozu ve 0.140 g nujol tartılarak karıştırıldı. Karışım, havanda iyice karıştırılıp homojenleştirildi. Yukarıdaki gibi hazırlanmış yalın karbon pastanın ucu spatül ile bir miktar

kazınarak, yerine modifiye pasta dolduruldu. Ucu düz bir zeminde aynı yöndeki dairesel hareketlerle parlatıldıktan sonra kullanıma hazır hale getirildi. Elektrodun aktivasyonu, çalışılan destek elektrolit varlığında 1000 mV biriktirme potansiyelinde, 120 s bekletildikten sonra-1000 mV ve 1000 mV potansiyel aralığında tekrarlanabilir zemin elde edilene kadar ardışık döngüsel voltammogramlar alınarak yapıldı [110].

2.3 Alizarin Red S (ARS) Ligandının Asılı Cıva Damla Elektrodundaki (HMDE) Voltammetrik Davranışları

ARS'nin HMDE'daki voltammetrik davranışını incelemek için 0.04 mol/L asetat-fosfat tamponunda (pH 4.25) 1×10^{-6} mol/L ARS varlığında 0 mV biriktirme potansiyelinde 30 s biriktirme yapılarak 250-500-1000-2000 mV/s tarama hızlarında 0 ile -1000 mV potansiyel aralığında döngüsel voltammogramlar alındı.

2.4 Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Molibden Tayini

2.4.1 Molibden-ARS Kompleksinin ve Molibden-ARS-Persülfat Sisteminin Voltammetrik Özellikleri

Molibden ile ARS ligandının oluşturduğu kompleksin voltammetrik davranışları 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25), 1×10^{-6} mol/L ARS, 50 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI) + 1×10^{-6} mol/L ARS ve 50 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI) + 1×10^{-6} mol/L ARS + 10^{-3} mol/L persülfat çözeltilerinin döngüsel voltammogramları alınarak incelendi.

Ayrıca katalitik etkinin molibden derişimine bağlı olduğunu daha açık gösterebilmek için 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımının (pH 4.25), 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) 3 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI) çözeltilerinin, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) 3 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI) ve 1.25×10^{-7} mol/L ARS içeren çözeltilerinin ve 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) 3 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS ve 1×10^{-3} mol/L $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ içeren

çözeltilerin diferansiyel puls modunda voltammogramları alındı ve pik akımları ölçülerek değerlendirildi. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli (E_{bir}) 0 mV, biriktirme süresi (t_{bir}) 30 s ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

Diğer taraftan katalitik etkinin varlığını desteklemek için 100, 200, 1000 ve 2000 mV/s tarama hızlarında 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) 50 µg/L Mo(VI), 1×10^{-6} mol/L ARS ve 1×10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$ içeren çözeltilerin döngüsel voltammogramları alınarak akım fonksiyonun ($\mu A/mV^{1/2}s^{-1/2}$) tarama hızına bağlı grafiği çizildi.

Bu arada ARS'nin persülfatla etkileşimi olup olmadığını belirlemek için 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 5) 5×10^{-7} mol/L ARS çözeltisinin persülfatsız ve 1×10^{-4} , 3×10^{-4} , 1×10^{-3} ve 2×10^{-3} mol/L persülfat derişimlerinde diferansiyel puls modunda voltammogramları alındı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli (E_{bir}) 0 mV, biriktirme süresi (t_{bir}) 30 s ve tarama hızı (v_t) 10 mV/s kullanıldı.

2.4.2 pH ve Destek Elektrolit Türünün Etkisi

pH'nin pik akımına olan etkisini incelemek için pH 2, 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 4.25, 4.5, 4.75 ve 5 olan 0.04 mol/L asetat-fosfat karışımları kullanılarak ayrı ayrı voltammogramlar alındı ve pik akımları ölçülerek değerlendirildi. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 3 µg/L Mo(VI), 1×10^{-7} mol/L ARS, 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, olacak şekilde ayarlandı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli (E_{bir}) 0 mV, biriktirme süresi (t_{bir}) 60 s ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

Destek elektrolit türünün etkisini incelemek için pH 4.25 olan tartarik asit, kloroasetik asit, asetik asit, fosforik asit, potasyum hidrojen ftalat ve asetik asit/fosforik asit destek elektrolitlerinin her birinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik şekilleri incelendi. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 3 µg/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, olacak

şekilde ayarlandı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli (E_{bir}) 0 mV, biriktirme süresi (t_{bir}) 30 s ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

2.4.3 ARS Derişiminin Etkisi

ARS derişiminin pik akımına olan etkisini incelemek için 7.5×10^{-8} , 1×10^{-7} , 1.25×10^{-7} , 1.5×10^{-7} , 1.75×10^{-7} , 2.0×10^{-7} ve 2.25×10^{-7} mol/L ARS derişimlerinde voltammogramlar alınarak Mo(VI)'ya ait pik akımları izlendi. Ayrıca 2×10^{-7} , 2.5×10^{-7} , 5×10^{-7} , 7.5×10^{-7} ve 1×10^{-6} mol/L ARS derişimlerinde voltammogramlar alındı ve pik şekilleri açısından incelendi. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 3 µg/L Mo(VI), 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit (pH 4.25) olacak şekilde ayarlandı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli (E_{bir}) 0 mV, biriktirme süresi (t_{bir}) 30 s ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

2.4.4 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin pik akımına olan etkisini incelemek için 100, 50, 0, -50, -100, -150, -200, -250 mV biriktirme potansiyellerinde voltammogramlar alınarak Mo(VI)'ya ait pikler incelendi. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 3 µg/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımı (pH 4.25) olacak şekilde ayarlandı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme süresi (t_{bir}) 30 s ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

2.4.5 Biriktrime Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin pik akımına olan etkisini incelemek için 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 ve 150 s biriktirme sürelerinde voltammogramlar alınarak Mo(VI)'ya ait pikler incelendi. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 3 µg/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 0.1 mol/L asetik asit-fosforik asit karışımı (pH 4.25) olacak şekilde ayarlandı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli (E_{bir}) 0 mV ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

2.4.6 K₂S₂O₈ Derişiminin Etkisi

K₂S₂O₈ derişiminin pik akımına olan etkisini incelemek için 0, 2.5x10⁻⁴, 5x10⁻⁴, 7.5x10⁻⁴, 10x10⁻⁴ mol/L S₂O₈²⁻ derişimlerinde voltammogramlar alınarak Mo(VI)'ya ait pik akımları ölçüldü. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 3 µg/L Mo(VI), 1.25x10⁻⁷ mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımı (pH 4.25) olacak şekilde ayarlandı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli (E_{bir}) 0 mV, biriktirme süresi (t_{bir}) 30 s ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

2.4.7 Yöntemin Validasyonu

Yöntemin validasyonu için uygun çalışma koşullarında 0, 0.5, 0.75, 1, 2.5 ve 5 µg/L Mo(VI) derişimlerinde kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Destek elektrolit çözeltisinin dokuz tekrar (n = 9) ölçümü alınarak standart sapma hesaplandı. Kalibrasyon grafiğinin doğru denklemi ve destek elektrolit çözeltinin standart sapması dikkate alınarak belirtme alt sınırı, tayin sınırı, yüzde bağıl standart sapma ve doğrusal aralık hesaplandı. Yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği ticari içme suyu örneğinde geri kazanım çalışmaları (1 ve 3 µg/L Mo(VI)) ile kontrol edildi. Yöntem seçiciliği, 1 µg/L molibden içeren çözeltiye farklı derişimlerde Ni(II), As(III), Zn(II), Al(III) ve Sb(III) iyonları eklenerek incelendi.

2.5 CoPc-CPE'unda Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini

2.5.1 ARS'nin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları

ARS'nin Yalın CPE ve CoPc-CPE'daki voltammetrik davranışları incelendi.

2.5.1.1 ARS'nin Yalın CPE'undaki Voltammetrik Özellikleri

ARS'nin yalın CPE'undaki voltammetrik davranışları pH 2, 4, 7 ve 9 ortamlarında incelendi. Bunlardan pH 2 ve 4 için 0.4 mol/L asetik asit/fosforik asit tamponu, pH 7 için 0.1 mol/L amonyum asetat çözeltisi ve pH 9 için 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı kullanılarak voltammogramlar alındı. Bu sırada ortamda ARS derişimi 1×10^{-4} mol/L olacak şekilde ayarlandı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme yapmadan başlangıç potansiyeli ($E_{baş}$) -1000 mV, ve tarama hızı (v_t) 200 mV/s kullanıldı.

Ayrıca 1×10^{-5} mol/L ARS'nin yalın CPE'unda pH 4, 7 ve 9'da anodik yönde diferansiyel puls modunda voltammetrik davranışları incelendi. Bunlardan pH 2 için 0.4 mol/L asetik asit/fosforik asit tamponu, pH 7 için 0.1 mol/L amonyum asetat çözeltisi ve pH 9 için 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı kullanılarak voltammogramlar alındı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme yapmadan başlangıç potansiyeli ($E_{baş}$) -1000 mV, ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

2.5.1.2 ARS'nin CoPc-CPE'undaki Voltammetrik Özellikleri

1×10^{-5} mol/L derişimindeki ARS'nin CoPc-CPE'undaki voltammetrik davranışları pH 4, 7 ve 9 aralığında anodik yönde diferansiyel puls modunda incelendi. Bunlardan pH 4 için 0.4 mol/L asetik asit/fosforik asit tamponu, pH 7 için 0.1 mol/L amonyum asetat çözeltisi ve pH 9 için 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı kullanılarak voltammogramlar alındı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme yapmadan başlangıç potansiyeli ($E_{baş}$) -800 mV, ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

Ayrıca CoPc-CPE'da 200, 500, 1000 ve 2000 mV/s tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alınarak incelendi. Bu sırada ortamda ARS derişimi 1×10^{-3} mol/L olacak şekilde ayarlandı ve 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı (pH 7.5) kullanıldı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme yapmadan -1000 ile 1000 mV potansiyel aralığında döngüsel voltammogramlar alındı.

2.5.2 Bor-ARS Kompleksinin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Özellikleri

Bor-ARS kompleksinin yalın CPE ve CoPc-CPE'undaki voltammetrik davranışları incelendi.

B-ARS kompleksinin yalın CPE ve CoPc-CPE'daki davranışını incelemek için 0.1 mol/L amonyum asetat desteğinde (pH 7) 1×10^{-5} mol/L ARS çözeltisine 0, 3×10^{-4} ve 1×10^{-3} mol/L derişimlerinde bor ilave edilerek voltammogramlar alındı ve pik akımları ölçüldü. Cihaz parametreleri olarak biriktirme yapmadan başlangıç potansiyeli ($E_{baş}$) -1000 mV, ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

Ayrıca B-ARS kompleksinin CoPc-CPE'ta 1×10^{-3} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak (pH 7.5) çözeltisine 0, 5×10^{-4} ve 5×10^{-3} mol/L bor ilave edilerek döngüsel voltammogramları alındı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme yapmadan -1000 mV – 1000 mV potansiyel aralığında tarama hızı (v_t) 200 mV/s kullanıldı.

Yine CoPc-CPE'ta 5×10^{-3} mol/L bor, 1×10^{-3} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak (pH 7.5) çözeltisinin 200, 500, 1000 ve 2000 mV/s tarama hızlarında döngüsel voltammogramları alındı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme yapmadan -1000 mV – 1000 mV potansiyel aralığı kullanıldı.

2.5.3 pH'nin Etkisi

B-ARS kompleksinin pik akımına pH'nin etkisi pH 5, 6, 7, 7.5, 8 ve 8.5 ortamlarında incelendi. Bunlardan pH 5, 6, 7 ve 7.5 için 0.4 mol/L asetik asit/fosforik asit tamponu, pH 7 için 0.1 mol/L amonyum asetat çözeltisi ve pH 7.5, 8, ve 8.5 için 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı kullanılarak voltammogramlar alındı. Bu sırada ortamda ARS derişimi ve bor derişimi sırasıyla 1×10^{-5} mol/L ve 5×10^{-4} mol/L olacak şekilde ayarlandı.

Ayrıca destek elektrolitin türünün B-ARS kompleksinin pik şekline ve akımına etkisi 1×10^{-5} mol/L ARS ve 5×10^{-4} mol/L bor varlığında pH 7.5 için asetik asit/fosforik asit tamponu ve amonyum asetat/amonyak karışımında incelendi. Cihaz parametreleri olarak biriktirme yapmadan biriktirme potansiyeli ($E_{baş}$) -800 mV ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

2.5.4 ARS Derişiminin Etkisi

Bor ARS kompleksine ligand derişiminin etkisini incelemek için 10^{-6} , 1×10^{-5} , 5×10^{-5} , 10^{-4} ve 5×10^{-4} mol/L ARS derişimlerinin voltammogramları alınarak pik akımları ölçüldü. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimi; 5×10^{-4} mol/L bor, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5 olacak şekilde ayarlandı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme yapmadan başlangıç potansiyeli ($E_{baş}$) -800 mV ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

2.5.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Borun ARS ile yaptığı komplekse biriktirme potansiyelinin etkisini incelemek için -1000, -900, -800, ve -700 mV, biriktirme potansiyellerinde voltammogramlar alınarak pik akımları ölçüldü. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimi; 1×10^{-5} mol/L ARS, 5×10^{-4} mol/L bor, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5 olacak şekilde ayarlandı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme süresi (t_{bir}) 30 s ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

2.5.6 Biriktirme Süresinin Etkisi

Borun ARS ile yaptığı komplekse biriktirme süresinin etkisini incelemek için 0, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180 s biriktirme sürelerinde voltammogramlar alınarak pik akımı ölçüldü. Bu sırada ortamda bulunan diğer

türlerin derişimi; 1×10^{-5} mol/L ARS, 5×10^{-4} mol/L bor, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5 olacak şekilde ayarlandı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme potansiyeli (E_{bir}) -1000 mV, ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

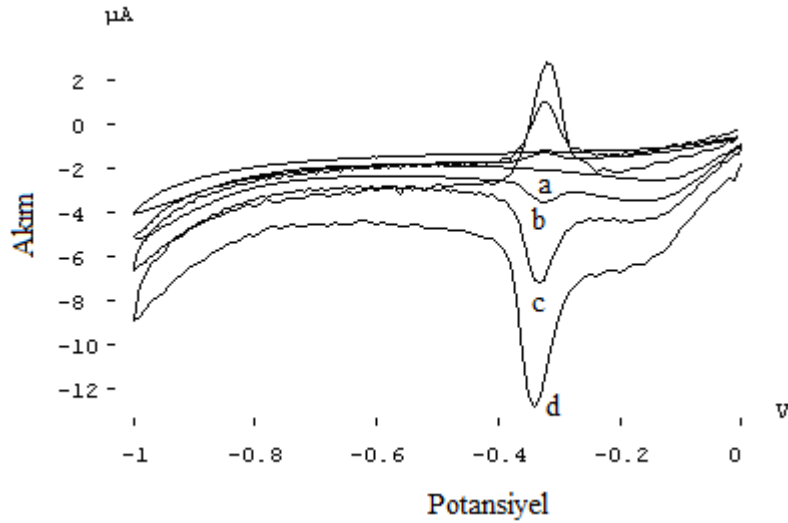
2.5.7 Yöntem Validasyonu

Yöntemin validasyonu için 1×10^{-5} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak (pH 7.5) ortamına biriktirme yapılmadan 0.30, 0.50, 0.70 ve 1.00, mg/L bor ve 1, 3, 5, 7 ve 10 mg/L bor, 30 s biriktirme süresinde 10, 30, 50 ve 70 μ g/L bor, 60 s biriktirme süresinde 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 1 μ g/L bor ilave edilerek voltammogramlar alındı ve pik akımları ölçüldü. 0, 30, 60 s biriktirme sürelerindeki doğrusal sınır belirlendi. 0, 30 ve 60 s biriktirme süresi için oluşturulan kalibrasyon grafiklerinin standart sapmaları ve doğru denklemlerinden her bir biriktirme süresi için belirtme alt sınırı, tayin sınırı ve doğrusal aralık hesaplandı. Yöntemin uygulamasında, içme suyu örneklerinde 30 s biriktirme süresinde standart katma yapılarak bor içerikleri belirlendi. Yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği bu içme suyu örneklerine bor (0.8 mg/L B) ilave edilerek hazırlanan örnekler geri kazanım hesaplanarak ve elde edilen sonuçların standart bir yöntem olan Azomethine-H metodu sonuçları ile karşılaştırılarak kontrol edildi. Yöntemin seçiciliği, 50 μ g/L bor içeren çözeltiliye farklı derişimlerde Ni(II), Al(III), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Cu(II), Ca(II), Mg(II) ve Sb(III) iyonları eklenerek incelendi. Bu sırada ortamda bulunan destek elektrolitin derişimi; 0.1 mol/L amonyum asetat-amonyak karışımı (pH 7.5) olacak şekilde ayarlandı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme süresi (t_{bir}) 30 s, başlangıç potansiyeli ($E_{baş}$) -800 mV ve tarama hızı (v_t) 20 mV/s kullanıldı.

3. BULGULAR

3.1 Alizarin Red S (ARS) Ligandının Asılı Cıva Damla Elektrodundaki (HMDE) Voltammetrik Davranışları

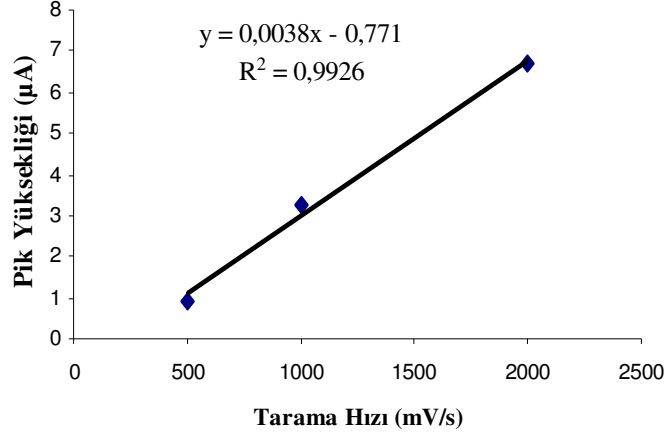
ARS'nin HMDE'deki voltammetrik davranışını incelemek için 0.04 mol/L asetat-fosfat tamponunda (pH 4.25) 1×10^{-6} mol/L ARS varlığında 30 s biriktirme yapılarak 250-500-1000-2000 mV/s tarama hızlarında -1000 ile 1000 mV potansiyel aralığında döngüsel voltammogramlar alınmıştır. Bu voltammogramlar Şekil 3.1'de, bu voltammogramlara ait indirgenme pik akımları Tablo 3.1'de, indirgenme pik akımının tarama hızına karşı çizilen grafik Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Farklı tarama hızlarında ARS'ye ait döngüsel voltammogramlar (**a**: 250, **b**: 500, **c**: 1000 ve **d**: 2000 mV/s), (1×10^{-6} mol/L ARS, 0.04 mol/L asetat-fosfat tamponu pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s).

Tablo 3.1 Tarama hızına bağlı pik akımları (1×10^{-6} mol/L ARS, 0.04 mol/L asetat-fosfat tamponu pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} :30 s)

Tarama Hızı (mV/s)	500	1000	2000
Pik Yüksekliği (μ A)	0.927	3.283	6.679

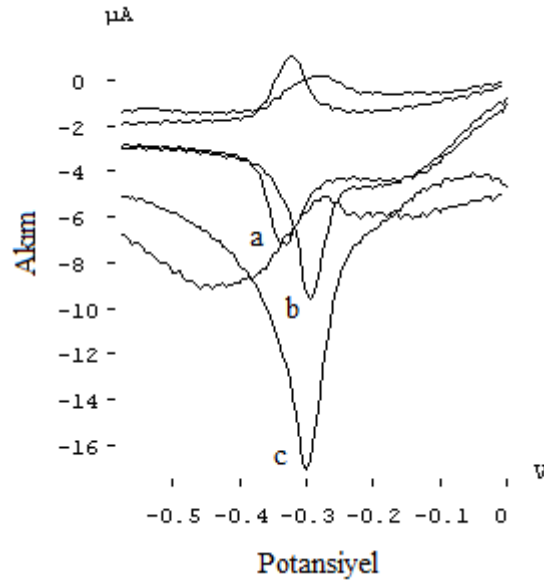


Şekil 3.2 Tarama hızının pik akımına etkisi (1×10^{-6} mol/L ARS, 0.04 mol/L asetat-fosfat tamponu pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} :30 s).

3.2 Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Molibden Tayini

3.2.1 Molibden-ARS Kompleksinin ve Molibden-ARS-Persülfat Sisteminin Voltammetrik Özellikleri

Molibden-ARS kompleksinin voltammetrik davranışları 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25), 1×10^{-6} mol/L ARS, 50 μ g/L Mo(VI) + 1×10^{-6} mol/L ARS ve 50 μ g/L Mo(VI) + 1×10^{-6} mol/L ARS + 10^{-3} mol/L persülfat çözeltilerinin döngüsel voltammogramları alınarak incelenmiş ve elde edilen voltammogramlar Şekil 3.3 ve ölçülen pik yükseklikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

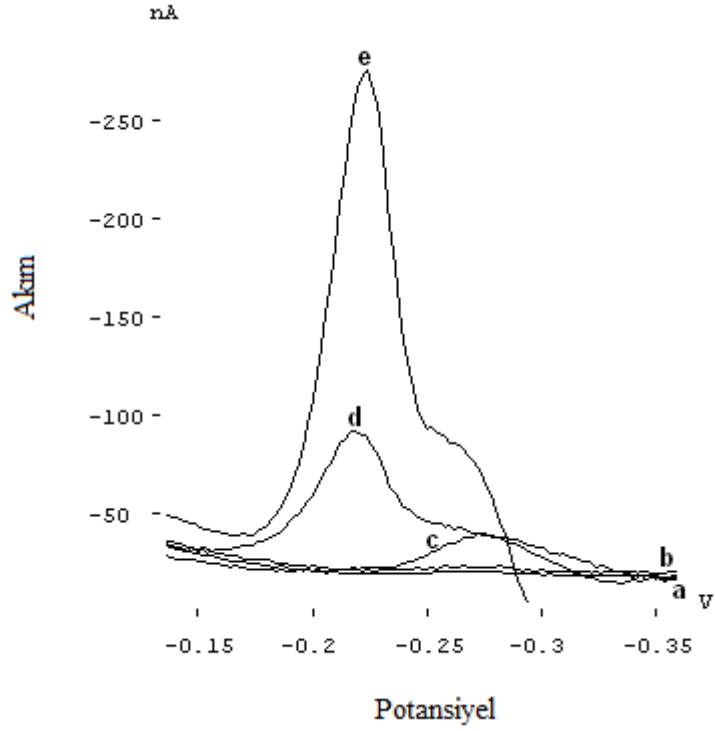


Şekil 3.3 Molibden-ARS-Persülfat Sistemine ait döngüsel voltammogramlar
a: 1×10^{-6} mol/L ARS, **b:** a + 50 µg/L Mo(VI), **c:** b + 1×10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$ (0.04 mol/L asetat-fosfat tamponu pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} :30 s, v_t : 1000 mV/s).

Tablo 3.2 Molibden-ARS-Persülfat Sistemine ait döngüsel voltammogramlara ait pik akımları **a:** 1×10^{-6} mol/L ARS, **b:** a + 50 µg/L Mo(VI), **c:** b + 1×10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$ (0.04 mol/L asetat-fosfat tamponu pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} :30 s, v_t : 1000 mV/s).

Çözelti	a	b	c
Pik Yüksekliği (µA)	3.444	5.338	10.167

Ayrıca katalitik etkinin molibden derişimine bağlı olduğunu daha açık gösterebilmek için 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımının (pH 4.25), 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) + 3 µg/L Mo(VI) çözeltisinin, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) +3 µg/L Mo(VI) + 1.25×10^{-7} mol/L ARS içeren çözeltinin ve 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) + 3 µg/L Mo(VI) + 1.25×10^{-7} mol/L ARS + 1×10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$ içeren çözeltilerin diferansiyel puls modunda voltammogramları alınmıştır. Elde edilen voltammogramlar Şekil.3.4'te ve pik akımları Tablo 3.3'te gösterilmiştir.

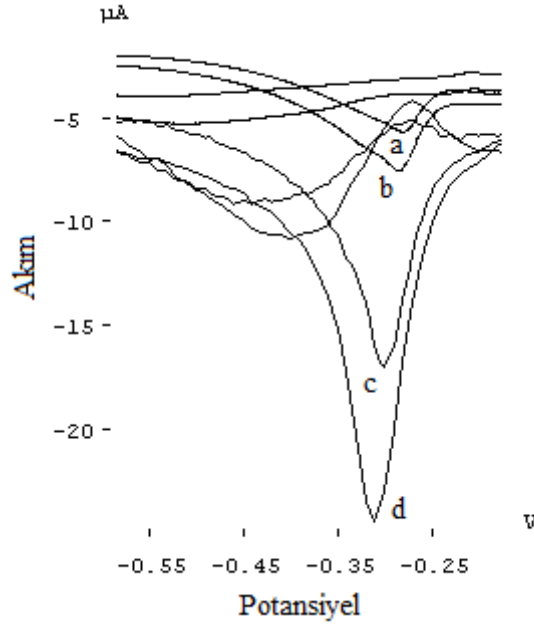


Şekil 3.4 Persülfatlı ve persülfatsız ortamda Mo-ARS kompleksinin voltammetrik davranışı. (**a**: 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, **b**: a+3 µg/L Mo(VI), **c**: a+1.25x10⁻⁷ mol/L ARS, **d**: c + 3 µg/L Mo(VI) ve **e**: d + 1x10⁻³ mol/L S₂O₈²⁻) (E_{bir}: 0 mV, t_{bir}: 30s, v_t: 20 mV/s)

Tablo 3.3 Persülfatlı ve persülfatsız ortamda Mo-ARS kompleksine ait pik akımları (**a**: 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, **b**: a+3 µg/L Mo(VI), **c**: a+1.25x10⁻⁷ mol/L ARS, **d**: c + 3 µg/L Mo(VI) ve **e**: d + 1x10⁻³ mol/L S₂O₈²⁻) (E_{bir}: 0 mV, t_{bir}: 30s, v_t: 20 mV/s)

Çözelti	a	b	c	d	E
Pik Akım (nA)	18.80	20.60	35.60	65.25	284.50

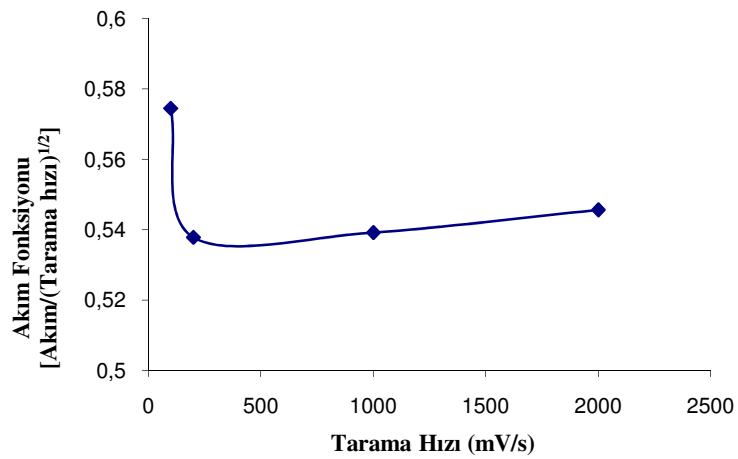
Diğer taraftan katalitik etkinin varlığını desteklemek için 100, 200, 1000 ve 2000 mV/s tarama hızlarında 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) 50 µg/L Mo(VI), 1.x10⁻⁶ mol/L ARS ve 1x10⁻³ mol/L S₂O₈²⁻ içeren çözeltilerin döngüsel voltammogramları Şekil 3.5'te, bu voltammogramlardan ölçülen pik akımları Tablo.3.4'te verilmiştir. Ayrıca akım fonksiyonu (µA/mV^{1/2}s^{-1/2}) -tarama hızı (mV/s) grafiği de Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.5 Farklı tarama hızlarında Mo-ARS-Persülfat sistemine ait döngüsel voltammogramlar **a:** 100, **b:** 200, **c:** 1000 ve **d:** 2000 mV/s (1×10^{-6} mol/L ARS, 50 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI), 1×10^{-3} mol/L $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 0.04 mol/L asetat-fosfat tamponu pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} :30 s).

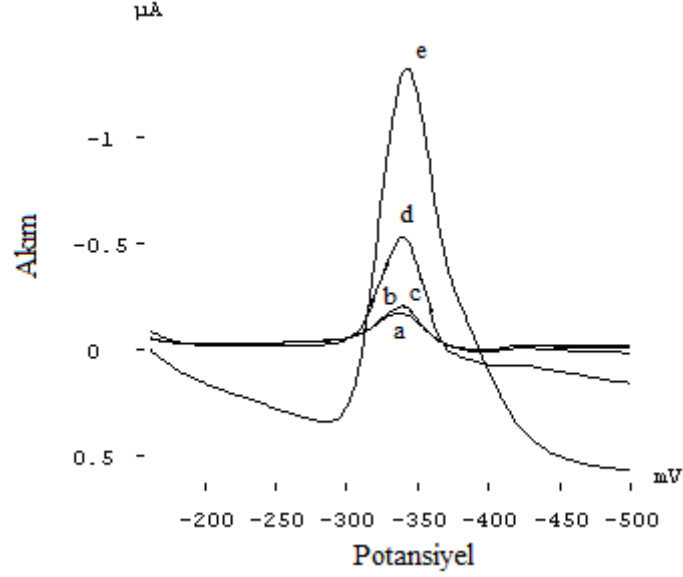
Tablo 3.4 Farklı tarama hızlarında Mo-ARS-Persülfat sistemine ait döngüsel voltammogramlara ait pik akımları **a:** 100, **b:** 200, **c:** 1000 ve **d:** 2000 mV/s (1×10^{-6} mol/L ARS, 50 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI), 1×10^{-3} mol/L $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, 0.04 mol/L asetat-fosfat tamponu pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} :30 s).

Çözelti	a	b	c	d
Pik Akımı (μA)	5.7	7.6	17.1	24.4



Şekil 3.6 Tarama hızının akım fonksiyonu ile değişimi.

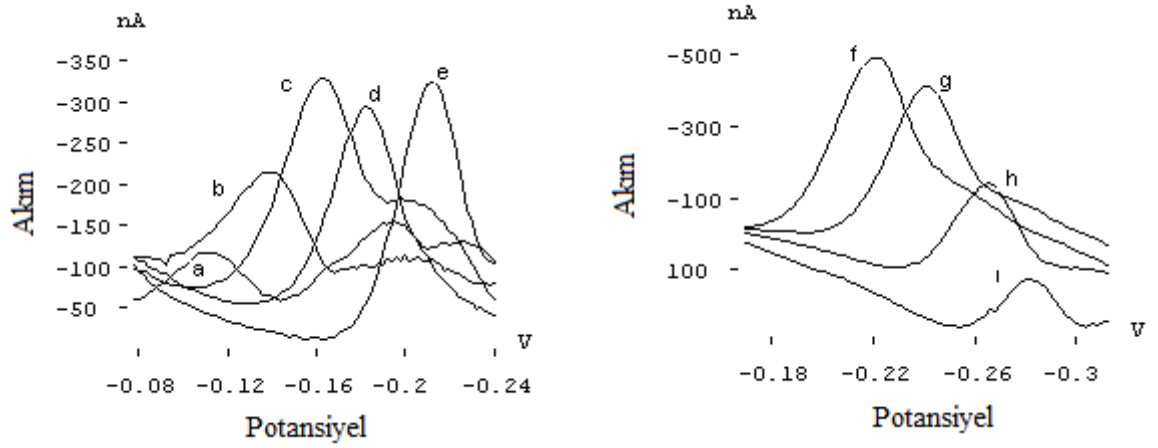
Bu arada ARS'nin persülfatla etkileşimi olup olmadığını belirlemek için asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 5) 5×10^{-7} mol/L ARS çözeltisinin persülfatsız ve 1×10^{-4} , 3×10^{-4} , 1×10^{-3} ve 2×10^{-3} mol/L persülfat derişimlerinde differansiyel puls modunda voltammogramları alınmış ve Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7 ARS'nin artan persülfat derişimlerinde alınan DP voltammogramları. **a:** 5×10^{-7} mol/L ARS, **b:** a + 1×10^{-4} mol/L $S_2O_8^{2-}$, **c:** a + 3×10^{-4} mol/L $S_2O_8^{2-}$, **d:** a + 1×10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$ ve **e:** a + 2×10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$ (0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımı pH 5, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30s, v_t : 10mV/s).

3.2.2 pH ve Destek Elektrolit Türünün Etkisi

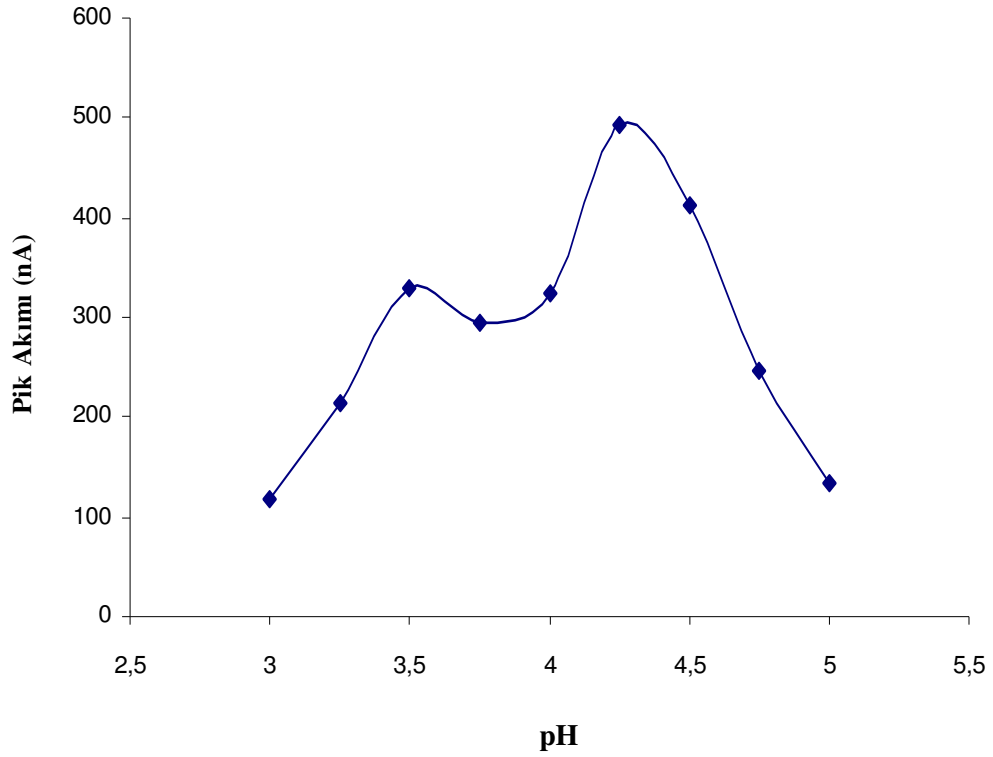
pH'nin pik akımına olan etkisini incelemek için pH 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 4.25, 4.5, 4.75 ve 5 olan 0.04 mol/L asetat-fosfat karışımları kullanılarak ayrı ayrı voltammogramlar alınmış ve pik akımları ölçülerek değerlendirilmiştir. Bu voltammogramlar Şekil 3.8'de, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.5'te ve pik akımlarına ait grafik Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.8 pH'ye bağlı olarak değişen Mo(VI)'ya ait voltammogramlar **a:** pH 3, **b:** pH 3.25, **c:** pH 3.50, **d:** pH 3.75, **e:** pH 4.00, **f:** pH 4.25, **g:** pH 4.50, **h:** pH 4.75 ve **i:** pH 5.00 (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 3 μ g/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.04 mol/L asetik asit/fosforik asit E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 60s, v_t : 20 mV/s).

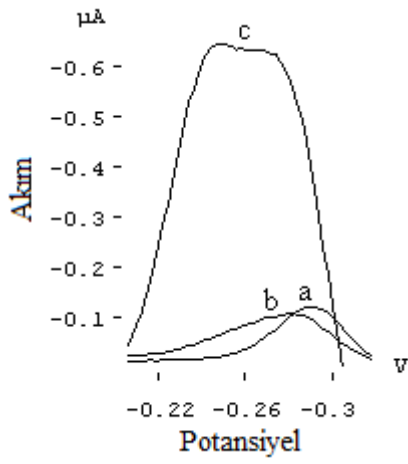
Tablo 3.5 pH'ye bağlı olarak değişen Mo(VI)'ya ait pik akımları **a:** pH 3, **b:** pH 3.25, **c:** pH 3.50, **d:** pH 3.75, **e:** pH 4.00, **f:** pH 4.25, **g:** pH 4.50, **h:** pH 4.75 ve **i:** pH 5.00 (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 3 μ g/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.04 mol/L asetik asit/fosforik asit E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 60s, v_t : 20 mV/s).

Çözelti	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Pik Akımı (nA)	117	214	329	294	325	493	412	247	133

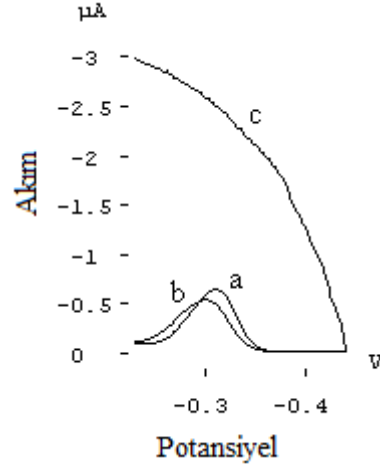


Şekil 3.9 pH-Pik akımı değişimi grafiği. (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 3 μ g/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.04 mol/L asetik asit/fosforik asit E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 60s, v_t : 20 mV/s).

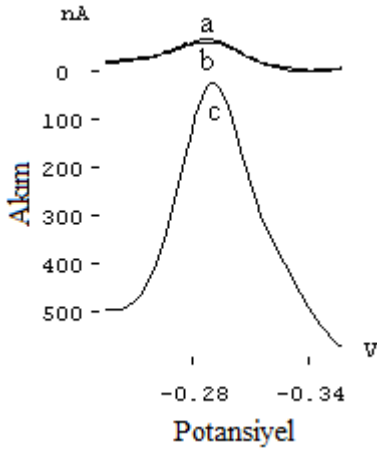
Destek elektrolit türünün etkisini incelemek için pH 4.25 olan tartarik asit, kloroasetik asit, asetik asit, fosforik asit, potasyum hidrojen ftalat ve asetik asit/fosforik asit destek elektrolitlerinin her birinde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik şekilleri incelenmiştir. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



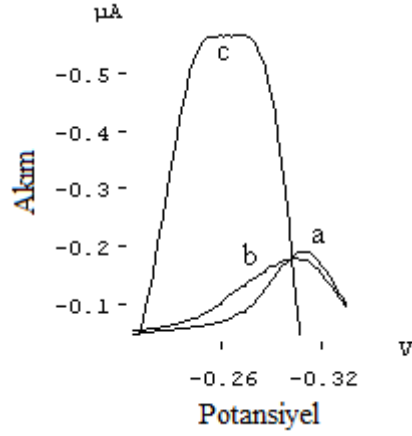
Kloroasetik Asit



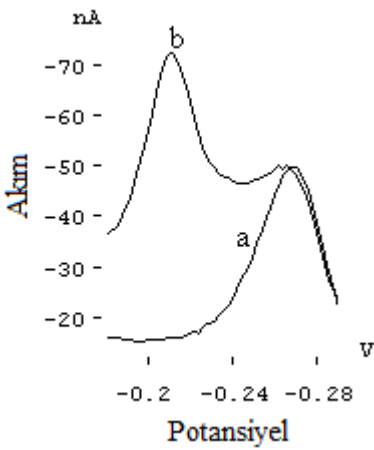
Asetik Asit



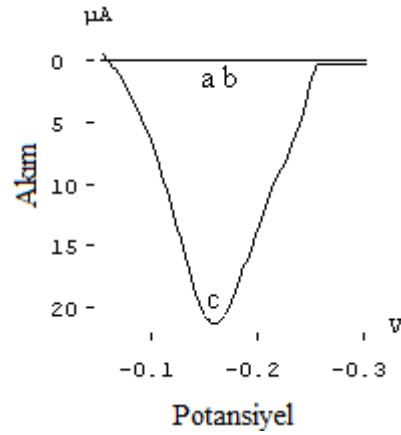
Tartarik Asit



Fosforik Asit

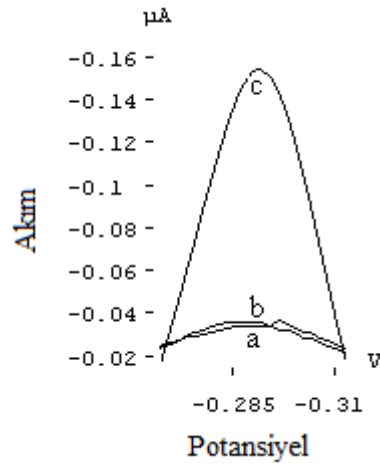


Potasyum Hidrojen Ftalat

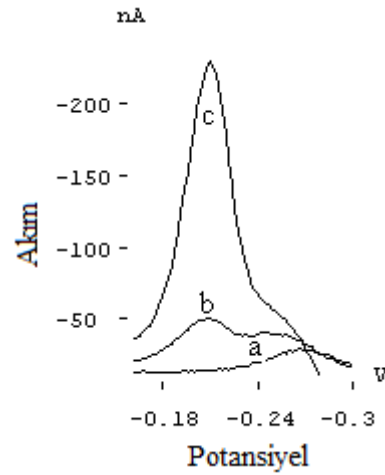


Potasyum Hidrojen Ftalat

Şekil 3.10 Farklı destek elektrolitlerde alınan voltammogramlar **a:** 1.25×10^{-7} mol/L ARS, **b:** a + 3 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI), **c:** b + 10^{-3} mol/L $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20mV/s)



Sitrik Asit



Asetik Asit/Fosforik Asit

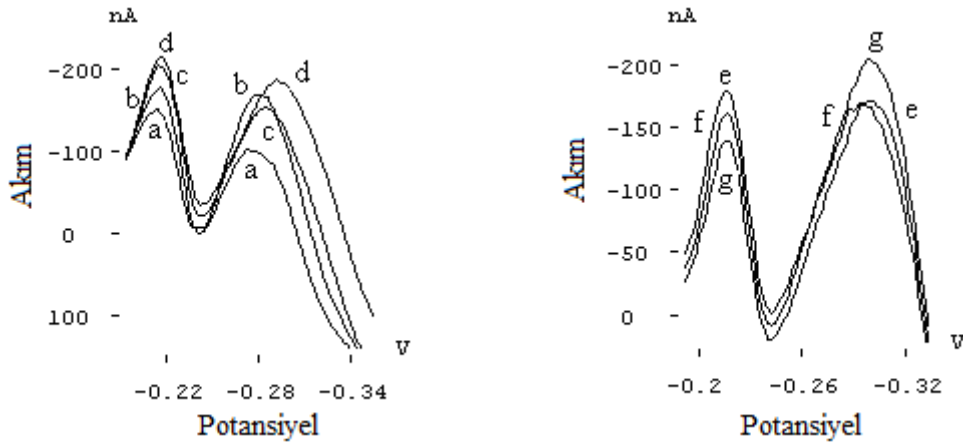
Şekil 3.10'nun devamı a: 1.25×10^{-7} mol/L ARS, **b:** a + 3 µg/L Mo(VI), **c:** b + 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$ (pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20mV/s)

3.2.3 ARS Derişiminin Etkisi

ARS derişiminin pik akımına olan etkisini incelemek için 7.5×10^{-8} , 1×10^{-7} , 1.25×10^{-7} , 1.5×10^{-7} , 1.75×10^{-7} , 2.0×10^{-7} , 2.25×10^{-7} mol/L ARS derişimlerinde Mo(VI)'ya ait voltammogramlar alınmıştır. Bu voltammogramlar Şekil 3.11'de, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.6'da ve ARS derişimine bağlı olarak değişen Mo(VI) pik akımlarının grafiği Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

Ayrıca 2×10^{-7} , 2.5×10^{-7} , 5×10^{-7} , 7.5×10^{-7} ve 1×10^{-6} mol/L ARS derişimlerinde voltammogramlar alınmıştır. Elde edilen voltammogramlar pik şekilleri açısından incelenmiş ve Şekil 3.13'te gösterilmiştir.

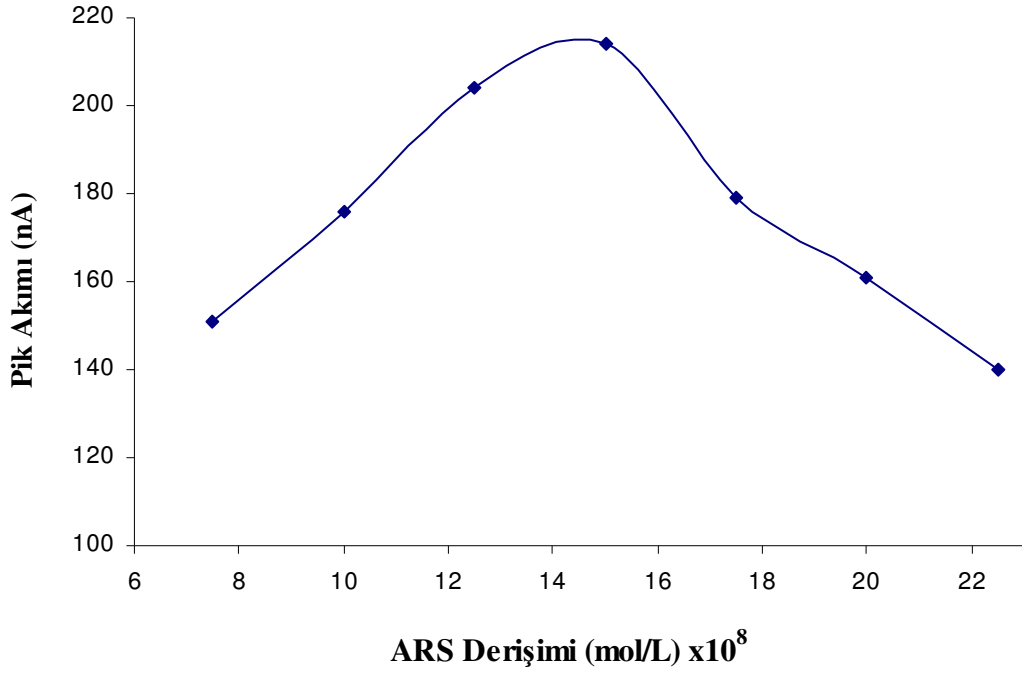
Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 3 µg/L Mo(VI), 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit (pH 4.25) olacak şekilde ayarlanmıştır.



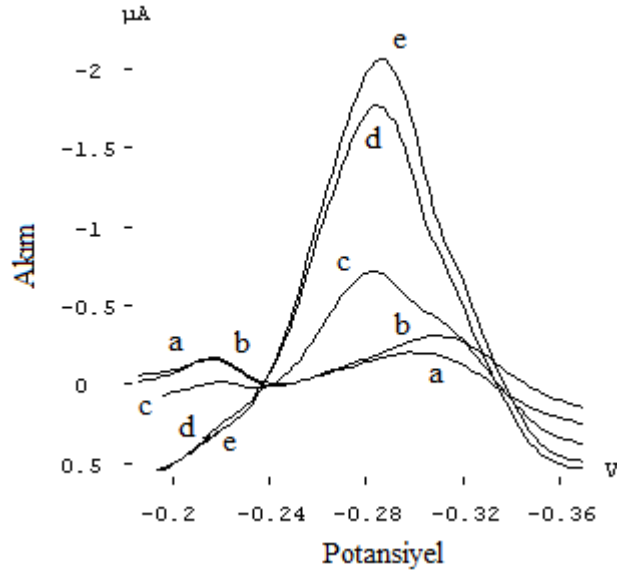
Şekil 3.11 ARS derişimine bağlı Mo(VI)'ya ait voltammogramlar **a:** 7.5×10^{-8} , **b:** 1×10^{-7} , **c:** 1.25×10^{-7} , **d:** 1.5×10^{-7} , **e:** 1.75×10^{-7} , **f:** 2.0×10^{-7} ve **g:** 2.25×10^{-7} mol/L ARS derişimi (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 3 μ g/L Mo(VI), 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30s, v_t : 20 mV/s).

Tablo 3.6 Artan ARS derişimlerine bağlı Mo(VI)'ya ait pik akımları (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 3 μ g/L Mo(VI), 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30s, v_t : 20 mV/s).

ARS Derişimi (mol/L)	Pik Akımı (nA)
7.5×10^{-8}	151
1×10^{-7}	176
1.25×10^{-7}	204
1.5×10^{-7}	214
1.75×10^{-7}	179
2×10^{-7}	161
2.25×10^{-7}	140



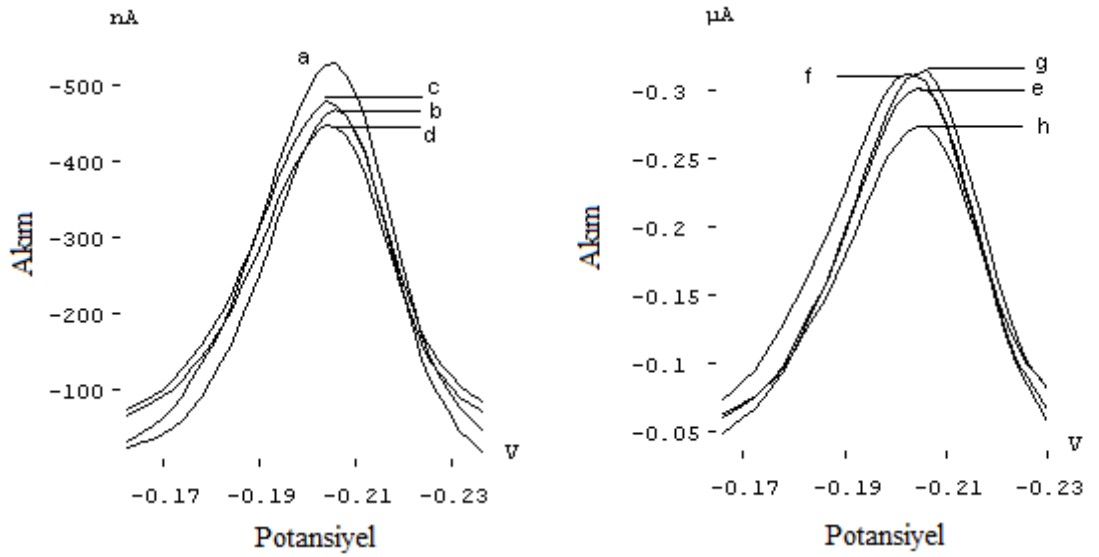
Şekil 3.12 Artan ARS derişimlerine bağlı Mo(VI)'ya ait pik akımlarına etkisi (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, $3 \mu\text{g/L}$ Mo(VI), 0.1mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30s, v_t :20 mV/s).



Şekil 3.13 Yüksek ARS derişimlerinin voltammogramları **a**: 2×10^{-7} , **b**: 2.5×10^{-7} , **c**: 5×10^{-7} , **d**: 7.5×10^{-7} ve **e**: 1×10^{-6} mol/L ARS derişimi (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, $3 \mu\text{g/L}$ Mo(VI), 0.1mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30s, v_t :20 mV/s).

3.2.4 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

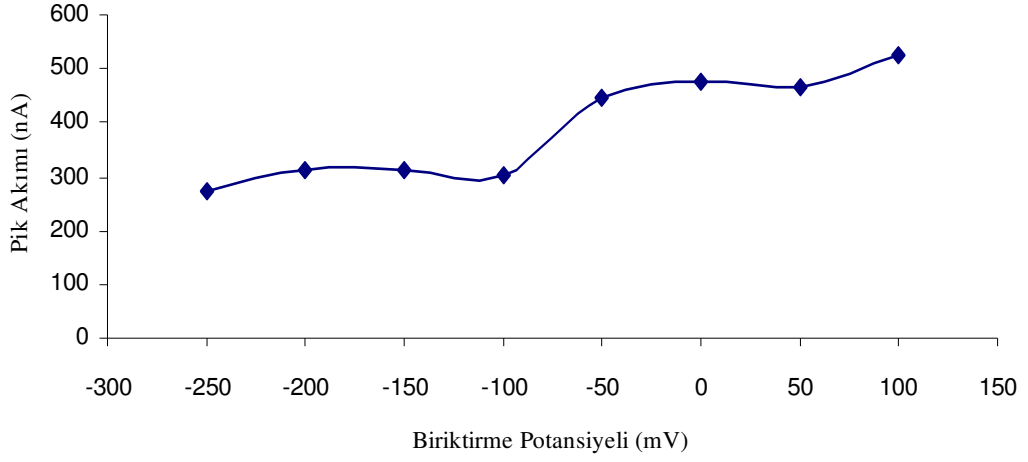
Biriktirme potansiyelinin pik akımına olan etkisini incelemek için 100, 50, 0, -50, -100, -150, -200, -250 mV biriktirme potansiyellerinde voltammogramlar alınarak Mo(VI)'ya ait pikler incelenmiştir. Bu voltammogramlar Şekil 3.14'te, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.7'de, bu pik akımlarına ait grafik ise Şekil 3.15'te gösterilmiştir. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 3 µg/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımı (pH 4.25) olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 3.14 Biriktirme potansiyeline bağlı değişen Mo(VI)'ya ait voltammogramlar **a:** 100, **b:** 50, **c:** 0, **d:** -50, **e:** -100, **f:** -150, **g:** -200 ve **h:** -250 mV (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 3 µg/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, t_{bir} : 30s, v_t : 20 mV/s).

Tablo 3.7 Biriktirme potansiyeline bağlı değişen Mo(VI)'ya ait pik akımları (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 3 µg/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, t_{bir} : 30s, v_t : 20 mV/s).

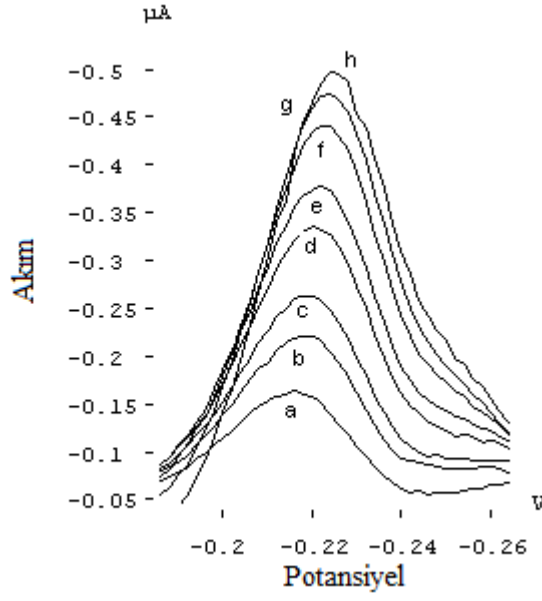
Biriktirme Potansiyeli (mV)	Pik Akımı (nA)
100	527
50	468
0	477
-50	446
-100	301
-150	312
-200	311
-250	272



Şekil 3.15 Biriktirme potansiyeline bağlı değişen Mo(VI)'ya ait pik akımları grafiği (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 3 μ g/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s).

3.2.5 Biriktirme Süresinin Etkisi

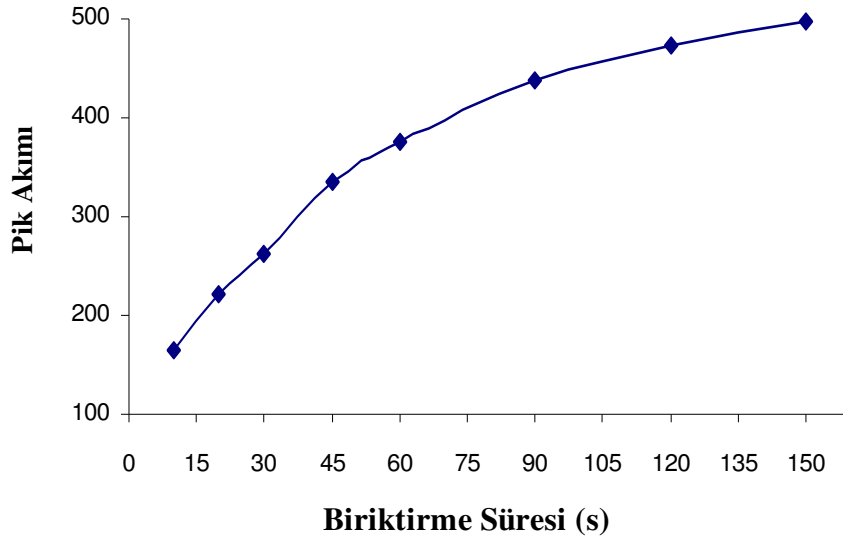
Biriktirme süresinin pik akımına olan etkisini incelemek için 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 ve 150 s biriktirme sürelerinde voltammogramlar alınarak Mo(VI)'ya ait pikler incelenmiştir. Bu voltammogramlar Şekil 3.16'da, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.8'de ve biriktirme süresinin Mo(VI)'ya ait pik akımına etkisi Şekil 3.17'de gösterilmiştir. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 3 μ g/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 0.1 mol/L asetik asit-fosforik asit karışımı (pH 4.25) olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 3.16 Biriktirme süresine bağlı Mo(VI)'ya ait voltammogramlar **a:** 10, **b:** 20, **c:** 30, **d:** 45, **e:** 60, **f:** 90, **g:** 120 ve **h:** 150 s biriktirme süreleri (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 3 μ g/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, v_t : 20 mV/s.).

Tablo 3.8 Biriktirme süresine bağlı Mo(VI)'ya ait pik akımları (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 3 μ g/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, v_t : 20 mV/s.).

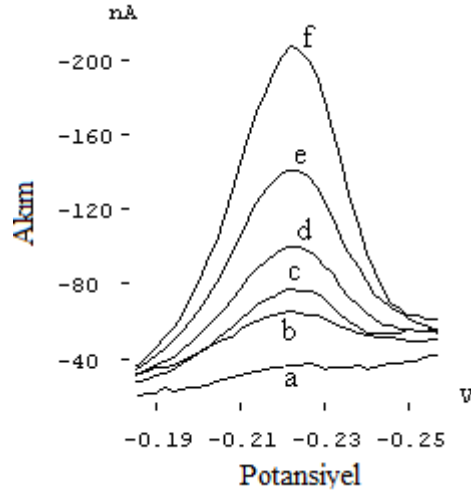
Biriktirme Süresi (s)	Pik Akımı (nA)
10	164
20	221
30	262
45	335
60	377
90	439
120	474
150	496



Şekil 3.17 Biriktirme süresinin bağlı Mo(VI)'ya ait pik akımına etkisi (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 3 μ g/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, v_t : 20 mV/s.).

3.2.6 $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi

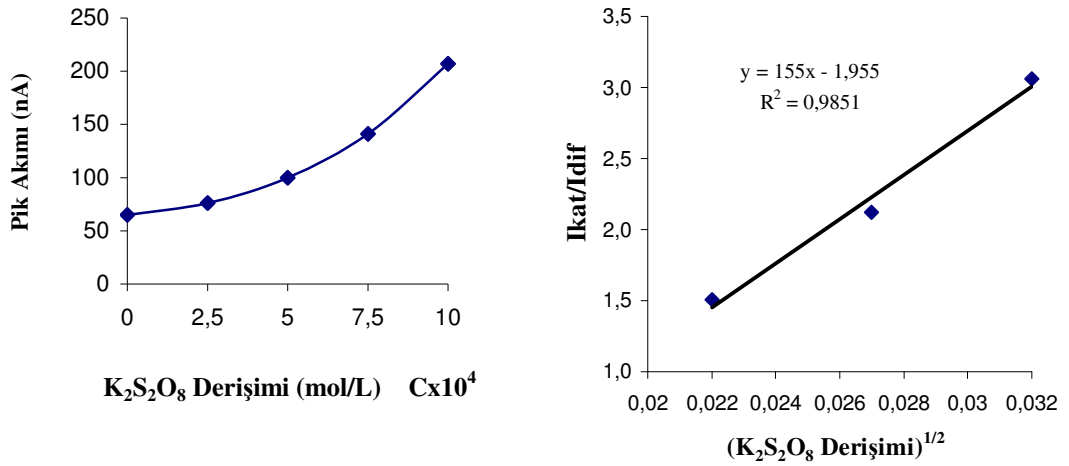
$K_2S_2O_8$ derişiminin pik akımına olan etkisini incelemek için 0, 2.5×10^{-4} , 5×10^{-4} , 7.5×10^{-4} , 10×10^{-4} mol/L $S_2O_8^{2-}$ derişimlerinde voltammogramlar alınarak Mo(VI)'ya ait pik akımları ölçülmüştür. Bu voltammogramlar Şekil 3.18'de, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.9'da, persülfat derişiminin Mo(VI)'ya ait pik akımına etkisi ise Şekil 3.19'da gösterilmiştir. Bu sırada ortamda bulunan diğer türlerin derişimleri; 3 μ g/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımı (pH 4.25) olacak şekilde ayarlanmıştır.



Şekil 3.18 Farklı persülfat derişimleri Mo-ARS kompleksinin voltammogramları **a:** 0, **b:** a + 3 µg/L Mo(VI), **c:** b + 2.5×10^{-4} , **d:** c + 5×10^{-4} , **e:** d + 7.5×10^{-4} , ve **f:** e + 10×10^{-4} mol/L $S_2O_8^{2-}$ (1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s.).

Tablo 3.9 $K_2S_2O_8$ derişimine bağlı Mo(VI)'ya ait pik akımları (3 µg/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s.).

$K_2S_2O_8$ Derişimi (mol/L)	Pik Akımı (nA)
0	65
2.5×10^{-4}	76
5×10^{-4}	100
7.5×10^{-4}	141
10×10^{-4}	207



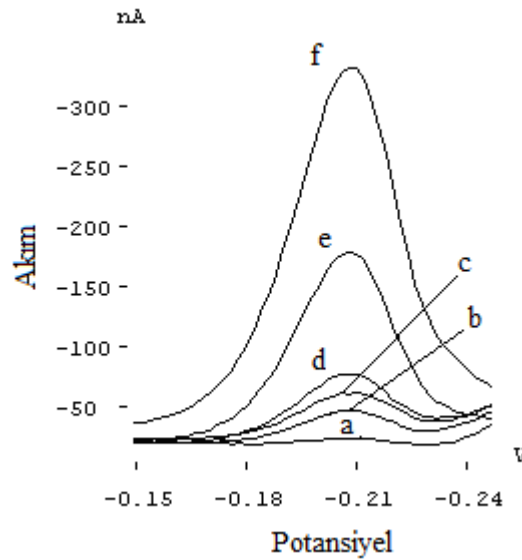
Şekil 3.19 $K_2S_2O_8$ derişiminin Mo(VI)'ya ait pik akımına etkisi (3 µg/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s.).

Tablo 3.10 Persülfat ve ARS varlığında adsorptif katalitik sıyırma voltammetrisi ile molibden tayini için uygun koşullar.

Parametre	Uygun Değer
pH	4.25 (0.1 mol/L Asetik Asit/Fosforik Asit)
ARS Derişimi	1.25×10^{-7} mol/L
Biriktirme Potansiyeli	0 mV
Biriktirme Süresi	30 s
$S_2O_8^{2-}$ İyonunun Derişimi	10^{-3} mol/L

3.2.7 Yöntem Validasyonu

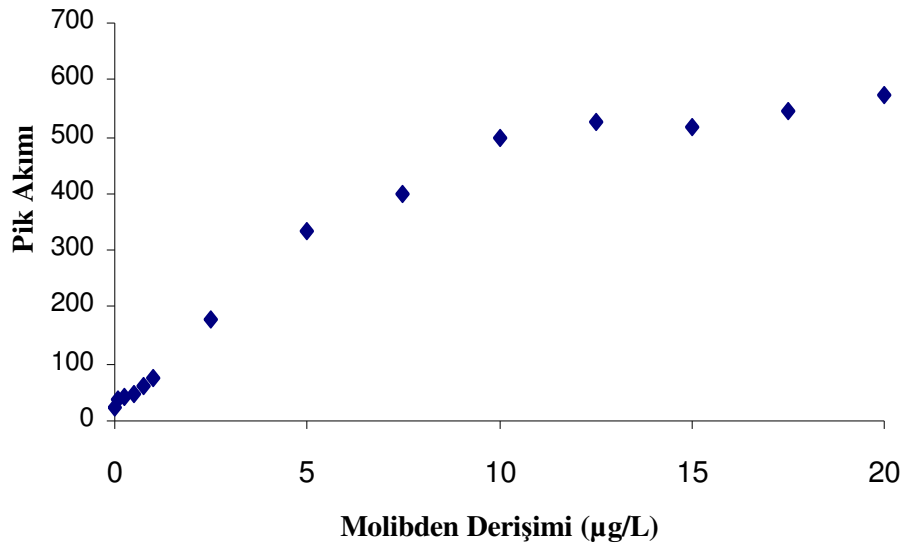
Yöntemin validasyonu için uygun çalışma koşullarında kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar Şekil 3.20’de, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.11’de, kalibrasyon grafiği ise Şekil 3.21 ve Şekil 3.22’de gösterilmiştir.



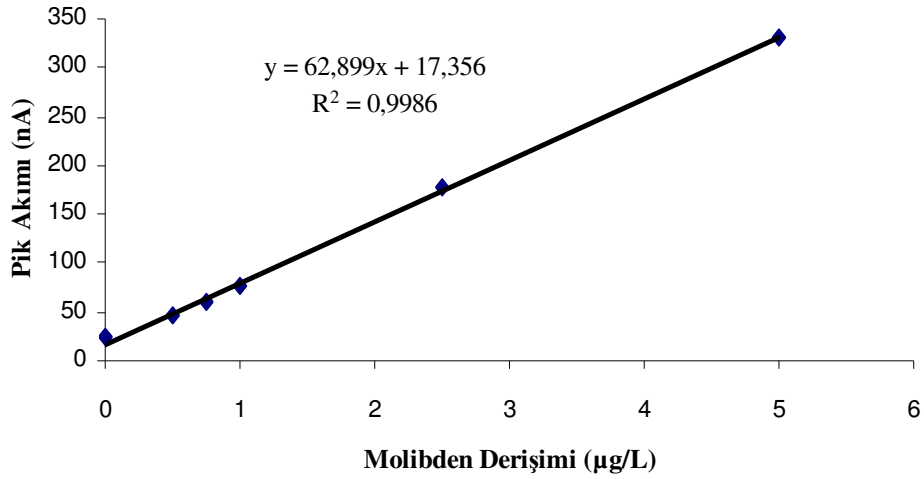
Şekil 3.20 Mo(VI) için oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar **a**: 0, **b**: 0.5, **c**: 0.75, **d**: 1, **e**: 2.5 ve **f**: 5 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI) (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s.).

Tablo 3.11 Mo(VI) için oluşturulan kalibrasyon grafiğinin pik akımları (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s.).

Mo(VI) Derişim ($\mu\text{g/L}$)	Pik Akımı (nA)
0.00	24
0.50	46
0.75	61
1.00	77
2.50	178
5.00	331

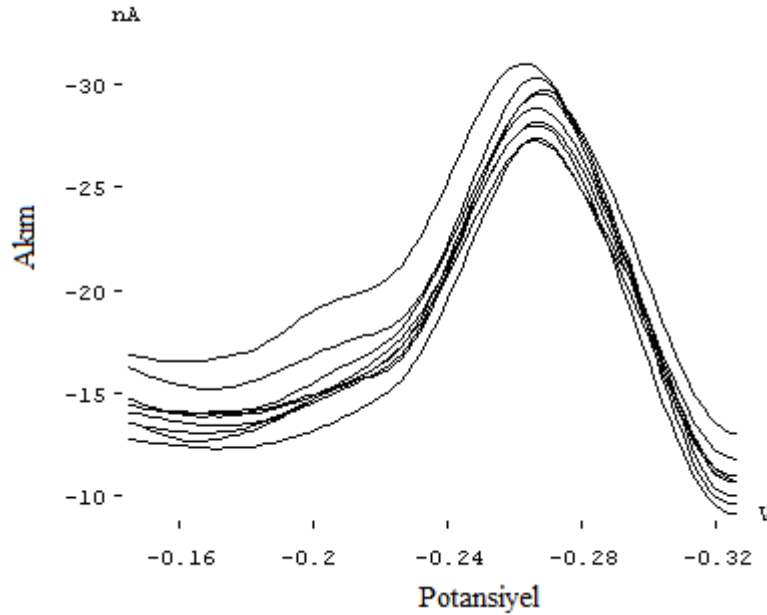


Şekil 3.21 Mo(VI) için kalibrasyon grafiği I (0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2.5, 5, 10, 12.5, 15, 17.5 ve 20 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI)) (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s.).



Şekil 3.22 Mo(VI) için kalibrasyon grafiği II (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s.).

Yöntemin belirtme alt sınırı ve tayin sınırı ayrı ayrı hazırlanmış dokuz destek elektrolit çözeltisinin pik akımlarının standart sapması esas alınarak (3s ve 10s) hesaplanmıştır. Elde edilen voltammogramlar ve bu voltammogramlara ait pik akımları Şekil 3.23 ve Tablo 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.23 Mo(VI) için destek elektrolit voltammogramları (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s.).

Tablo 3.12 Mo(VI) için zemin akımları (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s.).

Ölçüm Sayısı	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Pik Akımı (nA)	15.3	13.7	15.1	15.4	15.5	16.2	15.9	17.4	15.3

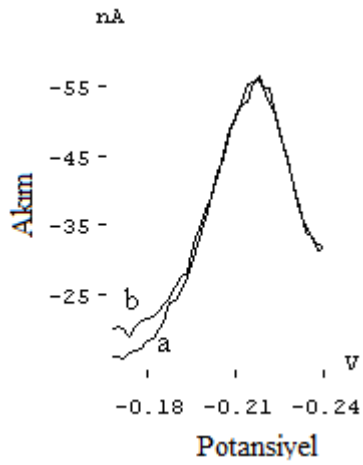
Yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği ticari içme suyu örneğinde geri kazanım çalışmaları (1 ve 3 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI)) ile kontrol edilmiştir. Yöntem üç farklı ticari içme suyu örneklerine uygulanmış ve tüm örneklerde Mo(VI) miktarı tayin sınırının altında bulunmuştur. Ayrıca bir örnekte 1 ve 3 $\mu\text{g/L}$ derişimlerindeki Mo(VI) için geri kazanım çalışması yapılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları Tablo 3.13'te gösterilmiştir.

Tablo 3.13 Su örnekleri ve Mo(VI) katılmış su örneklerinde geri kazanım sonuçları.

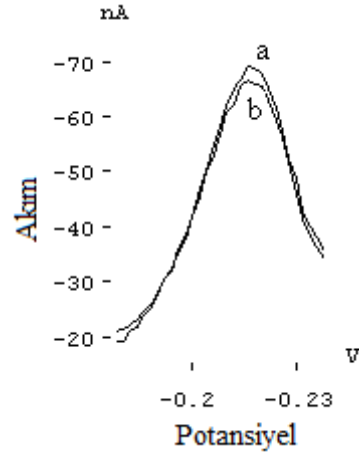
Su Örnekleri	Eklenen Mo(VI) ($\mu\text{g/L}$)	Bulunan Mo(VI) ($\mu\text{g/L}$) ^a	% Geri Kazanım
Örnek A	-	< 0.046	-
Örnek A	1	0.90 ± 0.120	90
Örnek A	3	2.78 ± 0.080	93
Örnek B	-	< 0.046	-
Örnek C	-	< 0.046	-

a: üç ayrı ölçümün ortlaması

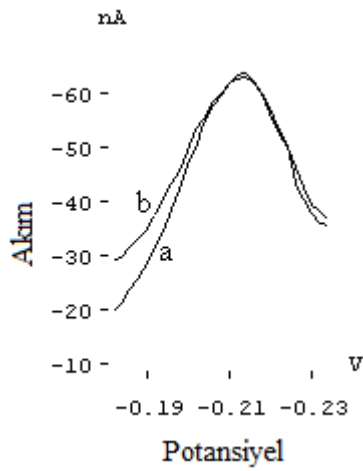
Yöntem seçiciliği, 1 $\mu\text{g/L}$ molibden içeren çözeltiliye farklı derişimlerde Ni(II), As(III), Zn(II), Al(III) ve Sb(III) iyonları eklenerek incelenmiştir. 1 $\mu\text{g/L}$ molibden içeren çözeltiliye 100 $\mu\text{g/L}$ Ni(II), As(III), Zn(II), 50 $\mu\text{g/L}$ Al(III) ve 1 $\mu\text{g/L}$ Sb(III) ilavesi ile elde edilen voltammogramlar ve bu voltammogramlara ait pik akımları şekil 3.24 ve tablo 3.14'te verilmiştir. Girişimci etkisi pik akımında $\pm 5\%$ bağıl hata esas alınarak değerlendirilmiştir.



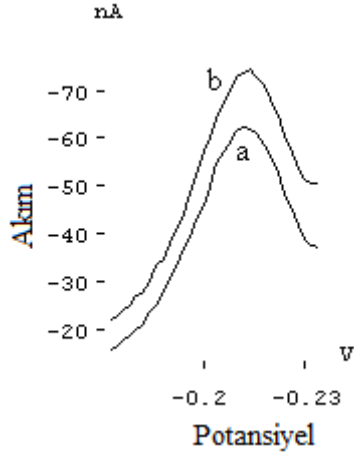
a: 1 µg/L Mo(VI), **b:** a + 100 µg/L Ni(II)
Ni(II)



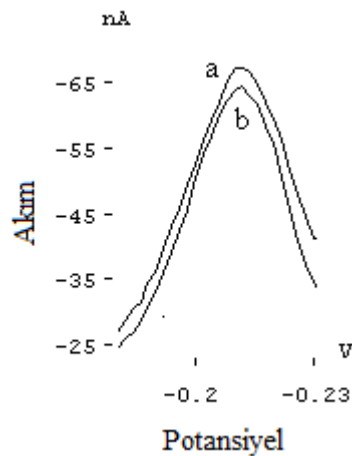
a: 1 µg/L Mo(VI), **b:** a + 100 µg/L As(III)
As(III)



a: 1 µg/L Mo(VI), **b:** a + 100 µg/L Zn(II)
Zn(II)



a: 1 µg/L Mo(VI), **b:** a + 1 µg/L Sb(III)
Sb(III)



a: 1 µg/L Mo(VI), **b:** a + 50 µg/L Al(III)
Al(III)

Şekil 3.24 Mo(VI) tayininde girişim çalışmasına ait voltammogramlar (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.04 mol/L Asetik Asit/Fosforik Asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20mV/s).

Tablo 3.14 Mo(VI) tayininde girişim çalışmasına ait voltammogramların pik akımları (10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$, 1.25×10^{-7} mol/L ARS, 0.04 mol/L Asetik Asit/Fosforik Asit pH 4.25, E_{bir} : 0 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20mV/s).

Girişimci İyon	Ni(II)		As(III)		Zn(II)		Sb(III)		Al(III)	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Pik Akımı (nA)	56.6	56.0	69.0	66.7	63.2	62.6	62.4	73.8	67.0	65.0

Yapılan girişim çalışmaları aşağıda Tablo 3.15’de özetlenmiştir.

Tablo 3.15 Girişim incelemesi (1 μ g/L molibden içeren çözelti)

Girişimci Tür	Tolere Edilebilme Sınırı (μ g/L)
Ni(II), As(III), Zn(II)	100
Al(III)	50
Sb(III)*	<1

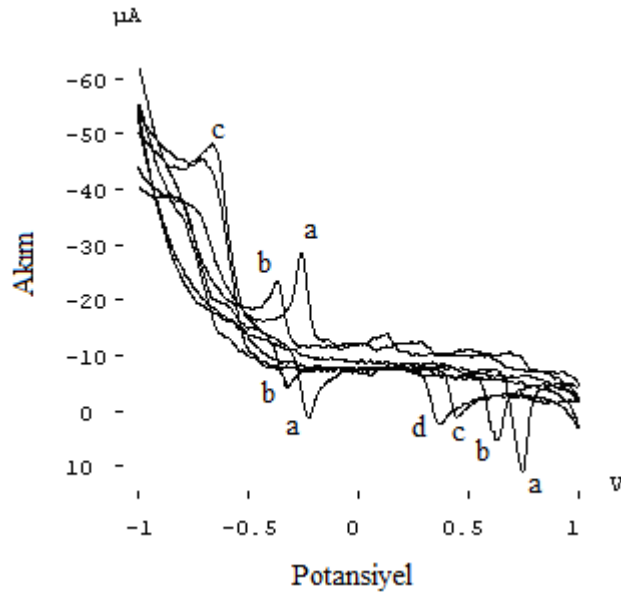
*: 1 μ g/L Sb(III) yönteme girişim yapmaktadır.

3.3 CoPc-CPE'unda Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini

3.3.1 ARS'nin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları

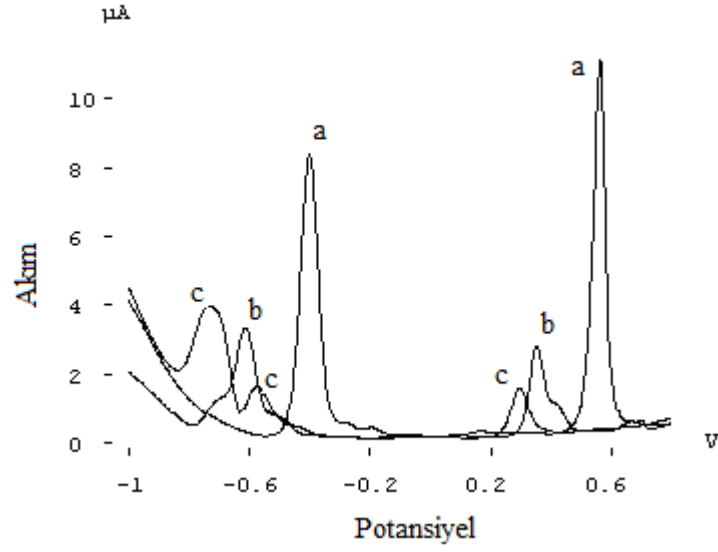
3.3.1.1 ARS'nin Yalın CPE'undaki Voltammetrik Özellikleri

ARS'nin yalın CPE'undaki voltammetrik davranışları pH 2, 4, 7 ve 9 ortamlarında incelenmiştir. Bunlardan pH 2 ve 4 için 0.4 mol/L asetik asit/fosforik asit tamponu, pH 7 için 0.1 mol/L amonyum asetat çözeltisi ve pH 9 için 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı kullanılarak döngüsel voltammogramlar alınmıştır ve pik şekilleri incelenmiştir. Bu sırada ortamda ARS derişimi 1×10^{-4} mol/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Elde edilen döngüsel voltammogram Şekil 3.25'te gösterilmiştir.



Şekil 3.25 ARS'nin yalın CPE'da pH 4, 7 ve 9'da döngüsel voltammogramları **a:** pH 2 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit, **b:** pH 4 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit, **c:** pH 7 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit, **d:** pH 9 0.1 mol/L amonyum/amonyak. (1×10^{-4} mol/L ARS, t_{bir} : 0 s, v_t : 200mV/s)

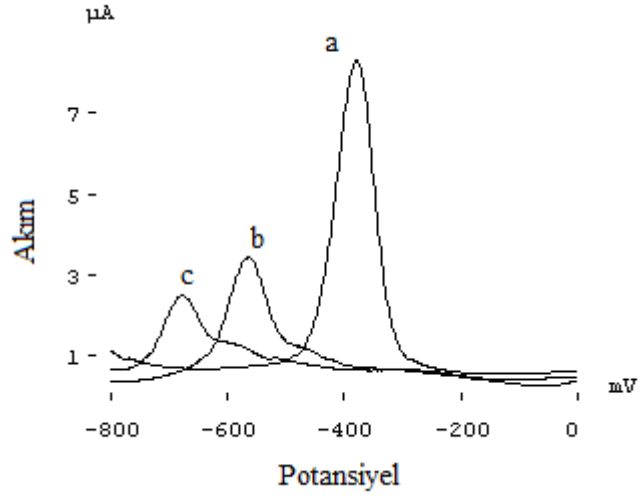
Ayrıca 1×10^{-5} mol/L ARS'nin yalın CPE'unda pH 4, 7 ve 9'da anodik yönde diferansiyel puls modunda voltammetrik davranışları incelemek için pH 4, 7 ve 9'da voltammogramlar alınarak pik şekilleri incelenmiştir. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.26'da gösterilmiştir.



Şekil 3.26 ARS'nin yalın CPE'da pH 4, 7 ve 9'da voltammogramları **a:** pH 4 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit, **b:** pH 7 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit, **c:** pH 9 0.1 mol/L amonyum/amonyak. (1×10^{-5} mol/L ARS, $E_{baş}$: -1000 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20mV/s)

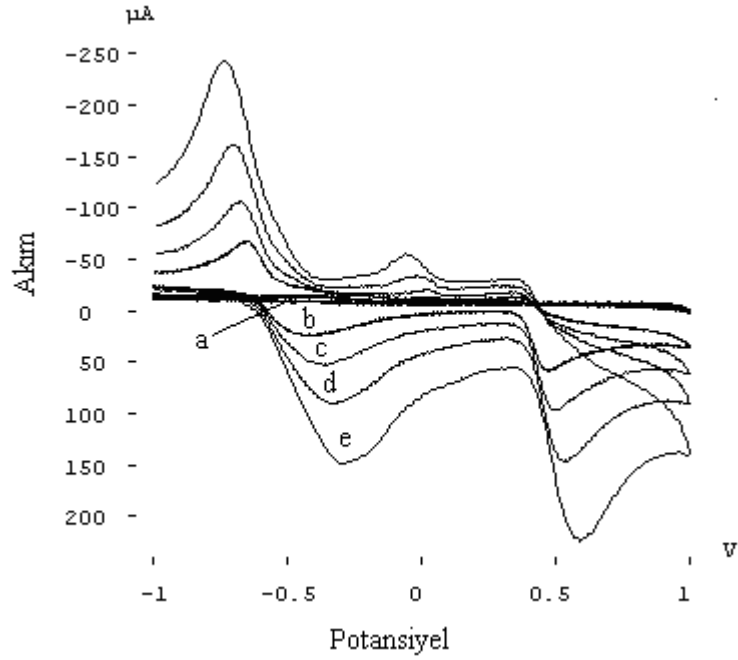
3.3.1.2 ARS'nin CoPc-CPE'undaki Voltammetrik Özellikleri

1×10^{-5} mol/L derişimindeki ARS'nin CoPc-CPE'undaki voltammetrik davranışları pH 4, 7 ve 9 aralığında anodik yönde diferansiyel puls modunda voltammogramlar alınarak incelenmiştir. Elde edilen bu voltammogramlar Şekil 3.27'de gösterilmiştir. Bunlardan pH 4 için 0.4 mol/L asetik asit/fosforik asit tamponu, pH 7 için 0.1 mol/L amonyum asetat çözeltisi ve pH 9 için 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı kullanılarak voltammogramlar alındı.



Şekil 3.27 ARS'nin CoPc-CPE'de pH 4, 7 ve 9'da voltammogramları **a:** pH 4 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit, **b:** pH 7 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit, **c:** pH 9 0.1 mol/L amonyum/amonyak. (1×10^{-5} mol/L ARS, $E_{baş}$: -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20mV/s)

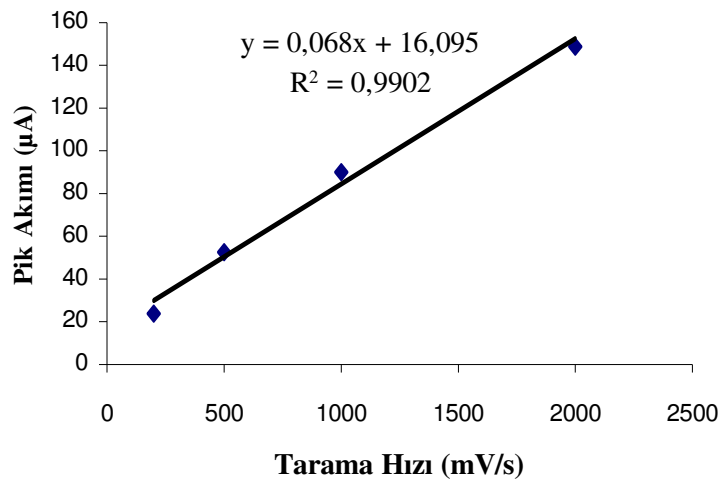
Ayrıca CoPc-CPE'da 200, 500, 1000 ve 2000 mV/s tarama hızlarında döngüsel voltammogramlar alınarak incelenmiştir. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.28'de, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.16'da ve tarama hızının pik akımına etkisi Şekil 3.29'da gösterilmiştir. Bu sırada ortamda ARS derişimi 1×10^{-3} mol/L olacak şekilde ayarlandı ve 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı (pH 7.5) kullanıldı. Cihaz parametreleri olarak biriktirme yapmadan -1000 ile 1000 mV potansiyel aralığında döngüsel voltammogramlar alındı.



Şekil 3.28 ARS'nin CoPc-CPE'de döngüsel voltammogramları. **a:** 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 120 s, v_t : 100 mV/s, **b:** 200, **c:** 500, **d:** 1000 ve **e:** 2000 mV/s (1×10^{-3} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 0 s).

Tablo 3.16 ARS'nin CoPc-CPE'de döngüsel voltammogramlarına ait pik akımları **a:** 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 120 s, v_t : 100 mV/s, **b:** 200, **c:** 500, **d:** 1000 ve **e:** 2000 mV/s (1×10^{-3} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 0 s).

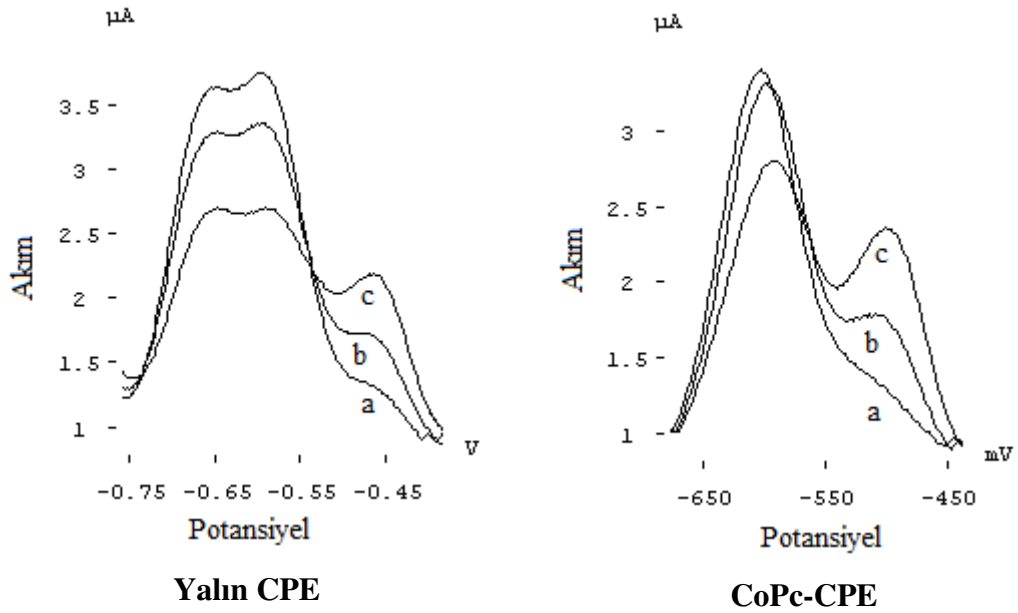
Çözelti	a	b	c	d	e
Pik Akımı (μA)	9	24	53	90	149



Şekil 3.29 Tarama hızının ARS pik akımına etkisi (1×10^{-3} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 0 s).

3.3.2 Bor - ARS Kompleksinin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Özellikleri

B-ARS kompleksinin yalnız CPE ve CoPc-CPE'deki davranışı 0.1 mol/L amonyum asetat desteğinde (pH 7) 1×10^{-5} mol/L ARS çözeltisine $0, 3 \times 10^{-4}$ ve 1×10^{-3} mol/L derişimlerinde bor ilave edilerek voltammogramlar alınmıştır. Elde edilen bu voltammogramlar Şekil 3.30'da ve bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.17'de gösterilmiştir.

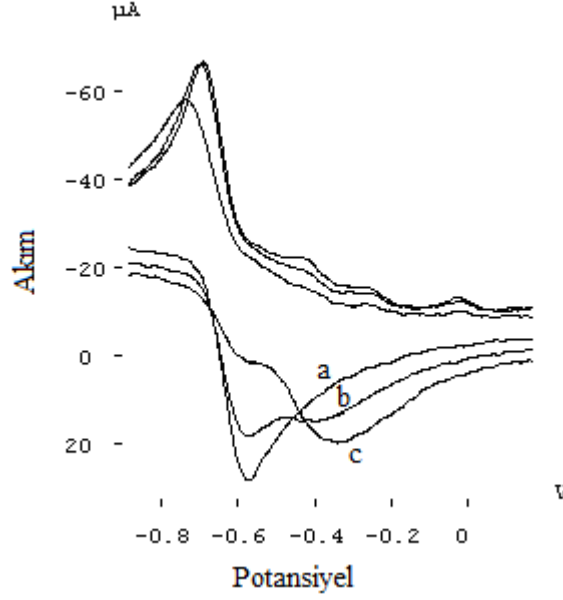


Şekil 3.30 Borun yalnız CPE ve CoPc-CPE'deki voltammogramları **a:** 0, **b:** 3×10^{-4} , **c:** 1×10^{-3} mol/L B (0.1 mol/L amonyum asetat pH 7, 1×10^{-5} mol/L ARS, $E_{baş}$: -1000 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).

Tablo 3.17 Borun yalnız CPE ve CoPc-CPE'deki voltammogramlarının pik akımları **a:** 0, **b:** 3×10^{-4} , **c:** 1×10^{-3} mol/L B (0.1 mol/L amonyum asetat pH 7, 1×10^{-5} mol/L ARS, $E_{baş}$: -1000 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).

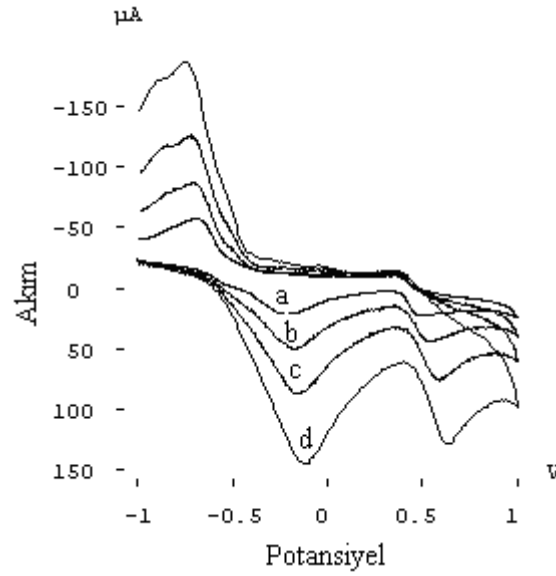
Çözelti	a	b	c
Yalnız CPE'deki Pik Akımı (µA)	1.3	1.7	2.2
CoPc-CPE'deki Pik Akımı (µA)	1.3	1.8	2.4

Ayrıca 0 , 5×10^{-4} ve 5×10^{-3} mol/L borun döngüsel voltammogramları alınmıştır. Elde edilen bu voltammogramlar Şekil 3.31’de gösterilmiştir. Bu sırada ortamda 1×10^{-3} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak (pH 7.5) çözeltisi vardır.



Şekil 3.31 Borun CoPc-CPE’teki döngüsel voltammogramları **a:** 0 , **b:** 5×10^{-4} , **c:** 5×10^{-3} mol/L B (1×10^{-3} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 0 s, v_t : 200 mV/s)

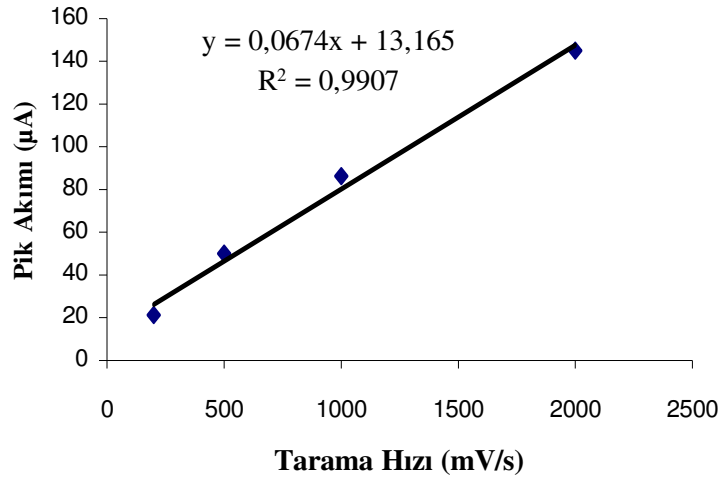
5×10^{-3} mol/L bor, 1×10^{-3} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak (pH 7.5) çözeltisinin 200 , 500 , 1000 ve 2000 mV/s tarama hızlarında döngüsel voltammogramları alınmıştır. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.32’de, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.18’de ve pik akımının tarama hızına bağlı grafiği Şekil 3.33’te gösterilmiştir.



Şekil 3.32 Farklı tarama hızlarında borun CoPc-CPE’ta döngüsel voltammogramları **a:** 200, **b:** 500, **c:** 1000 ve **d:** 2000 mV/s (5×10^{-3} mol/L bor, 1×10^{-3} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 0 s)

Tablo 3.18 Farklı tarama hızlarında borun CoPc-CPE’ta döngüsel voltammogramlarının pik akımları **a:** 200, **b:** 500, **c:** 1000 ve **d:** 2000 mV/s (5×10^{-3} mol/L bor, 1×10^{-3} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 0 s)

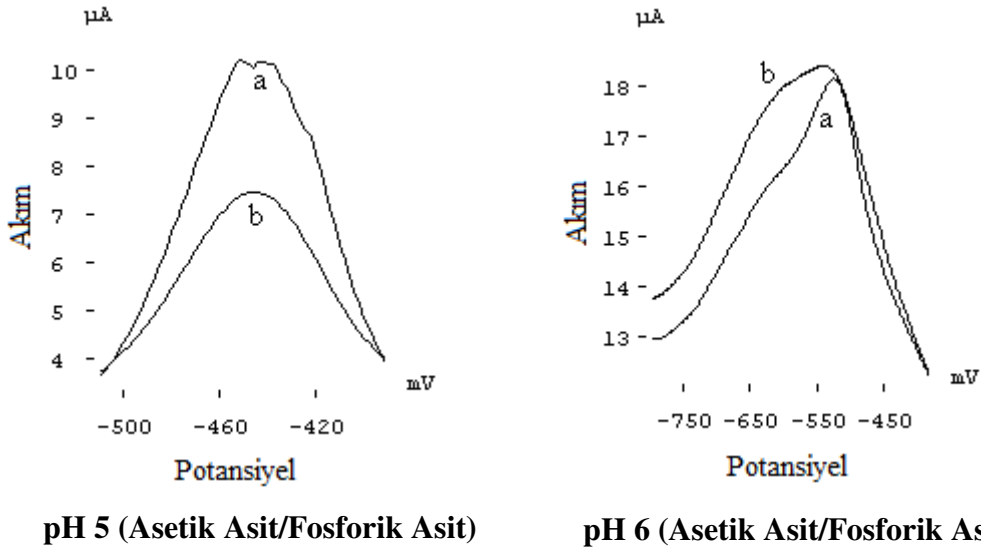
Çözelti	a	b	c	d
Pik Akımı (μA)	21	50	86	145



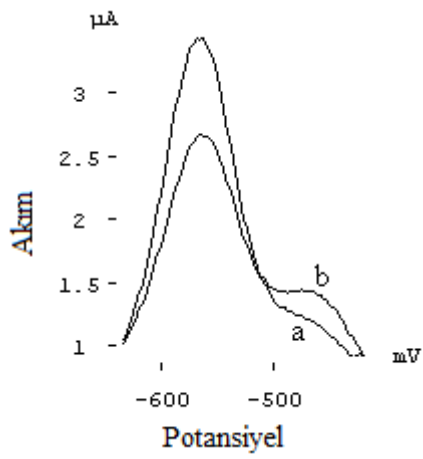
Şekil 3.33 Tarama hızının ARS-Bor kompleksinin pik akımına etkisi (5×10^{-3} mol/L bor, 1×10^{-3} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 0 s)

3.3.3 pH'nin Etkisi

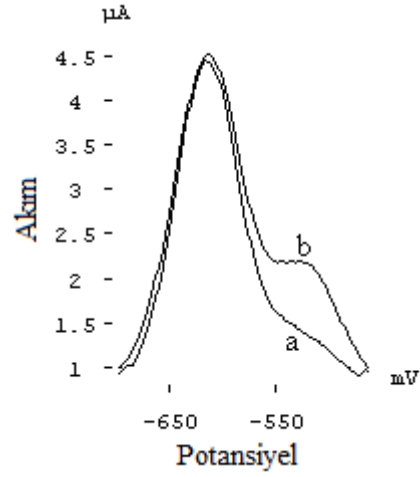
B-ARS kompleksinin pik akımına pH'nin etkisini incelemek için pH 5, 6, 7, 7.5, 8 ve 8.5 ortamların voltammogramları alınmıştır. Bunlardan pH 5, 6 ve 7 için 0.4 mol/L asetik asit/fosforik asit tamponu, pH 7 için 0.1 mol/L amonyum asetat çözeltisi ve pH 7.5, 8 ve 8.5 için 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı kullanılmıştır. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.34'te, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.19'da ve pik akımın pH ile değişimi Şekil 3.35'te gösterilmiştir. Bu sırada ortamda ARS derişimi ve bor derişimi sırasıyla 1×10^{-5} mol/L ve 5×10^{-4} mol/L olacak şekilde ayarlanmıştır.



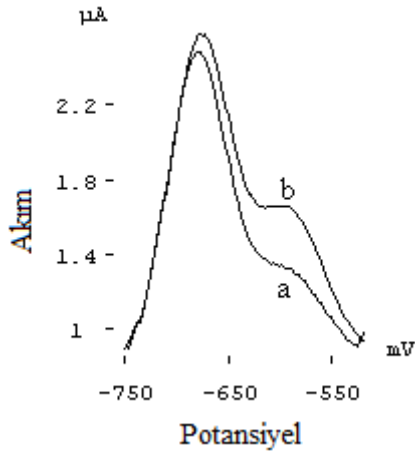
Şekil 3.34 pH'nin etkisine ait voltammogramlar **a**: 1×10^{-5} mol/L ARS, **b**: $a + 5 \times 10^{-4}$ mol/L B ($E_{baş}$: -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).



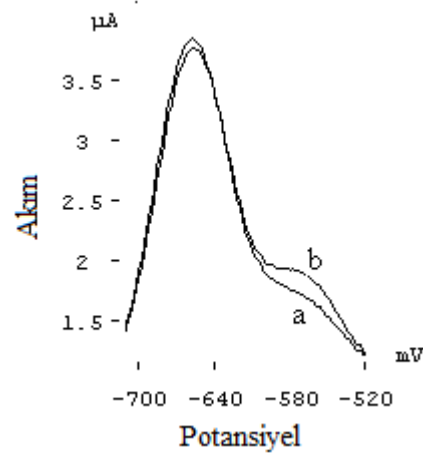
pH 7 (Amonyum Asetat)



pH 7.5 (Amonyum Asetat/Amonyak)



pH 8 (Amonyum Asetat/Amonyak)

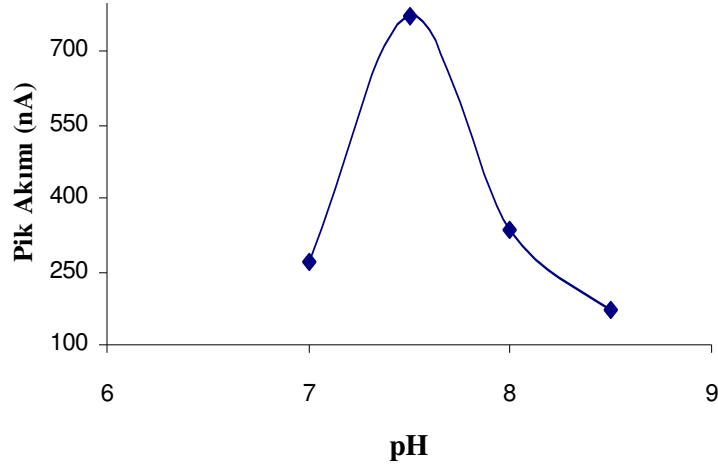


pH 8.5 (Amonyum Asetat/Amonyak)

Şekil 3.34'ün devamı pH'nin etkisine ait voltammogramlar **a**: 1×10^{-5} mol/L ARS, **b**: **a** + 5×10^{-4} mol/L B ($E_{baş}$: -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).

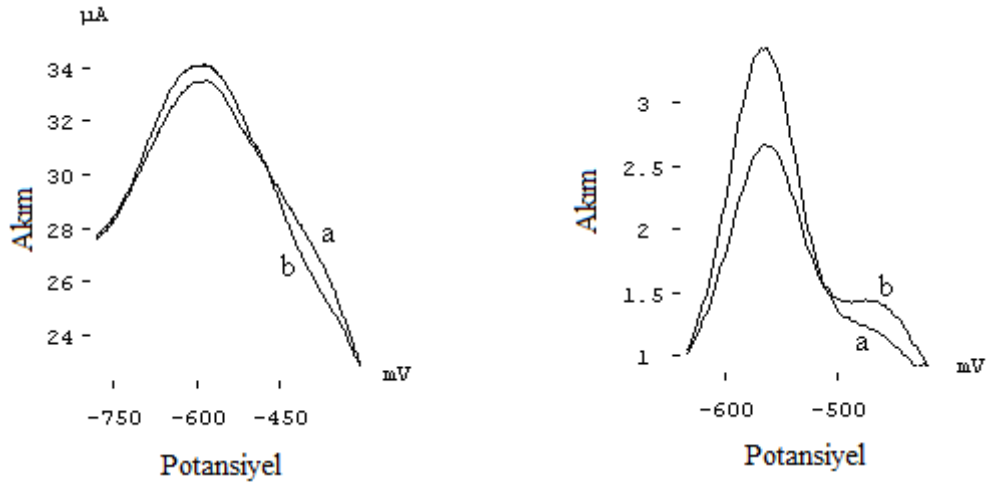
Tablo 3.19 pH'nin etkisine ait voltammogramların pik akımları (**a**: 1×10^{-5} mol/L ARS, **b**: **a** + 5×10^{-4} mol/L B, $E_{baş}$: -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).

pH	7.0	7.5	8.0	8.5
Pik Akımı (nA)	240	790	335	170



Şekil 3.35 Pik akımına pH etkisi (5×10^{-4} mol/L B, 1×10^{-5} mol/L ARS, $E_{\text{baş}}$: -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).

pH 7.5'te 0.4 mol/L asetik asit/fosforik asit tamponu ve 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı çözeltilerinden elde edilen voltammogramlar pik şekli açısından incelenmiştir. Bu destek elektrolitlerde elde edilen voltammogramlar Şekil 3.36'da gösterilmiştir. Bu sırada ortamda ARS derişimi ve bor derişimi sırasıyla 1×10^{-5} mol/L ve 5×10^{-4} mol/L olacak şekilde ayarlanmıştır.



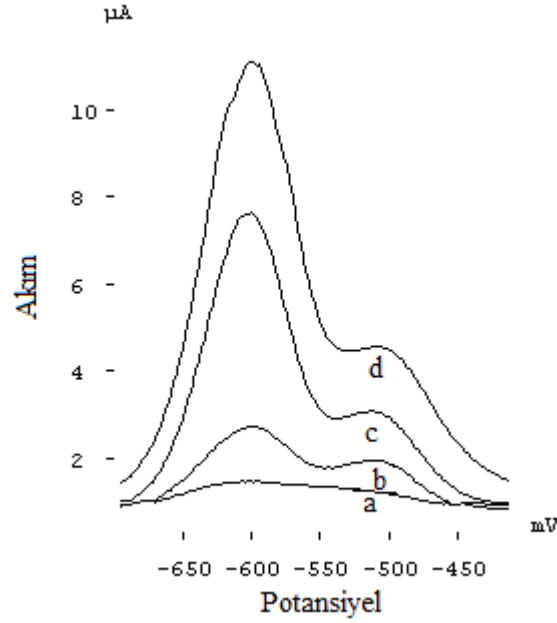
pH 7.5 (Asetik Asit/Fosforik Asit)

pH 7.5 (Amonyum Asetat/Amonyak)

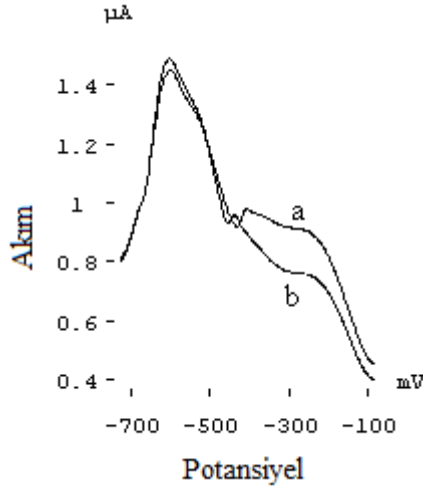
Şekil 3.36 Destek elektrolitin türüne ait voltammogramlar **a**: 1×10^{-5} mol/L ARS, **b**: $a + 5 \times 10^{-4}$ mol/L B ($E_{\text{baş}}$: -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).

3.3.4 ARS Derişiminin Etkisi

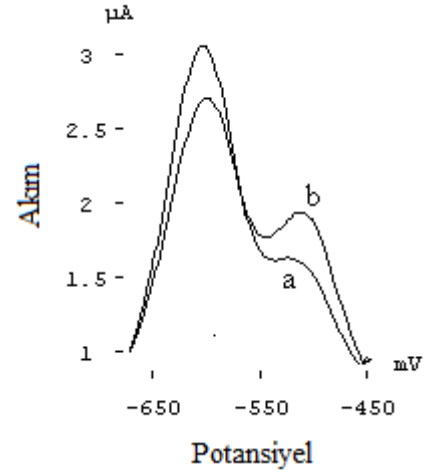
Bor ARS kompleksine ligan derişiminin etkisini incelemek için 5×10^{-4} mol/L bor, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5 varlığında 10^{-6} , 1×10^{-5} , 5×10^{-5} ve 10^{-4} mol/L ARS derişimlerinin voltammogramları alınmış ve bora ait pik şekilleri incelenmiştir. Elde edilen voltammogramlar Şekli 3.37’de, ve her bir ARS derişimlerinde elde edilen ayrıntılı voltammogramlar ise Şekil 3.38’de gösterilmiştir.



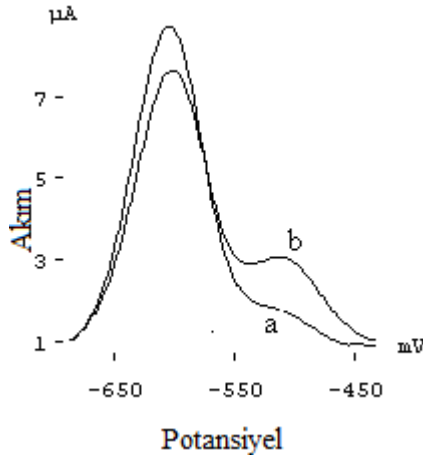
Şekil 3.37 Farklı ARS derişimlerinde bora ait voltammogramlar **a:** 10^{-6} , **b:** 1×10^{-5} , **c:** 5×10^{-5} ve **d:** 10^{-4} mol/L ARS (5×10^{-4} mol/L B, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, $E_{\text{baş}}$: -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).



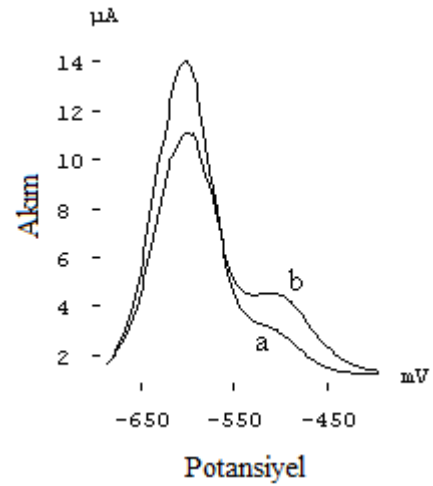
a: 1×10^{-6} mol/L ARS, **b:** a + 5×10^{-4} mol/L B



a: 1×10^{-5} mol/L ARS, **b:** a + 5×10^{-4} mol/L B



a: 5×10^{-5} mol/L ARS, **b:** a + 5×10^{-4} mol/L B



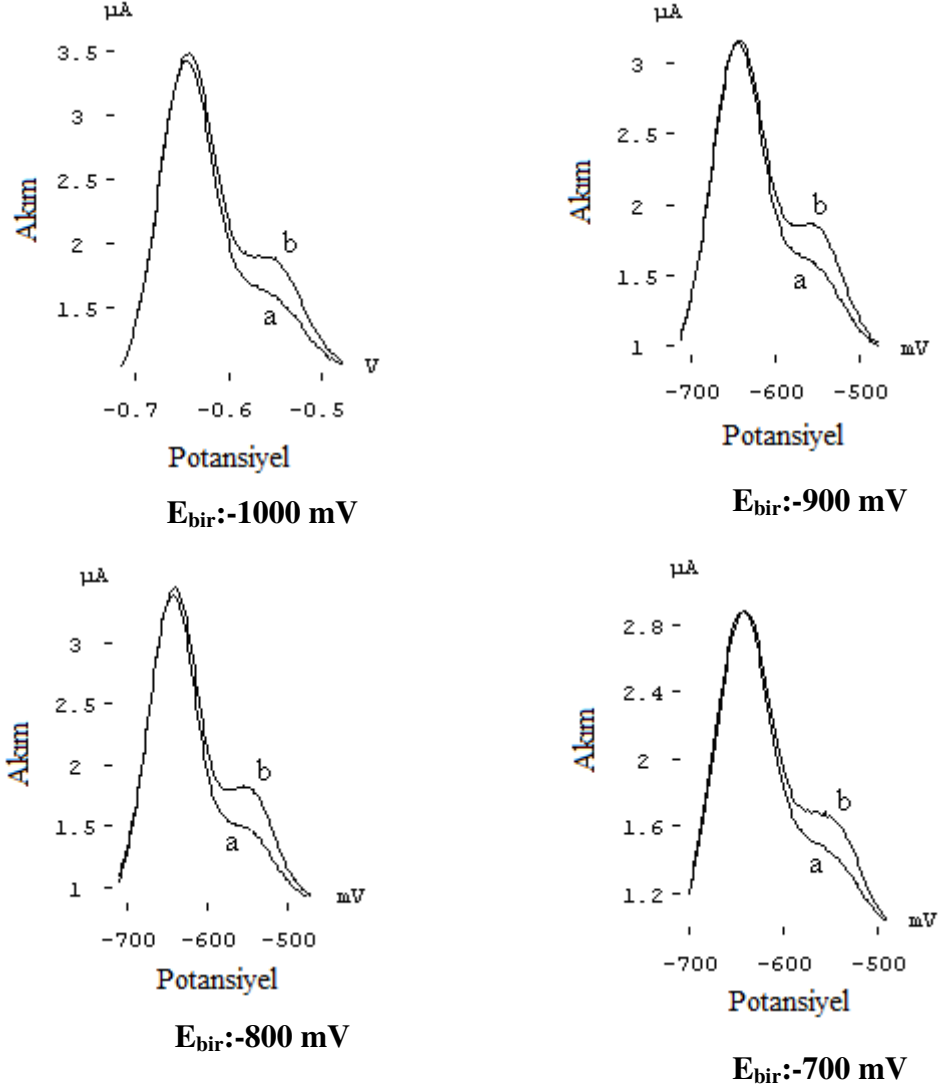
a: 1×10^{-4} mol/L ARS, **b:** a + 5×10^{-4} mol/L B

Şekil 3.38 10^{-6} , 1×10^{-5} , 5×10^{-5} ve 10^{-4} mol/L ARS derişimlerinin ayrıntılı voltammogramları (5×10^{-4} mol/L B, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, $E_{baş}$: -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).

3.3.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin pik akımına olan etkisini incelemek için 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak (pH 7.5), 1×10^{-5} mol/L ARS ve 5×10^{-4} mol/L B, ortamında -1000, -900, -800 ve -700 mV biriktirme potansiyellerinde alınan voltammogramlar

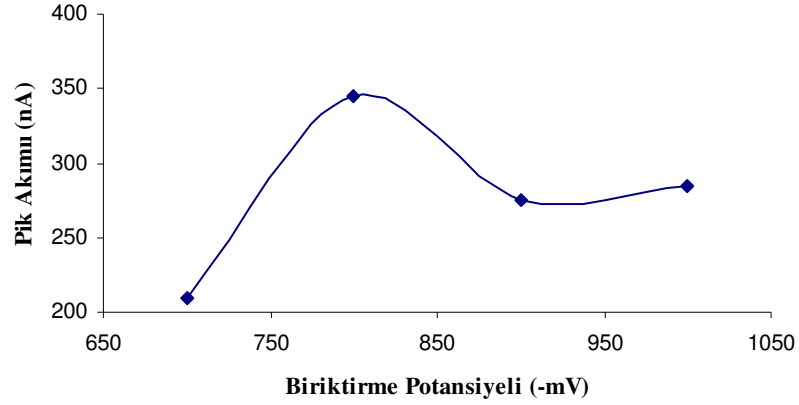
Şekil 3.39'da, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.20'de ve pik akımı-birikirme potansiyeli grafiği Şekil 3.40'ta verilmiştir.



Şekil 3.39 Farklı biriktirme potansiyellerinde alınan voltammogramlar (5×10^{-4} mol/L B, 1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s)..

Tablo 3.20 Biriktirme potansiyeline bağı pik akımları. (5×10^{-4} mol/L B, 1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s)..

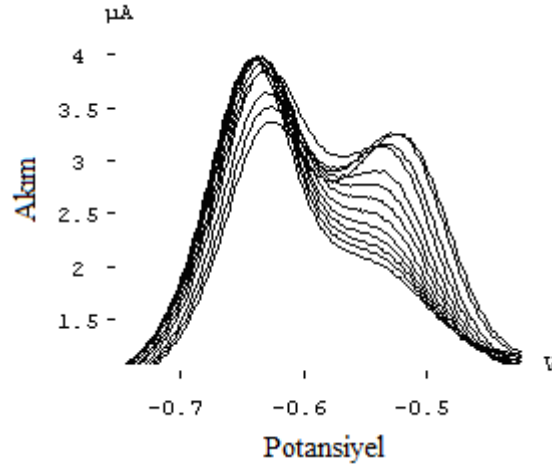
Biriktirme Potansiyeli (mV)	Pik Akımı (nA)
-1000	285
-900	275
-800	345
-700	210



Şekil 3.40 Biriktirme potansiyelinin pik akımına etkisi. (5×10^{-4} mol/L B, 1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s)..

3.3.6 Biriktirme Süresinin Etkisi

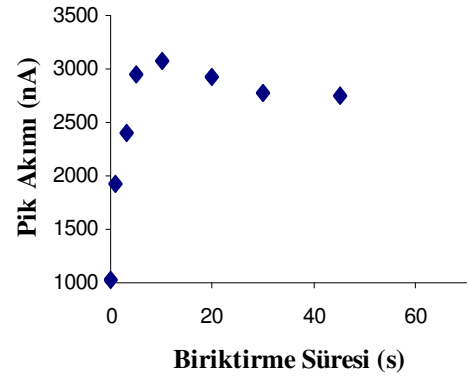
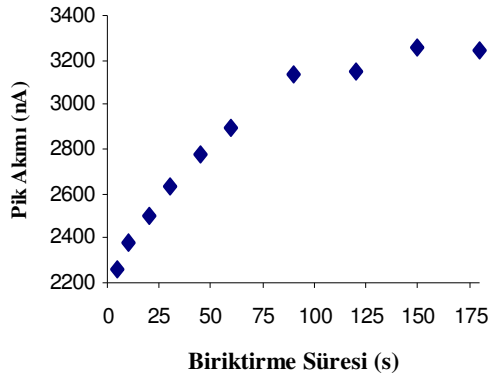
Borun ARS ile yaptığı komplekse biriktirme süresinin etkisini incelemek için 1×10^{-5} mol/L ARS, 5×10^{-4} mol/L bor, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak (pH 7.5) ortamında 0, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180 s biriktirme sürelerinde voltammogramlar alınmıştır. Alınan bu voltammogramlar Şekil 3.41’de, bu voltammogramlara ait pik akımı Tablo 3.21’de ve biriktirme süresinin pik akımına etkisinin grafiği Şekil 3.42’de gösterilmiştir.



Şekil 3.41 CoPc-CPE’te artan biriktirme sürelerinde alınan bora ait voltammogramlar (0, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 ve 180 s), (5×10^{-4} mol/L B, 1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -1000 mV, v_t : 20 mV/s).

Tablo 3.21 CoPc-CPE’te biriktirme süresine bağlı pik akımları (5×10^{-4} mol/L B, 1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -1000 mV, v_t : 20 mV/s)

Biriktirme Süresi (s)	Pik Akımı (nA)
0	2045
1	2115
3	2185
5	2265
10	2380
20	2505
30	2635
45	2780
60	2900
90	3140
120	3145
150	3255
180	3245



CoPc-CPE

Yalın CPE

Şekil 3.42 CoPc-CPE ve yalın CPE’de biriktirme süresinin pik akımına etkisi. (5×10^{-4} mol/L B, 1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -1000 mV, v_t : 20 mV/s).

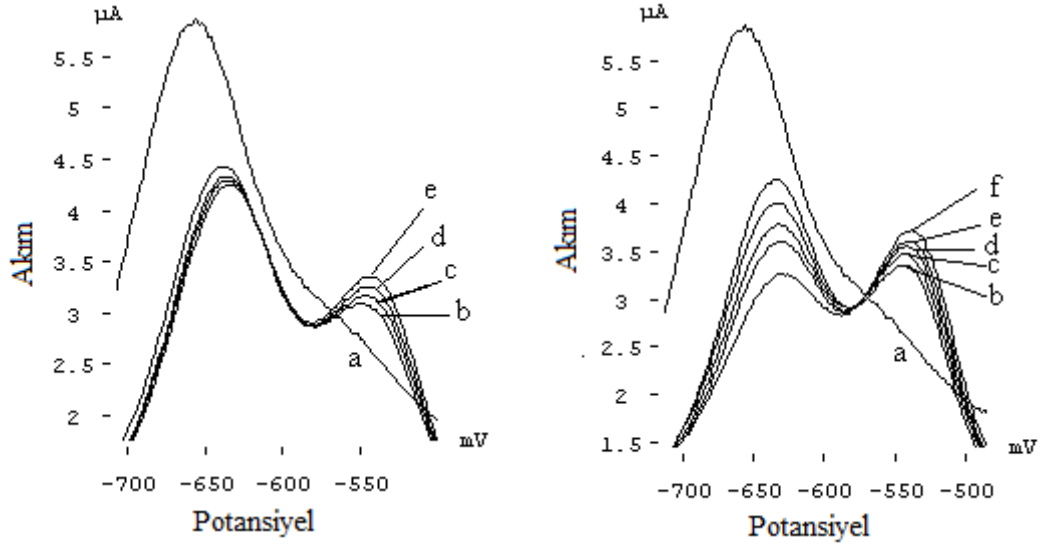
Tablo 3.22 Adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi ile bor tayini için uygun koşullar.

Parametre	Uygun Değer
pH	7.5 (0.1 mol/L Amonyum Asetat/Amonyak)
ARS Derişimi	1×10^{-5} mol/L
Biriktirme Potansiyeli	-800 mV
Biriktirme Süresi	60 s

3.3.7 Yöntem Validasyonu

Yöntemin validasyonu için 1×10^{-5} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak (pH 7.5) ortamına biriktirme yapılmadan 0.30, 0.50, 0.70, 1.00, mg/L bor ve 1, 3, 5, 7, 10 mg/L bor derişimlerinde, 30 s biriktirme süresinde 10, 30, 50 ve 70 μ g/L bor, 60 s biriktirme süresinde 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 1 μ g/L bor ilave edilerek voltammogramlar alınmıştır.

Biriktirme yapmadan oluşturulan kalibrasyon grafiği için alınan voltammogramlar Şekil 3.43'te, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.23'de ve kalibrasyon grafiği Şekil 3.44 ve Şekil 3.45'te gösterilmiştir.



I. Doğrusal Bölge

a: 0, b: 0.3, c: 0.5, d: 0.70 ve e: 1.00 mg/L B.

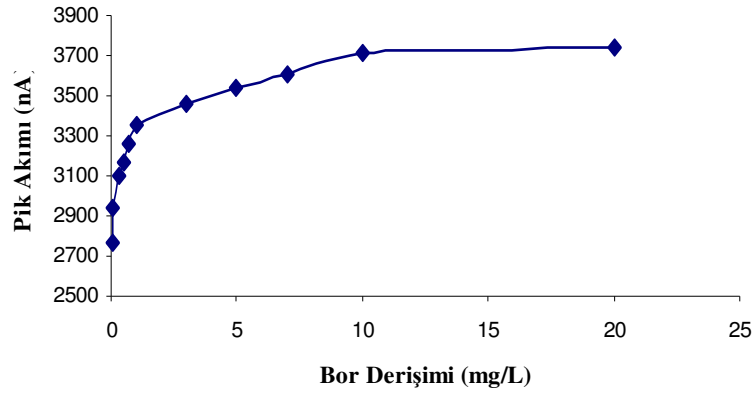
II. Doğrusal Bölge

a: 0, b: 1, c: 3, d: 5, e: 7 mg/L ve f: 10 mg/L B.

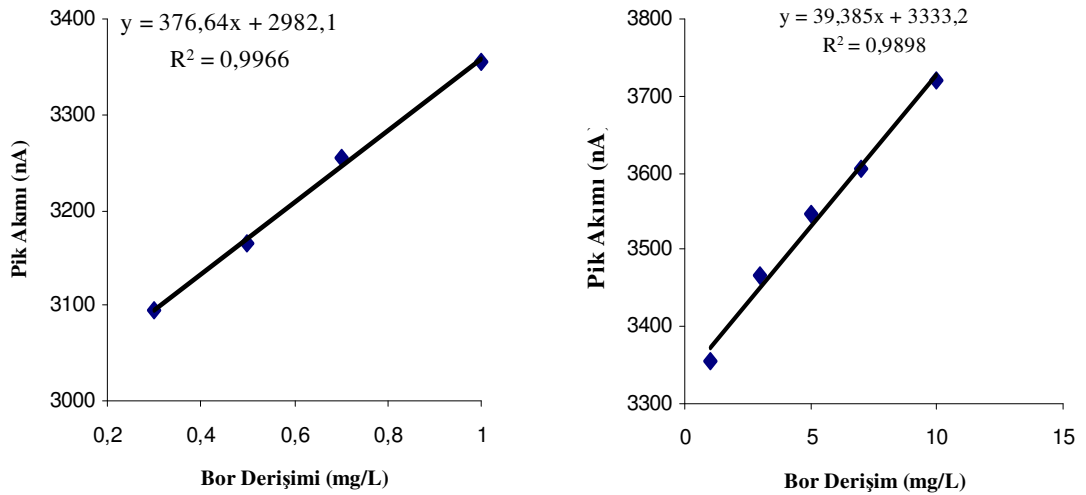
Şekil 3.43 Biriktirme yapmadan oluşturulan kalibrasyonlara ait voltammogramlar (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).

Tablo 3.23 Doğrusal bölge I ve II'ye ait voltammogramların pik akımları (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).

Çözelti	a	b	c	d	e	f
I. Doğrusal Bölgenin Pik Akımı (nA)	2665	3095	3165	3255	3355	-
II. Doğrusal Bölgenin Pik Akım (nA)	2665	3355	3465	3545	3605	3720



Şekil 3.44 Biriktirme yapmadan bora ait kalibrasyon grafiği I (0.05, 0.07, 0.30, 0.50, 0.70, 1.00, 2.00, 3.00, 5.00, 7.00, 10.00 ve 20.00 mg/L B) (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).

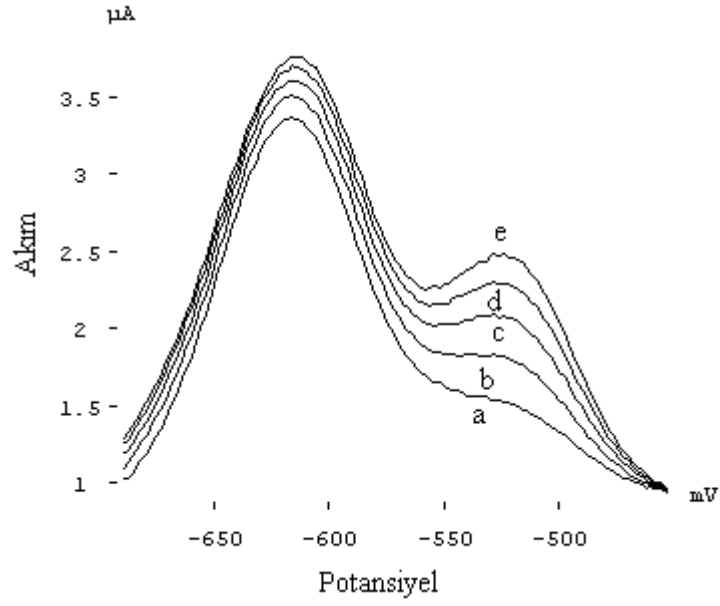


(0.3, 0.5, 0.70 ve 1.00 mg/L B)

(1, 3, 5, 7 ve 10 mg/L B)

Şekil 3.45 Biriktirme yapmadan bora ait kalibrasyon grafiği II (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 0 s, v_t : 20 mV/s).

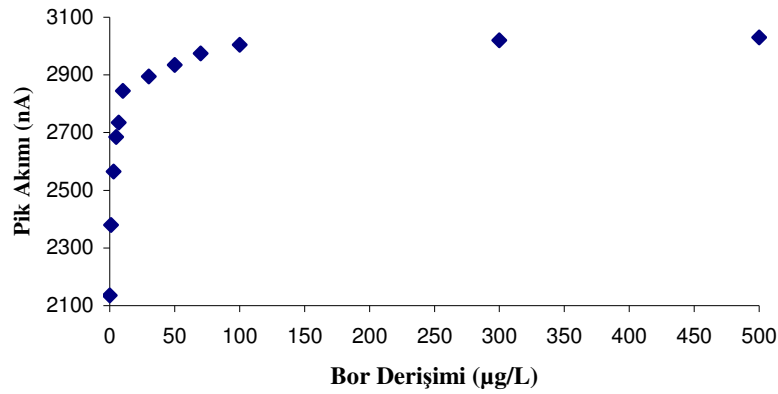
30 s biriktirme süresinde oluşturulan kalibrasyon grafiği için alınan voltammogramlar Şekil 3.46'da, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.24'te ve kalibrasyon grafiği Şekil 3.47 ve Şekil 3.48'de gösterilmiştir.



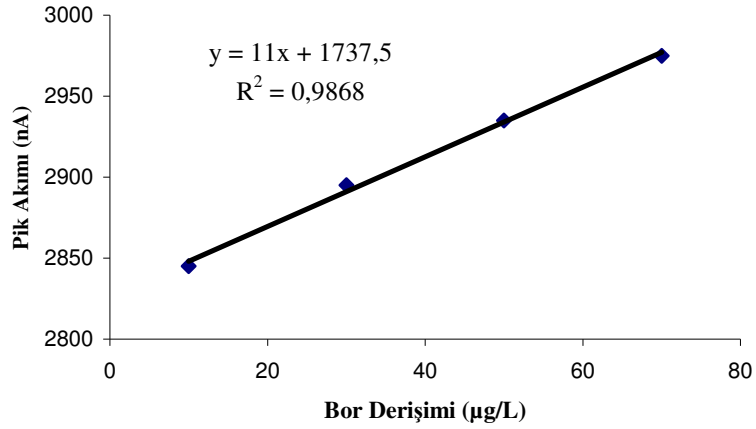
Şekil 3.46 30 s biriktirme süresinde oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar **a:** 0, **b:** 10, **c:** 30, **d:** 50 ve **e:** 70 $\mu\text{g/L}$ B.(1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s).

Tablo 3.24 30 s biriktirme süresinde alınan voltammogramların pik akımları **a:** 0, **b:** 10, **c:** 30, **d:** 50 ve **e:** 70 $\mu\text{g/L}$ B'a ait pik akımları.(1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s).

Çözelti	a	b	c	d	e
Pik Akımı (nA)	1530	1820	2100	2305	2485

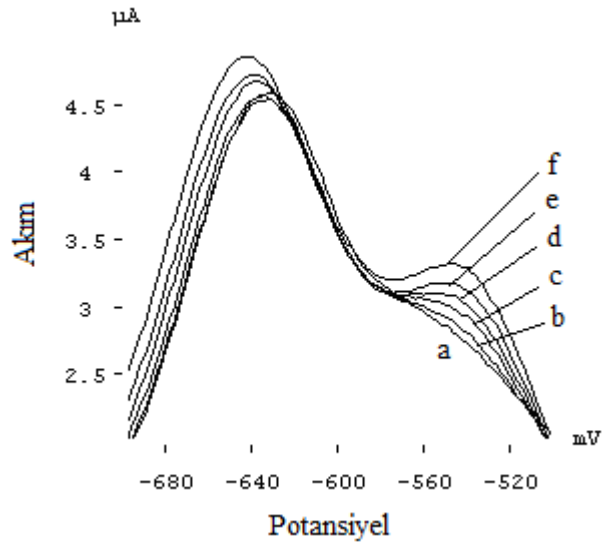


Şekil 3.47 30 s biriktirme süresinde bora ait kalibrasyon grafiği I (0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 30, 50, 70, 100, 300 ve 500 $\mu\text{g/L}$ B)(1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s).



Şekil 3.48 30 s biriktirme süresinde bora ait kalibrasyon grafiği II (0, 10, 30, 50 ve 70 µg/L B). (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s).

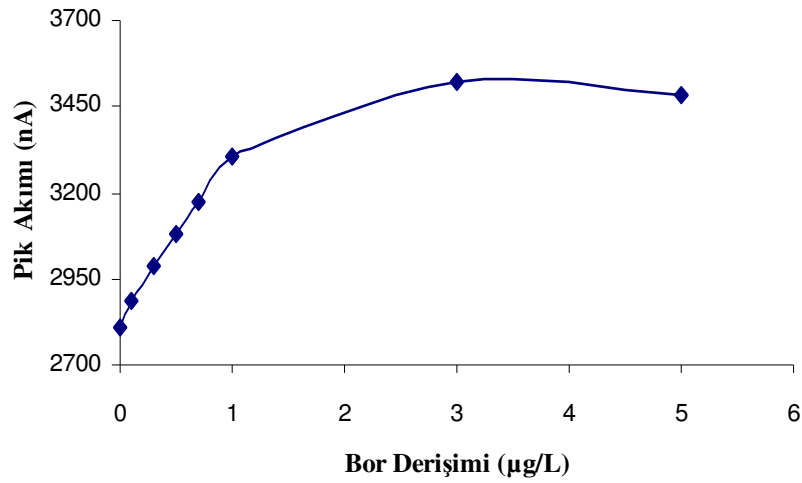
60 s biriktirme süresinde kalibrasyon grafiği için alınan voltammogramlar Şekil 3.49'da, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.25'te ve kalibrasyon grafiği Şekil 3.50 ve 3.51'de gösterilmiştir.



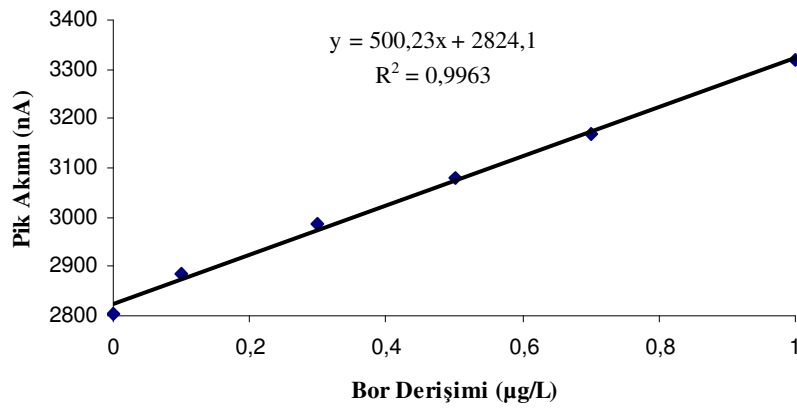
Şekil 3.49 60 s biriktirme süresinde oluşturulan kalibrasyon grafiğine ait voltammogramlar **a**: 0, **b**: 0.1, **c**: 0.3, **d**: 0.5, **e**: 0.7 ve **f**: 1 µg/L B (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 60 s, v_t : 20 mV/s).

Tablo 3.25 60 s biriktirme süresinde alınan ait voltammogramların pik akımları **a**: 0, **b**: 0.1, **c**: 0.3, **d**: 0.5, **e**: 0.7 ve **f**: 1 $\mu\text{g/L}$ B'a ait pik akımları (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 60 s, v_t : 20 mV/s).

Çözelti	a	b	c	d	e	f
Pik Akımı (nA)	2805	2885	2985	3080	3170	3320

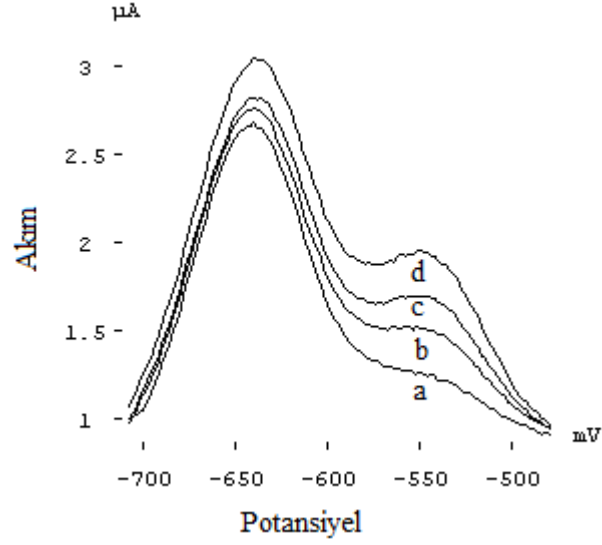


Şekil 3.50 60 s biriktirme süresinde bora ait kalibrasyon grafiği I (0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 3, 5, 7, 10 ve 30 $\mu\text{g/L}$ B) (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 60 s, v_t : 20 mV/s).



Şekil 3.51 60 s biriktirme süresinde bora ait kalibrasyon grafiği II (0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 ve 1 $\mu\text{g/L}$ B) (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 60 s, v_t : 20 mV/s).

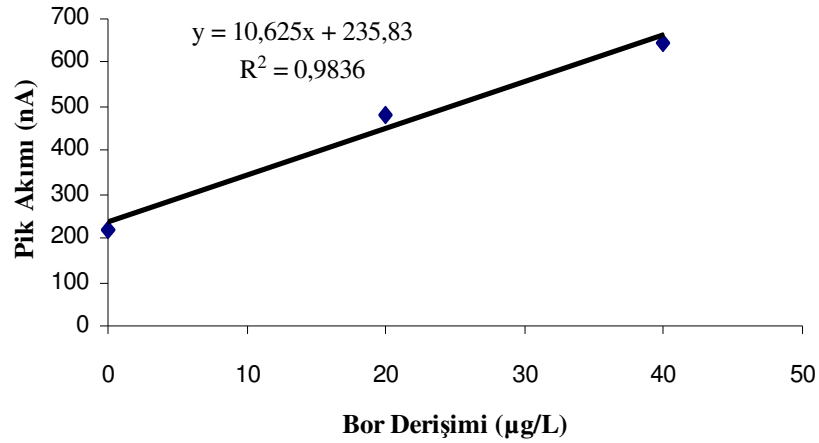
Yöntemin uygulamasında, içme suyu örneklerinde 30 s biriktirme süresinde standart katma yapılarak bor içerikleri belirlenmiştir. Standart katma yapılarak elde edilen voltammogramlar Şekil 3.52’de, bu voltammogramların pik akımları Tablo 3.26’da ve kalibrasyon grafiği Şekil 3.53’te gösterilmiştir.



Şekil 3.52 Standart katma voltammogramları (**a**: 0, **b**: örnek, **c**: örnek + 20 µg/L B, **d**: örnek + 40 µg/L B, 1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s).

Tablo 3.26 Standart katma voltammogramlarına ait pik akımları (**a**: 0, **b**: örnek, **c**: örnek + 20 µg/L B, **d**: örnek + 40 µg/L B, 1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s).

Çözelti	a	b	c	d
Pik Akımı (nA)	1265	1520	1695	1965



Şekil 3.53 Standart katma kalibrasyon grafiği (örnek, örnek + 20 µg/L B ve örnek + 40 µg/L B, 1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, E_{bir} : -800 mV, t_{bir} : 30 s, v_t : 20 mV/s).

Yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği bu içme suyu örneklerine bor (0.8 mg/L B) ilave edilerek hazırlanan örneklerde geri kazanım hesaplanmış ve Tablo 3.27'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar standart bir yöntem olan Azomethine-H metodu sonuçları ile karşılaştırılarak kontrol edilmiştir. Yöntem karşılaştırmasının sonuçları Tablo 3.28'de verilmiştir.

Tablo 3.27 Bor katılmış içme su örneklerinde gerikazanım(% GK)

Su Örneği	Eklene (µg/L)	Bulunan (µg/L) ^a	% Geri Kazanım
A	-	875	
	800	1663	99
B	800	795	99
C	800	828	104
D	800	824	103

a:üç ayrı ölçümün ortalaması

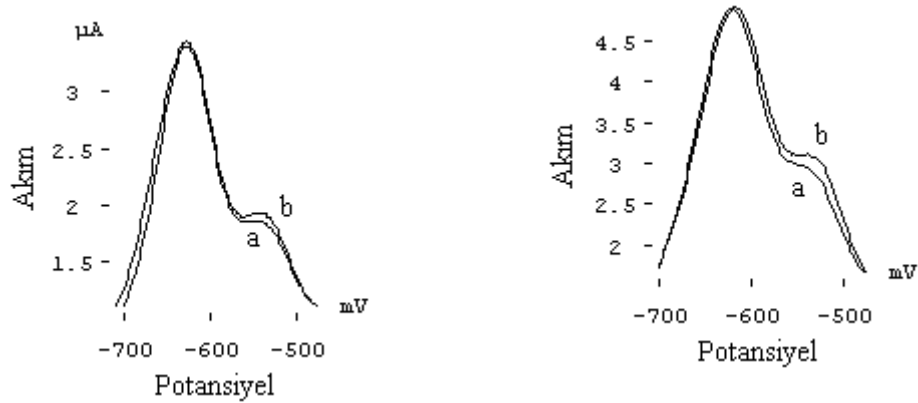
Tablo 3.28 Su örneklerindeki bor tayini için önerilen yöntem ile Azomethine-H yönteminin karşılaştırılması

Su Örneği	Önerilen Yöntem ($\mu\text{g/L}$) ^a	Azomethine-H yöntemi ($\mu\text{g/L}$) ^a	Hesaplan t Değeri ^b	Önerilen Yöntem İçin % RSD
A	875	845	2.09	1.06
B	795	857	1.54	8.45
C	828	874	1.00	9.33

a: üç ayrı ölçümün ortalaması

b: %95 güven seviyesinde, 4 serbestlik derecesi için t değeri 2.78' dir.

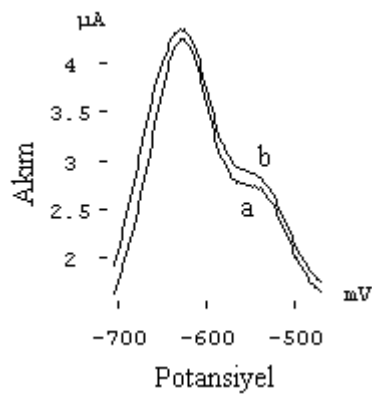
Yöntemin seçiciliği, 1×10^{-5} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat-amonyak karışımı (pH 7.5) ve 50 $\mu\text{g/L}$ bor içeren çözeltiye farklı derişimlerde Ni(II), Al(III), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Cu(II), Ca(II), Mg(II) ve Sb(III) iyonları eklenerek incelenmiştir. Elde edilen voltammogramlar Şekil 3.54'te, bu voltammogramlara ait pik akımları Tablo 3.29'da gösterilmiştir. Girişimci etkisi pik akımında $\pm\%5$ bağıl hata esas alınarak değerlendirilmiştir.



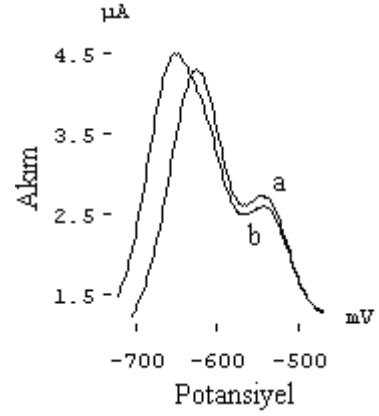
a: 50 $\mu\text{g/L}$ B, b: a + 50 $\mu\text{g/L}$ Pb(II)

a: 50 $\mu\text{g/L}$ B, b: a + 50 $\mu\text{g/L}$ Sb(III)

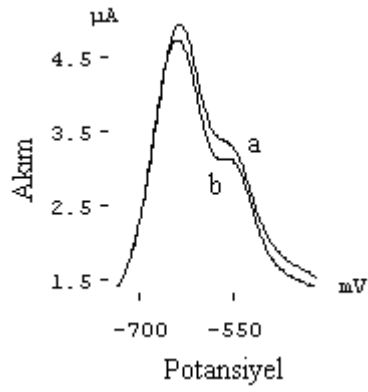
Şekil 3.54 Bor tayininde girişim çalışmasına ait voltammogramlar (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, $E_{\text{bir}}: -800$ mV, $t_{\text{bir}}: 0$ s, $v_t: 20$ mV/s).



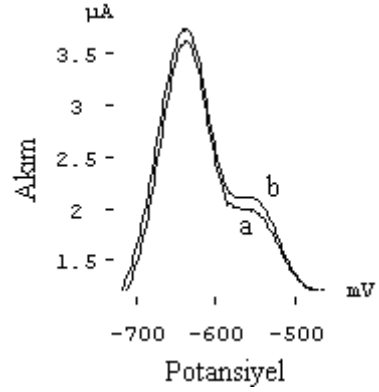
A: 50 µg/L B, **b:** a + 50 µg/L Zn(II)



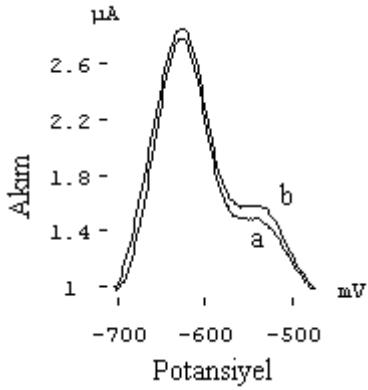
a: 50 µg/L B, **b:** a + 50 µg/L Al(III)



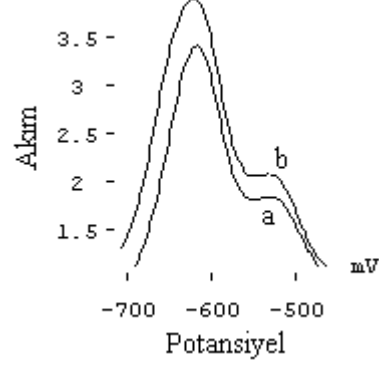
a: 50 µg/L B, **b:** a + 50 µg/L Fe(III)



a: 50 µg/L B, **b:** a + 50 µg/L Ni(II)

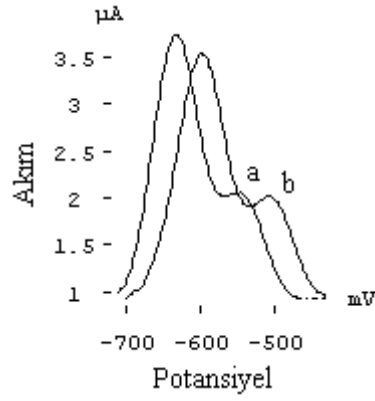


a: 50 µg/L B, **b:** a + 50 µg/L Mg(II)



a: 50 µg/L B, **b:** a + 50 µg/L Cu(II)

Şekil 3.54'ün devamı Bor tayininde girişim çalışmasına ait voltammogramlar (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, $E_{\text{bir}}: -800$ mV, $t_{\text{bir}}: 0$ s, $v_t: 20$ mV/s).



a: 50 $\mu\text{g/L}$ B, **b:** a + 1000 $\mu\text{g/L}$ Ca(II)

Şekil 3.54'ün devamı Bor tayininde girişim çalışmasına ait voltammogramlar (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, $E_{\text{bir}}: -800$ mV, $t_{\text{bir}}: 0$ s, $v_t: 20$ mV/s).

Tablo 3.29 Bor tayininde girişim çalışmasına ait voltammogramların pik akımları (1×10^{-5} mol/L ARS 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5, $E_{\text{bir}}: -800$ mV, $t_{\text{bir}}: 0$ s, $v_t: 20$ mV/s).

Girişimci İyon	Çözelti	Pik Akımı (nA)
Sb (III)	a	2955
	b	3100
Cu (II)	a	1845
	b	2070
Zn (II)	a	2740
	b	2865
Al (III)	a	2715
	b	2585
Pb (II)	a	1865
	b	1925
Mg (II)	a	1490
	b	1565
Ca (II)	a	2050
	b	2010
Fe (III)	a	3255
	b	3105
Ni (II)	a	1905
	b	2100

Tablo 3.30 Girişim incelemesi (50 µg/L bor içeren çözelti)

Girişimci Tür	Tolere Edilebilme Sınırı (µg/L)
Cu (II)	<50
Ni(II), Al(III), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Mg(II) ve Sb(III)	50
Ca (II)	1000

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada ARS ile kompleks oluşturabilen molibden ve borun voltammetrik tayin koşulları araştırılmıştır. Molibden tayini için asılı cıva damla elektrodu yüzeyine adsorplanmış Mo-ARS kompleksindeki molibdenin indirgenmesinin persülfat tarafından katalizlenmesine dayalı bir adsorptif katalitik sıyırma voltammetrik yöntem geliştirilmiştir. Bor tayini için ise daha önce geliştirilen asılı cıva damla elektrodu yüzeyine adsorplanmış B-ARS kompleksindeki ARS'nin yükseltgenmesine dayalı adsorptif anodik sıyırma voltammetrik yöntemin yalın karbon pasta ve kobalt ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrodunda da uygulanabilirliği incelenmiştir.

4.1 Alizarin Red S (ARS) Ligandının Asılı Cıva Damla Elektrodundaki (HMDE) Voltammetrik Davranışları

ARS'nin HMDE'deki voltammetrik davranışını incelemek için 0.04 mol/L asetat-fosfat tamponunda (pH 4.25) 1×10^{-6} mol/L ARS varlığında 30 s biriktirme yapılarak 250-500-1000-2000 mV/s tarama hızlarında -1000 ile 1000 mV potansiyel aralığında alınan döngüsel voltammogramlar incelendiğinde (Şekil 3.1) ARS'nin hem anodik ve hemde katodik pik potansiyellerinin çakıştığı tipik bir adsorpsiyon kontrollü elektrot tepkimesi özelliği görülmektedir. Ayrıca, pik akımı-tarama hızı grafiğinin (Şekil 3.2) doğrusal olarak değişmesi de bunu desteklemektedir. Buradan ARS ile kompleks yapabilen iyonların adsorpsiyonla elektrot yüzeyinde biriktirilerek tayin edilebileceği öngörülebilir.

4.2 Adsorptif Katalitik Sıyırma Voltammetrisi ile Molibden Tayini

4.2.1 Molibden-ARS Kompleksinin ve Molibden-ARS-Persülfat Sisteminin Voltammetrik Özellikleri

Molibden-ARS kompleksinin 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25), 1×10^{-6} mol/L ARS, 50 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI) + 1×10^{-6} mol/L ARS ve 50 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI) + 1×10^{-6} mol/L ARS + 10^{-3} mol/L persülfat çözeltilerindeki döngüsel voltammogramları incelendiğinde (Şekil 3.3) ARS'nin -0.34 V'da katodik pik verdiği, ortama molibden ilave edildiğinde -0.31 V'da pik akımı daha büyük olan yeni bir pik oluştuğu ve bunun da üzerine persülfat eklendiğinde -0.31 V'daki pik akımının daha da arttığı gözlenmektedir. Bu sırada simetriğindeki anodik pikin akımında önemli bir değişim olmamaktadır. Buradan persülfatın elektrot yüzeyine adsorplanmış Mo-ARS kompleksindeki Mo(VI)'nın indirgenmesini katalizlediği söylenebilir.

Ayrıca katalitik etkinin molibden varlığına bağlı olduğunu daha açık gösterebilmek için 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımının (pH 4.25), 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) 3 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI) çözeltisinin, 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) 3 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI) ve 1.25×10^{-7} mol/L ARS içeren çözeltinin ve 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) 3 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS ve 1×10^{-3} mol/L $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ içeren çözeltilerin diferansiyel puls modunda alınan voltammogramları ve pik akımları (Şekil 3.4 ve Tablo 3.3) incelendiğinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre, destek ortamında sadece Mo(VI) çözeltisinin voltammogramında herhangi bir pik görülmezken, aynı ortamda Mo(VI)-ARS içeren çözeltide -0.22 V'da bir pik ve bu çözeltinin üzerine $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ilavesinde ise -0.22 V'daki pikin yaklaşık dörtbuçuk kat arttığı gözlenmiştir. Buradan da Mo(VI)-ARS kompleksindeki Mo(VI)'nın indirgenmesinin persülfat tarafından katalizlendiği açıkça görülmektedir.

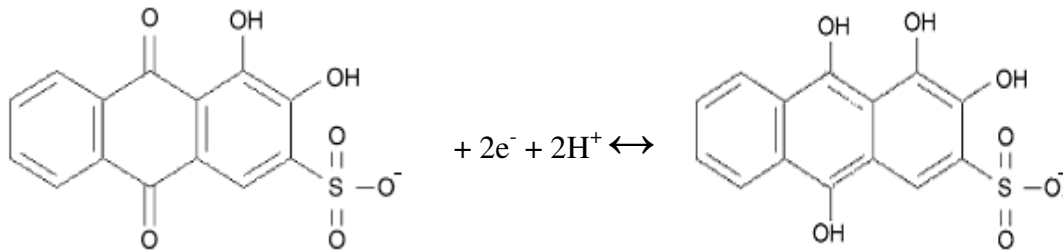
Diğer taraftan katalitik etkinin varlığını desteklemek için 100, 200, 1000 ve 2000 mV/s tarama hızlarında 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit karışımında (pH 4.25) 50 $\mu\text{g/L}$ Mo(VI), 1×10^{-6} mol/L ARS ve 1×10^{-3} mol/L $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ içeren çözeltilerin

döngüsel voltammogramları ve akımlar (Şekil 3.5 ve Tablo.3.4) değerlendirilerek çizilen akım fonksiyonu ($\mu\text{A}/\text{mV}^{1/2}\text{s}^{-1/2}$)-tarama hızı (mV/s) grafiğinin (Şekil 3.6) azalarak daha sonra sabit kalması da katalitik tepkimenin tipik bir göstergesidir.

Bu arada, yapılan ön denemelerde persülfatın belirli bir ARS ve persülfat derişiminden sonra, elektrot yüzeyine adsorplanmış ARS'nin indirgenmesini de katalizlediği gözlenmiştir (Şekil 3.7). Bu katalitik etkinin gözlenmesinde yada gözlenmemesinde hem ARS'nin ve hem de persülfatın derişiminin önemli olduğu saptanmıştır.

Yukarıda elde edilen tüm bu veriler ışığında elektrot tepkime mekanizması ile ilgili aşağıdaki açıklamalar yapılabilir;

Molibdenin ve persülfatın olmadığı ortamda HMDE yüzeyine adsorplanmış ARS $2e^-$ ve $2H^+$ li indirgenme tepkimesi verir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 ARS'nin HMDE'da indirgenme tepkimesi

ARS ile molibden içeren çözeltide ise oluşan Mo(VI)-ARS kompleksi elektrot yüzeyine adsorplanır ve hem bu kompleksdeki Mo(VI), Mo(V)'e indirgenir ($E_p = -0.22$ V) hem de serbest ARS indirgenir ($E_p = -0.28$ V). Ancak her iki indirgenmenin pik potansiyelleri farklıdır. Ortama persülfat ilave edildiğinde elektrot yüzeyini henüz terk etmemiş Mo(V), Mo(VI)'ya yükseltgenir ve böylece katalitik etki nedeniyle pik akımı artar. Bu katalitik etki 1.türden katalitik sistemlere girmektedir. Herhangi bir voltammetrik teknikte 1.türden katalitik sistemler için katalitik akımın difüzyon akımına oranı yükseltgeyici türün derişiminin karekökü ile doğrusal olarak artmaktadır.

ait anlamlı bir pik gözlenmezken, pH 3'den pH 3.5'e kadar artmakta, pH 3.5 ile pH 4 arasında hemen hemen sabit kalmakta, pH 4.25'te maksimum yaptıktan sonra bu değerden daha yüksek pH'lerde ise giderek azalmaktadır. Bu nedenle uygun çalışma pH'si olarak 4.25 seçilmiştir. Ayrıca pik potansiyeli pH arttıkça negatife doğru kaymaktadır.

Bunun yanında destek elektrolit türünün etkisi pH 4.25 olan tartarik asit, kloroasetik asit, asetik asit, fosforik asit, sitrik asit, potasyum hidrojen ftalat ve asetik asit/fosforik asit karışımı içeren çözeltilerde ayrı ayrı voltammogramlar alınarak pik akımları ve pik şekilleri açısından incelenmiştir (Şekil 3.10). Mo-ARS ve serbest ARS piklerinin ayrılmasının en iyi olduğu ve katalitik etkinin gözlemlendiği destek elektrolit olarak asetik asit/fosforik asit karışımı seçildi.

4.2.3 ARS Derişiminin Etkisi

ARS derişiminin pik akımına olan etkisini incelemek için 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit (pH 4.25), 3 µg/L Mo(VI) ve 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$ ortamında 7.5×10^{-8} , 1×10^{-7} , 1.25×10^{-7} , 1.5×10^{-7} , 1.75×10^{-7} , 2.0×10^{-7} , 2.25×10^{-7} mol/L ARS derişimlerinde alınan voltammogramlar, pik akımları ve grafik incelendiğinde (Şekil 3.11, Tablo 3.6, Şekil 3.12, Şekil 3.13), pik akımının ARS derişimi arttıkça 1.5×10^{-7} mol/L'a kadar arttığı ve daha yüksek derişimlerde Mo-ARS kompleksi ve serbest ARS'nin yarışmalı adsorpsiyonu nedeniyle Mo-ARS pik akımının azaldığı görülmektedir. Ayrıca daha önce de değinildiği gibi ARS derişimi belirli bir değeri aştığında serbest ARS daha fazla adsorplandığından persülfat -288 mV'taki serbest ARS pikini katalizlemekte ve Mo-ARS piki neredeyse kaybolmaktadır. Bu nedenle ARS derişimi kritiktir ve bundan sonraki çalışmalar için uygun ARS derişimi 1.25×10^{-7} mol/L olarak alınmıştır.

4.2.4 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin pik akımına olan etkisini incelemek için 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit (pH 4.25), 3 µg/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS ve 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$ ortamında 100, 50, 0, -50, -100, -150, -200, -250 mV biriktirme potansiyellerinde alınan voltammogramlar, bu voltammogramlara ait pik akımları ve elde edilen grafik incelendiğinde (Şekil 3.14, Tablo 3.7, Şekil 3.15), -250 mV'tan -100 mV'ta kadar pik akımı değişmemiş -100 mV'tan -50 mV'ta geçildiğinde artmış ve daha pozitif potansiyellerde hemen hemen sabit kalmıştır. Pik potansiyelinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Buna göre biriktirme potansiyeli olarak pik akımının en yüksek olduğu bölgede 0 mV değeri seçilmiştir.

4.2.5 Biriktirme Süresinin Etkisi

Biriktirme süresinin pik akımına olan etkisini incelemek için 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit (pH 4.25), 3 µg/L Mo(VI), 1.25×10^{-7} mol/L ARS ve 10^{-3} mol/L $S_2O_8^{2-}$ ortamında 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 ve 150 s biriktirme sürelerinde alınan voltammogramlar, buna ait pik akımları ve çizilen grafik incelendiğinde (Şekil 3.16, Tablo 3.8, Şekil 3.17) biriktirme süresi arttıkça pik akımının arttığı ve 120 saniyeden sonra neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. Biriktirme süresi örnekteki Mo(VI) derişimine bağlı olarak 120 saniyeye kadar olmak üzere değişik değerlerde alınabilir.

4.2.6 $K_2S_2O_8$ Derişiminin Etkisi

$K_2S_2O_8$ derişiminin pik akımına olan etkisini incelemek için 0.1 mol/L asetik asit/fosforik asit (pH 4.25), 3 µg/L Mo(VI) ve 1.25×10^{-7} mol/L ARS ortamında 0, 2.5×10^{-4} , 5×10^{-4} , 7.5×10^{-4} , 10×10^{-4} mol/L $S_2O_8^{2-}$ derişimlerinde alınan voltammogramlar, buna ait pik akımları ve pik akımı-persülfat derişimi grafiği incelendiğinde (Şekil 3.18, Tablo 3.9, Şekil 3.19) pik akımının persülfat derişimi arttıkça arttığı görülmektedir. Katalitik akımın difüzyon akımına oranı, persülfat derişiminin karekökü ile doğrusal artması 1.türden katalitik etkinin varlığını desteklemektedir. Ancak 1×10^{-3} mol/L'den daha yüksek persülfat derişimlerinde

zeminin aşırı derecede düştüğü ve daha da yüksek derişimlerde sinyalin tamamen kaybolduğu gözlenmiştir. Bu davranışın, persülfatın elektrot materyali olan cıvayı da yükseltgemesine dayandığı düşünülmektedir.

4.2.7 Yöntem Validasyonu

Yöntemin validasyonu için uygun çalışma koşullarında kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 3.21 ve Şekil 3.22). Grafikten doğrusallık sınırı 5 µg/L olduğu saptanmıştır. Elde edilen doğru denklemi $I_p = 62.899C_{Mo} + 17.356$ korrelasyon katsayısı, r , ise 0.999'dur. Burada I_p : pik akımı (nA), C_{Mo} : µg/L cinsinden molibden derişimidir. Yöntemin belirtme alt sınırı ve tayin sınırı, destek elektrolit standart sapması esas alınarak (3s ve 10s, N=9) sırasıyla 0.046 ve 0.154 µg Mo(VI)/L olarak hesaplanmıştır. Yöntemin doğrusal aralığı 0.154 – 5.000 µg /L'dir.

Yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği ticari içme suyu örneğinde geri kazanım çalışmaları (1 ve 3 µg/L Mo(VI)) ile kontrol edilmiştir (Tablo 3.13). Yöntem üç farklı ticari içme suyu örneklerine uygulanmış ve tüm örneklerde Mo(VI) miktarı tayin sınırının altında bulunmuştur. Ayrıca bir örnekte 1 ve 3 µg/L derişimlerindeki Mo(VI) için geri kazanım çalışması yapılmıştır. Buna göre elde edilen geri kazanım değerleri (%90 ve %93) ve 3 µg/L için yüzde bağıl standart sapma (%2.88) kabul edilebilir düzeydedir.

Seçicilik çalışmaları için Al(III), As(III), Ni(II), Sb(III)ve Zn(II) iyonlarının girişim etkileri pik akımında ±%5 değişim esas alınarak incelenmiş ve 100 µg/L'ye kadar As(III), Ni(II), ve Zn(II), 50 µg/L'ye kadar Al(III)'un girişim yapmadığı, Sb(III)'ün ise her derişimde ciddi girişim yaptığı gözlenmiştir (Şekil 3.24, Tablo 3.14, Tablo 3.15).

4.3 CoPc-CPE’unda Adsorptif Anodik Sıyırma Voltammetrisi ile Bor Tayini

B-ARS kompleksinin oluşumuna ve bu kompleksin asılı cıva damla elektrotu yüzeyine adsorpsiyonuna ilişkin adsorptif anodik sıyırma voltammetrisi ile bor tayini daha önce yapılmıştı [2, 109]. Çalışmanın bu kısmında B-ARS kompleksinden yararlanarak cıvadan başka elektrotlarda voltammetrik bor tayininin yapılabilirliği araştırıldı. Elektrot materyali olarak karbon pasta elektrodu seçildi.

4.3.1 ARS’nin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Davranışları

B-ARS kompleksinin karbon pasta elektrotlardaki davranışını incelemeyen önce ligand olarak kullanılan ARS’nin hem yalın CPE hemde KFMKP elektrotlardaki genel davranışı asidik, nötral ve bazik ortamlarda incelendi.

4.3.1.1 ARS’nin Yalın CPE’undaki Voltammetrik Özellikleri

1×10^{-4} mol/L ARS’nin yalın CPE’da pH 2, 4, 7 ve 9 ortamlarında alınan döngüsel ve diferansiyel puls voltammogramları (Şekil 3.25, Şekil 3.26) incelendiğinde ortalama 0.5 V civarında tersinmez bir anodik pik ortalama -0.4 V civarında tersinir ve adsorpsiyonu gösteren hem anodik hem katodik pikler görülmektedir. pH arttıkça pik potansiyellerinde negatife kayma gözlenmektedir. Buradan ARS’nin karbon pasta elektrotlarda elektroaktif olduğu ve B-ARS kompleksinin incelenebileceği görülmüştür.

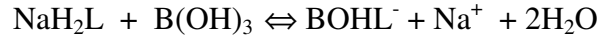
4.3.1.2 ARS’nin CoPc-CPE’undaki Voltammetrik Özellikleri

Organik bileşiklerin elektrot tepkimelerinde ftalosiyanınların elektrokatalitik etkisi olduğu bilinmektedir. Bu nedenle ARS’nin ftalosiyanın modifiye karbon pasta elektrotlardaki davranışları 200, 500, 1000 ve 2000 mV/s tarama hızlarında döngüsel

voltammogramlar alınarak incelenmiştir (Şekil 3.28, Tablo 3.16, Şekil 3.29). Buna göre ARS, CoPc-CPE’de 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak karışımı (pH 7.5) ortamında biri yaklaşık 0.6 V diğeri -0.3 V civarında iki anodik pik vermektedir. Bunlardan 0.6 V civarında olan tersinmez iken -0.3 V civarında olan yarı tersinirdir. -0.3 V’taki piklerin akım değerleri tarama hızına karşı grafiğe geçirildiğinde doğrusal bir ilişki görülmektedir ki, ARS’nin CoPc-CPE’de yükseltgenmesinin adsorpsiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.3.2 B-ARS Kompleksinin Karbon Pasta Elektrotlardaki Voltammetrik Özellikleri

Borik asitin ARS ile 1:1 veya 1:2 oranında kompleks oluşturduğu belirtilmiş ve 1:1 kompleksi aşağıdaki gibi verilmiştir [109].



B-ARS kompleksinin yalnız CPE ve CoPc-CPE’deki davranışı 0.1 mol/L amonyum asetat desteğinde (pH 7) 1×10^{-5} mol/L ARS çözeltisine 0, 3×10^{-4} ve 1×10^{-3} mol/L derişimlerinde bor ilave edilerek incelenmiştir. Her iki elektrotta da elde edilen voltammogramlara göre (Şekil 3.30), bor içermeyen çözeltide ARS’ye ait -600 mV’ta bir pik varken bor ilave edildiğinde -464 mV’ta yeni bir pik gözlenmekte ve bu pike ait akım bor derişimine bağlı olarak artmaktadır. Her iki elektrotta da elde edilen pik akımları hemen hemen aynı düzeydedir (Tablo 3.17). Ancak CoPc-CPE’deki piklerin ayrılmasının daha iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca daha sonra da değinileceği gibi yalnız CPE’de elektrot yüzeyi 5 saniyede doygunluğa ulaşırken CoPc-CPE’de daha uzun biriktirme yapmak ve bu nedenle duyarlılığı iyileştirmek mümkün olduğundan çalışmalar CoPc-CPE’de yoğunlaştırılmıştır.

B-ARS kompleksinin yükseltgenmesinin incelenmesi farklı tarama hızlarında (200, 500, 1000 ve 2000 mV/s) döngüsel voltammogramlar alınarak yapılmış ve çizilen pik akımı tarama hızı grafiğinin doğrusal olmasından adsorpsiyon kontrollü olduğu anlaşılmıştır (Şekil 3.32, Şekil 3.33). Buraya kadar yapılan çalışmalarda B-

ARS kompleksinin CoPc-CPE'da adsorbsiyonla biriktirilebileceği, bu kompleksin yükseltgenmesi sonucunda elde edilen yeni pik akımının bor derişimine bağlı olduğu anlaşılmıştır. Bundan sonra pik akımını değiştiren parametrelerin optimizasyonu yapılmıştır.

4.3.3 pH Etkisi

B-ARS kompleksinin pik akımına pH etkisini incelemek için pH 5, 6, 7, 7.5, 8 ve 8.5 ortamlarında alınan voltammogramlar, bunlara ait pik akımları ve elde edilen pik akımı pH grafiği incelendiğinde (Şekil 3.34, Tablo 3.19, Şekil 3.35) pH 5 ve 6'da zeminin çok yüksek olduğu ve B-ARS kompleksine ait anlamlı bir pik olmadığı görülmektedir. Buna karşılık pH 7'den itibaren serbest ARS pikinin hemen yanında B-ARS kompleksine ait yeni bir pik oluşmaktadır. Bu pik, pH 7.5'te maksimum değere ulaşıp, artan pH'lerde azalmaktadır. pH 7'den itibaren attıkça pik potansiyelinde negatife doğru kayma gözlenmektedir. Ayrıca destek elektrolitin türü asetik asit/fosforik asit ve amonyum asetat/amonyak karışımlarında (pH 7.5) denenmiş (Şekil 3.36) ve amonyum asetat amonyak tamponunda B-ARS pikinin serbest ARS pikinden ayrıldığı asetik asit/fosforik asit karışımında ise B-ARS pikinin gözlenmediği sadece serbest ARS pikinde azalma meydana geldiği saptanmıştır. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalar için pH 7.5 olan amonyum asetat/amonyak karışımı seçilmiştir.

4.3.4 ARS Derişiminin Etkisi

B-ARS kompleksine ligand derişiminin etkisi 5×10^{-4} mol/L bor, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak pH 7.5 varlığında 10^{-6} , 1×10^{-5} , 5×10^{-5} ve 10^{-4} mol/L ARS derişimlerinde alınan voltammogramlarla incelenmiştir (Şekil 3.37, Şekil 3.38).

Buna göre B-ARS kompleksine ait pik akımı ARS derişimi arttıkça artmakta ancak daha yüksek ARS derişimlerinde piklerin ayrılması iyi olmamaktadır. Bu

nedenle uygun ARS derişimi piklerin ayrılmasının en iyi olduğu 1×10^{-5} mol/L olarak alınmıştır.

4.3.5 Biriktirme Potansiyelinin Etkisi

Biriktirme potansiyelinin pik akımına olan etkisini incelemek için 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak (pH 7.5), 1×10^{-5} mol/L ARS ve 5×10^{-4} mol/L B, ortamında -1000, -900, -800 ve -700 mV biriktirme potansiyellerinde alınan voltammogramlar, bu voltammogramlara ait pik akımları ve pik akımı-biriktirme potansiyeli grafiğine göre (Şekil 3.39, Tablo 3.20, Şekil 3.40) pik akımı -700 mV'tan -800 mV'ta kadar artmakta daha negatif potansiyelerde azalarak sabit kalmaktadır. Biriktirme potansiyeli değiştikçe pik potansiyelinde önemli bir değişim gözlenmemektedir. Bu nedenle uygun biriktirme potansiyeli olarak -800 mV seçilmiştir.

4.3.6 Biriktirme Süresinin Etkisi

B-ARS kompleksinin pik akımına biriktirme süresinin etkisi hem yalın CPE hem de CoPc-CPE'da 1×10^{-5} mol/L ARS, 5×10^{-4} mol/L bor, 0.1 mol/L amonyum asetat/amonyak (pH 7.5) ortamında alınan voltammogramlarla incelenmiştir (Şekil 3.41, Tablo 3.21, Şekil 3.42). Buna göre her iki elektrotta da biriktirme süresi arttıkça pik akımı artmaktadır. Ancak yalın CPE'ta elektrot 5 saniyede doygunluğa ulaşırken, CoPc-CPE'de neredeyse 90 saniyede doygunluğa ulaşmaktadır. Buradan piklerin daha iyi ayrılmasının yanında, duyarlığı iyileştirmek için de CoPc-CPE'nin daha iyi olduğu görülmektedir.

4.3.7 Yöntem Validasyonu

Yöntemin validasyonu için uygun çalışma koşullarında 0, 30 ve 60 s biriktirme sürelerinde artan bor derişimleri için voltammogramlar alınmış ve kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur (Şekil 3.43 – Şekil 3.51, Tablo 3.23 – Tablo

3.25). Biriktirmenin yapılmadığı durum için iki doğrusal aralık gözlenmiştir. I. doğrusal bölgenin doğrusallık sınırı grafikten 1 mg/L olarak saptanmıştır. Elde edilen doğru denklemi $I_p = 376.64C_B + 2982.1$ (N=4) korrelasyon katsayısı, r, ise 0.998'dir. Burada I: pik akımı (nA), C_B : mg/L cinsinden bor derişimidir. Bu aralığın belirtme alt sınırı ve tayin sınırı, doğru denkleminin tüm noktaları kullanılarak hesaplanan standart sapma esas alınarak (3s ve 10s) sırasıyla 0.064 ve 0.213 mg B/L olarak hesaplanmıştır. I. doğrusal bölgenin çalışma aralığı 0.213 – 1.000 mg /L'dir.

II. doğrusal bölgenin doğrusallık sınırı ise grafikten 10 mg/L olarak saptanmıştır. Elde edilen doğru denklemi $I_p = 39.385C_B + 3333.2$ (N=5) ve korrelasyon katsayısı, r, ise 0.994'dür. Burada I: pik akımı (nA), C_B : mg/L cinsinden bor derişimidir. Bu aralığın belirtme alt sınırı ve tayin sınırı, doğru denkleminin tüm noktaları kullanılarak hesaplanan standart sapma esas alınarak (3s ve 10s) sırasıyla 1.23 ve 4.01 mg B/L olarak hesaplanmıştır. II. doğrusal bölgenin çalışma aralığı ise 4.01 – 10.00 mg /L'dir.

Benzer şekilde 30 s biriktirme süresinde oluşturulan kalibrasyon grafiğinden doğrusallık sınırı 70 µg/L saptanmıştır. Doğru denklemi $I_p = 11.0C_B + 1737.5$ (N=4) korrelasyon katsayısı, r, ise 0.994'tür. Burada I: pik akımı (nA), C_B : µg/L cinsinden bor derişimidir. Bu aralığın belirtme alt sınırı ve tayin sınırı, doğru denkleminin tüm noktaları kullanılarak hesaplanan standart sapma esas alınarak (3s ve 10s) sırasıyla 9.9 ve 32.9 µg B/L olarak hesaplanmıştır. Yöntemin 30 s biriktirme süresi için doğrusal çalışma aralığı 32.9 – 70.0 µg /L'dir.

60 s biriktirme süresinde oluşturulan kalibrasyon grafiğinden ise doğrusallık sınırı 1 µg/L saptanmıştır. Doğru denklemi $I_p = 500.23C_B + 2824.1$ (N=6) korrelasyon katsayısı, r, ise 0.998'dir. Burada I: pik akımı (nA), C_B : µg/L cinsinden bor derişimidir. Bu aralığın belirtme alt sınırı ve tayin sınırı, doğru denkleminin tüm noktaları kullanılarak hesaplanan standart sapma esas alınarak (3s ve 10s) sırasıyla 0.078 ve 0.259 µg B/L olarak hesaplanmıştır. Yöntemin 60 s biriktirme süresi için doğrusal çalışma aralığı 0.26 – 1.00 µg /L'dir.

Yukarıdaki sonuçlardan biriktirme süresinin yöntem duyarlılığı ve doğrusal çalışma aralığı açısından önemli olduğu anlaşılmaktadır. Özellikle 60 s biriktirme süresinde oldukça duyar bor tayinleri yapılabilceği görülmektedir. Yöntemin dezavantajı doğrusal çalışma aralığının oldukça dar olmasıdır.

Yöntemin doğruluğu ve tekrarlanabilirliği 30 s biriktirme süresinde içme suyu örneğinde standart katma yöntemi uygulanarak belirlenmiştir (Şekil 3.52, Tablo 3.26, Şekil 3.53). Bunun için bor içeren ve içermeyen su örneklerine 0.8 mg/L B katarak hazırlanan stok örneklerde geri kazanım çalışması yapılmıştır (Tablo 3.27). Sonuçlar, standart bir yöntem olan Azomethine-H yönteminin sonuçları ile karşılaştırılmıştır (Tablo 3.28). Buna göre elde edilen geri kazanım değerleri (%99-%104) oldukça iyidir. Hesaplanan %RSD değerleri ise kabul edilebilir düzeydedir (<%10). Ayrıca Azomethine-H yöntemi ile yapılan karşılaştırmada her iki yöntemle elde edilen sonuçlar arasında %95 olasılıkla anlamlı bir fark olmadığı bulunmuştur.

Yöntemin seçiciliği, 30 s biriktirme süresinde 1×10^{-5} mol/L ARS, 0.1 mol/L amonyum asetat-amonyak karışımı (pH 7.5) ve 50 µg/L bor içeren çözeltiye ARS ile kompleks yaptığı ve daha önceki çalışmada girişimci olduğu bilinen Ni(II), Al(III), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Cu(II), Sb(III) ve Ca(II), Mg(II) iyonlarının girişim etkileri pik akımında \pm %5 değişim esas alınarak incelenmiştir (Şekil 3.54, Tablo 3.29). Ca(II) hariç diğer iyonların burada da girişim yaptıkları görülmektedir. Bu girişimler ortama EDTA katılarak giderilebilir (Sb(III) hariç). Ancak, özellikle içme sularında bu iyonların derişimleri oldukça düşük düzeydedir. Bu nedenle geliştirilen yöntem içme sularında bor tayini için kolaylıkla uygulanabilir görülmektedir.

Sonuç olarak bu çalışmada ARS varlığında molibden ve bor tayini için iki yeni voltammetrik yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan molibden tayini HMDE yüzeyine adsorplanmış Mo-ARS kompleksindeki Mo(VI)'nın indirgenmesinin persülfat tarafından katalizlenmesine dayalı adsorptif katalitik katodik sıyırma voltammetrisi ile yapılmaktadır. Geliştirilen AdCtSV yöntemi Tablo 4.1'de molibden tayininde duyarlılığı iyi olan bazı yöntemlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna göre geliştirilen yöntemin molibden tayini için oldukça duyar bir yöntem olduğu görülmektedir. Ayrıca antimon dışında girişimcilerden

etkilenmemesi yönüyle spektroskopik yöntemlerden üstün iken, varolan voltammetrik yöntemlere alternatif oluşturmaktadır. Yeterince doğru, duyar, tekrarlanabilir, hızlı, kolay ve ucuz bir yöntem olarak düşünülebilir. Ayrıca içme suyu örneklerinde molibden tayini için uygulanabilir.

Tablo 4.1 Bazı duyar molibden tayin yöntemleri

Yöntem	Belirtme Alt Sınırı ($\mu\text{g/L}$)	Derişim Aralığı ($\mu\text{g/L}$)	Girişimler	Referans
UV-Vis	0.027	0.027 -2.500	NO_2^- , Cr(III), Au(II), Sn(II), Cd(II), Bi(III), Sn(IV), V(IV), V(V), Cr(VI), Mn(VII) I, S^2 , Fe(II), Fe(III)	20
ICP-MS	0.05	0-100	-	22
ETAAS	0.04	0.1-2.0	-	23
ICP-OES	0.02	-	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	25
GFAAS	0.08	0.2-4.0	-	36
DPASV	0.04	0.5-500.0	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , salisilat, VO_3^- , Ag^+ , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , Ni^{2+} , Sn^{4+} , TiO^{2+} , Tl^{3+} , UO_2^{2+} , VO^{2+} , ZrO^{2+}	44
DPAdCSV	0.06	0.1-20.0	yüzey aktif maddeler, Fe(III) ve Br^-	51
DP AdCtSV	0.046	0.15-5.00	Sb(III)	Bu çalışma

Çalışmanın ikinci kısmında ise ARS varlığında bor tayini için daha önce geliştirilen HMDE yüzeyine adsorplanmış B-ARS kompleksindeki ARS'nin yükseltgenmesine dayalı adsorptif anodik sıyırma voltammetrik yöntemin karbon pasta elektrotlarda uygulanabilirliği araştırılmıştır. Bunlardan yalın CPE ve CoPc-CPE'da HMDE'dakine benzer koşullarda bor tayini yapılabileceği gösterilmiştir. Özellikle CoPc-CPE'da 60 saniye biriktirme süresi için $1 \mu\text{g/L}$ ' nin altında olmak üzere oldukça duyar bor tayini yapılabilmektedir.

Bu yönüyle yöntem varolan voltammetrik bor tayin yöntemleri içerisinde duyarlığı en iyi olan yöntemdir. Ayrıca varolan spektrofotometrik ve atomik spektroskopik yöntemlere duyarlığın yanısıra ucuzluk, hız ve kolaylık gibi önemli üstünlükleri vardır (Tablo 4.2). İçme suyu örneklerinde bor tayini için uygulanabilir.

Tablo 4.2 Bazı duyar bor tayin yöntemleri

Yöntem	Belirtme Alt Sınırı ($\mu\text{g/L}$)	Derişim Aralığı ($\mu\text{g/L}$)	Girişimler	Referans
ICP-MS	0.015	-	Hafıza etkisi, C, matriks ve asit etkisi	60, 61, 65
ICP-OES	6.7	-	Fe(III), Si(IV), Na(I) K(I), Mg(II) Ca(II), Mineral asitler	60, 93
ETAAS	60	100-3000	Karbür oluşumu	62
UV-Vis	1.5	1.5-1200	Fe(III), Ti(IV), Zr(IV), Mo(VI), Al(III), W(VI), Pb(II), Ni(II), Mn(II), Co(III), Cu(II), Zn(II), Mg(II), La(III)	84
DPASV	15	15-500	Al(III), Zn(II), Fe(III), Pb(II), Sb(III)	109
DP AdASV	0.078	0.26–1.00	Ni(II), Al(III), Zn(II), Pb(II), Fe(III), Cu(II), Mg(II) ve Sb(III)	Bu çalışma

5 KAYNAKLAR

[1] Nişli, G., Ertaş, F.N., Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu II Kitabı Ed., Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Bornava-İzmir (2002), p.1.

[2] Şahin, İ., “Voltammetrik Yöntemlerle Bor Tayini ve Uygulamaları”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2007).

[3] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry Çeviri Ed. Kılıç, E., Köseoğlu, F., Bilim Yayıncılık (1996) p. 460-496.

[4] Radiometer Trace Lab 50 Introduction Manual.

[5] Yenigül, B., Ertaş, F.N., Voltammetrik Analiz Yöntemleri I, Eser Analiz Yaz Okulu Kitabı Ed., Henden, E., Gökçel, İ., Ertaş, F.N., Ege Üniversitesi, (2001), p. 154.

[6] Tural, H., Gökçel, H.İ., Ertaş, F.N., Enstrümental Analiz I Elektroanalitik Yöntemler, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No:186, Bornava-İzmir (2003), p.147.

[7] Nossol, E., Zarbin, A.J.G., “Carbon paste electrodes made from novel carbonaceous materials: Preparation and electrochemical characterization” *Electrochimica Acta*, **54**, (2008), 582.

[8] Ai, S., Zhou, Y., Yin, H., “Preparation and characteristic of cobalt phthalocyanine modified carbon paste electrode for bisphenol A detection” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **626**, (2009), 80.

- [9] Bedioui, F., Zagal, J.H., Cofre, R., Pereira-Rodrigues, N., “Electrocatalytic activity of cobalt phthalocyanine CoPc adsorbed on a graphite electrode for the oxidation of reduced L-glutathione (GSH) and the reduction of its disulfide (GSSG) at physiological pH” *Bioelectrochemistry*, **70**, (2007), 147.
- [10] Bobrowski, A., Zarebski, J., “Catalytic Systems in Adsorptive Stripping Voltammetry” *Electroanalysis*, **12**, (2000), 1177.
- [11] Czae, M., Wang, J., “Pushing the detectability of voltammetry: how low can we go?” *Talanta*, **50**, (1999), 921.
- [12] Ghasemi, J., Lotfi, S., Safaeian, M., Niazi, A., Ardakani, M.M., Noroozi, M., “Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of Alizarin Red S in Mixed Aqueous-Organic Solvent” *J. Chem.,Eng.*, **51**, (2006), 1530.
- [13] Dai, H.-P., Shiu, K.-K., “Voltammetric behavior of alizarin red S adsorbed on electrochemically pretreated glassy carbon electrodes” *Electrochimica Acta*, **43**, (1998), 2709.
- [14] Parker, G.A., *Analytical Chemistry of Molybdenum*, Springer-Verlag, New York, Tokyo, (1983).
- [15] Şendil, O., *Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Molibden tayininde Bazı İyonların girişimlerinin Sistemik Olarak İncelenmesi ve Girişimlerin Bastırılması, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, (1994).*
- [16] Das, A.K., Chakraborty, R., Cervera, M.L., de la Guardia, M., “ A review on molybdenum determination in solid geological samples” *Talanta* **71**, (2007), 987.
- [17] Di, J., Yang, T., “Spectrophotometric determination of molybdenum based on charge transfer complexes sensitized by copper(II)” *Talanta* **61**, (2003), 165.

[18] Pyrzynska, K., “Determination of molybdenum in environmental samples” *Analytica Chimica Acta* **590**, (2007), 40.

[19] Azeredo, L.C., Azeredo, M.A.A., Castro, R.N., Saldanha, M.F.C., Perez, D.V., “Separation and determination of molybdenum by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using quercetin immobilization on silica gel” *Spectrochimica Acta Part B* **57**, (2002), 2181.

[20] Filik, H., Tütem, E., Apak, R., “Use of the molybdenum-thiocyanate-rhodamine-6G ternary complex for spectrophotometric molybdenum determination without extraction” *Analytica Chimica Acta* **505**, (2004), 77.

[21] Ensafi, A.A., Khaloo, S.S., “Determination of trace molybdenum by catalytic adsorptive stripping voltammetry” *Talanta* **65**, (2005), 781.

[22] Huang, C.-Y., Lee, N.-M., Lin, S.-Y., Liu, C.-Y., “Determination of vanadium, molybdenum and tungsten in complex matrix sample by chelation ion chromatography and on-line detection with inductively coupled plasma mass spectrometry” *Analytica Chimica Acta* **466**, (2002), 161.

[23] Lopez-Garcia, I., Vinas, P., Romero-Romero, R., Hernandez-Cordoba, M., “Liquid chromatography-electrothermal atomic absorption spectrometry for the separation and preconcentration of molybdenum in milk and infant formulas” *Analytica Chimica Acta* **597**, (2007), 187.

[24] Taşcıoğlu, S., Şendil, O., Beyreli, Ş., “Micellar effect on the sensitivity of spectrophotometric Mo(VI) determination based on the formation of gallic acid complex providing evidence for the polyoxoanion structure of molybdate ions” *Analytica Chimica Acta* **590**, (2007), 217.

[25] Gil, R.A., Pasini-Cabello, S., Takara, A., Smichowski, P., Olsina, R.A., Martinez, L.D., “A novel on-line preconcentration method for molybdenum

determination by USN-ICP-OES with biosorption on immobilized yeasts” *Microchemical Journal* **86**, (2007), 156.

[26] Mubarak, A.T., Mohammed, A.A., Fawy, K.F., Al-Shihry, A.S., “Highly sensitive catalytic determination of molybdenum” *Talanta* **71**, (2007), 632.

[27] Shrivastava, K., Agrawal, K., Harmukh, N., “ Trace level determination of molybdenum in environmental and biological samples using surfactant-mediated liquid-liquid extraction” *Journal of Hazardous Materials* **161**, (2009), 325.

[28] Mousavi, M.F., Karami, A.R., “Catalytic-spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum(IV) ion” *Microchemical Journal* **64**, (2000), 33.

[29] Alkan, M., Kharun, M., Chemilenko, F., “Spectrophotometric determination of molybdenum with Alizarin Red S in the presence of poly(sulfonylpiperidinylmethylene hydroxide)” *Talanta* **59**, (2003), 605.

[30] Madrakian, T., Ghazizadeh, F., “Cloud-point preconcentration and spectrophotometric determination of trace amounts of molybdenum (VI) in steel and water samples” *Journal of Hazardous Materials* **153**, (2008), 695.

[31] Huang, X., Zhang, W., Xu, G., Han, S., Li, Y., Li, C., “Mixed micellar medium for the spectrophotometry determination of molybdenum in molybdenum/tungsten mixtures” *Talanta* **47**, (1998), 869.

[32] Zaijun, L., Yuling, Y., Jian, T., Jiaomai, P., “9-(2,4-dihydroxyphenyl)-2,3,7-trihydroxy-6-fluorone as analytical reagent for spectrophotometric determination of molybdenum in plant tissues” *Journal of Food Composition and Analysis* **18**, (2005) 561.

- [33] Varghese, A., Khadar, A.M.A., Kalluraya, B., “Simultaneous determination of titanium and molybdenum in steel samples using derivative spectrophotometry in neutral micellar medium” *Spectrochimica Acta Part A* **64**, (2006), 383.
- [34] Li, Q., Zhao, X., Guan, X., Liu, G., “A novel method of the separation/preconcentration and determination of trace molybdenum(VI) in water samples using microcrystalline triphenylmethane loaded with salicyl fluorane” *Analytica Chimica Acta* **562**, (2006), 44.
- [35] Felipe-Sotelo, M., Carlosena, A., Fernandez- Fernandez, E., Muniategui, S., Lopez-Mahia, P., Prada, D., “Evaluation of two atomisation modes for direct determination of molybdenum in complex matrices by ultrasonic slurry sampling-electrothermal atomic absorption spectrometry” *Analytica Chimica Acta* **524**, (2004), 329.
- [36] Ferreria, S.L.C., dos Santos, H.C., Campos, R.C., “The determination of molybdenum in water and biological samples by graphite furnace atomic spectrometry after polyurethane foam column separation and preconcentration” *Talanta* **61**, (2003), 789.
- [37] Felipe-Sotelo, M., Cal-Prieto, M.J., Carlosena, A., Andrade, J.M., Fernandez, E., Prada, D., “Multivariate optimization for molybdenum determination in environmental solid samples by slurry extraction –ETAAS” *Analytica Chimica Acta* **553**, (2005), 208.
- [38] Canfranc, E., Abarca, A., Sierra, I., Marina, M.L., “Determination of iron and molybdenum in a dietetic preparation by flame AAS after dry ashing” *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **25**, (2001), 103.
- [39] Agrawal, Y.K., Sharma, K.R., “Speciation, liquid-liquid extraction, sequential separation, preconcentration, transport and ICP-AES determination of Cr(III), Mo(VI) and W(VI) with calix-crown hydroxamic acid in high purity grade materials and environmental samples” *Talanta* **67**, (2005), 112.

- [40] dos Santos, H.C., Korn, M.G.A., Ferreira, S.L.C., “Enrichment and determination of molybdenum in geological samples and seawater by ICP-AES using calmagite and activated carbon” *Analytica Chimica Acta* **426**, (2001), 79.
- [41] Minakata, K., Suzuki, M., Suzuki, O., “Determination of molybdenum and/or ruthenium in urine using electrospray ionization mass spectrometry” *Analytical Biochemistry* **348**, (2006), 148.
- [42] Safavi, A., Shams, E., “Selective determination of ultra trace of molybdenum by catalytic adsorptive stripping voltammetry” *Analytica Chimica Acta* **396** (1999) 215.
- [43] Sun, Y.C., Mierzwa, J., Lan, C.R., “Direct determination of molybdenum in seawater by adsorptive cathodic stripping square-wave voltammetry” *Talanta* **52**, (2000), 417.
- [44] Stadlober, M., Kalcher, K., Raber, G., “A new method for the voltammetric determination of molybdenum(VI) using carbon paste electrodes modified in situ with cetyltrimethylammonium bromide” *Analytica Chimica Acta* **350**, (1997), 319.
- [45] de Andrade, J.C. de Almeida, A.M. Aleixo, L.M. Coscione, A.R. de Abreu, M.F. “Direct voltammetric determination of Mo(VI) in plants: the need for a multivariate study of interferences” *Analytica Chimica Acta* **487**, (2003), 243.
- [46] Puri, S., Dubey, R.K., Gupta, M.K., Puri, B.K., “Differential pulse polarographic determination of trace amounts of vanadium and molybdenum in various standard alloys and environmental samples after preconcentration of their morpholine-4-carbodithioates on microcrystalline naphthalene or morpholine-4-dithiocarbamate cetyltrimethyl-ammonium bromide-naphthalene adsorbent” *Talanta* **46**, (1998), 655.

[47] Zarei, K., Atabati, M., Ilkhani, H., “Catalytic adsorptive stripping voltammetry determination of ultra trace amount of molybdenum using factorial desing for optimization” *Talanta* **69**, (2006), 816.

[48] Sander, S., “Simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum(VI), uranium(VI), vanadium(V) and antimony(III)” *Analytica Chimica Acta* **394**, (1999), 81.

[49] İnam, R., Somer, G., “Differential pulse polarographic determination of trace selenium(IV) and molybdenum(VI) using the catalytic hydrogen wave” *Talanta* **50**, (1999), 609.

[50] Sugawara, K., Miyasita, T., Hoshi, S., Akatsuka, K., “Voltammetric detection of MoO_4^{2-} at a modified carbon paste electrode containing chitin” *Analytica Chimica Acta* **353**, (1997), 301.

[51] Ensafi, A.A., Khayamian, T., Atabati, A., “Simultaneous voltammetric determination of molybdenum and copper by adsorption cathodic differential pulse stripping method using a principal component artificial neural network” *Talanta* **57**, (2002), 785.

[52] Piech, R., Bas, B., Kubiak, W.W., “ The cyclic renewable mercury film silver based electrode for determination of molybdenum(VI) traces using adsorptive stripping voltammetry” *Talanta* **76**, (2008), 295

[53] Tyszczyk, K., Korolczyk, M., “Adsorptive stripping voltammetric determination of trace concentrations of molybdenum at an in situ plated lead film electrode” *Analytica Chimica Acta* **624**, (2008), 232.

[54] Wang, J., Wang, L., Han, Y., Jia, J., Jiang, L., Yang, W., Sun, Q., Lv, H., “PVC membrane electrode based on triheptyl dodecyl ammonium iodide for the selectivite determination of molybdate(VI)” *Analytica Chimica Acta* **589**, (2007), 33.

[55] Baykal, E.D., “Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum İçeren Boratlı Fosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, M.Sc. Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, (2003).

[56] Boron in Drinking-water, Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Addendum to Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 1998.

[57] Sarıkahya, Y., Güler, Ç., Sarıkahya, F., Genel Kimya (SI Birim Sistemi ile) Cilt II, Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları No:132, Bornava-İzmir (1989), p.499.

[58] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry Çeviri Ed. Kılıç, E., Köseoğlu, F., Bilim Yayıncılık (1996) p. E-8.

[59] Sun, D.H., Waters, J.K., Mawhinney, T.P., “Microwave digestion and ultrasonic nebulization for determination of boron in animal tissues by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with internal standardization and addition of mannitol”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12**, (1997) 675.

[60] Sah, R.N., Brown P.H., “Boron determination-A review of analytical methods”, *Microchemical Journal*, **56**, (1997) 285.

[61] Sun, D.H., Ma, R.L., Mcleod, C.W., Wang, X.R., Cox A.G., “Determination of boron in serum, plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Use of mannitol-ammonia as diluent and for eliminating memory effect”, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**, (2000) 257.

[62] Burguera, M., Burguera, J.L., Rondón, C., Carrero, P., “Determination of boron in blood, urine and bone by electrothermal atomic absorption spectrometry using zirconium and citric acid as modifiers”, *Spectrochimica Acta Part B*, **56**, (2001) 1845.

- [63] Şimşek, A., Korkmaz, D., Veliöglu, Y.S., Ataman, O.Y., “Determination of boron in hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and spectrophotometry”, *Food Chemistry*, **83**, (2003) 293.
- [64] Agency for toxicological substances and diseases registry, July 1992, Toxicological profile for boron, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp26.html>, 2005/09/02.
- [65] Probst, T.U., Berryman, N.G., Lemmen P., Weissfloch, L., Auberger, T., Gabel, D., Carlsson, J., Larsson, B., “Comparison of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry with quantitative neutron capture radiography for the determination of boron in biological samples from cancer therapy”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **12**, (1997) 1115.
- [66] Zaijun, L., Yuling, Y., Jiaomai, P., Jan, T., “1-(2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid as a reagent for the spectrophotometric determination of boron in ceramic materials”, *Analyst*, **126**, (2001) 1160.
- [67] Ramos, S.S., Reig, F.B., Gimeno-Adelantado, J.V., Yusá-Marco, D.J., Doménech-Carbó, A., Berja-Pérez, J.A., “Validation of a method for the determination of boron in ceramic materials by X-ray fluorescence”, *Spectrochimica Acta Part B*, **55**, (2000) 1669.
- [68] Kramer, H., “Determination of boron in silicates after ion exchange separation” *Anal. Chem.*, **27**-1, (1955) 144.
- [69] Brewster, D.A., “Colorimetric determination of boron in aluminum with 1,1-dianthrime” *Anal. Chem.*, **23**-12, (1951) 1809.

[70] Ellis, G.H., Zook, E.G., Baudisch, O., "Colorimetric determination of boron using 1,1-dianthrime" *Anal. Chem.*, **21-11**, (1949) 1345.

[71] Srivastava, R.D., Buren, P.R.V., Gesser, H., "Spectrophotometric determination of boron using barium chloranilate" *Anal. Chem.*, **34-2**, (1962) 209.

[72] Hatcher, J.T., Wilcox, L.V., "Colorimetric determination of boron using carmine" *Anal. Chem.*, **22-4**, (1950) 567.

[73] Callicot, D.L., Wolszon, J.D., "Carminic acid procedure for determination of boron" *Analytical Chemistry*, **31-84**, (1959) 1434.

[74] Fleet, M.E., "Spectrophotometric method for determining trace amounts of boron in rocks and minerals" *Anal. Chem.*, **39-2**, (1967) 253.

[75] Puphal, K.W., Merrill, J.A., Booman, G.L., Rein, J.E., "Determination of boron in aluminum-uranium fuel elements" *Anal. Chem.*, **30-10**, (1958) 1613.

[76] Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., *Standard Methods for The Examination of Water and Waste Water*, 19th Edition, (1995).

[77] Baker, A.S., "Modifications in the curcumin procedure for the determination of boron in soil extracts" *Agricultural and Food Chemistry*, **12-4**, (1964) 367.

[78] Thangavel, S., Dhavile, S.M., Dash, K., Chaurasia, S.C., "Spectrophotometric determination of boron in complex matrices by isothermal distillation of borate ester into curcumin", *Analytica Chimica Acta*, **502**, (2004) 265.

[79] Kuemmel, D.F., Mellon, M.G., "Ultraviolet absorptiometric determination of boron in aqueous medium using chromotropic acid" *Anal. Chem.*, **29-3**, (1957) 378.

[80] Reynolds, C.A., "Colorimetric determination of boron with Victoria Violet" *Anal. Chem.*, **31-6**, (1959) 1102.

- [81] Carrero, P., Malavé, A., Rojas, E., Rondón, C., Peña, P., Burguera, J.L., Burguera, M., “On-line generation and hydrolysis of methyl borate for the spectrophotometric determination of boron in soil and plants with azomethine-H”, *Talanta*, **68**, (2005) 374.
- [82] Spencer, R.R., Erdman, D.E., “Azomethine H colorimetric method for determining dissolved boron in water” *Environmental Science and Technology*, **13-8**, (1979) 954.
- [83] Demir B.S., Serindağ, O., “Determination of boron in grape (*Vitis vinifera*) by Azomethine-H spectrophotometric method” *Eurasian J. Of Anal. Chem.*, **1**, (2006) 11.
- [84] Zaijun, L., Zhengwei, C., Jian, T., “The determination of boron in food and seed by spectrophotometry using a new reagent 3,4-dihydroxyazomethine-H”, *Food Chemistry*, **94**, (2006) 310.
- [85] Zaijun, L., Zhu, Z., Jan, T., Hsu, C.G., Jiaomai, P., “4-Methoxy-azomethine-H as a reagent for the spectrophotometric determination of boron in plants and soils”, *Analytica Chimica Acta*, **402**, (1999) 253.
- [86] Zaijun, L., Qijun, S., Zhengwei, C., Qin W., Juan, Z., “1-(2,3,4-Trihydroxybenzylideneamino)-8-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid as reagent for spectrophotometric determination of boron in plants”, *Talanta*, **65**, (2005) 1307.
- [87] Van Staden, J.(Koos) F., Tsanwani, M.(Mutshutshu), “Determination of boron as boric acid in eye lotions using a sequential injection system” *Talanta*, **58**, (2002) 1103.
- [88] Chimpalee, N., Chimpalee, D., Boonyanitchayakul, B., “Flow-injection spectrofluorimetric determination of boron using Alizarin Red S in aqueous solution”, *Analytica Chimica Acta*, **282**, (1993) 643.

[89] Blanco, C.C., Campaña, A.G., Barrero, F.A., Ceba, M.R., “Simultaneous spectrofluorimetric determination of traces of molybdenum and boron in plant leaves”, *Analytica Chimica Acta*, **283**, (1993) 213.

[90] Economou, A., Themelis, D.G., Bikou, H., Tzanavaras, P.D., Rigas, P.G., “Determination of boron in water and pharmaceuticals by sequential-injection analysis and fluorimetric detection”, *Analytica Chimica Acta*, **510**, (2004) 219.

[91] Yamane, T., Kouzaka, Y., Hirakawa, M., “Continuous flow system for the determination of trace boron in iron and steel utilizing in-line preconcentration/separation by Sephadex column coupled with fluorimetric detection” *Talanta*, **55**, (2001) 387.

[92] Sarıca, D.Y., Ertuş, N., “Flow injection analysis for boron determination by using methyl borate generation and flame atomic emission spectrometry”, *Turkish Journal of Chemistry*, **25**, (2001) 305.

[93] Krejčová, A., Černohorský, T., “The determination of boron in tea and coffee by ICP-AES method”, *Food Chemistry*, **82**, (2003) 303.

[94] Park, C.J., Song, S., “Determination of boron in high-purity sulfuric acid by ester generation and isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **18**, (2003) 248.

[95] Coedo, A.G., Dorado, M.T., Padilla, I., “Evaluation of different sample introduction approaches for the determination of boron in unalloyed steels by inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Spectrochimica Acta Part B*, **60**, (2005) 73.

[96] Coedo, A.G., Dorado, T., Fernandez, B.J., Alguacil, F.J., “Isotope dilution analysis for flow injection ICP-MS determination of microgram per gram levels of boron in iron and steel after matrix removal” *Anal. Chem.*, **68**, (1996) 991.

- [97] Bellato, A.C.S., Giné, M.F., Menegário, A.A., “Determination of B in fluids by isotope dilution inductively coupled mass spectrometry with direct injection nebulization” *Microchemical Journal*, **77**, (2004) 119.
- [98] Demuth, N., Heumann, K.G., “Determination of trace amounts of boron in rainwater by ICP-IDMS and NTI-IDMS and the dependence on meteorological and anthropogenic influences”, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, (1999) 1449.
- [99] Alfassi, Z.B., Probst, T.U., “On the calibration curve for determination of boron in tissue by quantitative neutron capture radiography”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **428**, (1999) 502.
- [100] Qureshi, A.A., Arkam, M., Khan, M.A., Khattak, N.U., Qureshi, I.E., Khan, H.A., “Boron determination in tourmaline by neutron induced radiography”, *Radiation Measurements*, **34**, (2001) 345.
- [101] Baechler S., Kudejova P., Jolie J., Schenker J.-L., Stritt N., “Prompt gamma-ray activation analysis for determination of boron in aqueous solution” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **488**, (2002) 410.
- [102] Katagiri, J., Yoshioka, T., Mizoguchi, T., “Basic study on the determination of total boron by conversion to tetrafluoroborate ion (BF_4^-) followed by ion chromatography” *Analytica Chimica Acta*, **570**, (2006) 65.
- [103] Kumar, S.D., Maiti, B., Mathur, P.K., “Determination of boron by flow injection analysis using a conductivity detector” *Anal. Chem.*, **71**, (1999) 2551.
- [104] Carlson, R.M., Paul, J.L., “Potentiometric determination of boron as tetrafluoroborate” *Anal. Chem.*, **40**-8, (1968) 1292.
- [105] Boyd, C., “Indirect polarographic determination of boron” *Anal. Chem.*, **37**-12, (1965) 1587.

- [106] Doménech-Carbó, A., Sánchez-Ramos, S., Yusá-Marco, D.J., Moya-Moreno, M., Gimeno-Adelantado, J.V., Bosch-Reig, F., “Electrochemical determination of boron in minerals and ceramic materials”, *Analytica Chimica Acta*, **501**, (2004) 103.
- [107] Thunus, L., “Voltammetric determination of boron in plasma using Beryllon(III) as a ligand”, *Analytica Chimica Acta*, **318**, (1996) 303.
- [108] Şahin, İ., Nakiboğlu N., “Indirect determination of boron in water by cathodic stripping voltammetry” *Fresenius Environmental Bulletin*, **15**, (2006), 457.
- [109] Şahin, İ., Nakiboğlu, N., “Voltammetric determination of boron by using Alizarin Red S” *Analytica Chimica Acta*, **572**, (2006) 253.
- [110] Liu, N., Song, J. – F., “Catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of copper (II) on a carbon paste electrode” *Anal. Bional. Chem.*, **383**, (2005), 358.
- [111] Csanyi, L.J., “Reactions of molybdate ions with polyphenol reagents: Determination of molybdenum with Pyrocatechol Violet and Alizarin Red S” *Microchimica Acta*, **73**, (1980), 277