

**BAKIR VE BİZMUT’UN KARE DALGA VOLTAMETRİSİ İLE
AYNI ANDA TAYİNİ**

Kuddusi KARABODUK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ŞUBAT 2008
ANKARA**

Kuddusi KARABODUK tarafından hazırlanan BAKIR VE BİZMUT'UN KARE DALGA VOLTAMETRİSİ İLE AYNI ANDA TAYİNİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile KİMYA Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. A. Rehber TÜRKER

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Prof. Dr. Orhan ATAKOL

Kimya Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi

01/02/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Kuddusi KARABODUK

**BAKIR VE BİZMUT'UN KARE DALGA VOLTAMETRİSİ İLE
AYNI ANDA TAYİNİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Kuddusi KARABODUK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Şubat 2008**

ÖZET

Bu çalışmada, kare dalga voltametrisi kullanılarak Cu^{2+} ve Bi^{3+} iyonlarının aynı anda tayini için metot geliştirilmeye çalışılmıştır. Bunun için ilk önce kompleksleştirici olarak tiyosemikarbazit (TSC) kullanılmıştır. TSC bakır ile kompleks oluştururken ($E_p = -0,32$ V) bizmut ile etkileşmemiş ve analize bu özellikten yararlanılarak HClO_4 (pH 2) destek elektrolit ortamında devam edilmiş ve dolaylı bir yöntem uygulanmıştır. Buna göre; 0 V civarında bakır ve bizmut iyonlarına ait toplam bir pik akımı (i_t) elde edilmiştir. Daha sonra ortama -0,32 V'da meydana gelen Cu^{2+} -TSC etkileşimine ait indirgenme piki sabit kalana kadar yani çözelti içinde serbest Cu^{2+} kalmayana kadar TSC ilaveleri yapılmıştır. -0,32 V'daki bakıra ait sabit akım değeri ve kalibrasyon grafikleri kullanılarak 0 V civarındaki toplam akımın bakıra ait kısmı belirlendikten sonra bizmutun akım değeri bulunmuş, bizmuta ait bu akım değeri ile bizmut miktarı hesaplanmıştır. Çalışmanın bir diğer aşamasında değişik bir kompleksleştirici olan etilendiamintetraasetik asit (EDTA) kullanılmıştır. Bu çalışmada destek elektrolit olarak seçilen amonyak/amonyum klorür ortamında pH 8-11,5 arasında denemeler yapılmıştır. Böylece Cu^{2+} -EDTA ve Bi^{3+} -EDTA bileşiklerine ait indirgenme piklerinin birbirinden ayrılmaları incelenmiş ve her iki katyonun aynı anda doğrudan analiz edilebileceği görülmüştür. Bunun üzerine metot $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}] = 1$ olan sentetik numuneye uygulanmış ve $1,92 \times 10^{-5}$ M olan bakır ve bizmut sırasıyla

$(1,85 \pm 0,09) \times 10^{-5}$ M ve $(2,0 \pm 0,3) \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. $[Cu^{2+}]/[Bi^{3+}]$ oranları değiştirilerek yöntem denenmiş ve analizde bizmut miktarının bakıra göre fazla olması durumunda geri kazanımın daha fazla olduğu görülmüştür. Bu yönteme çeşitli anyon ve katyonların girişim etkileri incelenmiştir. Yöntem diğer bir çalışma olan H-noktası standart ekleme metodu (HPSAM) ile karşılaştırılmıştır.

Bilim Kodu : 201.1.004

Anahtar kelimeler : Bakır, bizmut, TSC, EDTA, HPSAM, kare dalga voltametrisi, tayin

Sayfa Adedi : 53

Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Erdoğan Hasdemir

**SIMULTANEOUS DETERMINATION OF COPPER AND BISMUTH
BY SQUARE WAVE VOLTAMMETRY
(M.Sc. Thesis)**

Kuddusi KARABODUK

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
February 2008**

ABSTRACT

The aim of this study is to develop a new method in the simultaneously determination of Cu^{2+} and Bi^{3+} cations together with using square wave voltammetry. In first study, thiosemicarbazide (TSC) has used for complexing agent in HClO_4 (pH 2) media. Copper has effected ($E_p = -0,32$ V) and formed a complex with TSC but bismuth hasn't effected from TSC. After these observations an indirect method was decided to use. So that total peak current (i_t) gained belongs to copper and bismuth nearly 0 V. Then we added TSC to media until Cu^{2+} -TSC specific complex peak (-0,32 V) to stay strictly. At this point there is no free copper in the solution. The current value of copper complex and calibration graphic in this media was used for determination of copper amount. After bismuth amount was determined to use total peak current at 0 V and calibration graphics belong to bismuth and copper. In second study for complexing agent has used EDTA. Some experiments has made between pH 8-11,5 media which has used support electrolyte $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$. In these experiments we researched Cu^{2+} – EDTA and Bi^{3+} - EDTA complexes peaks in solution at different pH values. It seemed these two cations can be simultaneously determination in this method. Whereupon has worked with a sample which presented $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}] = 1$ and $1,92 \times 10^{-5}$ M in solution. We measured to $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{Bi}^{3+}]$, $(1,85 \pm 0,089) \times 10^{-5}$ M and $(2,00 \pm 0,28) \times 10^{-5}$ M respectively. Then we studied with different $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}]$ ratios and this

method is giving less error rate when we used more amount of bismuth than copper. This method is studied with another anions and cations and is researched interference effects. This method compared with HPSAM method.

Science Code : 201.1.004

**Key Words : Copper, bismuth, TSC, EDTA, HPSAM, square wave
voltammetry, determination**

Page Number : 53

Adviser : Prof. Dr. Erdoğan Hasdemir

TEŞEKKÜRLER

Çalışmalarım süresince benden yardım ve katkılarını esirgemeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR'e yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Dr. Halit ARSLAN'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Her türlü maddi ve manevi desteklerini gördüğüm başta ailem olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ayrıca her zaman yanımda olan Tuğba TABANLIGİL'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Bakır.....	3
2.2. Bizmut.....	4
2.3. Kare Dalga Polarografisi ve Voltametrisi.....	5
2.4. Sıyırma Metotları.....	8
2.5. H-Noktası Standart Ekleme Metodu (HPSAM).....	9
2.6. Kaynak Araştırması.....	10
3. DENEYSEL KISIM.....	13
3.1. Materyal ve Metot.....	13
3.1.1. Polarografi cihazı.....	13
3.1.2. Hücre ve elektrotlar.....	13
3.1.3. pH Metre.....	13
3.1.4. Cıvanın temizlenmesi.....	13
3.1.5. Argon gazı.....	14

Sayfa

3.1.6. Deiyonize su.....	14
3.1.7. Çözeltiler ve hazırlanışları.....	14
3.1.8. Yöntem.....	15
3.2. Deneysel Bulgular ve Tartışma.....	17
3.2.1. Cu^{2+} ve Bi^{3+} nın TSC varlığında aynı anda kare dalga voltametrisi ile tayini.....	17
3.2.2. Cu^{2+} ve Bi^{3+} un $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ – EDTA’ lı ortamda tayini.....	27
3.2.3. Cu^{2+} ve Bi^{3+} un HPSAM Metodu ile anodik sıyırma voltametrisi kullanarak aynı anda analizi.....	41
3.3. Sonuç ve Öneriler.....	46
KAYNAKLAR.....	50
ÖZGEÇMİŞ.....	53

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Değişik ortamlarda Cu^{2+} -TSC etkileşimleri	18
Çizelge 3.2. Cu^{2+} -TSC yapısının değişik pH lar da ki E_p ve i_p 'leri.....	19
Çizelge 3.3. HClO_4 'lü ortamda Cu^{2+} ilaveleri ile elde edilen akım değerleri.....	22
Çizelge 3.4. HClO_4 'lü ortamda Bi^{3+} ilaveleri ile elde edilen akım değerleri.....	23
Çizelge 3.5. pH değişimi ile pik potansiyellerinin değişimi.....	31
Çizelge 3.6. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ - EDTA'lı ortamda Cu^{2+} ilaveleri ile elde edilen akım değerleri.....	33
Çizelge 3.7. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Bi^{3+} ilaveleri ile elde edilen akım değerleri.....	34
Çizelge 3.8. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda $\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ oranı 1 iken bakır ve bizmut tayinleri, standart sapmaları, güven seviyeleri ve % hataları (n=5).....	36
Çizelge 3.9. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda değişik oranlardaki $\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ ikilisinin tayinleri, standart sapmaları, güven seviyeleri ve % hataları.....	38
Çizelge 3.10. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda numunelerden elde edilen standart sapmalar ve güven seviyeleri.....	40

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu.....	6
Şekil 2.2. Tersinir bir reaksiyon için potansiyele karşı akım cevabı.....	7
Şekil 2.3. HPSAM’da eğimi farklı iki eğriye ait kesim noktası.....	9
Şekil 3.1. HClO ₄ ’lü ortamda Cu ²⁺ ilavelerine karşılık alınan cevaplar.....	18
Şekil 3.2. Cu ²⁺ /TSC yapısının değişik pH’lar daki voltamogramı.....	19
Şekil 3.3. HClO ₄ ’lü ortamda Bi ³⁺ ve TSC karışımının voltamogramı.....	20
Şekil 3.4. HClO ₄ ’lü ortamda Cu ²⁺ ve Bi ³⁺ , a ait toplam akım.....	21
Şekil 3.5. HClO ₄ ’lü ortamda Cu ²⁺ ilaveleri.....	22
Şekil 3.6. HClO ₄ ’lü ortamda Cu ²⁺ kalibrasyon grafiği.....	23
Şekil 3.7. HClO ₄ ’lü ortamda Bi ³⁺ ilaveleri.....	24
Şekil 3.8. HClO ₄ ’lü ortamda Bi ³⁺ kalibrasyon grafiği.....	24
Şekil 3.9. TSC’li ortamda Cu ²⁺ ilaveleri.....	25
Şekil 3.10. TSC’li ortamda Cu ²⁺ ilaveleri ile oluşan kalibrasyon grafiği.....	26
Şekil 3.11. NH ₃ /NH ₄ Cl’li ortamda Cu ²⁺ ve Bi ³⁺ voltamogramları	27
Şekil 3.12. NH ₃ /NH ₄ Cl – EDTA’lı ortamda Cu ²⁺ ve Bi ³⁺ voltamogramları	28
Şekil 3.13. NH ₃ /NH ₄ Cl – EDTA’lı ortamda Cu ²⁺ /Bi ³⁺ iyonları üzerine Cu ²⁺ ilaveleri.....	29
Şekil 3.14. NH ₃ /NH ₄ Cl – EDTA’lı ortamda Cu ²⁺ /Bi ³⁺ iyonlar üzerine Bi ³⁺ ilaveleri.....	30
Şekil 3.15. pH 8 NH ₃ /NH ₄ Cl - EDTA’lı ortamda Cu ²⁺ -Bi ³⁺ voltamogramı.....	32
Şekil 3.16. pH 8 NH ₃ /NH ₄ Cl-EDTA’lı ortamda Cu ²⁺ ilaveleri.....	33
Şekil 3.17. pH 8 NH ₃ /NH ₄ Cl-EDTA’lı ortamda Cu ²⁺ kalibrasyon grafiği.....	34

Şekil	Sayfa
Şekil 3.18. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Bi^{3+} ilaveleri.....	35
Şekil 3.19. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Bi^{3+} kalibrasyonu grafiği	35
Şekil 3.20. HNO_3 'lü ortamda Cu^{2+} , Bi^{3+} ve $\text{Cu}^{2+} + \text{Bi}^{3+}$ un sıyırma voltamogramları.....	42
Şekil 3.21. HNO_3 'lü ortamda $\text{Cu}^{2+} + \text{Bi}^{3+}$ üzerine Cu^{2+} ilaveleri ile oluşan sıyırma voltamogramı.....	43
Şekil 3.22. HNO_3 'lü ortamda HPSAM ile Cu^{2+} analizi.....	44
Şekil 3.23. HNO_3 'lü ortamda $\text{Cu}^{2+} + \text{Bi}^{3+}$ üzerine Bi^{3+} ilaveleri ile oluşan sıyırma voltamogramı.....	45
Şekil 3.24. HNO_3 'lü ortamda HPSAM ile Bi^{3+} analizi.....	45

1. GİRİŞ

Bakır ve bizmut çevresel önemleri olan iki ayrı metaldir [1]. Bizmut yerkabuğunda nadir bulunan elementlerden biridir [2]. Bizmut bileşikleri yarı iletkenlerde, kozmetik ürünlerinde, metalürji ve alaşım sanayinde, demir pik dökümlerinde, elektronikte, yağlama yağları ve greslerde, boyar maddelerde, ilaçlarda, kontak lens temizleme çözeltisinde, nükleer reaktör soğutma sıvılarında, şekerin saflaştırma işlemlerinde kullanım sahası bulmaktadır [3]. Bakır doğada çok çeşitli yapılar içerisinde ancak çok düşük derişimlerde bulunur. Örneğin, bakır içeriği suda 0,05 mg/L'yi geçtiği takdirde su, kirli su sınıfına girmektedir [4]. Bakır, enzim ve proteinlerin en önemli bileşenidir, ayrıca biyolojik yapılar için de elzem bir elementtir [5]. Bunun yanı sıra bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup sanayide (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlı kullanılmaktadır [6]. Dolayısı ile bakırın ve bizmutun nicel tayinleri için hassas, seçici yöntemlerin geliştirilmesi gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Bu iki katyonun tek tek tayinlerinin yapıldığı pek çok elektro analitik çalışma literatürde yer almaktadır. Bu çalışmalarda; su, gıda ve çeşitli numunelerindeki bakır miktarı, 2-(2,3,5-triazolilazo)-5-dimetilaninobenzonik [7], 2-merkaptobenzimidazol [8], α -benzilmonooksim [9], SCN^- [10], fenilpiridiketonoksim (PPKO) [11], gibi kompleksleştiriciler kullanarak adsorptif katodik sıyırma voltametrisi ile başka metallerin yanında tayin edilmiştir. Ayrıca inek karaciğerindeki bakır, pirogallol kırmızısı ile [5], zeytin yağındaki bakır miktarını, bakırın 5,5 dimetilsikloheksan-1,2,3-trion 1,2-dioksim 3-tiyosemikarbazon (DCDT) ile verdiği kompleksle [12], şeker kamışının fermantasyonu sonucu elde edilen Rom adlı içki içindeki bakır miktarını ise kurşun ve çinko varlığında analiz etmişlerdir [13]. Bizmut miktarı; alizarin kırmızısı [2], 1,2-fenildioksidiasetik asit [14] gibi kompleksleştiriciler kullanılarak adsorptif sıyırma voltametrisi ile tayin edilmiştir. Ayrıca bizmutun analizi için; 1-(2-piridilazo)-2-naftol içeren modifiye bir elektrot (doğrudan bizmuta duyarlı elektrot) yapılmıştır [15]. Bunun yanı sıra camsı karbon elektrodunun üzeri iyon değiştirme

özelliğine sahip tosfleks ile kaplanmış daha sonra tosfleks üzerinde cıva ile kaplanarak, yapılan elektrotla bizmut analizi yapılmıştır [16]. Bu analiz sonuçları yüksek duyarlılıkta olmasına rağmen, bakır ve bizmutu birlikte içeren bir numuneye uygulanmamıştır. Bunun nedeni; bakır ve bizmutun indirgenme piklerinin üst üste olmaları ve cıvanın yükseltgenme pikinin bu iki katyonun indirgenme piklerine yakın olmasından dolayı sonuç alınamaması veya analiz sonuçlarının düşük kalitede olmasıdır. Bu problemi aşabilmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Örneğin; bizmut ve bakır indirgenme piklerini birbirinden ayırmak için rezorsinol [17] ile numune işleme tabi tutulduktan sonra adsorptif sıyırma voltametrisi ile analizleri yapılmıştır. Benzer olarak NFR (2-antrasin sülfonik asit, 4-amino-9,10-dihidro-1,3-dihidroksi-9,10-diokso- monosodyum tuzu) ile bakır ve bizmut kompleksleştirilerek adsorptif sıyırma voltametrisi ile analiz etme [18] çalışması yapılmıştır. Bir başka çalışmada Morin [19] yardımıyla iki farklı biriktirme potansiyeli uygulanarak bakır ve bizmut tayin edilmeye çalışılmıştır.

Literatürde bakır ve bizmut pikleri gibi tamamen veya kısmen örtüşen pikler veren, birbirine girişim yapan ikili ya da çoklu kimyasal maddelerin aynı ortamda tayin edilebilmelerine imkan veren H-noktası standart ekleme yöntemi (HPSAM) olarak bilinen ve genellikle spektroskopik yöntemlerle kullanılan teknik bakır ve bizmut için uygulanmış ve her iki katyon aynı anda tayin edilebilmiştir [20].

Çalışmaların pek çoğunda sıyırma teknikleri ve kompleksleştiriciler kullanılmıştır. Buradan hareketle bu çalışmada tiyosemikarbazit (TSC) [21] ve etilendiamintetraasetik asit (EDTA) kompleksleştirici olarak seçilmiştir. Çalışmamıza referans olması amacıyla HPSAM yöntemi [20] literatürde verildiği şekliyle aynen uygulanmış ve sonuçların karşılaştırması yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Bakır

Bakırın atom numarası 29 (geçiş elementi), molekül kütlesi 63,546 gram, yoğunluğu 8,96 g/ml, erime noktası 1083 °C, kaynama noktası 2567 °C'dır. Kristal yapısı kübiktir. Atmosfer koşullarında metalik gri tonunda bulunmayan iki metalden biri olan bakır, M.Ö. 5000 yılından beri tanınmaktadır. Doğada iki yüzden fazla bakır minerali bulunmakla beraber sadece yirmi tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir ve dünya bakır rezervlerinin % 68'ine Şili, ABD, Rusya Federasyonu, Zambiya, Peru, Zaire ve Kanada; % 32'sine ise diğer ülkeler olmak üzere yaklaşık $6,5 \times 10^8$ ton olarak tahmin edilmektedir. Yıllık üretim miktarı, 14 milyon ton (2001 yılı) civarındadır [22-25].

Sanayide bakırın önemli rol oynamasının ve çeşitli alanlarda kullanılmasının nedeni çok farklı özelliklere sahip olmasıdır. Bakırın en önemli özelliklerinin arasında yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınmaya ve korozyona direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri sayılabilir. Ayrıca alaşımları çok çeşitli olup sanayide (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlarla kullanılmaktadır [24, 26].

Bakır genel kimyasal özelliklerinden dolayı doğaya yayılımı açısından “Atmofil” (hava sever) grupta yer alması nedeniyle, atmosferde bir miktar bakır bulunmaktadır. Atmosferde bulunan bakır derişimi üretim yapan sanayi birimine uzaklıkla değişmektedir. Bakır “Lithofil” (kaya sever) elementler gibi suda çözünerek geniş bir alana dağılabilir bu nedenle de çevresel açıdan bakır iki grupta da değerlendirilir. Atmosfere yayılan bakırın ancak % 1'i biyolojik kullanılabilir iyon halinde kalırken diğer kısım çöker. Örnek olarak; tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır derişimi $5-50 \text{ ng/m}^3$, sanayi bakımından kirletilmemiş bölgelerdeki deniz suyundaki bakır derişimi $0-15 \text{ µg/L}$ ve tatlı suda ise $1-20 \text{ µg/L}$ 'dir. Doğal suların pH değerine bağlı olarak çözünürlük değerindeki azalma sonucu, bakır suların dibinde çöker. Doğal yeraltı tatlı sularının dip tortularında $16-5000 \text{ mg/kg}$ (kuru ağırlık) arasında ve

deniz dip tortusunda 2-740 mg/kg (kuru ağırlık) bakır bulunmaktadır. Kirletilmemiş toprakta bakır konsantrasyonu ortalama 30 mg/kg (sınır değerleri 2-50 mg/kg) seviyelerindedir. Hastanelerde kapı kolları ve elle sıkça temas edilen bölgeler bakır alaşımlarından imal edilen malzemelerden yapılır ve malzemenin antiseptik özelliğinden yararlanılarak mikropların yayılması engellenir [6].

Bakır vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Erişkinlerde ortama 50-120 mg bulunan bakır, amino asitler, yağ asitleri ve vitaminlerin normal koşullarda metabolizmadaki reaksiyonlarının vazgeçilmez ögesidir. Birçok enzim ve proteinin yapısında bulunan bakır, demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevi üstlenir [6].

2.2. Bizmut

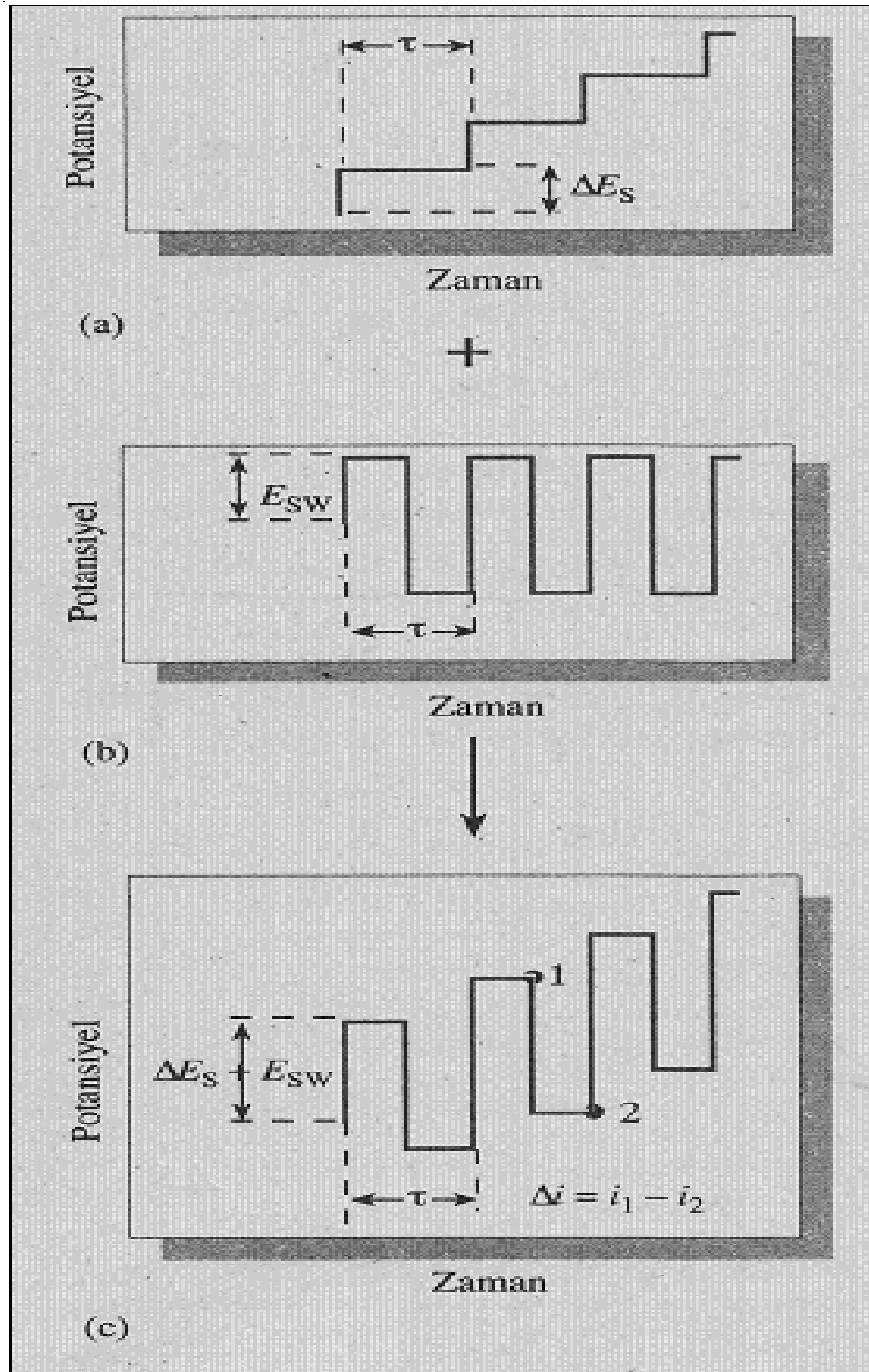
Periyodik tablonun V A grubundaki azot ailesinin en metali ve en az bulunan elementidir (Atom numarası 83, molekül kütlesi 208,98 gram, yoğunluğu 9,8 g/ml). Bizmut, bütün metaller içinde en diyamagnetik (en güç mıknatıslanan) ve cıvadan sonra ısı iletkenliği en düşük olanıdır. Parlak, kaba kristalli ve gevrek bir metaldir; çok sert ve sünek olmamakla birlikte oldukça dövülgendir. Kırmızıya çalan kalay beyazı rengiyle bütün metallerden ayrılan bizmut 1450'de bulunmuştur. Doğada genellikle serbest (element halinde), bazen de bizmut sülfür (Bi_2S_3) ve bizmut oksit (Bi_2O_3) gibi bileşikler halinde bulunan bizmut, çoğu kez kalay, kurşun ve bakır cevherleriyle bir aradadır ve bu cevherlerin arıtımı sırasında bir yan ürün olarak ayrılır. Oksitini karbonla indirgeyerek ya da bileşimdeki kükürdü gidermek üzere sülfürünü odun kömürü ve demir eşliğinde kavurarak da saf bizmut metali elde edilebilir. Bizmut oda sıcaklığında havada kararmaz, ama ısıtıldığı zaman yüzeyinde, öbür metal oksitlerine benzemeyen kahverengimsi sarı renkte bir oksit katmanı oluşur. Akkor sıcaklığında su buharıyla tepkimeye giren, buna karşılık havasız ortamda soğuk sudan etkilenmeyen, kükürt ve halojenlerle doğrudan birleşen bizmut hidroklorik asitten etkilenmez, sıcak sülfürik asitten çok az etkilenir ancak seyreltik ya da derişik nitrik asitte hızla çözünür.

Bizmutun, katı hale geçerken %3,32 oranında genleşmek gibi ilginç ve farklı bir özelliği vardır. Bu alaşımlar, bizmutun soğudukça genleşme özelliği nedeniyle, sıvı olarak döküldükleri kapta soğuyup katı hale geçerken, kabın şeklini alırlar. Soğudukça genleşme özelliği sayesinde bizmut alaşımları, özellikle ince ayrıntılı metal döküm parçalarının üretimine elverişlidir. Bizmut alaşımlarının ergime noktası düşük olduğundan, özel lehimlerde, otomatik püskürtme başlıklarında, yangın kapılarının otomatik açılma düzeneklerinde, sigortalarda, basınçlı gaz silindirlerinin güvenlik tapalarında ve çeşitli türden yangın detektörlerinde kullanılır. Soğutma sistemlerinin termoelektrik donanımında bizmut tellür (Bi_2Te) ve bizmut selenürden (Bi_2Se_4) yararlanır. Bizmut fosfomolibdat ($\text{BiPMo}_{12}\text{O}_{40}$), propilen ve amonyağın havayla yükseltgenerek, akrilik liflerin, plastiklerin ve boyaların hammaddesine olan akrilonitrile dönüştürülmesinde kullanılan çok etkili bir katalizördür. Bizmut tuzları tıpta genellikle sindirim bozukluklarının tedavisinde, sindirim yollarının X-ışınlarıyla incelenmesinde, deri yaralarının ve enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılır. Bizmut oksiklorür (BiOCl), dudak boyalarına, ojelere ve göz farlarına sedefli görünüm veren bir katkı maddesidir. Bilinen en yüksek elektronegatifliğe sahiptir. Lastik üretiminde, cam ve seramik sanayinde, eczacılıkta ve parfümeride de kullanımı vardır. Isıl uç olarak da kullanılan bizmut, nükleer santrallerde U-235 ve U-233 izotoplarını içeren yakıtların taşınmasında kullanılmaktadır. MnBi 'den elde edilen "Bismanol" adlı alaşım, yüksek kaldırma kuvvetine sahip, kalıcı bir mıknatıstır [27, 28].

Bu denli çeşitli ve önemli kullanım alanları olan elementlerin bulundukları ortamda tek tek veya birlikte analizleri önem kazanmıştır.

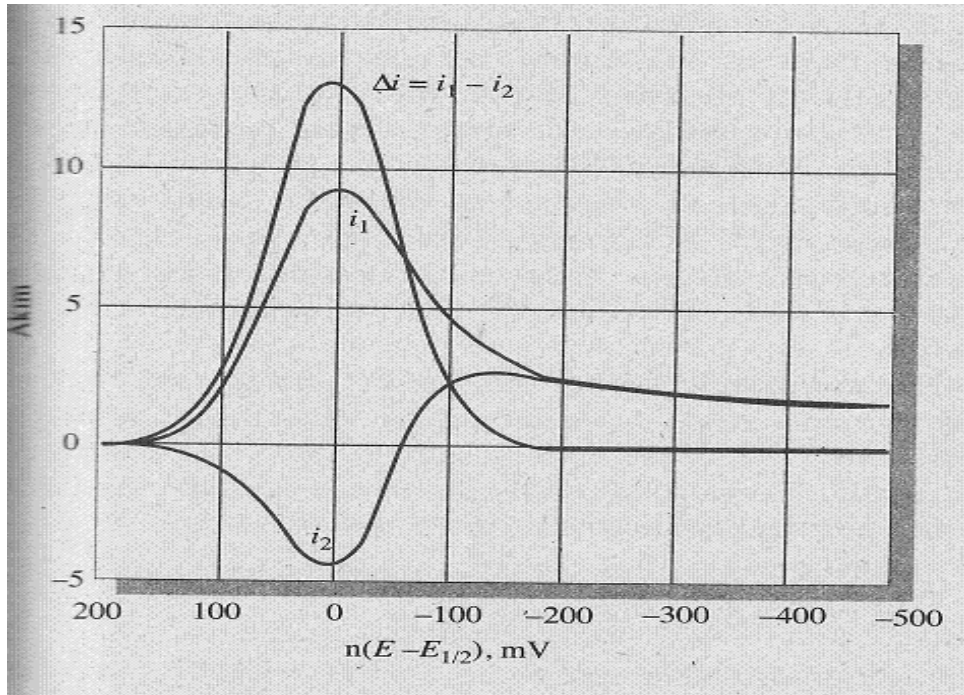
2.3. Kare Dalga Voltametrisi

Kare dalga voltametrisi son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls polarografi tekniğidir. Voltamogramın tamamı 10 ms'den daha az sürede elde edilir. Damlayan cıva elektrodu ile tarama, bir damla ömrünün son birkaç saniyesi içerisinde yükleme akımı hemen hemen sabitken gerçekleştirilir.



Şekil 2.1. Bir kare dalga voltametrisinde uyarma sinyalinin oluşumu

Şekil 2.1.c'de kare dalga voltametrisinde b'deki pulsun a'daki basamak sinyali üzerine bindirilmesiyle elde edilen uyarma sinyali görülmektedir. Basamaklı sinyalde her basamağın boyu ve puls periyodu (τ) eşittir ve yaklaşık 5 ms civarındadır. Basamaklı sinyalin potansiyel basamağı (ΔE_s) genellikle 10 mV'dur. Pulsun büyüklüğü ($2 E_{sw}$) genelde 50 mV'dur. Sistemin bu şartlar altında çalıştırılması 200 Hz'lik puls frekansına karşılık gelir ve bu durumda 1 V'luk tarama 0,5 s de yapılır. Tersinir bir indirgenme reaksiyonunda bir pulsun boyutu, ileri tarama sırasında oluşan ürünün geri tarama sırasında yükseltgenmesini sağlayacak kadar büyüktür. Böylece Şekil 2.2'de gösterildiği gibi, ileri puls bir katodik akımı (i_1) geri puls da bir anodik akımı (i_2) oluşturur. Genellikle voltamogramları elde etmek için bu akımların farkı (Δi) ile potansiyel grafiğe geçirilir. Bu fark derişimle doğru orantılıdır; pik potansiyeli de polarografik yarı dalga potansiyeline karşılık gelir. Ölçüm son derece hızlı yapıldığından, birkaç voltametrik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliğini artırmak mümkündür.



Şekil 2.2. Tersinir bir reaksiyon için potansiyele karşı akım cevabı

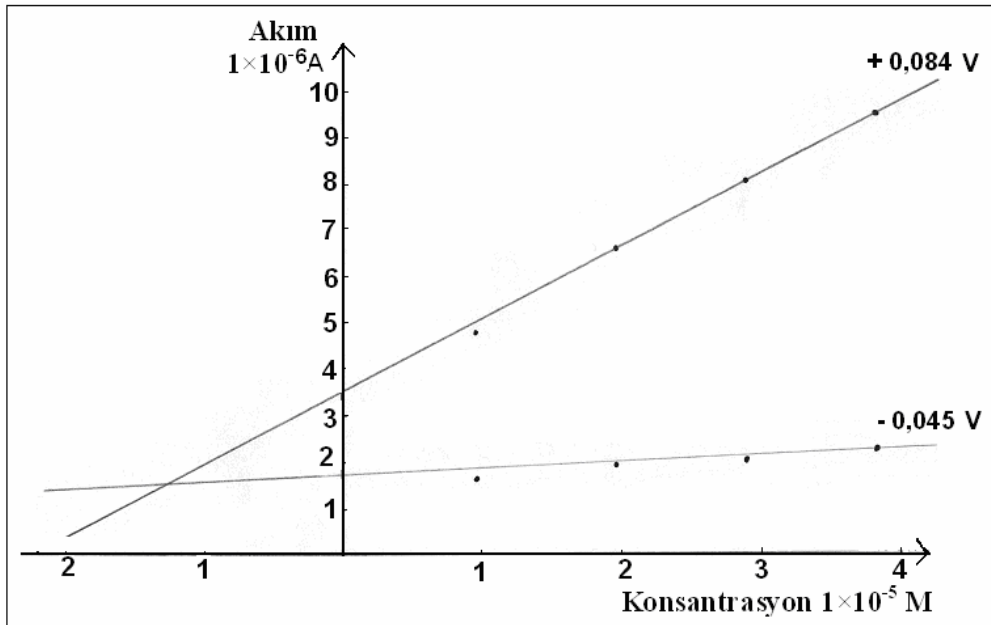
2.4. Sıyırma Yöntemleri

Amalgam oluşturan katyonlar çözeltiden cıva damlası içine uygun bir gerilimde indirgenerek toplanabilir. Böylece 5-20 cm³ hacimdeki çözeltiden hacmi 10⁻³-10⁻⁴ cm³ olan damla içine madde elektrolizle toplanarak deriştirilmiş olur. Bu ön deriştirme işlemi ile damla içindeki derişim çözeltidekine göre ve elektroliz süresine bağlı olarak 10-1000 kat daha artırılmış olur. Ön elektroliz işlemi indirgenecek katyonun E_{1/2} değerinden daha negatif gerilim değerlerinde yapılır. Cıva elektrot içine çözeltide karışım halinde bulunan metal iyonlarının tümü biriktirmek istendiğinde elektroliz, bunların en zor indirgeneninin E_{1/2} değerinden daha negatif değerlerde yapılır. Ön deriştirme işleminden sonra cıva elektroduna ters yönde belli bir hızla potansiyel taraması uygulanır ve bu sırada cıva damlası içerisinde biriken metaller yükseltgenerek elektrottan sıyrılır ve çözeltiye geçerler. Bu sıyırma işlemi sırasında elde edilen voltamogramdaki pik akımlarından yararlanarak nicel analiz yapılır. Elde edilen piklerin yükseklikleri metal iyonunun çözeltideki derişimine, ön deriştirme gerilimine ve süresine, çözeltinin karıştırılma hızına ve sıyırma sırasında uygulanan potansiyel tarama hızına bağlıdır.

Sıyırma yöntemleri anodik ve katodik olmak üzere ikiye ayrılır. Anodik sıyırma yönteminde; 1. basamakta negatif potansiyel uygulanarak katodik biriktirme işlemi yapılır. 2. basamakta potansiyel anodik yönde taranır. İndirgenmiş iyonlar tekrar çözelti içine yükseltgenirken bir akım oluşur. Bu akımdan numune hakkında bilgi edinilir. Katodik sıyırma yönteminde, 1. basamakta çalışma elektroduna biriktirme potansiyeli uygulanarak biriktirme yapılır. Çözelti içerisindeki iyonların taşınmasını sağlamak için çözelti karıştırılır. 2. basamakta biriktirilen madde katodik potansiyel taramasıyla (negatif potansiyel yönünde) çözeltiye sıyrılır (katodik çözünme). Bu yöntemlerin kullanılma sebebi; derişimi çok düşük olan maddeleri küçük bir hacimde toplayıp zenginleştirmektir. Zenginleştirme işlemleri 1. basamakta gerçekleştirilir.

2.5. H-Noktası Standart Ekleme Yöntemi (HPSAM)

Bu yöntem, standart ekleme prensibine dayanır ve birbirine girişim yapan A ve B türlerini herhangi bir ayırma işlemine gerek duymadan bir arada iken analizlerinin yapılmasını mümkün kılar. Burada önce iki türün voltamogramı alınır. A türünün analizi için B türüne ait voltamogram üzerinde B'nin akım değerinin sabit olduğu, A'nın akım değerlerinin ise farklı etkilenme gösterdiği, yani sabit olmadığı iki adet potansiyel (V_1 , V_2) belirlenir. Sabit akım olmasının sebebi B türünden gelen akım değerinin A türü için ölçülecek akım değerlerine etkisini en aza indirmektir. İki farklı potansiyel belirlenmesinin sebebi ise numune üzerine yapılacak standart A eklemeleri ile elde edilecek akım-derişim doğrularının farklı eğimlerde olmasını temin etmektir. Bu iki doğru bir noktada kesişmelidir (H noktası). Bu kesişme noktası numune içindeki A türüne ait akım (i_H) ve derişim (C_H) bilgilerini verir. Örnek bir grafiksel çalışma Şekil 2.3'de görülmektedir.



Şekil 2.3. HPSAM'da eğimi farklı iki eğriye ait kesim noktası

2.6. Kaynak Araştırması

Bakır, bizmut ve bunların ikisinin bir arada oldukları durumda nicel analizlerini kapsayan literatür özeti aşağıda verilmiştir.

Shams, bizmut analizini 0,1 M HNO_3 'li ortamda bizmutun alizarin kırmızısı ile oluşturduğu kompleksin +0,05 V civarında verdiği pikten yararlanarak yapmışlardır. Diferansiyel puls katodik sıyırma voltametrisinin (DPCSV) kullanıldığı çalışmada tayin sınırı 0,5 nM olarak bulunmuştur [2].

Safavi ve arkadaşları, pH 3 deki fosfat tamponunda bakırın pirogallol kırmızısı ile verdiği kompleksten (-0,2 V) yararlanarak AdCSV ile tayin etmişlerdir. Yöntemi inek karaciğerindeki bakırı tayin etmek için kullanmışlar ve % 92-108'lik geri kazanımla bulmuşlardır. Tayin sınırını 0,07 ng/ml olarak belirlemişlerdir [5].

Lu Guanha ve arkadaşları, bakırı, bakırın 2-(2,3,5-triazolilazo)-5-dimetilaninobenzonik ile verdiği kompleksin destek elektrolit olarak seçilen potasyum hidrojen fitalatta (pH 2,8) -0,13 V'da verdiği indirgenme pikini kullanarak adsorptif katodik sıyırma voltametri (AdCSV) ile etmişlerdir. Tayin sınırı $9,5 \times 10^{-10}$ M olarak verilmektedir [7].

Ensafi ve arkadaşları, bakırın 2-merkaptobenzimidazol ile pH 5'deki fosfat tamponunda verdiği kompleksten yararlanarak tayin etmişlerdir. Bu kompleks -0,1 V biriktirilip katodik yönde sıyrılmıştır. Analiz için AdCSV tekniği kullanılmıştır [8].

Ensafi ve arkadaşları, pH 5 deki fosfat tamponunda bakırın α -benzilmonooksim ile 0 V civarında verdiği kompleksten yararlanarak AdCSV ile analizini yapmışlar ve hata oranlarını numuneler arasında % 1,8 ile % 2,5 arasında dağılım göstermiştir [9].

Bilewicz ve Kublik, 0,1 M NaClO_4 destek elektrolit içinde bakırı, bakırın SCN^- ile verdiği kompleksten (-0,3 V) yararlanarak AdCSV ile tayin etmişlerdir. Çeşme suyuna yöntemi uyguladıklarında geri kazanımları % 98-102 arasında olmuştur [10].

Ghaedi ve arkadaşları, pH 5,8 asetat tamponunda bakırı AdCSV ile fenilpiridiketonoksim varlığında -0,2 V civarında tayin etmişlerdir. Yöntemi su ve kan numunelerine uyguladıklarında geri kazanımları % 101 civarında bulmuşlardır [11].

Diaz ve arkadaşları, zeytin yağındaki bakırı sıcak derişik HCl ile ekstrakte ettikten sonra kuvvetli asidik ortamda 5,5 dimetilsiklölheksan-1,2,3-trion 1,2-dioksim 3-tiyosemikarbazon (DCDT) ile kompleksleştirip bu kompleksin -0,57 V civarında verdiği pikten yararlanarak adsorptif sıyırma kare dalga voltametrisi (AdSSWV) ile tayin etmişlerdir. Tayin sınırı bu çalışma için 0,49 ng/ml'dir [12].

Barbeira ve arkadaşları, şeker fermentasyonu sonucu elde edilen Rom adlı içkideki bakırı çinko ve kurşun varlığında nicel olarak tayin etmişlerdir. Anodik sıyırma voltametrisi (ASV) ile elde ettikleri sonuçları atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (AAS) ile karşılaştırmışlar ve sıyırma yönteminin daha avantajlı olduğunu söylemişlerdir [13].

Gholivand ve arkadaşı, ilaçlardaki bizmutun nicel analizini 0,01 M'lik HNO₃ ortamında ASV'i kullanarak 1,2-fenildioksidiasetik asit ile oluşturduğu kompleksin +0,05 V civarında verdiği pikten yararlanarak yapmışlardır. Bu çalışma için tayin sınırı 0,05 nM'dır [14].

Dong ve arkadaşları, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) adı verilen seçici olmayan ancak pH değişimleriyle metal iyonlarına duyarlı olan organik bir maddeyle oluşturdukları modifiye bir elektrotla bizmutu tayin etmişlerdir. Bu modifiye elektrodu yaparken; öncelikle PAN'ı sıcak etil alkolde çözmüşler daha sonra grafit tozu ilave ederek 50 °C'de kuruluğa kadar karıştırarak ortama silikon yağı ilave ederek karıştırmaya devam etmişlerdir. Elde edilen modifiye elektrotla bizmutu sülfürik asitli ortamda demir, kobalt ve nikel varlığında tayin edebilmişlerdir [15].

Yang ve arkadaşları, tosfleks adı verilen anyon değiştirme özelliğine sahip polimer çözeltisi içine camsı karbon elektrodu daldırıp döndürmek suretiyle elektrodu tosfleks ile kaplamışlardır. Daha sonra bu elektrodu Hg²⁺ bulunan çözeltiyeye daldırıp

cıvanın elektrot yüzeyine indirgenmesini sağlayarak oluşturdukları tosfleks-Hg film elektrodu bizmut tayini için kullanmışlardır. Burada bizmutun klorürlü ortamdaki anyonik şekli film elektrot ile temas ettirilerek $-0,2$ V'da biriktirme yapılmış ve daha sonra anodik yönde potansiyel taraması yapılarak bizmuta ait $-0,1$ V'daki pik elde edilmiştir. Bu ASV tekniği ile numunelerdeki bizmut % 97-102 arasında geri kazanım ile tayin edilmiştir [16].

Limson ve arkadaşları, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} katyonlarını içeren bir numuneyi katekol, rezorsinol, 4-metilkatekol ve 4-t-bütilkatekol ile ayrı ayrı muamele ederek dört katyonu aynı anda katodik sıyırma voltametrisi ile analiz etmeye çalışmışlar ve en iyi sonuçları rezorsinol ile elde etmişlerdir. Bakır-rezorsinol $-0,075$ V da, kurşun-rezorsinol $-0,52$ V'da, bizmut-rezorsinol $-0,32$ V'da, kadmiyum-rezorsinol ise $-0,84$ V'da (pH 4,4 asetat tamponu) analiz edilmişlerdir [17].

Gholivand ve arkadaşları, bakır, bizmut karışımını $0,1$ M asetik asit destek elektrolit ortamında bakır ve bizmutun 2-antrasinsülfonik asid, 4-amino-9,10-dihidro-1,3-dihidroksi-9,10-diokso-monosodyum tuzu (NFR) ile verdiği (Cu-NFR $0,05$ V, Bi-NFR $-0,05$ V) komplekslerden yararlanarak AdCSV ile tayin etmişler ve bakırın için geri kazanımını % 98-101, bizmutun için ise % 98-102 olarak bulmuşlardır [18].

Hajian ve arkadaşı, bakır ve bizmutu $0,1$ M nitrik asitli ortamda adsorpsiyon sıyırma voltametrisi ile 2, 3, 4, 5, 7- pentahidroksiflavon (Morin) varlığında analiz etmişlerdir. Analiz aynı numunede bizmut için $+0,1$ V'da, bakır için ise; oluşturulan yeni cıva damlası ile $-0,3$ V'da biriktirme yapılmıştır [19].

Hasdemir ve Arslan, bakırı, çeşitli katyonların varlığında, $0,1$ M HNO_3 'lü ortamda tiyosemikarbazit ile verdiği kompleksten (356 nm) yararlanarak UV-GB spektroskopisi ile tayin etmişler ve bu yöntemi çeşme suyuna uygulamışlardır [21].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Materyal ve Yöntem

3.1.1. Polarografi cihazı

Deneylerde, Electrochemical Work Station CHI 660B adlı elektroanalitik ölçüm cihazının kare dalga ve sıyırma modları kullanılmıştır.

3.1.2. Hücre ve elektrotlar

Çalışmalar oda şartlarında yapıldığından sıcaklık kontrolü yapılmamıştır. Hücrenin teflondan yapılmış kapağında bulunan dört ayrı delikten; referans, karşıt elektrot ve cam kapiler hücre içine daldırılır hücreye ilavelerde dördüncü delikler yapılabilmektedir.

Referans elektrot olarak Ag/AgCl (BAS) elektrot kullanılmıştır. Damlayan cıva elektrot sistemi cihaza bağlı durumdadır. Elektroanalitik tekniklerin uygulanmasında kullanılan parametreler, bilgisayar üzerinden firmaya ait yazılımla yapılmaktadır. Cıva damla büyüklüğü cihaz üzerinde kontrol panelinden kolaylıkla yapılabilmektedir. Kapilerin tıkanmaması için deney bittikten sonra kapiler, polarografi hücresi içine damıtık su konularak içine daldırılır

3.1.3. pH Metre

Çalışmalar sırasında İmolab markasının WTW seri ve pH 720 modelindeki dijital pH metresi kullanıldı.

3.1.4. Cıvanın temizlenmesi

Bakır ve bizmut iyonlarının ayrılmasında asılı damla cıva elektrot kullanıldığından cıvanın oldukça temiz olması ve safsızlık içermemesi gerekmektedir. Kullanılan

cıvanın temizleme işlemi şu şekildedir; önce cıva su ile yıkanır böylece cıvanın yüzeyinde oksitler kısmen uzaklaştırılır. Sonra cıva 1/5 oranında nitrik asit su karışımı içine konular, karıştırılır bir gece bekletilir. Cıva üzerindeki sıvı kısım alınır, cıvanın asitliği giderilinceye kadar damıtık su ile yıkanır, sıvı kısım uzaklaştırılır, süzgeç kâğıdı ile kurutulur, temizlenir. Daha sonra cıva kabına alınarak kullanıma hazır tutulur.

3.1.5. Argon gazı

Çalışmalarda kullanılan ortamlarda, oksijenin indirgenme pikinin Cu^{2+} ve Bi^{3+} analizine etki etmemesi için oksijenin ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla inert bir gaz olan argon gazı kullanılmıştır. Argon gazı HABAS firmasından temin edilmiştir. Destek elektrolitten oksijenin giderilip giderilmediğini araştırmak üzere deneyler yapılmış sonuçta 5 ml çözeltide 5 dakikadan sonra oksijene rastlanmamıştır.

3.1.6. Deiyonize su

Çözeltilerin hazırlanmasında, cihaz ve elektrotların temizlenmesinde kullanılan deiyonize su (18,3 M Ω) kullanılmıştır. Bu su Human Corporation firmasına ait saf su cihazından elde edilmiştir.

.

3.1.7. Çözeltiler ve hazırlanışları

Çalışmada kullanılan reaktifler analitik saflıktadır. Çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Kullanılan reaktifler ve hazırlanış biçimleri aşağıda açıklandığı şekildedir.

HClO₄ Çözeltileri: Deiyonize suya derişik HClO₄ (%60, d=1,53 g/ml, Merck) eklenerek değişik pH'larda HClO₄ asit çözeltileri hazırlandı.

0,1 M HNO₃ Çözeltisi: 0,6 ml derişik HNO₃ (%70, d=1,42 g/ml, Merck) alınarak 100 ml ye seyreltildi. Bu çözeltiden seyreltmelerle değişik molaritelerde çözeltiler elde edildi.

0,1 M Tiyosemikarbazit Çözeltisi: 0,4557 gram TSC (M_A=91,14 g/mol, Merck) bir miktar deiyonize suda çözüldükten sonra çözelti 50 ml'ye tamamlandı. Bu çözelti seyreltilerek değişik molaritelerde çözeltiler elde edildi.

NH₄Cl/NH₃ tamponu: 5,4 gram civarında NH₄Cl (M_A=53,48 g/mol, Merck, krist) alınarak 100 ml'de çözelti hazırlandı, daha sonra derişik NH₃ (%25, d=0,91 g/ml, Merck) eklenerek pH metre yardımı ile değişik pH'larda tamponlar elde edildi.

0,1 M Na₂H₂Y.2H₂O Çözeltisi: 3,722 gram tartılan EDTA katısı bir miktar deiyonize suda çözüldükten sonra hacim 100 ml'ye tamamlandı.

0,1 M Cu²⁺ Çözeltisi: 2,41 gram Cu(NO₃)₂.3H₂O (Merck) tartılarak bir miktar deiyonize suda çözüldü ve 100 ml'ye tamamlandı. Bu çözelti seyreltilerek değişik molaritelerde çözeltiler elde edildi.

0,1 M Bi³⁺ Çözeltisi: 4,85 gram Bi(NO₃)₃.5H₂O (Merck) tartılarak HNO₃'de çözüldükten sonra deiyonize su ile 100 ml'ye tamamlandı. Bu çözelti seyreltilerek değişik molaritelerde çözeltiler elde edildi.

3.1.8. Yöntem

Deneysel çalışmalar üç farklı ve birbirinden bağımsız yaklaşımlarla gerçekleştirilmiştir. Bunlar;

- 1- TSC varlığında kare dalga voltametrisi kullanarak HClO₄ destek elektrolit ortamında dolaylı tayin yöntemi,
- 2- Amonyak/amonyum klorür destek elektrolit ortamında EDTA yanında bakır ve bizmutun aynı anda kare dalga voltametrisi kullanılarak tayin yöntemi,

3- 0,15 M HNO₃ destek elektrolit ortamında ASV kullanarak bakır ve bizmutun aynı anda HPSAM tekniği ile tayin yöntemi.

TSC varlığında kare dalga voltametrisi kullanarak HClO₄ destek elektrolit ortamında dolaylı tayin yöntemi; bakır-TSC etkileşiminin olduğu, bizmut-TSC etkileşiminin olmadığı göz önünde bulundurularak dolaylı bir yöntem düşünülmüştür. Buna göre;

- 1- pH 2 HClO₄'lü ortamda bakır ve bizmuta ait ayrı ayrı kalibrasyon grafiği oluşturuldu,
- 2- Ortama fazla miktarda yapılan TSC ilavesinden sonra standart bakır ilaveleriyle bakır-TSC etkileşimine ait kalibrasyon grafiği oluşturuldu,
- 3- Numuneye ait toplam akım değeri ($i_T = i_{Cu^{2+}} + i_{Bi^{3+}}$) belirlenmeli ve numune üzerine Cu²⁺-TSC etkileşimine ait -0,32 V civarında meydana gelen indirgenme piki sabit kalana dek ortama düşük miktardan başlamak koşuluyla TSC ilaveleri yapıldı ve sabit kaldığı akım değerinin ortamdaki bakır miktarının bitmesine bağlı olduğu göz önünde bulundurularak sabit akım değerinin karşılık geldiği konsantrasyon değeri 2. basamakta oluşturulan kalibrasyon grafiği yardımıyla bulundu,
- 4- Buradan elde edilen konsantrasyon değeri 1. basamakta oluşturulan bakır kalibrasyon grafiğinde yerine konularak $i_{Cu^{2+}}$ değeri bulunur.
 $i_T = i_{Cu^{2+}} + i_{Bi^{3+}}$ de $i_{Cu^{2+}}$ değeri yerine konularak $i_{Bi^{3+}}$ bulunur. Bu değer 1. basamakta oluşturulan bizmuta ait kalibrasyon grafiğinde yerine konularak $C_{Bi^{3+}}$ değeri bulundu.

Amonyak/amonyum klorür destek elektrolit ortamında EDTA yanında bakır ve bizmutun aynı anda kare dalga voltametrisi kullanılarak tayin yöntemi; öncelikle bakır ve bizmutun amonyak/amonyum klorür destek elektrolit ortamında (pH 8) kare dalga voltametrisi kullanarak EDTA ile oluşturdukları komplekslerden (Bakır-EDTA

-0.42 V, bizmut-EDTA -0,6 V ve -0,7 V’da olmak üzere iki adet indirgenme piki) yararlanarak nicel analizleri için aşağıdaki yol izlenmelidir:

Öncelikle bakır ve bizmut için, belirlenen ortamda ve yöntemle kalibrasyon grafikleri oluşturma çalışmaları yapılmalıdır. Daha sonra bakır ve bizmut ihtiva eden numune, içerisinde EDTA bulunan hücreye ilave edilerek önceden belirlenen potansiyellerdeki akım değerlerine karşılık gelen derişim değerleri kalibrasyon grafiklerinden belirlenir.

0,15 M HNO₃ destek elektrolit ortamında ASV kullanarak bakır ve bizmutun aynı anda HPSAM tekniği ile tayin yöntemi; önce iki türün sıyırma voltamogramı alınır. Bakır analizi için bizmuta ait sıyırma voltamogramı üzerinde bizmutun akım değerinin sabit olduğu, bakırın akım değerlerinin ise farklı etkilene gösterdiği, yani sabit olmadığı iki adet potansiyel belirlenir. Sabit akım olmasının sebebi bizmuttan gelen akım değerinin bakır türü için ölçülecek akım değerlerine etkisini en aza indirmektir. İki farklı potansiyel belirlenmesinin sebebi ise numune üzerine yapılacak standart bakır eklemeleri ile elde edilecek akım-derişim doğrularının farklı eğimlerde olmasını temin etmektir. Bu iki doğru bir noktada kesişmelidir (H-noktası). Bu kesişme noktası numune içindeki bakır türüne ait akım (i_H) ve derişim (C_H) bilgilerini verir. Aynı yöntem bizmut analizi için uygulanır.

3.2. Deneysel Bulgular ve Tartışma

3.2.1. Cu²⁺ ve Bi³⁺’nın TSC varlığında aynı anda kare dalga voltametrisi ile tayini

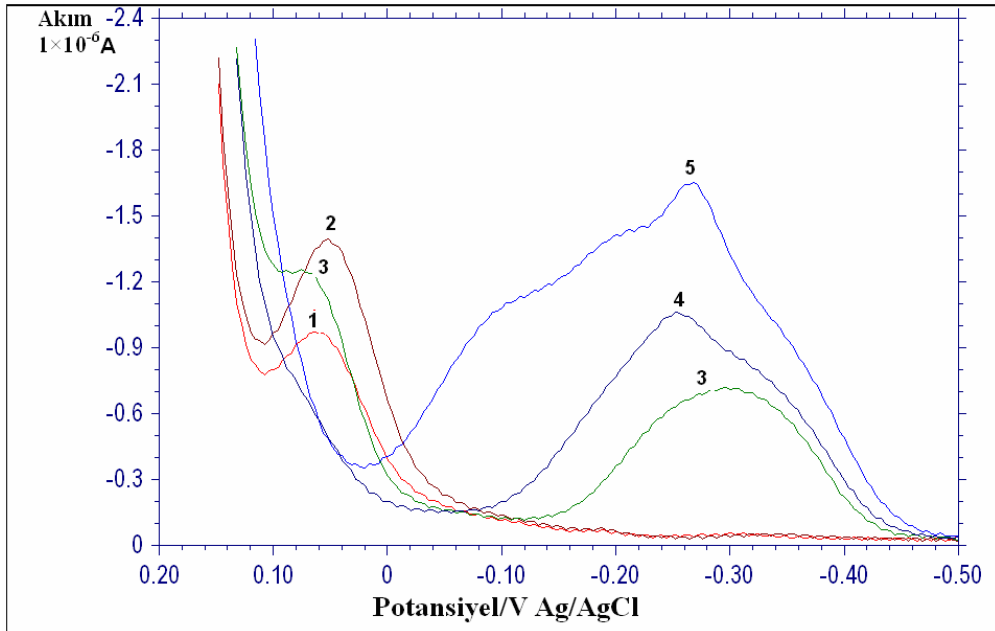
Cu²⁺-TSC etkileşimi için değişik ortamlar denendi. Bunun için 5 ml’lik destek elektrolit içerisine 0,25 ml 10⁻³ M’lık TSC den ilave edildi. Ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için hücreden 5 dakika boyunca argon gazı geçirildi. Deney süresince çözelti üzerinden argon gazı geçirilmeye devam edilerek çözeltinin hava ile teması kesildi. Ayrıca her ilaveden sonra çözelti içerisinden 30 saniye süre ile argon gazı geçirilerek hem ilaveden gelen oksijen giderilmiş, hem de çözelti içinde homojenlik

sağlanmış oldu. Bu işlemler tüm deneylerde tekrarlandı. Daha sonra Çizelge 3.1’de belirtilen ortamlara 0,5 ml 10^{-3} M Cu^{2+} ilavesi yapıldı ve akım değerleri okundu.

Çizelge 3.1. Değişik ortamlarda Cu^{2+} -TSC etkileşimleri

Destek Elektrolit	$E_{p \text{ Cu}}$ (V)	$E_{p \text{ TSC}}$ (V)	$\dot{I}_{p \text{ Cu-TSC}} \times 10^{-7}$ A
pH 2 HNO_3	-0,348	0,048	4,25
pH 1 HClO_4	-0,296	0,068	6,40
NaCl	-0,325	-0,037	2,82
pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	-	-0,160	-

Çizelge 3.1’de görüldüğü gibi en fazla akım değeri, ortamda aynı miktarda bakır olmasına rağmen HClO_4 ortamında olduğu görülmüştür. Şekil 3.1’de görüldüğü gibi Cu^{2+} ilavelerine karşılık akımda artışlar olmuştur. Bu artışlar olurken de 0,068 V’da olan TSC indirgenme pikinde azalmalar olmuştur.



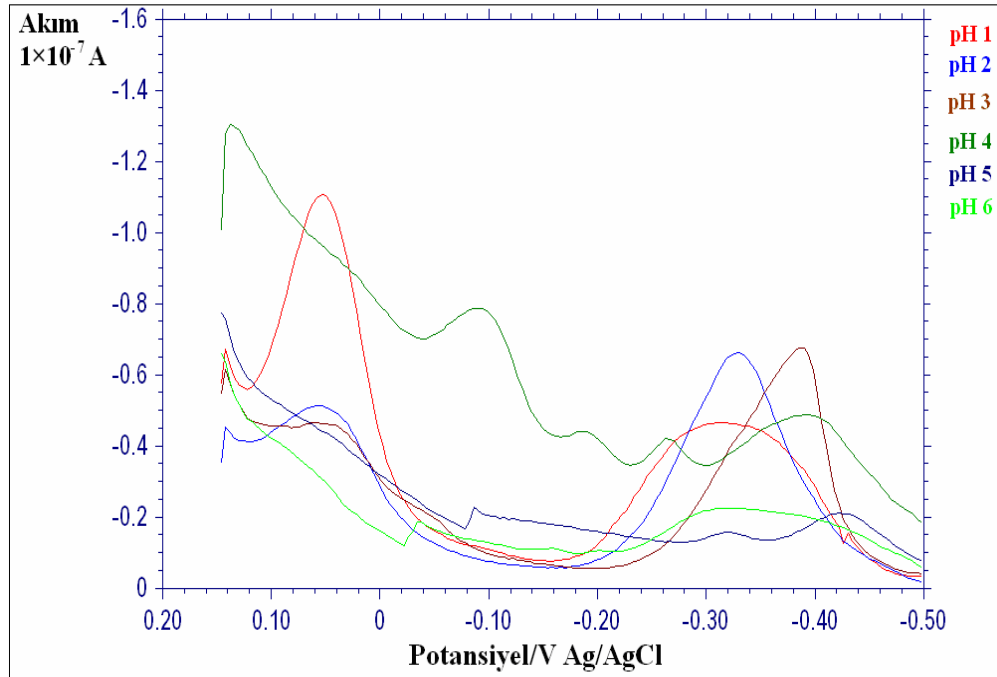
Şekil 3.1. HClO_4 lü ortamda Cu^{2+} ilavelerine karşılık alınan cevaplar

1. 0,25 ml 10^{-3} M TSC
2. 0,5 ml 10^{-3} M TSC
3. 2 + 0,1 ml 10^{-3} M Cu^{2+}
4. 2 + 0,2 ml 10^{-3} M Cu^{2+}
5. 2 + 0,3 ml 10^{-3} M Cu^{2+}

Bunun üzerine Cu^{2+} -TSC kompleksine ait -0,3 V civarında oluşan indirgenme piki için pH 1, 2, 3, 4, 5, 6 da tarama yapıldı ve HClO_4 lü destek elektrolit ortamında hangi pH da en büyük akım değerinin (i_p) elde edildiği araştırıldı ve Çizelge 3.2' deki veriler elde edildi. Ortamdaki bakır ve TSC derişimleri sırasıyla; 1×10^{-4} M, $5,66 \times 10^{-5}$ M'dır.

Çizelge 3.2. Cu^{2+} -TSC yapısının değişik pH'lardaki E_p ve i_p 'leri

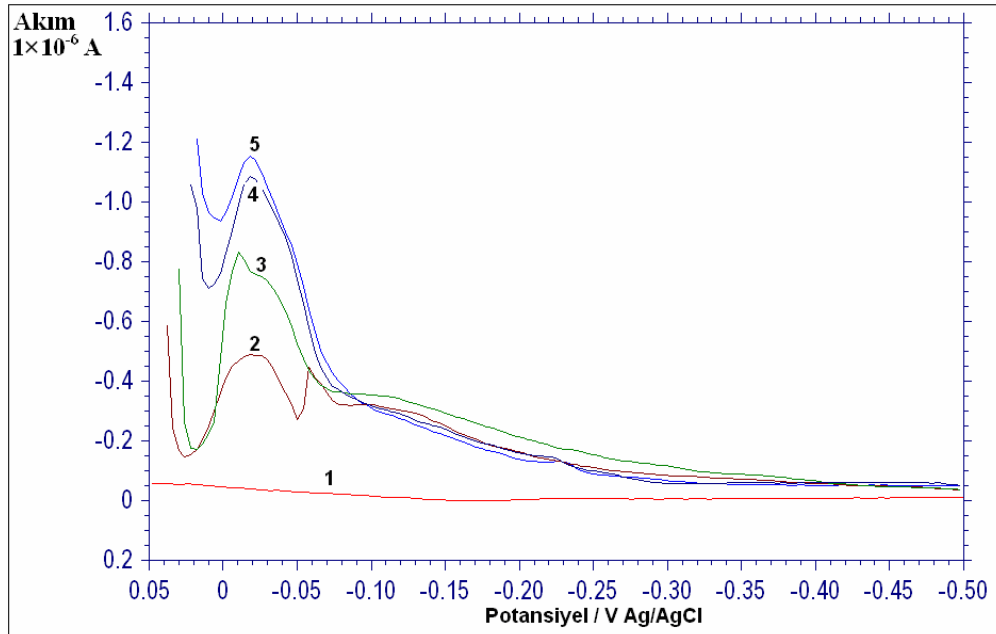
pH	E_p (V)	$i_p \times 10^{-6}$ A
1	-0,300	1,3
2	-0,320	1,1
3	-0,350	1,1
4	-0,370	0,4
5	-0,310	0,4
6	-0,306	0,2



Şekil 3.2. Cu^{2+} -TSC yapısının değişik pH'lardaki voltamogramı

Çizelge 3.2 ve Şekil 3.2’de görüldüğü gibi pH 4’den sonra Cu^{2+} -TSC etkileşimine ait indirgenme pikinin negatif yöne doğru kaydığı görülmüştür. Ayrıca pH 4’de voltamogramın karıştığı ve -0,09 V civarında yeni bir pikin ortaya çıktığı görülmüştür. Daha sonra bu dönüşün tam olarak hangi pH’da olduğunu öğrenmek için pH 3,5 ve 4,5 değerlerinde iki ayrı deney daha yapılmış ve bakırın pH 3,5’den itibaren daha kolay indirgenmeye başladığı görülmüştür. Ancak voltamogramdaki karışıklık devam etmektedir. Sonuç olarak tüm bu bilgiler ışığında çalışmalara pH 2 HClO_4 ’lü ortamda devam edilme kararı alınmıştır

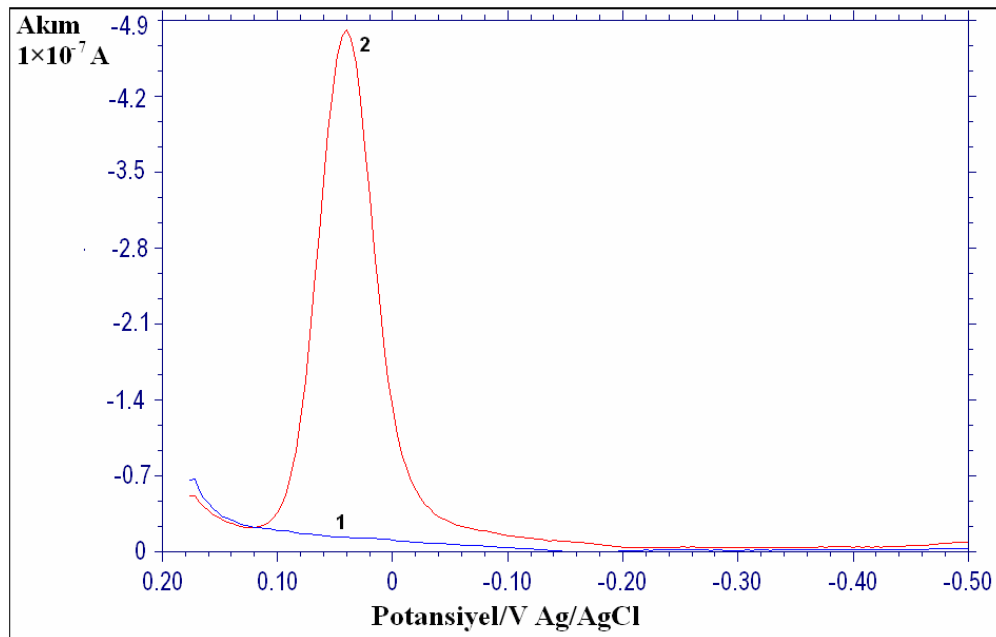
Daha sonra bizmutun pH 2 HClO_4 ’lü ortamda davranışının incelenmesi için çalışmalar yapılmış ve $E_{p \text{ Bi}^{3+}} = -0,025 \text{ V}$ olarak bulunmuştur. Bu hücreye TSC ilaveleri yapılmış ancak yapılan TSC ilaveleriyle seyrelmeye bağlı olarak i_p ’lerde meydana gelen azalmalar haricinde bir etkileşime rastlanmamıştır. Bizmut-TSC arasında bir etkileşim olmadığı Şekil 3.3’deki voltamogramda görülmektedir.



Şekil 3.3. HClO_4 ’lü ortamda Bi^{3+} ve TSC karışımının voltamogramı

1. 5ml destek elektrolit
2. 1 + 0,2 ml $10^{-3} \text{ M Bi}^{3+}$
3. 1 + 0,3 ml $10^{-3} \text{ M Bi}^{3+}$
4. 3 + 0,1 ml 10^{-3} M TSC
5. 3 + 0,2 ml 10^{-3} M TSC

Bakır ve bizmut içeren numuneye ait voltamogram Şekil 3.4’de görüldüğü gibi +0,04 V civarında tek bir pik vermektedir. TSC ile bakırın etkileştiği, bizmutun ise etkileşmediği pH 2 HClO₄’lü ortamda Cu²⁺-TSC pikinin kayarak bizmuttan ayrılacağı ve dolayısıyla bu iki katyonun nicel analizinin yapılabileceği görüldükten sonra çalışmalara bu açıdan devam edildi. Madde 3.7-1’de ayrıntılı olarak belirtilen işlem basamakları uygulandı.



Şekil 3.4. HClO₄’lü ortamda Cu²⁺ ve Bi³⁺’a ait toplam akım
1. 5 ml destek elektrolit 2. 1 + 0,15 ml 10⁻³ M Cu²⁺ ve 10⁻³ M Bi³⁺ karışımı

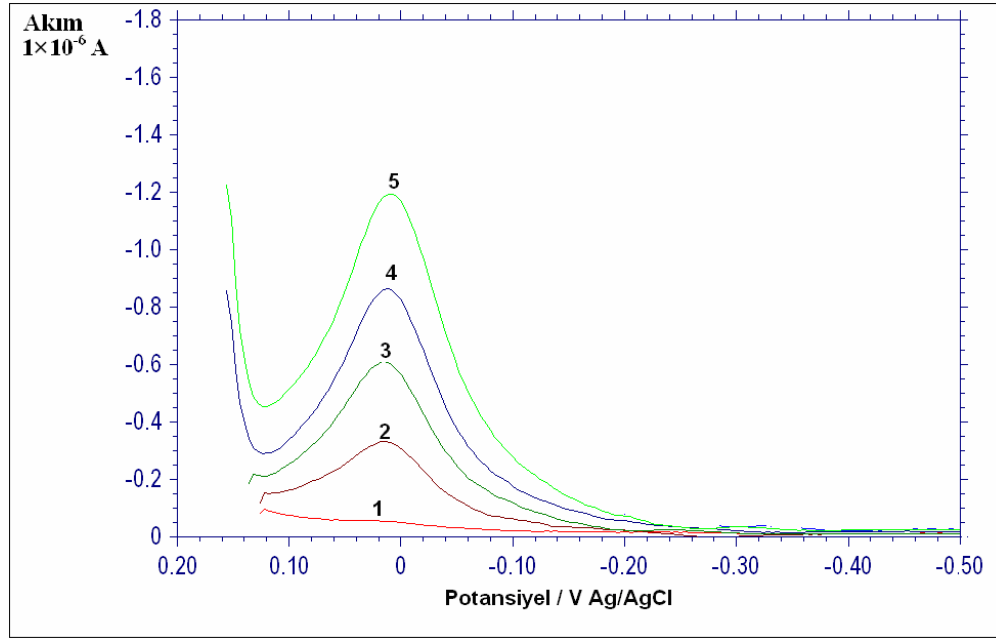
Bu yöntem kullanılarak;

1- HClO₄’lü ortamda Cu²⁺ kalibrasyon grafiği çalışması:

5 ml destek elektrolit üzerine artan miktarlarda standart bakır ilaveleri yapılarak (Şekil 3.5) Çizelge 3.3’deki değerler elde edilmiş ve Şekil 3.6’daki bakır kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

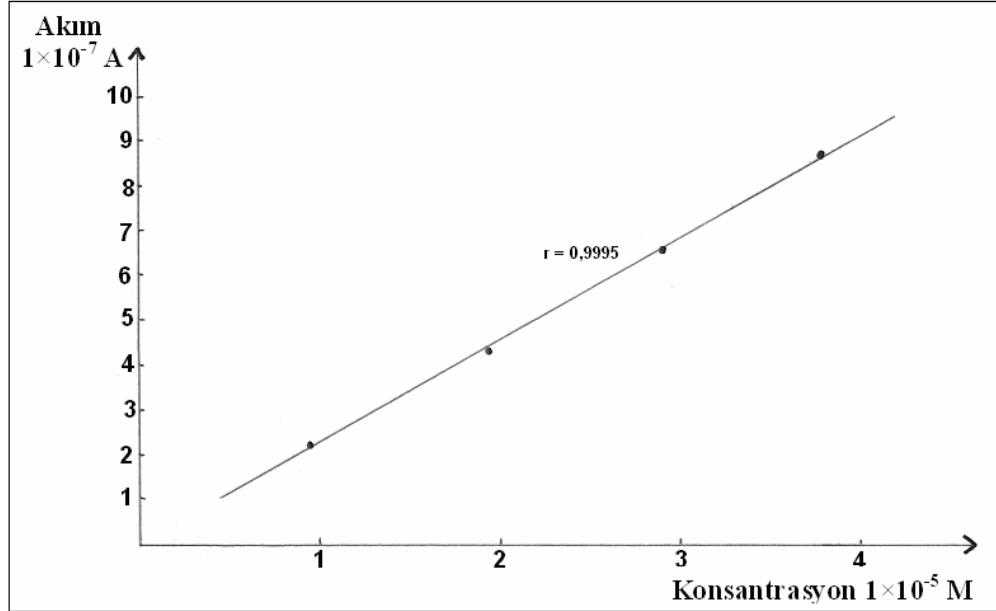
Çizelge 3.3. HClO_4 'lü ortamda Cu^{2+} ilaveleri ile elde edilen akım değerleri

$C_{\text{Cu}} \times 10^{-5} \text{ M}$	$i_p \times 10^{-7} \text{ A}$
0,99	2,2
1,96	4,5
2,90	6,5
3,80	8,7



Şekil 3.5. HClO_4 'lü ortamda Cu^{2+} ilaveleri

1. 5,0 ml destek elektrolit 2. 1 + 0,05 ml $10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$
3. 1 + 0,10 ml $10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$ 4. 1 + 0,15 ml $10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$
5. 1 + 0,20 ml $10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$



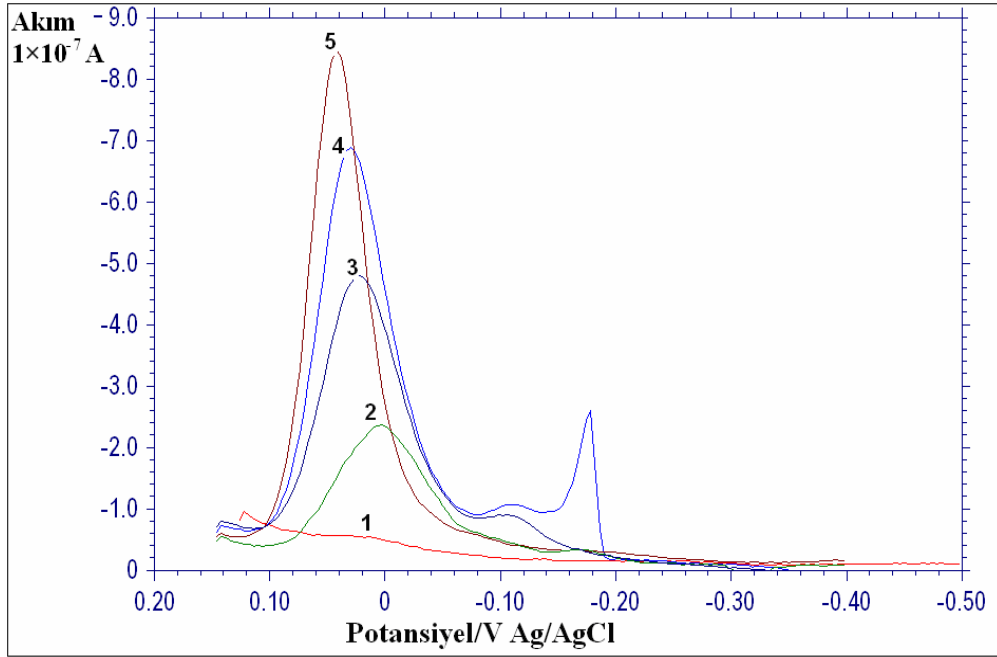
Şekil 3.6. HClO₄'lü ortamda Cu²⁺ kalibrasyon grafiği

2. HClO₄'lü ortamda Bi³⁺ kalibrasyon grafiği çalışması:

5 ml destek elektrolit üzerine artan miktarlarda standart bizmut ilaveleri yapılarak (Şekil 3.7) Çizelge 3.4'deki değerler elde edilmiş ve Şekil 3.8'deki bizmut kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

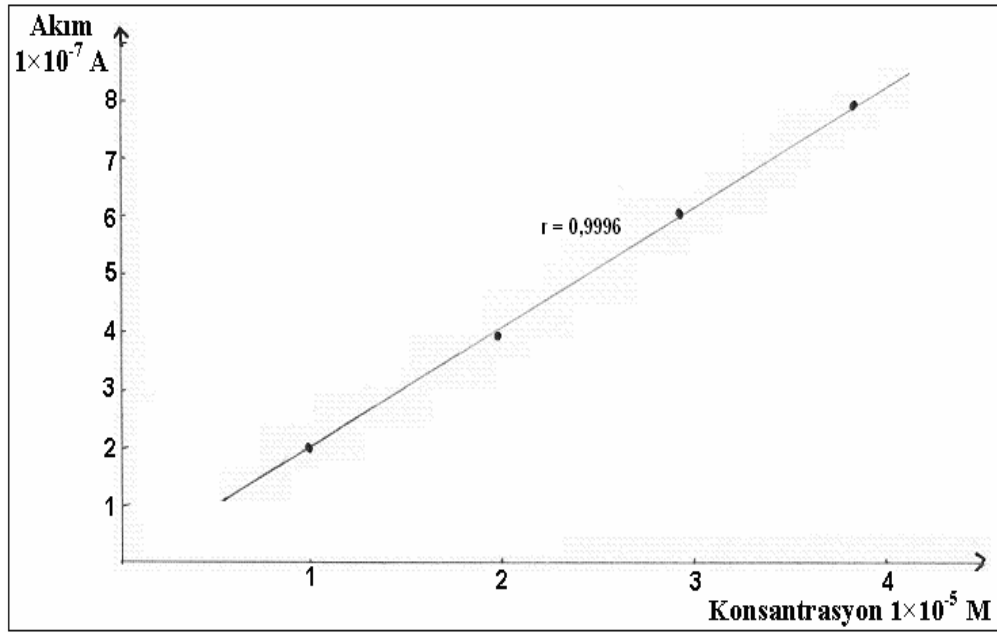
Çizelge 3.4. HClO₄'lü ortamda Bi³⁺ ilaveleri ile elde edilen akım değerleri

$C_{\text{Bi}} \times 10^{-5} \text{ M}$	$i_p \times 10^{-7} \text{ A}$
0,99	2,0
1,96	4,0
2,90	6,1
3,80	7,9

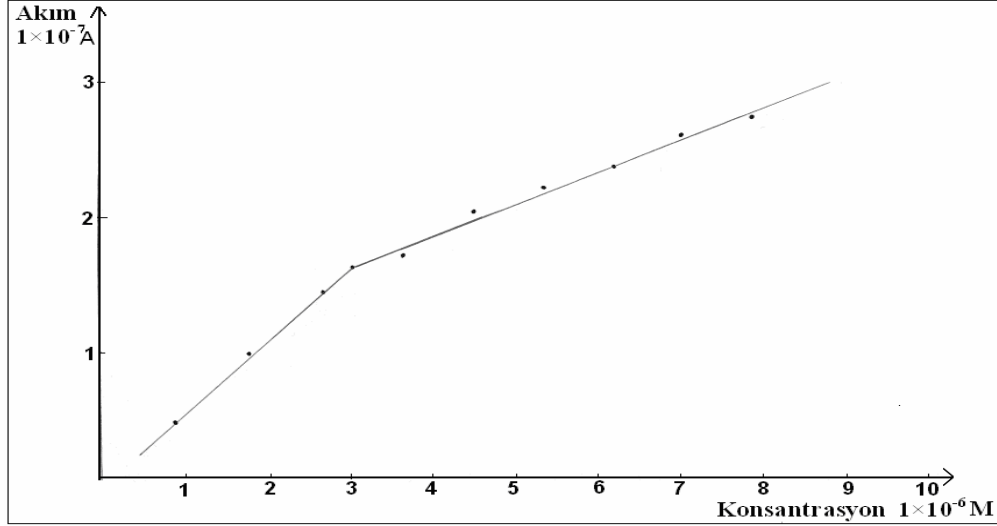


Şekil 3.7. HClO_4 'lü ortamda Bi^{3+} ilaveleri

1. 5,0 ml destek elektrolit 2. 1 + 0,05 ml $10^{-3} \text{ M Bi}^{3+}$
3. 1 + 0,10 ml $10^{-3} \text{ M Bi}^{3+}$ 4. 1 + 0,15 ml $10^{-3} \text{ M Bi}^{3+}$
5. 1 + 0,20 ml $10^{-3} \text{ M Bi}^{3+}$



Şekil 3.8. HClO_4 'lü ortamda Bi^{3+} kalibrasyon grafiği



Şekil 3.10. TSC'li ortamda Cu^{2+} ilaveleri ile oluşan kalibrasyon grafiği

1- Numune üzerine artan miktarda TSC ilaveleri ile ortamdaki bakırların tamamen TSC ile bağlanıp bakırın tükenmesi sonucu $-0,320$ V'daki Cu^{2+} -TSC kompleksine ait indirgenme pikinin sabit kaldığı akım değeri $2,7 \times 10^{-7}$ A olarak belirlendi. Bu değere karşılık gelen konsantrasyon değeri Şekil 3.10'da $7,8 \times 10^{-6}$ M olarak bulunmuştur.

2- $7,8 \times 10^{-6}$ M değerine karşılık gelen $i_{\text{Cu}^{2+}}$ değeri Şekil 3.6 yardımıyla $1,55 \times 10^{-7}$ A olarak bulunduktan sonra;

$$i_T = i_{\text{Cu}^{2+}} + i_{\text{Bi}^{3+}} \gg 4,35 \times 10^{-7} = 1,55 \times 10^{-7} + i_{\text{Bi}^{3+}}$$

$$i_{\text{Bi}^{3+}} = 2,8 \times 10^{-7} \text{ A olarak bulunur.}$$

Bu değere karşılık gelen bizmuta ait konsantrasyon değeri Şekil 3.8 yardımıyla $1,4 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur.

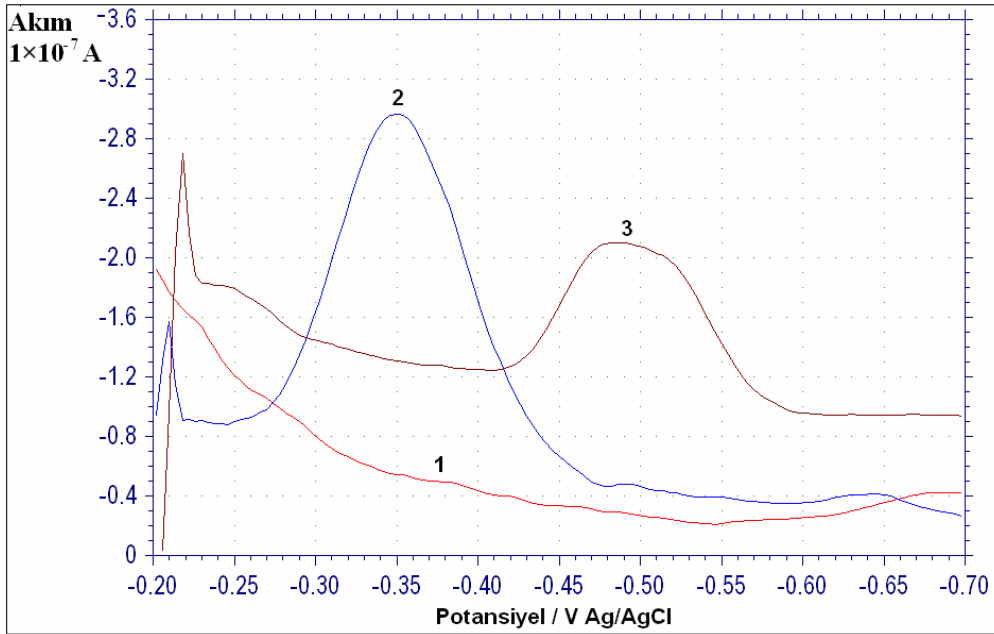
Sonuçta numune içindeki bakır ve bizmut miktarlarının $1,96 \times 10^{-5}$ M olduğu bilindiğine göre, bakır %60'lık bir hatayla bulunurken bizmut %29 gibi bir hatayla bulunmuştur. Kalitatif analizde başarı sağlanmışken kantitatif analizde hatanın büyük olmasının sebebinin $-0,320$ V'da Cu^{2+} -TSC etkileşimine ait indirgenme pikinin ilk ilaveden sonra yayvanlaşmasına bağlanmıştır. İlk ilaveyle kompleks oluşumundan

sonra meydana gelen koordinasyon yapısının diğer yapıların oluşumunu Cu^{2+} /TSC oranını değiştirerek etkilediği düşündürmektedir.

Bu bilgiler ışığında bakır ve bizmutun tayini için amaçlanan pH 2 HClO_4 destek elektrolit ve TSC kullanımından vazgeçerek amonyak/amonyum klorür EDTA ortamına geçilmesine karar verilmiştir.

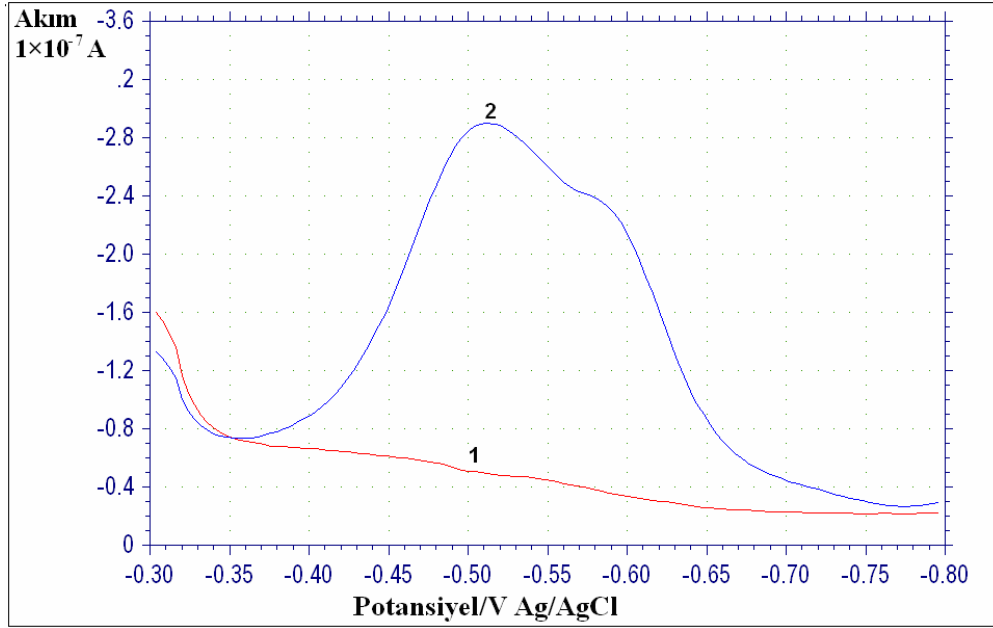
3.2.2. Cu^{2+} ve Bi^{3+} un $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda tayini

Yapılan ilk deneylerde pH 10 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu içerisine ayrı ayrı bakır ve bizmut ilaveleri yapılarak Şeki 3.11'deki voltamogram elde edildi. Görüldüğü gibi bakırın indirgenme piki ile bizmuta ait indirgenme piki birbirlerine girişim yapmaktadır.



Şekil 3.11. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 'li ortamda Cu^{2+} ve Bi^{3+} voltamogramları
 1. 5 ml $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$
 2. 1 + 0,05 ml 10^{-3} M Cu^{2+} 3. 1 + 0,05 ml 10^{-3} M Bi^{3+}

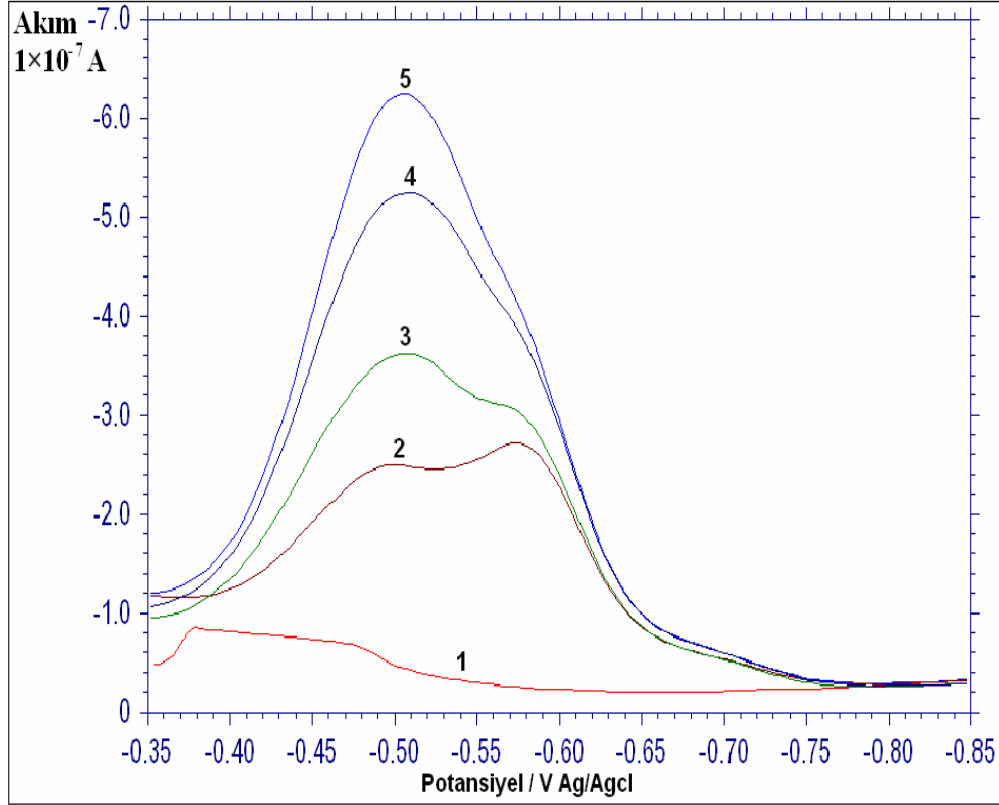
EDTA'nın etkin olduğu bilinen pH 10 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ ortamında işleme devam edilmiş ve içerisinde EDTA bulunan hücreye bakır ve bizmut içeren numuneden ilave edildiğinde şekil 3.12'deki voltamogram elde edilmiştir.



şekil 3.12. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Cu^{2+} ve Bi^{3+} voltamogramları

1. 5 ml destek elektrolit + 0,1 ml 0,1 M EDTA
2. 1 + 0,1 ml 10^{-3} M Cu^{2+} ve Bi^{3+}

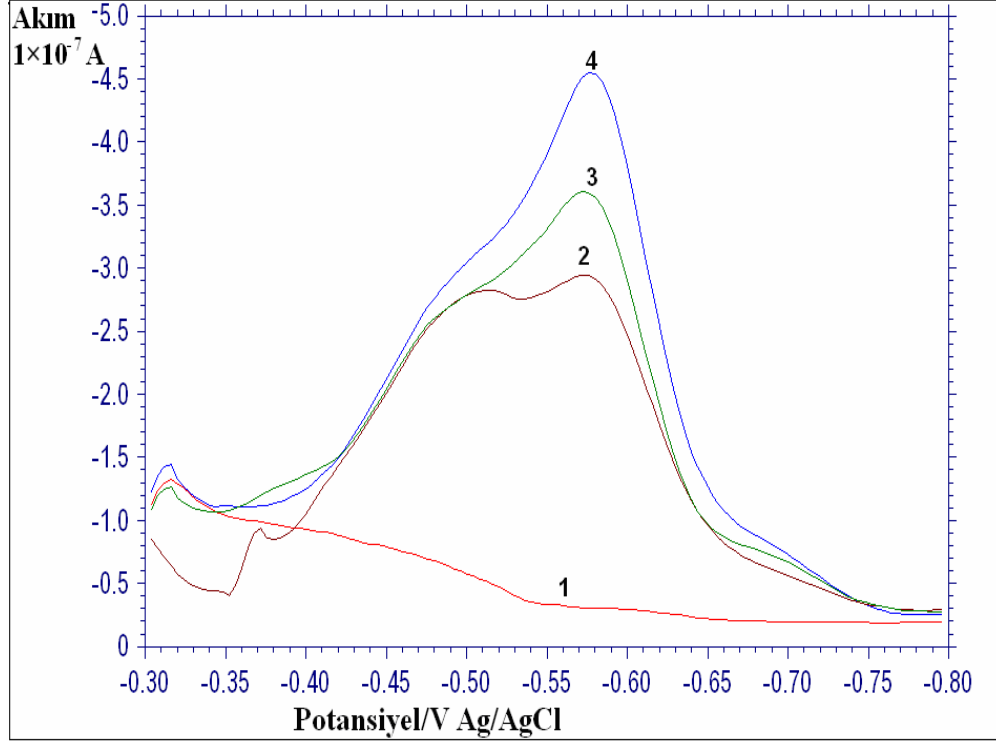
Bunun zerine yapılan ayrı ayrı bakır ve bizmut standartları ile bakır ve bizmutun pH 10 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda indirgenme potansiyelleri belirlendi. şekil 3.13'de görüldüğü gibi bakır ve bizmut bulunduran zlti üzerine artan miktarda bakır ilaveleri yapılmış ve $E_{\text{pCu}^{2+}} = -0,520 \text{ V}$ 'da bulunmuştur.



Şekil 3.13. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Cu^{2+} - Bi^{3+} iyonları üzerine Cu^{2+} ilaveleri

1. 5 ml destek elektrolit + 0,1 ml 0,1 M EDTA
 2. 1 + 0,10 ml 10^{-3} M Cu^{2+} - Bi^{3+} 3. 2 + 0,05 ml 10^{-3} M Cu^{2+}
 4. 2 + 0,10 ml 10^{-3} M Cu^{2+} 5. 2 + 0,15 ml 10^{-3} M Cu^{2+}

Şekil 3.14'de görüldüğü gibi bakır ve bizmut bulunduran çözelti üzerine artan miktarda bizmut ilaveleri yapılmış ve $E_{\text{pBi}^{3+}} = -0,580$ V'da bulunmuştur. Ayrıca -0,7 V civarındada bir artış gözlemlenmiştir.



Şekil 3.14. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Cu^{2+} - Bi^{3+} iyonları üzerine Bi^{3+} ilaveleri
 1. 5 ml destek elektrolit + 0,1 ml 0,1 M EDTA
 2. 1 + 0,10 ml 10^{-3} M Cu^{2+} - Bi^{3+} 3. 2 + 0,05 ml 10^{-3} M Bi^{3+}
 4. 2 + 0,15 ml 10^{-3} M Bi^{3+}

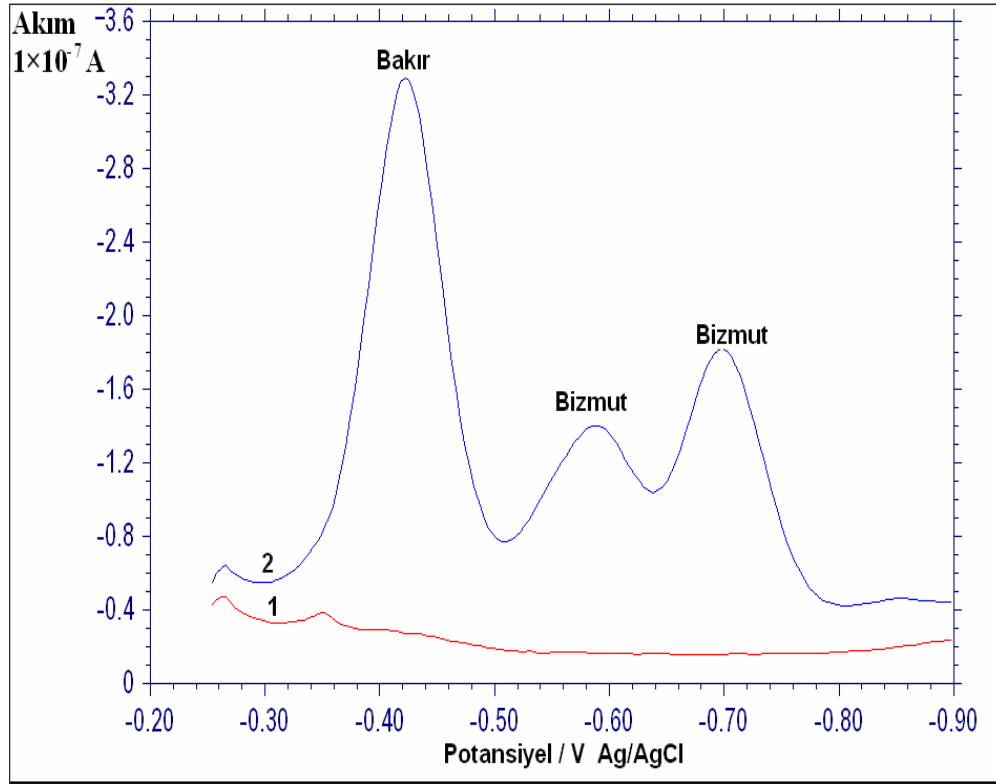
Bunun üzerine piklerin birbirlerinden ayrılabilirliğinin incelenmesi için; geniş bir pH aralığında 8,0 - 8,5 - 9,0 9,4 - 9,8 - 10,0 - 10,5 - 11,0 - 11,5 pH taraması yapıldı.

Bu değerlerde çalışıldığında Çizelge 3.5'de görüldüğü gibi pH değeri düştükçe bakırın indirgenme pikinin daha pozitif bölgeye kaydığı bizmutun ise analize imkan veren iki ayrı pikin olduğu ve yine ortamın pH'sına bağlı olarak indirgenme piklerinin, pik potansiyellerinin değiştiği görülmüştür.

Çizelge 3.5. pH değişimi ile pik potansiyellerinin değişimi (pg* pik görülmedi)

pH	8,0		8,5		9,0		9,4		9,8		10,0		10,5		11,0		11,5	
Katyonlar	Cu ²⁺		Bi ³⁺		Cu ²⁺		Bi ³⁺		Cu ²⁺		Bi ³⁺		Cu ²⁺		Bi ³⁺		Cu ²⁺	
E _p mV	-420	-600	-468	-580	-496	-592	-516	-600	-516	-580	-520	-590	-584	-620	-620	-680	-625	pg*
		-800		-708		-708		-723		-733		-700		-790		-800		-868

pH 8’de bakırın indirge potansiyeli -0,420 V’de, bizmutun birinci indirgenme potansiyeli -0,600 V, ikinci indirgenme potansiyeli -0,700 V’da elde edilmiştir. Bunlar tek tek yapılan standart bakır ve bizmut ilaveleri ile kanıtlanmıştır. Şekil 3.15’de görüldüğü gibi bizmutun ikinci indirgenme piki hem bakırın indirgenme pikinden hem de bizmuta ait birinci indirgenme pikinden analiz için gerekli potansiyel farkına sahiptir.



Şekil 3.15. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Cu^{2+} - Bi^{3+} voltamogramı

1. 5 ml destek elektrolit + 0,1 ml 0,1 M EDTA

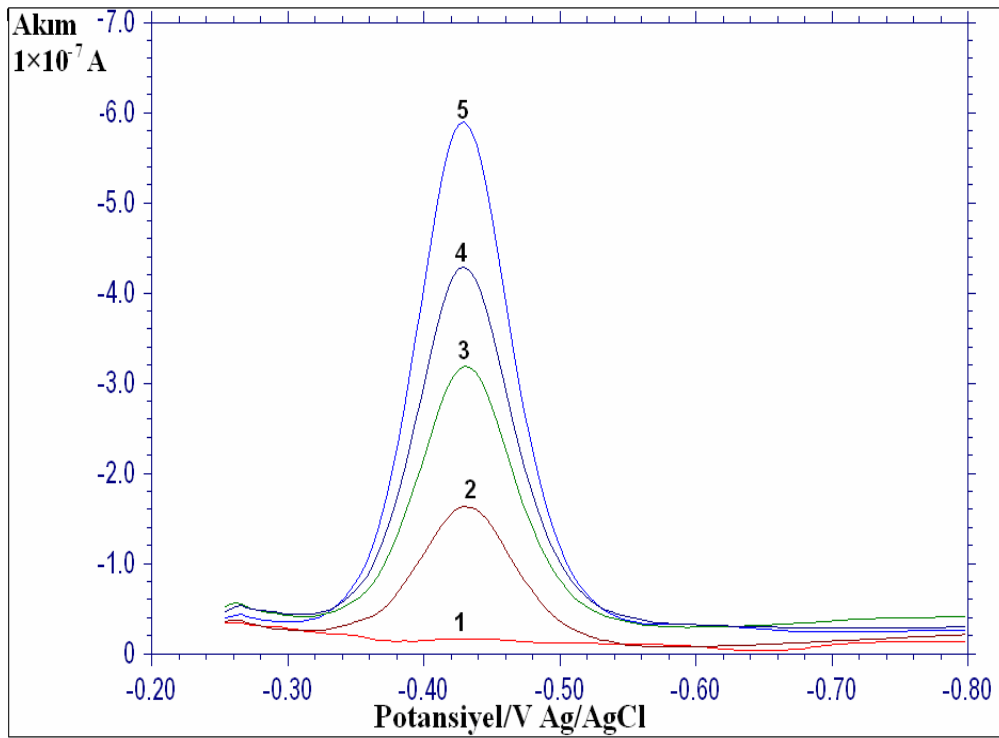
2. 1 + 0,1 ml 10^{-3} M Cu^{2+} - Bi^{3+}

Sonuçta, Cu^{2+} ve Bi^{3+} un indirgenme piklerinin (özellikle bizmutun ikinci indirgenme piki) potansiyelleri ve birbirinden ayrılabilirlikleri açısından incelendiğinde pH 8'in en uygun ortam olduğu sonucuna varıldı. Deneylere bundan sonra pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ destek elektrolit ortamındaki katyonlardan 50 kat fazla olacak şekilde EDTA içeren destek elektrolit ortamında ve $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}]$ oranı 1 iken devam edildi.

5 ml tampon üzerine artan miktarlarda standart bakır ilaveleri yapılmış ve Şekil 3.16'daki voltamogram elde edilmiştir. Ve Çizelge 3.6'daki değerler kullanılarak Şekil 3.17'deki kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

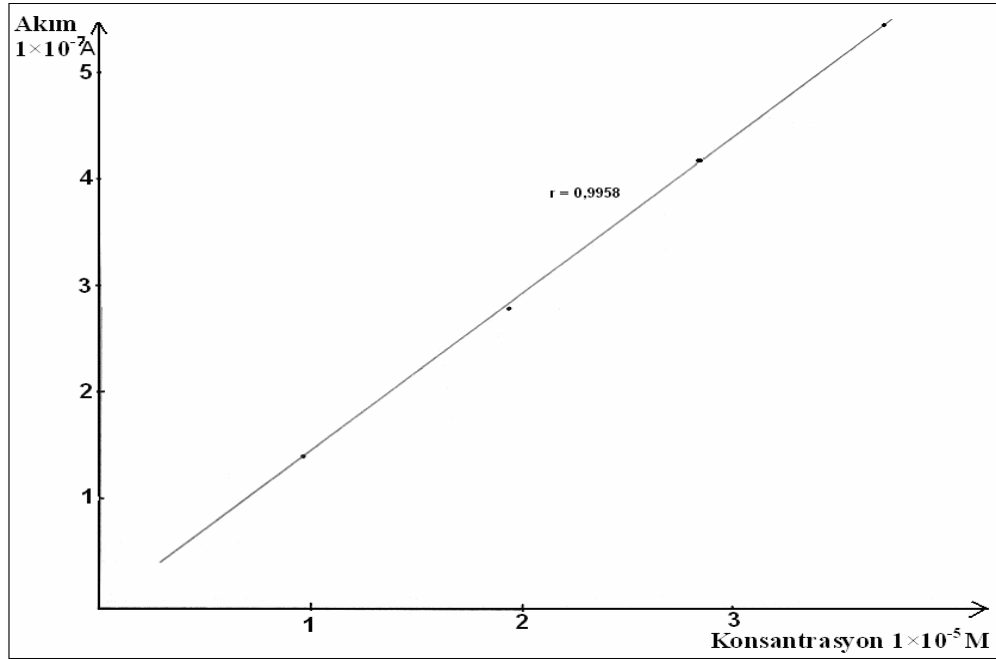
Çizelge 3.6. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Cu^{2+} ilaveleri ile elde edilen akım değerleri

$C_{\text{Cu}} \times 10^{-5} \text{ M}$	$i_p \times 10^{-7} \text{ A}$
0,97	1,4
1,92	2,8
2,85	4,1
3,77	5,6



Şekil 3.16. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Cu^{2+} ilaveleri

1. 5 ml destek elektrolit + 0,1 ml 0,1 M EDTA
2. 1 + 0,05 ml $10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$ 3. 1 + 0,10 ml $10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$
4. 1 + 0,15 ml $10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$ 5. 1 + 0,20 ml $10^{-3} \text{ M Cu}^{2+}$

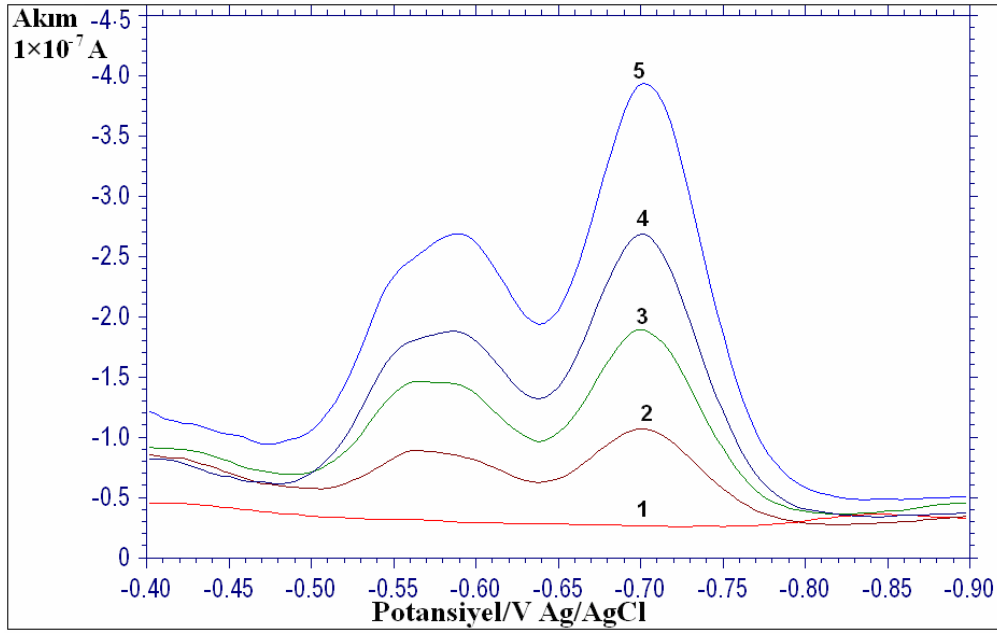


Şekil 3.17. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Cu^{2+} kalibrasyon grafiği

5 ml tampon üzerine artan miktarlarda standart bizmut ilaveleri yapılmış ve Şekil 3.18'deki voltamogram elde edilmiştir. -0,70 V daki pik için ölçülen Çizelge 3.7'deki değerler kullanılarak Şekil 3.19'daki kalibrasyon grafiği elde edilmiştir.

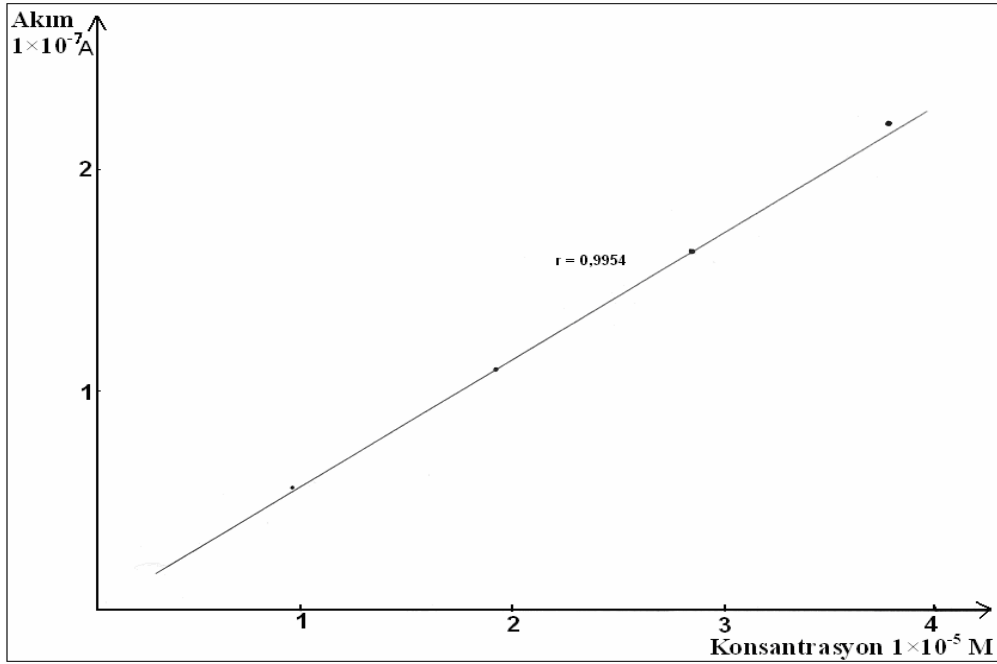
Çizelge 3.7. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Bi^{3+} ilaveleri ile elde edilen akım değerleri

$C_{\text{Bi}} \times 10^{-5} \text{ M}$	$i_p \times 10^{-7} \text{ A}$
0,97	0,56
1,92	1,12
2,85	1,67
3,77	2,3



Şekil 3.18. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Bi^{3+} ilaveleri

1. 5 ml destek elektrolit + 0,1 M EDTA
2. 1 + 0,05 ml 10^{-3} M Bi^{3+}
3. 1 + 0,10 ml 10^{-3} M Bi^{3+}
4. 1 + 0,15 ml 10^{-3} M Bi^{3+}
5. 1 + 0,20 ml 10^{-3} M Bi^{3+}



Şekil 3.19. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Bi^{3+} kalibrasyon grafiği

	İlave Edilen (10 ⁻⁵ M)		Bulunan (10 ⁻⁵ M)		Ortalama (10 ⁻⁵ M)		Standart Sapma (10 ⁻⁵)		$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$		% Hata	
	Cu ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Bi ³⁺	Cu ²⁺	Bi ³⁺
1	1,92	1,92	1,92	2,00	1,85	2,00	0,09	0,24	(1,85±0,089)×10 ⁻⁵	(2,00±0,280)×10 ⁻⁵	3,60	4,00
2	1,92	1,92	1,80	1,76								
3	1,92	1,92	1,80	2,00								
4	1,92	1,92	1,84	1,88								
5	1,92	1,92	1,90	2,46								

Buraya kadar olan çalışmalar $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}]$ oranı 1 iken yapılmıştır ve Cu^{2+} analizinde %3,6, Bi^{3+} analizinde %4 hata ile sonuçlar bulunmuştur. Bu oranın değişmesinin analize nasıl etki edeceğinin araştırılması için Cu^{2+} nın Bi^{3+} a göre fazla olduğu oranlar ile Bi^{3+} nın Cu^{2+} a göre fazla olduğu oranlar belirlenerek deneyler yapılmıştır. Yapılan her bir yeni çalışmada bakır ve bizmut için ayrı ayrı kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}]$ oranının 1 olduğunda kullanılan yöntem yani numuneden okunan akım değerinin yeniden oluşturulan Cu^{2+} ve Bi^{3+} kalibrasyon grafiklerinde karşılık gelen konsantrasyonların belirlenmesiyle bulunmuştur. Bu çalışmaların sonuçları Çizelge 3.9’da görülmektedir. %90 güven seviyesi için uygun güven aralığı faktörü (t) değeri kullanıldı.

Çizelge 3.9. pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA' lı ortamda değişik oranlardaki $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}]$ ikilisinin tayinleri, standart sapmaları, güven seviyeleri ve % hataları (n=5)

	Eklenen (10^{-5} M)		Bulunan Ortalama (10^{-5} M)		Standart sapma (10^{-5})		$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$		% Hata	
	Cu^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Bi^{3+}	Cu^{2+}	Bi^{3+}
$\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$										
1/1	1,92	1,92	1,85	2,00	0,09	0,25	1,85±0,09	2,0±0,28	3,6	4,0
2/1	1,94	0,97	1,84	1,01	0,28	0,14	1,84±0,27	1,01±0,13	5,0	4,0
2,5/1	2,40	0,97	2,56	0,99	0,16	0,01	2,56±0,15	0,99±0,01	6,6	2,0
5/1	2,40	0,48	2,62	0,38	0,33	0,07	2,62±0,31	0,38±0,07	9,0	20
7,5/1	7,28	0,97	6,70	0,78	1,10	0,12	6,7±1,00	0,78±0,11	8,0	19
10/1	4,85	0,48	5,42	0,33	0,26	0,06	5,42±0,25	0,33±0,06	12	32
1/2	0,97	1,94	1,00	1,89	0,32	0,24	1,0±0,30	1,89±0,28	3,1	2,5
1/2,5	0,97	2,40	0,99	2,35	0,06	0,39	0,99±0,06	2,35±0,45	2,0	2,1
1/5	0,48	2,40	0,49	2,40	0,02	0,02	0,49±0,02	2,40±0,02	1,4	0,0
1/7,5	0,97	7,28	1,04	7,17	0,04	0,38	1,04±0,04	7,17±0,36	7,0	1,5
1/10	0,48	4,85	0,52	4,54	0,06	0,33	0,52±0,06	4,54±0,30	7,0	6,0

Buradan da şu sonuca varılmıştır; $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}]$ oranı arttıkça bakır tayinindeki hata çok fazla artmazken, bizmut tayinindeki yüzde hata, oran $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}] = 5/1, 7,5/1, 10/1$ olduğunda 2,5/1'deki oranın 10 katına çıkmaktadır. Bizmut tayinindeki hatanın çok fazla artması bizmutun ilk indirgenme piki ile bakırın indirgenme pikinin örtüşmesi, indirgenen ürünlerin etkileşmesi ve bunlarında nicel tayinde bizmutun ikinci indirgenme pikini çok fazla etkilemesi nedeniyledir. Bu gözlem bize bizmut oranının bakır oranına göre artması halinde bizmut tayinindeki hatanın azalabileceği ihtimalini düşündürmektedir. Bu amaçla $[\text{Bi}^{3+}]/[\text{Cu}^{2+}]$ oranı artırılarak deneyler tekrarlanmıştır. Oran bizmutun bakıra göre 10 kat fazla olduğu duruma kadar gerek bakır tayininde ve gerekse bizmut tayininde ki hataların azaldığı gözlemlenmiştir.

Bu sonuç sentetik veya doğal numunelerde bakırın fazla olması durumunda ortama standart bizmut ilavelerinin yapılması ile nicel tayinlerin doğruya daha yakın hale gelebileceği sonucunu ortaya koymaktadır. Ancak bizmutun 7,5 ve 10 kat gibi fazla eklenmesi durumunda bu koşullara uygun yeni kalibrasyon grafiklerinin oluşturulması veya standart ekleme yönteminin kullanılması gerekmektedir. Ayrıca bu koşullarda değerlendirmeye aldığımız bakır için $-0,43 \text{ V}$, bizmut için $-0,7 \text{ V}$ piklerinin ayrımı iyi olmakla beraber $-0,6 \text{ V}$ 'daki bizmutun birinci indirgenme piki ile $-0,7 \text{ V}$ 'daki ikinci indirgenme piki birbirlerini etkilemeye başlamaktadırlar. Bu da bizmut tayinindeki hatayı artırmaktadır ($[\text{Bi}^{3+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 10$ iken bizmut tayini için hata oranı yükselmiştir).

Sonuçta bu iki katyon için derişim oranlarının $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Bi}^{3+}] = 2,5$ ve $[\text{Bi}^{3+}]/[\text{Cu}^{2+}] = 10$ aralığında, geniş bir dağılım içerisinde tayinlerinin aynı anda yapılabileceği görülmüştür. Bu çalışmalardaki hata aralığı bakır için %2-7, bizmut için %0-6 aralığında kalmaktadır. Sonuçlar Çizelge 3.9'da görülmektedir.

Buradan elde edilen sonuçlar üzerine yöntem, önceki çalışmalarda kullanılan $\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ oranlarının dışında hazırlamış olduğumuz sentetik numunelere uygulanmıştır. Bu aşamada önce bakır ve bizmuta ait yeni kalibrasyon grafikleri oluşturuldu. Her numune için beş bağımsız deney yapıp buradan elde edilen akım değerlerinden numunedeki bakır ve bizmut miktarları hesaplandı. Ve sonuçlar

istatistiksel olarak değerlendirilerek Çizelge 3.10’da verildi. Elde edilen sonuçların hazırlanan numunelerle uyum içinde olduğu görüldü. %90 güven seviyesi için uygun güven aralığı faktörü (t) değeri kullanıldı.

Çizelge 3.10. pH 8 NH₃/NH₄Cl-EDTA’ lı ortamda numunelerden elde edilen standart sapmalar ve güven seviyeleri

Numune No		İlave Edilen (10 ⁻⁵ M)	Bulunan Ortalama (10 ⁻⁵ M)	Standart Sapma (10 ⁻⁵)	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$
1	Cu ²⁺	0,97	0,90	0,08	0,90±0,07
	Bi ³⁺	1,45	1,50	0,23	1,50±0,27
2	Cu ²⁺	1,45	1,45	0,07	1,45±0,08
	Bi ³⁺	0,97	0,90	0,06	0,90±0,06
3	Cu ²⁺	0,97	0,91	0,02	0,91±0,02
	Bi ³⁺	2,90	2,61	0,27	2,61±0,26
4	Cu ²⁺	2,90	2,99	0,30	2,99±0,28
	Bi ³⁺	0,97	0,94	0,08	0,94±0,08

Kantitatif gözlenebilme sınırı belirleme çalışması

Bakır ve bizmutun aynı anda pH 8 NH₃/NH₄Cl-EDTA’lı ortamda gözlenebilme sınırı (C_{LOD}) ve tayin sınırı (C_{LOQ}) çalışmaları yapılmış ve bakır için C_{LOD} değeri 1,26×10⁻⁷ M, C_{LOQ} değeri 3,78×10⁻⁷ M bulunmuşken bizmut için C_{LOD} değeri 1,30×10⁻⁷ M, C_{LOQ} değeri ise 3,9×10⁻⁷ M olarak bulunmuştur. Bunun için öncelikle pH 8 NH₃/NH₄Cl-EDTA’lı ortamın polarogramı alındı. Bu polarogramlarda çalışma potansiyellerinde pik görülmemesi üzerine bakır ve bizmutun en düşük derişimden başlayarak ilk pik gözleninceye kadar ilavelere devam edildi. Pik gözlenen ilk

derişimde beş ölçüm alındı. Daha sonra bakır ve bizmuta ait kalibrasyon grafiğı çalışması yapıldı ve grafiklerin eğimi (k) belirlendi. Oluşturulan derişim-akım grafikleri yardımıyla okunan beş akım değerine karşılık gelen derişim değerleri belirlendi. Standart sapmaları (S_b) hesaplandı. $C_{LOD} = \frac{3 \cdot S_b}{k}$ formülünden de bakır ve bizmut için C_{LOD} bulundu. C_{LOD} değerinin üç katı olarak C_{LOQ} hesaplandı.

Girişim Çalışmaları

Aynı anda Cu^{2+} ve Bi^{3+} iyonlarının kare dalga voltametrisi ile tayinine çeşitli anyon ve katyonların etkileri araştırıldı. Anyon ve katyonların aşağıda belirtilen miktarlarının üzerinde Cu^{2+} -EDTA, Bi^{3+} -EDTA kompleksine ait indirgenme piklerinde kaymalar ve küçülmeler oldu. Bunun nedeni, ilave edilen türün Cu^{2+} -EDTA, Bi^{3+} -EDTA yapılarını bozarak EDTA ile yeni bir yapı oluşturmaları olduğu düşünülmektedir.

1000 kat fazla, NO_3^- , NH_4^+ , Cl^- , Na^+ etki yapmazken,

100 kat fazla, Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+}

25 kat fazla, Ni^{2+}

10 kat fazla Co^{3+} sadece Cu^{2+} 'ya etki ederken, 1/1 oranda ilave edilen Sb^{2+} , Sn^{2+} , hem Cu^{2+} hem de Bi^{3+} 'ya etki ettiği görülmüştür.

Not= Ortamda ki Cu^{2+} ve Bi^{3+} miktarları $1,92 \times 10^{-6}$ M

3.2.3. Cu^{2+} ve Bi^{3+} un HPSAM Yöntemi ile anodik sıyırma voltametrisi kullanarak aynı anda analizi

Çalışmanın bu kısmında Cu^{2+} ve Bi^{3+} un aynı anda HPSAM adıyla verilen yöntemle tayin araştırılmıştır. Destek elektrolit olarak 0,15 M HNO_3 seçilmiş ve tayinlere bu ortamda anodik sıyırma voltametrisi ile yapılmıştır. Sıyırma yaparken şu parametreler kullanılmıştır;

Başlangıç potansiyeli: -0,3 V

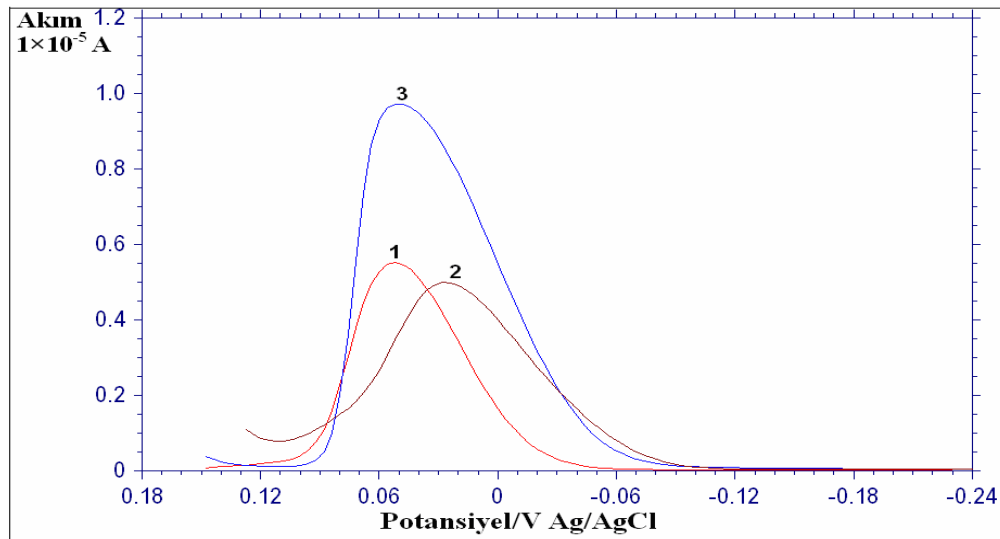
Bitiş potansiyeli: + 0,1 V

Biriktirme süresi: 60 s

Biriktirme potansiyeli: -0,3 V

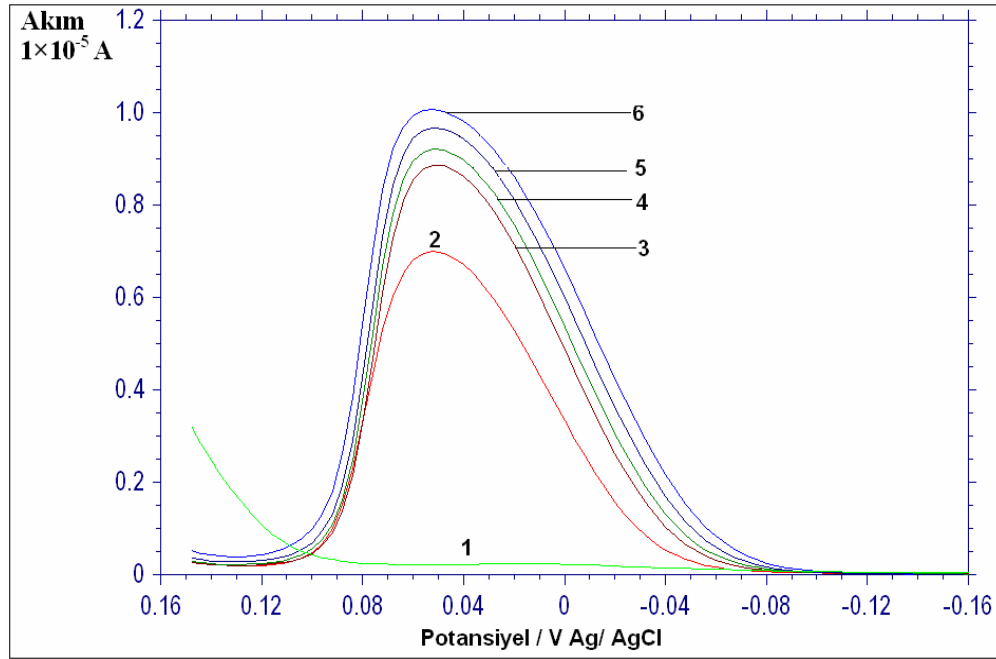
Analizde, Cu^{2+} analizi için Bi^{3+} a ait voltamogram üzerinde sabit akım değerlerinde potansiyeller belirlenmiş, Bi^{3+} analizi için Cu^{2+} voltamogramı üzerinde sabit akım değerinde potansiyeller belirlenmiştir. Böylece o potansiyelde ilave edilen türün akımı artarken diğer tür sabit akım değerinde kalmış ve girişim en aza indirilmiştir.

Yeni bir hücreye numune ilave edildikten sonra voltamogramı alınmış daha sonra numune üzerine standart Cu^{2+} ilaveleri yapılarak Cu^{2+} analizi için belirlenen potansiyellerdeki akım değerleri ilave edilen Cu^{2+} miktarına karşı grafiğe geçilmiş ve belirlenen iki potansiyelde oluşan eğimleri farklı doğrular bir noktada kesişerek (H-noktası) Cu^{2+} miktarı belirlenmiştir. Bizmut içinde aynı işlem Cu^{2+} voltamogramı üzerinde belirlenen potansiyelde yapılmış ve doğruların kesişim noktasından (H-noktası) Bi^{3+} miktarı tayin edilmiştir.



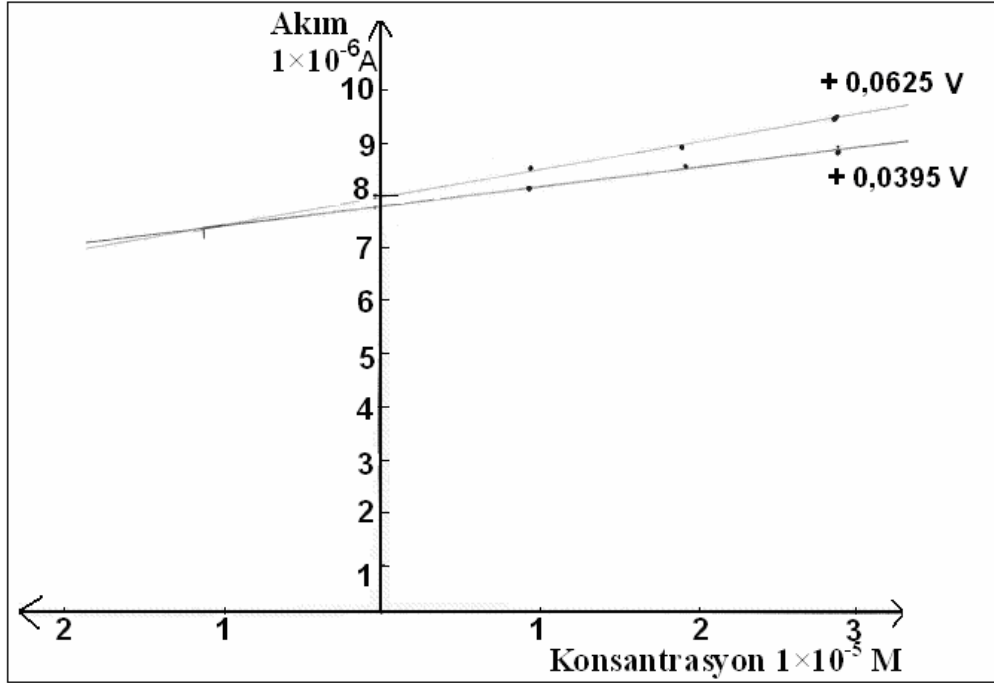
Şekil 3.20. HNO_3 'lü ortamda Cu^{2+} , Bi^{3+} ve $\text{Cu}^{2+} + \text{Bi}^{3+}$ 'un sıyırma voltamogramları
 1. 5 ml destek + 0,05 ml 10^{-3} M Bi^{3+} 2. 5 ml destek + 0,05 ml 10^{-3} M Cu^{2+}
 3. 5 ml destek + 0,05 ml 10^{-3} M $\text{Bi}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$

Bakır analizi için Şekil 3.20’de görülen bizmuta ait sıyırma voltamogramı üzerinden sabit bir akım değeri kullanarak +0,0625 V ve +0,0395 V’lar belirlendi. Daha sonra içerisinde bakır ve bizmut bulunan numunenin sıyırma voltamogramları alındı (Şekil 3.21) ve numune üzerine standart bakır ilaveleri yapılarak sıyırma voltamogramları Şekil 3.21’de görüldüğü gibi elde edildi. Daha sonra belirlenen potansiyellerdeki potansiyel değerlerinde ki akım değerleri okunarak ilave edilen bakır derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek elde edilen eğimleri farklı doğrular Şekil 3.22’de görüldüğü gibi kesiştirildiğinde numune içindeki Cu^{2+} miktarı $1,1 \times 10^{-5}$ M olarak bulunmuştur.



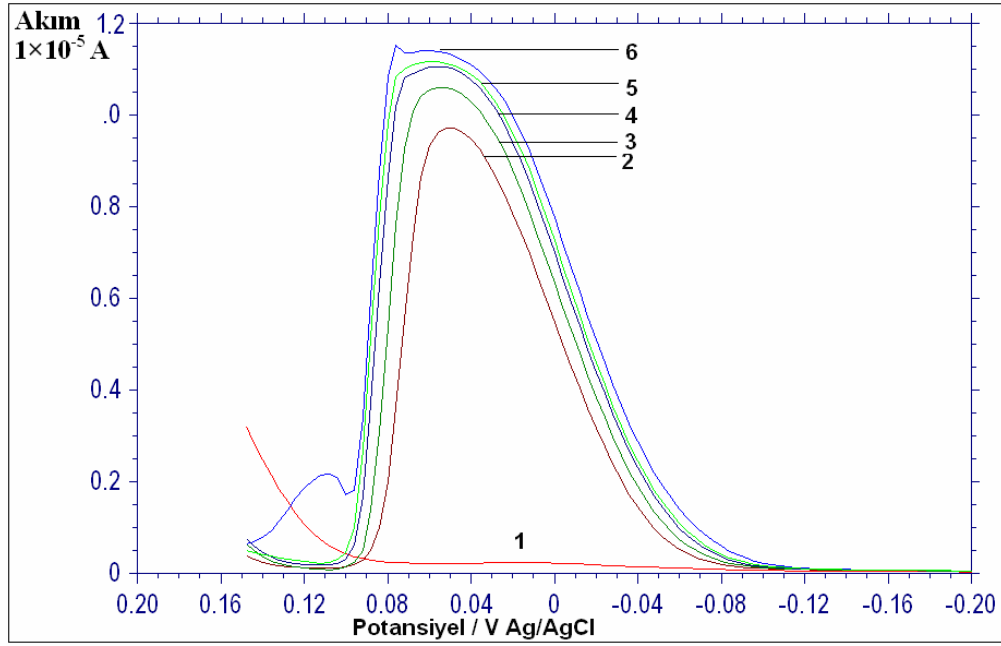
Şekil 3.21. HNO_3 'lü ortamda $\text{Cu}^{2+} + \text{Bi}^{3+}$ üzerine Cu^{2+} ilaveleri ile oluşan sıyırma voltamogramı

- | | |
|---|--|
| 1. 5 ml destek elektrolit | 2. 1 + 0,05 ml 10^{-3} M $\text{Cu}^{2+} + \text{Bi}^{3+}$ |
| 3. 2 + 0,05 ml 10^{-3} M Cu^{2+} | 4. 2 + 0,10 ml 10^{-3} M Cu^{2+} |
| 5. 2 + 0,15 ml 10^{-3} M Cu^{2+} | 6. 2 + 0,20 ml 10^{-3} M Cu^{2+} |



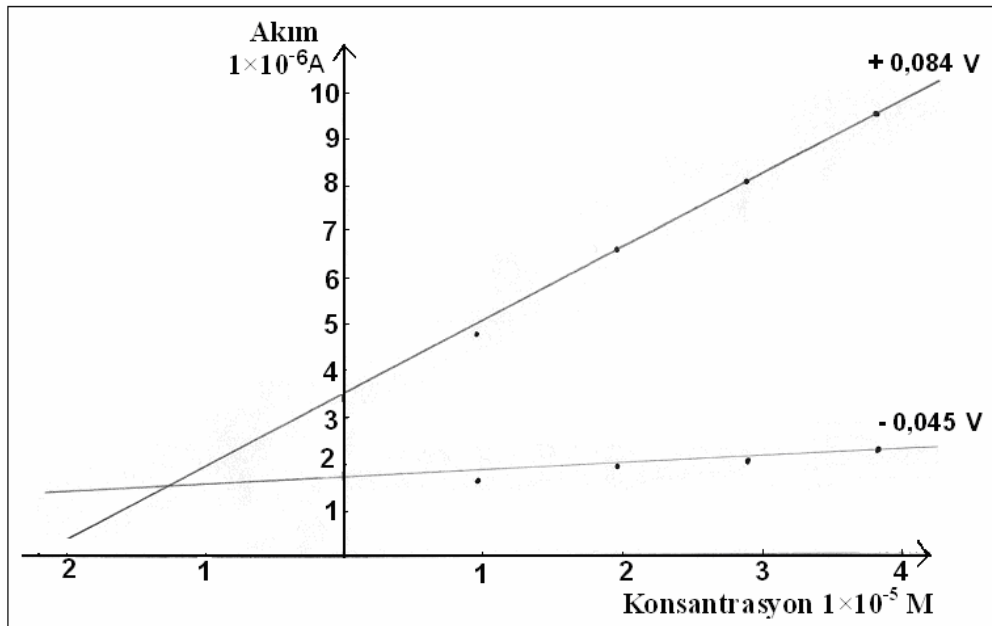
Şekil 3.22. HNO_3 'lü ortamda HPSAM ile Cu^{2+} analizi

Bizmut analizi için Şekil 3.20'de görülen bakıra ait sıyırma voltamogramı üzerindeki sabit bir akım değerinde potansiyeller (0,084 V ve -0,045 V) belirlendi ve Şekil 3.23'de görüldüğü gibi içerisinde bakır ve bizmut bulunan numune üzerine standart bizmut ilaveleri yapıldı. Belirlenen potansiyellerdeki, ilavelerle elde edilen akım değerleri konsantrasyonlara karşı grafiğe geçirildiğinde (Şekil 3.24) numune içerisindeki bizmut miktarı $1,23 \times 10^{-5} \text{ M}$ olarak bulundu.



Şekil 3.23. HNO₃'lü ortamda Cu²⁺ + Bi³⁺ üzerine Bi³⁺ ilaveleri ile oluşan sıyırma voltamogramı

1. 5 ml destek elektrolit 2. 1 + 0,05 ml 10⁻³ M Cu²⁺+Bi³⁺
 3. 2 + 0,05 ml 10⁻³ M Bi³⁺ 4. 2 + 0,10 ml 10⁻³ M Bi³⁺
 5. 2 + 0,15 ml 10⁻³ M Bi³⁺ 6. 2 + 0,20 ml 10⁻³ M Bi³⁺



Şekil 3.24. HNO₃'lü ortamda HPSAM ile Bi³⁺ analizi

Numunedeki bakır ve bizmut miktarı $9,9 \times 10^{-6}$ olduğu göz önünde bulundurulduğunda; bakır analizinde %11, bizmut analizinde ise %24'lük bir hata yapılmıştır.

3.3. Sonuç ve Öneriler

- Elektroanalitik çalışmalarda kullanılan cıva, elektrotlar, hücre ve su çok temiz olmalıdır. Bunlardan gelebilecek katyonların miktarı tayini bozmaya yeterli olabilir.
- Numune analizleri yapılırken her elementin kalibrasyon grafiği o gün içinde oluşturulmalı, asla farklı günlerde yapılan kalibrasyon grafiği ile numune analizine geçilmemelidir.
- EDTA kullanılarak yapılan analizde pH kontrolü iyi yapılmalıdır. Stok destek elektrolitin pH sı zaman zaman kontrol edilmelidir.
- Gün içinde ilk kullanımda belli bir süre cihaz açık tutulmalı ve kararlı olması sağlanmalıdır.
- Kullanılan cıva elektrodun damla boyutuna dikkat edilmeli mümkün olduğunca damla büyüklüğünü değiştirmekten kaçınılmalıdır.
- Bizmut nitratın nitrik asitte çözülmesi göz önünde bulundurularak hücreye yapılacak her Bi^{3+} ilavesinin pH yı değiştirebileceği unutulmamalı ve pH kontrolü yapılmalıdır.
- Çalışmada aynı potansiyelde indirgenme piki vererek analizleri zorlaşan iki elementin geleneksel, bilinen, kullanımı kolay, zaman yönünden literatürdeki çalışmaların aksine oldukça kısa olan bir yöntemle analizinin mümkün olabileceği üzerine bir araştırma yapılmıştır.

- pH 8 amonyak/amonyum klorür EDTA ortamında yöntem öncelikle $\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ oranının 1 olduğu sentetik numuneye uygulanmış ve beş ayrı deney sonucunda bakır analizinde %3,6, bizmutta ise %4'lük bir hata ile sonuç elde edilmiştir.
- Oran değiştirilerek deneye devam edilmiş ve bizmut oranı arttığında analizde hem bakır hem de bizmutta sonuçlar daha az hata ile bulunmuştur. $\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ oranı 1/5 olduğunda bu hatanın bakırda %1,4, bizmutta ise %0 olduğu görülmüştür.
- Daha sonra yöntem sentetik bakır-bizmut numunelerine uygulandı.
- Analize girişim yapması muhtemel anyon ve katyonlar için girişim çalışmaları yapıldı.
- Çalışmaları desteklemek ve bir giriş olması amacıyla literatürde karşılaşılan HPSAM yöntemi uygulandı. Ancak HPSAM ile belirtilen hatalardan daha büyük hatalarla sonuçlar elde edilmiştir.
- *TSC varlığında kare dalga voltametrisi kullanarak HClO_4 destek elektrolit ortamında dolaylı tayin yöntemi*; bu çalışmaya öncelikle belirlenen çeşitli ortamlarda bakırın TSC ile olan etkileşimlerine bakılarak başlandı ve aynı miktar bakır ve TSC ile elde edilen en büyük akım değeri göz önünde bulundurularak en iyi ortamın HClO_4 'lü ortam olduğuna karar verildi. Daha sonra bu ortamda pH taraması yapıldı ve uygun pH'nın, elde edilen akım değerleri göz önünde bulundurulduğunda pH 2 HClO_4 'ün en uygun ortam olduğuna karar verildi. Daha sonra bizmutun belirlenen ortamda TSC ile etkileşmediği kararına yapılan deneylerle varıldı. Bu nitel analiz için avantajlı bir durumdu çünkü bakır ve bizmut aynı anda 0 V civarında toplam bir indirgenme piki verirken ortama yapılan TSC ilaveleri ile bakır -0,320 V'a kayarken 0 V civarında ki toplam akım piki azalma oldu bu azalma ortamdaki bakırın tamamen TSC ile bağlanmasına kadar devam etti. Sonuçta bakır -0,320 V'da gözlenirken bizmut

yine 0 V civarında kaldı. Bu bilgiler nicel analiz için dolaylı yöntem uygulanması gereğini ortaya koydu ve *Yöntem 1* deki işlemler uygulanarak bakır ve bizmut nicel olarak tayin edildi. Ancak -0,320 V'daki indirgenme pikinin ilk ilaveye verdiği cevabı yapılan diğer ilavelere, pik boyunda orantılı büyüme değil de pik tabanında yayvanlaşma şeklinde vermesi sonucu, analizleri doğrudan birbirine bağlı olan bakır ve bizmutta kayda değer hatalarla sonuçlar elde edildi (bakır analizinde %60, bizmut analizinde %29). Sonuç olarak bakır ve bizmut ikilisinin bu yöntemle nicel olarak tayin edilemeyeceği kararına varıldı. Bunun üzerine herkes tarafından bilinen, metallere her zaman birebir reaksiyona giren EDTA ile yeni bir analiz yöntemi denendi.

- *Amonyak/amonyum klorür destek elektrolit ortamında EDTA yanında bakır ve bizmutun aynı anda kare dalga voltametri kullanılarak tayin yöntemi;* pH 10 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponunda EDTA'nın tam olarak iyonlaştığı bilindiği için deneylere bu pH'da başlandı. pH 10 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Şekil 3.11'deki gibi bir voltamogram elde edilmesi üzerine geniş bir aralıkta pH taraması yapıldı ve pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda Şekil 3.14'deki gibi birbirinden bağımsız indirgenme pikleri elde edildi. Nitel analizden elde edilen iyi sonuçlar üzerine pH 8 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ -EDTA'lı ortamda nicel analize $\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ oranının 1 olduğu numune ile devam edildi ve bakırda %3,6, bizmutta %4,0'lük bir hata ile her iki katyonun nicel yapıldı. Bunun üzerine $\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ oranının değişmesinin analize nasıl etki edeceği araştırıldı ve şu sonuca varıldı; $\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ oranı arttıkça bakır tayinindeki hata çok fazla artmazken, bizmut tayinindeki hata, $\text{Cu}^{2+}/\text{Bi}^{3+} = 5/1, 7,5/1, 10/1$ olduğunda 2,5/1 deki oranın 10 katına çıkmaktadır. Bizmut tayinindeki hatanın çok fazla artması bizmutun ilk indirgenme piki ile bakırın indirgenme pikinin örtüşmesi, indirgenen ürünlerin etkileşmesi ve bunlarında nicel tayinde bizmutun ikinci indirgenme pikini çok fazla etkilemesi nedeniyle olduğuna karar verildi. Bu gözlem bize bizmut oranının bakır oranına göre artması halinde bizmut tayinindeki hatanın azalabileceği ihtimalini düşündürmektedir. Bu amaçla $\text{Bi}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ oranı artırılarak deneyler tekrarlanmıştır. Oranın bizmutun bakıra göre 10 kat fazla olduğu duruma kadar gerek bakır tayininde ve gerekse bizmut tayininde ki hataların

azaldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak analiz için en uygun olan oranın bizmut miktarının bakır miktarına göre fazla olduğu durum olduğuna karar verildi. Bu yöntem bakır bizmutun aynı anda analizi için oldukça kolaydır. Kullandığımız kare dalga voltametrisi uygulama açısından oldukça kolay bir elektro analitik tekniktir ayrıca kullandığımız kompleksleştirici EDTA ise herkes tarafından bilinen, çözeltilerinin hazırlanmasının oldukça kolay olması, metallerle birebir reaksiyon vermesi, aydınlatılması gereken bir mekanizma olmaması açısından oldukça avantajlı bir yöntem ortaya konmuştur.

- *0,15 M HNO₃ destek elektrolit ortamında ASV kullanarak bakır ve bizmutun aynı anda HPSAM tekniği ile tayin yöntemi;* yaptığımız önceki çalışmalara referans olması amacıyla literatürdeki şekliyle HPSAM uygulandığında bakır analizinde %11, bizmut analizinde ise %24'lük bir hata ile sonuç elde edilebilmiştir. Bu yöntemle birbirlerine girişim yapan türlerin analiz edilebilecekleri ortaya konmuştur. Bunun için uygun destek elektrolit seçimi, seçilen destek elektrolit için uygun pH değerinin belirlenmesi, uygun elektro analitik tekniğin ve bu tekniğin parametrelerinin belirlenmesi analizde daha düşük hataların yapılmasına etken olacaktır.

KAYNAKLAR

1. Nimmo, M., Fones, G., “Application of adsorptive cathodic stripping voltammetry for the determination of Cu, Cd, Ni and Co in atmospheric samples”, *Anal. Chim. Acta*, 291:321-328 (1994).
2. Shams, E., “Determination of Trace Amount of Bismuth(III) by Adsorptive Stripping Voltammetry by Alizarine Red S”, *Electroanalysis*, 13:1140-1142 (2001).
3. Babael, A., Shams, E., Samadzadeh, A., “Simultaneous Determination of Copper, Bismuth and Lead by Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of Thymolphthalexone”, *Anal. Sci.*, 22:955-959 (2006).
4. Bakaç, M., Kumru, M.N., “Menemen ovası su ve topraklarında radyoaktivite araştırması ve ağır metal kirliliği”, *Ekoloji*, 9:26-30 (2000).
5. Safavi, A., Shams, E., “Determination of trace amounts of copper(II) by adsorptive stripping voltammetry of its complex with pyrogallol red”, *Anal. Chi. Acta*, 385:265-272 (1999).
6. İnternet: İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm “Metallerin Çevresel Etkileri –II” http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi137/d137_4651.pdf (2004).
7. Lua, G., Longb, D., Lia, D., Zhana, T., Zhaoa, H., Liua, C., “Determination of copper in food by stripping voltammetry using Cu(II)–[2-(2,3,5-triazolylazo)-5-dimethylaninobenzonic] complex”, *Food Chem.*, 84:319–322 (2004).
8. Ensafi, A. A., Abbasi, S., Mansour, R. H., “Differansiyel pulse adsorption stripping voltammetric determination of Copper(II) with 2-Mercaptobenzimidazol at a hanging mercury drop electrode”, *Anal. Sci.*, 17:609-612 (2001).
9. Ensafi, A. A., Abbasi, S., “Highly selective-cathodic stripping voltammetric determination of copper with α -benzylmonooxime”, *Microchemical Journal*, 64:195-200 (2000).
10. Bilewicz, R., Kublik, Z., “The determination of traces of thiocyanate and copper(II) ions by cathodic stripping voltammetry”, *Anal. Chim. Acta*, 123:201-212 (1981).
11. Gheadi, M., Amini, M. K., Rafi, A., Gharaghani, S., Shokrollahi, A., “Adsorptive stripping voltammetric determination of copper (II) ion using phenyl pyridyl ketoneoxime (PPKO)”, *Annali di Chimica*, 95:1-8 (2005).

12. Galeano Di'az, T., Guiberteau, A., Lo'pez Soto, M.D., Ortiz, J.M., "Determination of copper with 5,5-dimethylcyclohexane-1,2,3-trione 1,2-dioxime 3-thiosemicarbazone in olive oils by adsorptive stripping square wave voltammetry", *Food Chem.*, 96:156-162 (2006).
13. Barbeira, P. J.S., Stradiotto, N. R., "Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry", *Talanta*, 44:185-188 (1997).
14. Gholivand, M. B., Romiani, A. A., "Highly Sensitive and Selective Measurement of Bismuth in Seawater and Drug with 1,2-Phenylenedioxydiacetic Acid by Cathodic Adsorptive Stripping Voltammetry", *Electroanalysis*, 18:730-734 (2006).
15. Dong, L., Kryger, L., Christensen, J.K., Thomsen, K.N., "Preconcentration and determination of bismuth(III) at a chemically modified electrode containing 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol", *Talanta*, 38:101-105 (1991).
16. Yang, H. Y., Chen, W.Y., Sun, I.W., "Anodic stripping voltammetric determination of bismuth(III) using a Tosflex-coated mercury film electrode", *Talanta*, 50:977-984 (1999).
17. Limson, J., Nyokong, T., "Substituted catechols as complexing agents for the determination of bismuth, lead, copper and cadmium by adsorptive stripping voltammetry", *Anal. Chim. Acta*, 344:87-95 (1997).
18. Gholivand, M.B., Romiani, A.A., "Application of adsorptive stripping voltammetry to the simultaneous determination of bismuth and copper in the presence of nuclear fast red", *Anal. Chim. Acta*, 571:99-104 (2006).
19. Hajian, R., Shams, E., "Application of adsorptive stripping voltammetry to the determination of bismuth and copper in the presence of morin", *Anal. Chim. Acta*, 491:63-69 (2003).
20. Shams, E., Abdollahi, H., Hajian, R., "Simultaneous Determination of Copper and Bismuth by Anodic Stripping Voltammetry Using H-Point Standard Addition Method with Simultaneous Addition of Analytes", *Electroanalysis*, 17:1589-1594 (2007).
21. Hasdemir, E., Arslan, H., "Direct Determination Of Copper With Thiosemicarbazide By UV-VIS Spectrophotometric Method And Effect Of Presence Some Other Cation", *G.U. J. of Sci.*, 17:49-58 (2004).
22. İnternet: IPCS INCHEM HOME "Copper"
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc200.htm> (1998).

23. İnternet: Türkiye Maden Mühendisleri Odası “Bakır Madenciligindeki Son Gelişmeler Ve Türkiye” http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/97c864e8ac67f7a_ek.pdf(2005).
24. Devlet Planlama Teşkilatı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu “Madencilik ÖİK Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu” **DPT 2627 Ankara** 1-89 (2001).
25. Edelstein, D. “Copper”, *U.S. Geological Survey*, 22:1-28 (2002).
26. Metals Handbook, “Properties and Selection” Non Ferrous Alloys and Pure Metals”, 9th Edition, 2:239-248 (1978).
27. Carlin, J. “Bismuth” *U.S. Geological Survey*, 12:1-5 (2006).
28. George M. “Bismuth” *U.S. Geological Survey*, 12:1-7 (2003).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : KARABODUK, Kuddusi
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 30.04.1982 Aksaray
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 359 73 98
 e-mail : kuddusi82@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2005-
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2001-2005
Lise	Alparslan Lisesi (Yabancı Dil Ağırlık)	1996

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2007	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı
2007-2008	Gazi Üniversitesi	Öğrenci Asistanlığı

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Gezi, tarih, bilgisayar