

**DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE KROMUN
TÜRLENDİRİLMESİ**

Nabeel MOHAMMED

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2007
ANKARA**

Nabeel MOHAMMED tarafından hazırlanan DİFERANSİYEL PLUS POLAROGRAFİSİ İLE KROMUN TÜRLENDİRİLMESİ adlı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd.Doç.Dr. Olcay Şendil

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oybirliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Nuran ÖZALTIN

.....

Eczacılık Fak., Hacettepe Üniversitesi

Yrd.Doç.Dr. Olcay ŞENDİL

.....

Kimya Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç.Dr. Güler EKMEKÇİ

.....

Kimya Eğitimi anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tarih: 10/10/2007

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.

Nabeel Muhammed

**DİFERANSİYEL PULS POLAROGRAFİSİ İLE KROMUN
TÜRLENDİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)**

Nabeel MOHAMMED

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2007

ÖZET

Bu çalışmada Diferansiyel Puls Polarografisi ile kromun türlendirilmesinde bir metot geliştirme amaçlandı. Bunun için Cr(III) ve Cr(VI)'nın çeşitli asidik ve bazik ortamlarda polarogramları alındı. Buna göre Cr(III) tayini için en uygun elektrolit ortamın pH=2,5 0,1 M HNO₃ + KNO₃ olduğu ve bu ortamda -0,8 V civarında tek bir pike sahip olduğu tespit edildi. Cr(VI)'nın tüm asidik ortamlarda -0,3 V ve -0,8 V civarında iki, pH=12,5 0,1 M NaOH+NaAc ortamında -1,0 V civarında tek, pH=9,0-12,5 0,1 M K₂CO₃ ortamında -0,4 ile -0,2 V ve -0,8 ile -1,0 V arasında değişen iki indirgenme pikine sahip olduğu gözlemlendi. Cr (VI) tayini için en uygun ortamın NaOH ve K₂CO₃ ortamları olduğuna karar verildi. Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada bulunduğu örneklerde asidik ortamda -0,8 V'da elde edilen pikin Cr(III) ve Cr(VI)'nın indirgenmesinden gelen Cr(III)'e ait toplam bir pik olduğu tespit edildi. Bu ortamlarda girişim yapabilecek çeşitli katyonların etkileri araştırıldı. Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Se⁴⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Ti⁴⁺ iyonlarının varlığında Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada bulunduğu örneklerde türlendirme için bir metot geliştirildi. Buna göre numunelerde önce pH=12,5 NaOH veya pH=9,0-12,5 K₂CO₃ ortamında Cr(VI)'nın derişimi belirlenmesi sonra pH=2,5 HNO₃ + KNO₃ ortamında -0,8 V'da Cr(III) ve Cr(VI)'ya ait toplam pikten Cr(III)'ün derişiminin hesaplanması önerildi. Geliştirilen metot sentetik numunelere, Gerede çayı, Ankara musluk suyu ve Van gölüne dökülen Engil ve Erçiş çayı örneklerine

uygulandı. Sentetik numunelerde Cr(III) %10 hatayla, Cr(VI), NaOH ortamında %8, K₂CO₃ ortamında -0,4 V'da %4 hata ile bulundu. Ankara musluk suyu, Engil ve Erçiş çayı örneklerinde Cr(III) ve Cr(VI) tespit edilemezken, Gerede çayının sadece %90 güven seviyesinde 50. metrede $1,5 \pm 0,7$ M, 300. metrede $1,0 \pm 0,4$ M, 2000 metrede $0,6 \pm 0,01$ M Cr(III) tayin edildi.

Bilim Kodu : 201.1.004

Anahtar Kelimeler : Krom, türlendirme, diferansiyel puls polarografisi

Sayfa Adedi : 116

Tez Yöneticisi : Yard.Doç. Dr. Olcay ŞENDİL

**DETERMINATION OF CHROMIUM WITH DIFFERENTIAL PULSE
POLAROGRAPHY**

(M.Sc.Thesis)

Nabeel MOHAMMED

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

July 2007

ABSTRACT

In this study a method development was aimed at classification of chromium through Differential Pulse Polarography. Therefore, polarograms of Cr(III) and Cr(VI) were received in various acidic and basic environments. . Accordingly, it was determined that the optimal electrolyte environment was pH=2,5 0,1 M $\text{HNO}_3 + \text{KNO}_3$ for the designation of Cr(III) and in this environment it had only one peak around -0.8 V. It was observed that in all acidic environments Cr(VI) had two reduction peaks around -0,3 V and -0,8 V, in the environment of pH=12,5 0,1 M $\text{NaOH} + \text{NaAc}$ had one around -1,0 V, in the environment of pH=9,0-12,5 0,1 M K_2CO_3 had two reduction peaks varying between -0,4 and -0,2 V and -0,8 and 1,0 V. It was decided that for the designation of Cr(VI) the optimal environment was the environments of NaOH ve K_2CO_3 . It was determined that in the examples where Cr(III) and Cr(VI) coexist, the peak obtained at -0,8 V in an acidic environment was a total peak pertaining to Cr(III) resulting from the reduction of Cr(III) and Cr(VI). The effects of various cations that shall be able to make an attempt in these environments were researched. In the presence of ions such as Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Se^{4+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{4+} , a method was developed for the classification in the examples where Cr(III) ve Cr(VI) coexist. Accordingly, it was suggested that first of all, in the samples in the environment of pH=12,5 NaOH or pH=9,0-12,5 K_2CO_3 the concentration of Cr(VI) be determined, and then in the environment of pH=2,5

$\text{HNO}_3 + \text{KNO}_3$ the concentration of Cr(III) from the total peak at -0,8 V pertaining to Cr(III) and Cr(VI) at -0,8 V be calculated. The method developed was applied to synthetic samples and the examples of Gerede stream, Ankara tap water and Engil ve Eriř streams flowing into Van Lake. In synthetic samples Cr(III) was found with a fault of ten percent, in the environment of Cr(VI), NaOH as eight percent, in the environment of K_2CO_3 at -0,4 V as four percent. In the examples of Ankara tap water, Engil ve Eriř streams while Cr(III) and Cr(VI) can not be determined, only at ninety percent of confidence level of Gerede stream, $1,5 \pm 0,7$ M at 50th meter, $1,0 \pm 0,4$ M at 300th meter and at 2000 meters $0,6 \pm 0,01$ M Cr(III) was determined.

Science Code : 201.1.004

Key Words : Chromium, determination, differantial pulse polarography

Page Number : 116

Advisor : Assist. Prof. Dr. Olcay şENDİL

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan, tezimin yönlendirilmesi ve yürütülmesi sırasında büyük emeği geçen, beni yönlendiren, bana annemi aratmayacak derecede yardımcı olan, her açıdan bana destek olan değerli hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Olcay ŞENDİL'e teşekkürlerimi sunarım.

Tezim oluşumunda bilgisiyle ve yardımlarıyla beni yönlendiren, kendisine saygıyı her zaman bir borç bildiğim değerli hocam Prof. Dr. Güler SOMER'e şükranlarımı borçluyum, kendisinden öğrendiğim şeyler için; bana verdiği destek için; çok teşekkür ediyorum, hocam varolun.

Çalışmalarım sırasında bana destek ve yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Murat GÖKÇEK'e, Rüya ARSLAN'a ve çalışmalarına katkısı olan tüm arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında bana maddi manevi desteğini gösteren, her türlü olanağı sağlayan, bugünlerimi borçlu olduğum ve her konuda yanımda olan sevgili aileme teşekkür ederim.İYİ Kİ VARSINIZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1.GİRİŞ.....	1
2. TEORİK KISIM.....	9
2.1. Kromun Genel Özellikleri.....	9
2.1.1. Sulu çözeltilerde Cr (III) iyonlarının bazı reaksiyonları	10
2.1.2. Sulu çözeltilerde Cr (VI) iyonlarının bazı reaksiyonları.....	11
2.2. Kromun Kullanım Alanları.....	11
2.2.1. Kromun biyolojik etkileri	13
2.3. Voltametrik Yöntemler	14
2.3.1. Voltametride uyarma sinyalleri	15
2.3.2. Voltametride kullanılan elektrotlar	18
2.3.3. Polarografi.....	23
2.3.4. Polarografide nitel analiz	40
2.3.5. Polarografide nicel analiz	41
2.3.6. Polarografik tayinler	41
3. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	46

Sayfa

3.1. Kullanılan Cihazlar.....	46
3.1.1. Polarografihücresi.....	47
3.1.2. Elektrotlar.....	48
3.1.3. Azot ve argon gazı.....	50
3.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanması.....	52
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	56
4.1. Farklı Elektrolit Ortamlarda Cr(III) ve Cr(VI)'nın Nicel ve Nitel Analizi.....	56
4.1.1. Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramlarının eldesi	56
4.1.2. pH=2.5 HNO ₃ + 0,1M KNO ₃ ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları.....	56
4.1.3. pH=2.5 HClO ₄ + 0,1M KCl ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları.....	58
4.1.4. pH=2,5 HCl +0,1M KCl ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları.....	60
4.1.5. pH=2,5 BR (Britton-Robinson) tamponunda Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları.....	62
4.1.6. pH=2 HAc ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları.....	64
4.1.7. pH=4 ve pH=6 HAc/NaAc ortamlarında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları.....	66
4.1.8. pH=12.5 NaOH + 0,1M NaAc ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları.....	68
4.1.9. pH=12,5 K ₂ CO ₃ ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları.....	69
4.1.10. Cr(III) ve Cr(VI)'nın Farklı ortamlardaki polarogramlarının Nitel ve nicel analizde değerlendirilmesi	71
4.2. Sentetik Cr(III) + Cr(VI) Karışım Çözeltilerin Polarografik Analizi.....	74
4.2.1. Cr(III) + Cr(VI) Karışım çözeltilerinin polarogramlarının eldesi.....	74

Sayfa

4.2.2. Cr(III) + Cr(VI) Karışımlarında Cr(VI)'nın pH=12.5 NaOH ortamında tayin.....	75
4.2.3. Cr(III) + Cr(VI) karışımlarında Cr(VI)'nın pH=12.5 K ₂ CO ₃ ortamında tayini.....	76
4.2.4. Cr(III) + Cr(VI) karışımlarında, Cr(VI)'nın pH=2.5 asidik ortamlarda tayini	77
4.2.5. Cr(III) + Cr(VI) karışımlarında Cr(VI)'nın pH=2.5 asidik ve bazik ortamlarda tayin sonuçlarının karşılaştırılması.....	78
4.2.6. Cr(III) + Cr(VI) karışımlarında, Cr(III) 'ün pH=2.5 asidik ortamlarda tayini.....	79
4.2.7. Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada bulunduğu numunelerde Cr(III) ve Cr(VI)'nın tayini için sonuçların derlenmesi.....	84
4.3. Girişim Çalışmaları ve Sentetik Numune Analizi.....	84
4.3.1. pH=2.5 HNO ₃ + KNO ₃ ortamında bazı iyonların girişim etkilerinin incelenmesi ve sentetik numunede Cr(III) analizi.....	84
4.3.2. pH=12,5 NaOH+0,1M NaAc ortamında bazı iyonların girişim etkilerinin incelenmesi ve sentetik numunede Cr(VI) analizi	88
4.3.3. pH=12.5 K ₂ CO ₃ ortamında bazı iyonların girişim etkilerinin incelenmesi ve sentetik numunede (Cr(VI) analizi.....	95
4.4. DPP ile Kromun Türlendirilmesi	99
4.5. Gerçek Su Numunelerinde Kromun Türlendirme Çalışmaları	101
4.5.1. Gerede çayında krom türlerinin analizi.....	101
4.4.2. Ankara ili çeşme suyu ve Van yöresi Engil ve Erciş Çayı numunelerinde kromun türlendirilmesi	111
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ.....	116

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. $X=0,05$ V/cm'de farklı akım aralıkları (CR) ve Y değerlerinde pik yüksekliğine karşı gelen akım değerleri.....	47
Çizelge 4.1. Cr(III) ve Cr(VI)'nın farklı ortamlardaki polarografik davranışları.....	73
Çizelge 4.2. Sentetik 1×10^{-3} M Cr(III) + 1×10^{-3} M Cr(VI) karışımlarında Cr(VI)'nın farklı ortamlarda analiz sonuçları	79
Çizelge 4.3. Sentetik Cr(III) + Cr(VI) karışımı, standart Cr(VI) ve Cr(III) çözeltilerinin ilavesiyle pH=2,5 asidik ortamlarda elde edilen piklerin yüksekliklerindeki ortalama artışlar.	81
Çizelge 4.4. Sentetik 1×10^{-3} M Cr(III) + 1×10^{-3} M Cr(VI) karışımlarında, asidik ortamlarda, Cr(III) tayin sonuçları	82
Çizelge 4.5. pH=2,5 HNO ₃ + KNO ₃ ortamında Cr(III) un gerede çayında analiz sonuçları.....	101

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Doğru akımın zamana karşı grafiği.....	16
Şekil 2.2. Pulsu uyarma sinyali.....	16
Şekil 2.3. Diferansiyel puls sinyali	17
Şekil 2.4. Kare dalga uyarma sinyali	17
Şekil 2.5. Üçgen dalga uyarma sinyali.....	18
Şekil 2.6. Bazı çalışma elektrotların çalışma potansiyel aralıkları	19
Şekil 2.7. Bazı mikroeletrotlar	20
Şekil 2.8. Basit bir DCE şeması	24
Şekil 2.9. Polarografik akımla damla büyümesi etkisi.....	26
Şekil 2.10. Doğrusal trama ile elde edilen bir polrogram.....	27
Şekil 2.11. Polarogram alınacak maddenin adropsiyon ve meydana getirdiği akım	32
Şekil 2.12. Pulsu uyarma sinyali ve elde edilen polarogram	37
Şekil 2.13. Diferansiyel puls polarografisinde uyarma sinyalleri.....	38
Şekil 2.14. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen bir polarogram.....	39
Şekil 2.15. Üç farklı konsantrasyonda difüzyon akımının bulunması.....	43
Şekil 2.16. Konsantrasyon difüzyon akım grafiği.....	43
Şekil 3.1. Polarografi sistemi.....	47
Şekil 3.2. Klausek (polarografi) hücresi.....	48
Şekil 3.3. Oksijen polarogramı.....	51
Şekil 4.1. pH=2,5 HNO ₃ +0,1 M KNO ₃ ortamında Cr(III)'nın polarografik davranışları....	57

Şekil	Sayfa
Şekil 4.2. pH=2,5 HNO ₃ +0,1 M KNO ₃ ortamında Cr(VI)'nin polarografik davranışları.....	58
Şekil 4.3. pH=2,5 HClO ₄ +0,1 M KCl ortamında Cr(III)'nin polarografik davranışları	59
Şekil 4.4. pH=2,5 HClO ₄ +0,1 M KCl ortamında Cr(VI)'nin polarografik davranışları.....	60
Şekil 4.5. pH=2,5 HCl+0,1 M KCl ortamında Cr(III)'nin polarografik davranışları.....	61
Şekil 4.6. pH=2,5 HCl+0,1 M KCl ortamında Cr(VI)'nin polarografik davranışları.....	62
Şekil 4.7. pH=2,5 BR tamponunda Cr(III)'nin polarografik davranışları	63
Şekil 4.8. pH=2,5 BR tamponunda Cr(III)'nin polarografik davranışları.....	64
Şekil 4.9. pH=2,0 HAc ortamında Cr(III)'nin polarografik davranışları	65
Şekil 4.10. pH=2,0 HAc ortamında Cr(VI)'nin polarografik davranışları	66
Şekil 4.11. pH=4 ve pH=6 HAc/NaAc ortamında Cr(III)'nin polarografik davranışları	67
Şekil 4.12. pH=4 ve pH=6 HAc/NaAc ortamında Cr(III)'nin polarografik davranışları	68
Şekil 4.13. pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Cr(VI)'nin polarografik davranışları.....	69
Şekil 4.14. pH =12,5 K ₂ CO ₃ ortamında Cr(VI)'nin polarografik davranışları.....	70
Şekil 4.15. pH:12,5 ; 11,1; 9,0 K ₂ CO ₃ ortamında Cr(VI)'nin polarografik davranışları.....	71
Şekil 4.16. pH=12,5 NaOH/NaAc ortamında sentetik 1x10 ⁻³ M Cr(III) + 1x10 ⁻³ M Cr(VI) karışım çözeltilerin polarogramları ve Cr(VI) tayini.....	75
Şekil 4.17. pH=12,5 K ₂ CO ₃ ortamında sentetik 1x10 ⁻³ M Cr(III) + 1x10 ⁻³ M Cr(VI) karışım çözeltilerin polarogramları ve Cr(VI)tayini.....	76

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. pH=2,5 KNO ₃ +HNO ₃ ortamında sentetik Cr(III) + Cr(VI) karışım çözeltilerin polarogramları ve Cr(VI) tayini	78
Şekil 4.19. pH=2,5 KNO ₃ +HNO ₃ ortamında sentetik Cr(III) + Cr(VI) karışım çözeltilerin polarogramları ve Cr(III) ve Cr(VI) tayini.....	80
Şekil 4.20. pH= 2,5 KNO ₃ +HNO ₃ ortamında 1x10 ⁻³ M Cr(III) +1x10 ⁻³ M Cr(VI) karışımının polarogramları üzerine bazı iyonların girişim etkileri.....	86
Şekil 4.21. pH= 2,5 KNO ₃ +HNO ₃ ortamında Cr(III), Cr(III), Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Se ⁴⁺ derişimlerinin 1x10 ⁻³ M olduğu sentetik numunelerde Cr(III) ve Cr(VI) tayini ile ilgili polarogramla.....	87
Şekil 4.22. pH= 2,5 KNO ₃ +HNO ₃ ortamında 1x10 ⁻³ M Cr(III) + 1x10 ⁻³ M Cr(VI) ve 0,5 x10 ⁻³ M Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , As ³⁺ , Se ⁴⁺ içeren sentetik numunelerde Cr(III) ve Cr(III) tayini ile ilgili polarogramlar.....	88
Şekil 4.23. pH=12.5 NaOH+NaAc ortamında Cr(VI)'nın polarogramı üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ ,un girişim etkileri ve bu etkilerin giderilmesi.....	89
Şekil 4.24. pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Cr(VI) 'nın polarogramları üzerine çeşitli iyonların etkisi.....	90
Şekil 4.25. pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Cr(VI)'nın polarogramı üzerine Fe ³⁺ iyonunun etkisi	91
Şekil 4.26. pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Fe ³⁺ ,ün polarogramı üzerine Cr(VI) iyonunun etkisi	92
Şekil 4.27. pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , As ³⁺ , Fe ³⁺ , Se ⁴⁺ ve Cr(VI) iyonlarından 1x10 ⁻³ M içeren sentetik numunede Cr(VI) tayini ile ilgili polarogramlar	93
Şekil 4.28. pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında 1x10 ⁻³ M, Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , As ³⁺ , Se ⁴⁺ ve Cr(VI) iyonlarını içeren fakat Fe ³⁺ içermeyen sentetik numunede Cr(VI) tayini ile ilgili polarogramlar	94
Şekil 4.29. pH=12.5 K ₂ CO ₃ ortamında Cr(VI) 'nın polarogramı üzerine Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ ,un girişim etkileri.....	96
Şekil 4.30. pH=11,5 K ₂ CO ₃ ortamında Cr(VI) 'nın polarogramı üzerine Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ , Se ⁴⁺ , Pb ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının girişim etkileri.....	97

Şekil	Sayfa
Şekil 4.31. Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının her birinin derişimi $0,5 \times 10^{-3}$ M olan sentetik numunede Cr(VI) 'nın $\text{pH}=11,5$ K_2CO_3 ortamında tayini.....	99
Şekil 4.32. $\text{pH}=12,5$ NaOH+NaAc ortamında Gerede çayı numunesinde Cr(VI) analizi ve pik yerinin tespiti çalışması (nitel analiz) (50 m).....	104
Şekil 4.33. $\text{pH}=12,5$ NaOH+NaAc ortamında Cr(VI) 'nın Gerede çayına ilavesi ile ilgili polarogramlar (50 mL)	105
Şekil 4.34. $\text{pH}=12,5$ NaOH+NaAc ortamında Cr(VI) üzerine Gerede çayı ilavesi ile elde edilen polarogramlar (50 m).....	106
Şekil 4.35. $\text{pH}=12,5$ NaOH+NaAc ortamında Cr(VI) tayininde Gerede çayının girişiminin EDTA ile engellenmesi (300m)	107
Şekil 4.36. $\text{pH}=12,5$ K_2CO_3 ortamında Gerede çayında Cr(VI) analizi (50 m).....	108
Şekil 4.37. $\text{pH}=12,5$ K_2CO_3 ortamında Gerede çayında Cr(VI) tayinine, Gerede çayının girişiminin EDTA ile engellenmesi.....	109
Şekil 4.38. $\text{pH}=2,5$ $\text{HNO}_3+0,1\text{M}$ KNO_3 Gerede çayında Cr(III) tayini.....	110

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
mL	Mililitre
cm	Santimetre
mV	Milivolt
s	Saniye
M	Molarite
V	Volt
μ	Mikro
E	Potansiyel
E⁰	Standart indirgenme potansiyeli
D	Difüzyon katsayısı
i_d	Difüzyon akımı
t	Damla kopma zamanı
m	Damla kütlesi

Kısaltmalar	Açıklama
DC	Normal Polarografi
DPP	Diferansiyel Puls Polarografisi
DCE	Damlayan civa elektrot
DKE	Doymuş kalomel elektrot
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
HAc/Ac-	Asetik asit / asetat

1. GİRİŞ

İnorganik ve organometalik birçok bileşiği bulunan krom, -2 ile +6 arasında farklı yükseltgenme basamaklarına sahip 6. grup geçiş elementlerindendir [1]. Farklı yükseltgenme basamaklarındaki krom bileşikleri, metalürjiden- keresteciliğe, boya sanayiden - dericiliğe gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Dünyada her yıl yaklaşık 15 milyon ton kromit filizi çıkarıldığı düşünüldüğünde çok yaygın bir kullanım alanına ve bunun yanı sıra atıklarla krom kirliliğine neden olduğu açıktır.

Krom (III) çevrede doğal olarak filizlerinde bulunurken, metalik krom ve kuvvetli bir yükseltgen olan krom (VI) endüstriyel proseslerle açığa çıkarak suya, havaya, toprağa karışır. Beslenme, solunum, deri absorpsiyonu yoluyla canlı organizmalara alınan Cr(VI), Cr(III)'e kıyasla çok daha kuvvetli bir yükseltgendir ve hücre zarından hızlı bir şekilde geçer. Cr(III)'ün belli bir miktarı lipitler, glikoz ve protein metabolizması için gerekli olmasına karşın Cr(VI) ve bileşikleri toksiktir. Cr(VI) güçlü yükseltgeme etkisiyle başta cilt tahrişleri olmak üzere, solunum problemleri, zayıf bağışıklık sistemi, mide rahatsızlıkları ve kanser gibi önemli birçok hastalığa yol açar. Uluslararası kanser araştırmaları ajansı, krom (VI) bileşiklerini, kanserojen ve toksik etkileri açısından 1. gruba almıştır [1,2]. Dünya sağlık örgütünün içme sularında maksimum kabul ettiği Cr(VI) konsantrasyonu 0,05 mg/L dir.

Ağır metaller ve onların bazı kimyasal formlarının güçlü toksik etkileri onların nitel ve nicel tayinlerine ilgiyi artırmıştır. Biyokimyasal ve toksikoloji araştırmalarında çevreye atılan bu elementlerin çeşitli formlarının etkileri önemlidir. Cr(III) ve Cr(VI) 'nın birbirinden farklı çevre etkileri Cr analizinde bu iki yapıyı türlendirmeyi gerektirmektedir. 1970'lerden bu yana yapılan türlendirme çalışmalarında genellikle numunelerdeki Cr(III) veya Cr(VI) toplam tayini yapılmakta daha sonra bu türlerden birinin analizi için metot geliştirilip o türün derişimi belirlenmektedir. İkisi arasındaki farktan da diğer türün derişimi hesaplanmaktadır. Bu çalışmalar literatürde çeşitli numunelerde krom tayinleri veya krom türlendirilmesi başlıkları ile çeşitli metotlar şeklinde karşımıza çıkmaktadır.

Krom türlerinin analizi, günümüzde çeşitli ekstraksiyon ve zenginleştirme gibi ön işlemlerle ayrıştırılıp, ICP, AAS, AES gibi element analiz metotlarıyla; çeşitli kompleksleri oluşturularak da spektrofotometri, voltametri, kromatografi gibi metotlarla yapılabilmektedir. Element analizlerinde yaygın olarak kullanılan spektrofotometrik metotlarla yapılan çalışmalara örnekler çokça verilebilir. Genellikle bu metotlarda zenginleştirme veya ayırma gibi birtakım ön işlemler mutlaka uygulanmaktadır. Örneğin;

Louise Girard ve Joseph Hubert (1996) paslanmaz çelik kaynak tozlarında kromun türlendirilmesi çalışılmışlar ve numunelerdeki Cr(VI) derişimi, asetik asit-sodyum asetat tamponunda pH=4'de 1,5-difenil karbohidrazit ile ekstrakte edildikten sonra kolorimetrik olarak, toplam krom derişimini ise alevli atomik absorpsiyon (FIA-AAS) ile ölçmüşler. Bu makalede, AAS ile yapılan çalışmanın tayin duyarlılığı $0.005 \mu\text{g ml}^{-1}$ olarak verilmiş [3].

Carol H. Collins ve ark. (1997) yayınlanan çalışmalarında sudaki Cr(VI)'nın ve çeşitli formlardaki Cr(III)'ün bir katyon-HPLC şemasının kullanımıyla karakterizasyonu ile ilgili örnekler verilmiş ve sonuçlar radyometrik tayinin kullanıldığı katyon değıştirici kolon kromatografisi ile kıyaslanmış [4].

Prasada ve ark. (1998) flow-injection on-line zenginleştirmeden sonra FAAS ile krom türlerinin analizini yapmışlar. Zenginleştirme işlemi C_{18} 'e bağlı silikajel ile doldurulmuş bir mikro kolonda yapılmış. Cr(VI)'nın pH 1 ± 2 aralığında, Cr(III)'ün ise pH 4 ± 9 aralığında dietilditiyokarbamat kompleksi olarak 500 kat zenginleştirildiği ve zenginleştirmenin 5 dakikada gerçekleştirildiği çalışmada, Cr(VI) ve Cr(III) için tayin limiti 0.02 mg/L olarak belirlenmiş. Metot deniz suyu örneklerine uygulandığında, Hint denizinde Cr(VI) tespit edilemezken, $0,08\text{-}0,26 \mu\text{g/L}$ Cr(III) bulunduğu bildirilmiş [5].

P. Bermejo-Barrera ve ark. (2003)'de yayınlanan çalışmalarında Cr(III) bulunan ortamlarda Cr(VI) nın direk EAAS ile tayini için bir metot geliştirmişler. Bunun için sadece Cr(III) ile kompleks oluşturan thenoyltrifluoracetate ile uçucu Cr(III)

kompleksi oluşturulmuş ve kompleks 700 °C de tamamen buharlaştırılıp kalan Cr(VI) 1600-2400 °C'ler arasında atomlaştırılarak tayin edilmiş. Çalışmanın tayin sınırı 0.7 mg/L olarak verilmiş [6].

Pei Liang ve ark. (2004) çalışmalarında, Cr(III) ve Cr(VI) içeren su numunelerini bir titanyum dioksit nanometer mikrokolonundan geçirip Cr(III) iyonlarını tutarak Cr(VI) dan ayırmışlar. HCl çözeltisiyle geri alınan Cr(III), ICP-AES ile tayin edilmiş. Daha sonra Cr(VI)'yı askorbik asit ile Cr(III)'e indirgeyip toplam Cr miktarını tayin etmişler ve aradaki farktan Cr(VI) miktarını hesaplamışlar. Çalışmanın tayin limiti 0.32 µg/L (6×10^{-9} M) olarak verilmiş. Metodu çeşme ve göl suyu örneklerine uyguladıklarında tatmin edici sonuçlar elde ettiklerini bildirmişler [7].

Sibel Yalçın ve Reşat Apak (2004) XAD sorbenti üzerinde Cr(III)'ü zenginleştirerek spektrofotometrik olarak tayin etmişler. Cr(VI) ise Na₂SO₃ ile Cr(III) indirgenerek toplam Cr derişimi ile Cr(III) derişimi arasındaki farktan tayin edilmiş. Metodu yapay ve doğal deniz suyuna başarıyla uyguladıklarını bildirmişler [8].

M.V. Balarama Krishna ve ark. (2005) yayınlanan çalışmalarında polisilikat bir matrikse tutturdıkları bir tür yosun (*Funaria hygrometrica*) kullanarak hazırlanan kolonlardan çeşitli su örneklerini geçirerek Cr(III) ve Cr(VI) nın analizini araştırmışlar. Optimum şartlar (pH, sorbent miktarı, akış hızı vs.) belirlendikten sonra Cr(III) kolonda tutulmuş ve kalan çözeltide Cr(VI), kolondan alınan çözeltide Cr(III) tayin edilmiş. Cr tayinleri ICP-MS ve FAAS ile yapılmış. Metot atık sulara uygulanmış ve geri kazanımı %95 olarak verilmiş [9].

Themelis ve ark. (2005) kromotropik asit ile Cr(VI)'nın suda çözünen bir kompleks oluşturmasından faydalananak flow injeksiyon direk spektrofotometri ile Cr(VI)'yı analiz etmişler($\lambda=370$ nm). Cr(III) ise KIO₃ ile Cr(VI)'ya yükseltgenerek aynı yolla toplam Cr tayini yapılmış. Yine toplamdan, Cr(VI)miktarı çıkarılarak Cr(III) derişimi belirlenmiş. Metot çeşme ve mineral sulara uygulanmış ve kesinliği yüksek sonuçlara ulaşıldığını bildirmişler [10].

M.S. El-Shahawia ve ark. (2005) yayınlanan çalışmalarında spektrofotometrik olarak atık sularda Cr(III) ve Cr(VI) analizleri yapmışlar. Bunun için klorokromat anyonu (CrO_3Cl^-) ile tetraphenylarsonium klorür ($\text{TPAs}+\text{Cl}^-$) ve tetraphenylphosphonium bromür ($\text{TPP}+\text{Br}^-$) iyon çiftlerini kullanarak $\text{pH} \leq 0$ da oluşturulan Cr(VI) kompleksini kloroformla ekstrakte etmiş ve 355 nm de absorbans ölçümlerinden Cr(VI) konsantrasyonunu tayin etmişler. Cr(III) tayini için ise numunedeki Cr(III) bazik ortamda H_2O_2 ile Cr(VI) ya yükseltgenmiş ve yukarıdaki işlemler uygulanarak toplam krom konsantrasyonu belirlenmiş. Aradaki farktan Cr(III) miktarı tayin edilmiş [11].

Panicheva ve ark. (2005) bitkilerdeki Cr(VI)'yı Na_2CO_3 ile liç işleminden (çözünür hale getirip çöktürme ile ayırma) sonra ETAAS (elektrotermal atomik abs. spek.) tayin etmişler. Doğal kaynaklarda Cr(VI) bileşiklerinin kolay çözünebildiğini ama doğal Cr(III) bileşiklerinin çözünmediğini böylece Cr(VI) ve Cr(III)'ün ayrılabilirdiğini, toplam kromdan Cr(VI) miktarı çıkarılarak Cr(III) bulunabileceğini bildirmişler. Tayin sınırı Cr(VI) için 0,024 $\mu\text{g/g}$ olarak belirlenmiş [12].

İbrahim Narin ve ark. (2006) Ambersorb 563 reçinesi üzerinde, Cr(III)'ü difenilkarbazon kompleksi halinde zenginleştirerek Cr(VI)'dan ayırmışlar ve Cr(III)'ü spektrofotometrik (520 nm) olarak tayin etmişler. Metodu çevre örneklerine başarıyla uyguladıklarını bildirmişler. Bor-Niğde organize bölge atık sularında $524 \pm 32 \mu\text{g/L}$ Cr(III) olduğunu Cr(VI)'nın ise tayin sınırlarının altında olabileceği söylemişlerdir [13].

Kromun türlendirilmesinde zenginleştirme, ayırma gibi fazla ön işlemler gerektirmeyen elektro analitik metotlar da kullanılmıştır;

Smart ve ark. (1994) dönen bir disk elektrotla (RDE), Cr(VI) tayini yapmışlar. Katı bir elektrotla amperometrik olarak yapılan tayinde florür içeren bir elektrolit ve altın amalgam elektrot kullanılmış. Çalışmanın tayin sınırı $0,9 \times 10^{-9}$ mol/ml olarak verilmiş [14].

Yijun Lia ve Hanbin Xueb (2001) yayınlanan çalışmalarında aktif inorganic Cr (III)

ve aktif olmayan organik Cr(III) kompleksleri kullanarak katalitik katodik sıyırma voltametresi ile doğal sularda Cr türlerinin analizini yapmışlar. Metodun tayin sınırını Cr(VI) için 0.1 nM, Cr(III) 10nM olarak verilmiştir [15].

Olga Domínguez ve M. Julia Arcos (2002) çalışmalarında pyrocatechol violet (PCV) and N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine-N,N,N-triacetic acid (HEDTA) kullanarak adsorpsiyon sıyırma voltametrisi ile krom türlerini aynı anda tayin etmişler. Bu kompleksleştiriciler varlığında kuvvetli voltametrik sinyaller elde etmişler ve mineral su, çeşme ve atık su örneklerinde Cr(VI) ve (III) için 2×10^{-9} M civarında duyarlılıkla analizler yapmışlar. Metodun birçok iyon varlığında başarılı olduğunu bildirmişler [16].

Crosmun ve ark. (1975) yayınlanan çalışmalarında DPP ile doğal sularda Cr(VI) tayini yapmışlar. pH=7'de elektrolit olarak 0,1 M NH_4OAc ve 0,005 M etilendiamin kullandıklarında, 0,01 $\mu\text{g/mL}$ tayin sınırında Cr(VI)'yı tayin etmişler. Yine 0,05 μg Cr(VI)/ml tayininde 0,62 μg Cu^{2+} /ml ve 0,55 μg Fe^{3+} /ml varlığının girişim etkilerinin olmadığını bildirmişler [17].

Palrecha ve ark. (1987) yaptıkları DPP ile hava ve su örneklerindeki krom tayini çalışmalarında bu ortamlarda bulunabilecek iyonlar varlığında girişimlerin olmadığı en uygun elektrolitin sodyum sitrat ve etilendiamin içeren $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu olduğunu bildirmişler. pH'nın 10,2-10,5'e ayarlandığı çalışmalarında Cr(VI)'nın indirgenme pikini -0,3 V'da elde etmişler [18].

Joshi ve ark. (1988) yaptıkları araştırmalarında DPP ile eser miktarda Cr(III)'ü 0,05M sodyum salisilat ortamında tayin etmişler. Tayin limitini 0,1 ppm olarak bildirmişler. Bu çalışmada Ag/AgCl referans elektrota karşı -0,956 V ve -1,394 V da Cr^{3+} 'e ait iki indirgeme piki elde etmişler [19].

Cr(VI) tayini için 0,2 M NaF'ün destek elektrolit olarak önerildiği James A.Cox ve arkadaşlarının çalışmasında (1984) pH=8,1 $\pm$ 1 de tayin limiti $1,6 \times 10^{-8}$ M , hassasiyet 0,64 nA (nmol L^{-1}) olarak verilmiş. NaF ortamı amonyum asetat ve amonyum

tartarat ortamları ile kıyaslanmış ve bu ortamlarda Fe^{3+} , Cu^{2+} ve Cl^- varlığının önemli girişimleri olduğu tespit edilmiş. Ama NaF ortamında 1×10^{-7} M Cr(VI) 'nın on katı kadar Fe^{3+} , NO_3^- ve Cl^- varlığının önemli bir girişimi olmadığını bildirmişler [20].

Harzdorf ve Janser (1984) yaptıkları çalışmada endüstriyel atıklarda ve atık sulara DPP ile Cr(VI) tayini yapmışlar. Numunede girişim yapan iyonlar fosfat tamponunda Al ile birlikte çöktürülerek ayrılmış. Cr(VI) tayini için önerilmiş amonyum tartarat ve sodyum hidroksit çözeltileri, amonyum asetat/asetik asit tamponu, sodyum florür çözeltisi, sodyum sülfat çözeltisi ortamlarının çeşitli metal iyonları içeren atık suların analizinde girişimleri bastıramayacağı ayrıca bazı pH'larda Cr(VI)'nın polivalent katyonların hidroksitleri ile birlikte çökeceğini bildirmişler. Bu zorlukları nedeniyle fosfat tamponu kullanarak az çözünen fosfatları halinde polivalent katyonların birçoğunu uzaklaştırmışlar. Çökmelerle Cr(VI) kayıplarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunu ve pH=10-12 fosfat tamponunda Cr(VI) 'nın -0,4 ve -1,0 V'da iki indirgeme pikine sahip olduğunu bildirmişler. Çalışmalarının tayin sınırı $30 \mu\text{gL}^{-1}$ olarak verilmiş [21].

Hong ve Czae (1986) sodyumborat destek elektroliti kullanarak DPP ile Cr(VI) tayini yapmışlar. Borat tamponunu, Cr(VI) tayinlerinde kullanılan amonyum asetat, amonyum tartarat ve özellikle sodyum florüre karşı önermişler. 0,01 M borat ortamının en yüksek duyarlılığa sahip olduğunu ve girişim etkilerinden uzak olduğunu bildirmişler. pH= 9,4 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ortamında -0,27 V'da Cr(VI) 'nın indirgenme pikini elde edilmiş ve tayin sınırı 5×10^{-8} M Cr(VI) olarak belirlenmiş. Bu ortamda 5×10^{-7} M Cr(VI)'nın on katı Fe^{3+} , Cu^{2+} , beş katı Cl^- varlığının girişimlerinin olmadığını bildirmişler [22].

Hsieh ve Ma (1988) yayınladıkları çalışmalarında DPP ile Cr(III) olarak krom tayinini anlatmışlar. Metot Cr(III)'ün eser miktarlarının tayini üzerine geliştirilmiş ve HCl/KCl (pH=2,6) ile 0,2 M KCNS/ 0,2 M HOAc olmak üzere iki ortamda çalışılmış. HCl/KCl ortamında -0,75V'da 0,1 M Cr(III)'ün 1×10^{-6} M Cr(VI) yanında ; KCNS/ HOAc ortamında ise Cr(III) ve HCrO_4^- içeren çözeltilerdeki toplam kromun tayin edilebileceğini, KCNS içeren ortamda HCrO_4^- 'in kantitatif olarak Cr(III)'e

dönüşebildiğini bildirmişler. Metodun duyarlılığı 12,5 ng/ml olarak verilmiş [23].

Esteban ve ark. (1994) yayınlanan makalelerinde eser miktardaki bazı metallerin voltametrik tayinleri için ekspert bir sistem hazırlamışlar. Teknik olarak damlayan civa elektrodun ve dönen altın elektrotun kullanıldığı diferansiyel puls polarografisi, diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi, diferansiyel puls katodik sıyırma voltametrisi ve diferansiyel puls adsorpsiyon sıyırma voltametrisi metotlarını vermişler. Sistem bilinen mühendislik sistemlerinin kullanımı ile geliştirilmiş. Yine burada da sözü edilen metotlar için Cr(III) ve Cr(VI)'nın birlikte tayin edileceği şartlar, Cr(VI)'nın tek başına tayini ve toplamdan Cr(VI)'nın çıkarılarak Cr(III)'ün tayin edileceği seçenekler ve şartlar sunulmuş. DPP ile Cr(VI) analizinde etilendiamin içeren asetat tamponunda Cr(III)'ün bir girişimi olmadan Cr(VI)'nın -0,05V'da tayin edilebileceğini bildirmişler [24].

A.K.Hsieh (1990) yayınlanan çalışmasında Cr(III) kaplama banyolarında Cr(III), Cr(VI) ve safsızlıkların DPP ile tayinini anlatılmış. Cr(III) ve HCrO_4^- içeren banyo numunelerinde 0,2 M KSCN ve 0,2 M asetik asit ortamında Cr(III) tayin edilmiş, daha sonra HCrO_4^- indirgenerek yine aynı ortamda toplam krom derişimi ölçülmüş. Aradaki farktan Cr(VI) derişimi belirlenmiş. Bu ortamda Cr(III)'ün indirgenme piki -0,77 V'da elde edilmiş ve duyarlılık $15\mu\text{gL}^{-1}$ olarak bildirilmiş [25].

Korolczuk (2000) yayınladığı makalesinde Humik asitte Cr(VI)'nın eser miktarlarını Cr(III) varlığında voltametrik tayinini anlatmış. Numunelere $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ ilave ederek Cr(III) ve birçok iyonu çöktürerek ayırmış. Çözeltide kalan Cr(VI)'yı pH=8 de amonyum tamponunda -1,35 V'da polarografik olarak tayin etmiş. Metodu toprak örneklerine uygulamış ve Spektrofotometrik sonuçlarla karşılaştırdığında birbirine yakın sonuçlar bulmuş. Voltametrik metotların daha düşük tayin sınırlarına inebilmesi gibi avantajlarını bildirmiş [26].

Bu çalışmada da kayıplara, hatalara sebep olabilecek veya uzun sürebilecek ön işlemler olmadan Cr türlerinin Diferansiyel Puls Polarografisi ile direk analizini amaçlandı. Cr(III) ve Cr(VI)'nın standart çözeltileri kullanılarak pH=2, 4 ve 6 HAc/NaAc , pH=2,5 BR tampon, pH= 2,5 KCl+HCl, KCl+HClO₄ , KNO₃ +HNO₃ , pH=12,5 NaOH ve K₂CO₃ ortamlarında çalışıldı. Cr(III) ve Cr(VI)'nın ayrı ve bir arada bulunduğu sentetik örneklerin polarogramları alınarak Cr türlerinin analizi için en uygun ortamlar belirlendi. Bu ortamlarda çeşitli iyonların girişimleri araştırıldı ve geliştirilen metot sentetik numuneler, Gerede Çayı, Ankara ili musluk suyu, Erciş ve Engil Çayı örneklerine uygulandı.

2. TEORİK KISIM

2.1. Kromun Genel Özellikleri

Krom, periyodik tablonun 4. periyot VI B grubu elementidir. Atom numarası 24, kütlesi 51,9961 g/mol olup, oda sıcaklığında cilalı parlaklığı ile beyaz-mavi renkte sert bir metaldir. İlk defa Fransız kimyacı Vauquelin tarafından 1797'de Sibirya'da bir kurşun filizi içinde bulunmuştur (PbCrO_4). Kromun birçok bileşiği renkli olduğu için ona Yunanca renkli anlamına gelen Chroma adı verilmiştir. Yoğunluğu 6,9 g/cm³, erime noktası 1550 °C ve kaynama noktası 2482 °C'dir. Elementin tabiatta ⁵⁰Cr, ⁵²Cr, ⁵³Cr, ⁵⁴Cr olan dört izotopu vardır. Bunlardan en bol bulunanı ⁵²Cr'dir.

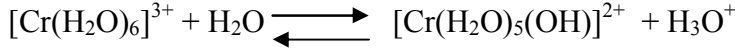
Krom atomunun elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ şeklindedir. Krom metali en dışta $3d^5$ ve $4s^1$ elektron dizilişine ve bileşiklerinde 2+'den 6+'ya kadar yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Bununla beraber en çok rastlanan yükseltgenme basamakları +2, +3, ve +6'dır [2].

Doğada çok farklı formlarda bulunabilmesine rağmen en yaygın ve kararlı formları, üç değerlikli Cr(III) ve altı değerlikli Cr(VI) türleridir. Krom, çevrede doğal olarak 3+ formuyla Cr_2O_3 şeklinde bulunmaktadır. Cr_2O_3 'ün çözünürlüğünün yok denecek kadar az olması nedeniyle Cr(III) yeraltı sularında çok az çözünmekte ve toprak tarafından kuvvetlice tutulmaktadır. Cr(VI) ise yüksek derecede çözünür olan kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat (CrO_7^{2-}) iyonları şeklinde bulunmaktadır.

Krom, doğada filizleri çok olan bir madendir ve genellikle kristaller halinde bulunur. Zümrüt, yakut ve safir gibi değerli taşlar kromun filizleridir. Ama en yaygın krom filizi kromittir, $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$. Dünya krom rezervlerinin hemen hemen yarısı Güney Afrika, Kazakistan, Hindistan ve Türkiye dedir. 2000 yılında dünyada yaklaşık 15 milyon ton kromit filizi çıkarılmıştır ve elde edilen 4 milyon ton demir-kromun market değeri 2,5 milyar Amerikan Dolarıdır.

2.1.1. Sulu çözeltilerde Cr (III) iyonlarının bazı reaksiyonları

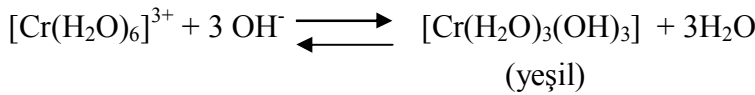
1- Cr^{3+} , sulu çözeltilerinde en basit haliyle hegzakuakrom(III) ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) kompleksi şeklindedir ve çözeltisi hafif asidiktir ($\text{pH}=2-3$). Aşağıdaki reaksiyona göre bir protonunu suya vererek aşağıdaki asidik dengeyi kurar.



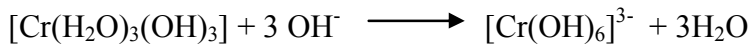
2- Hegzakuakrom(III) çözeltilerinin rengini tanımlamak zordur. Viyole-mavi yeşil arasındadır ama genelde Cr^{3+} çözeltisi yeşil olarak tanımlanır. Ortamda bulunabilecek Cl^- , SO_4^{2-} gibi iyonlar bir su molekülü ile yer değiştirerek kompleks yapıya girerler buna bağlı olarak çözelti renginde değişiklikler gözlenebilir.



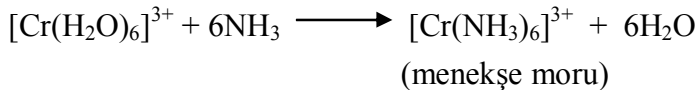
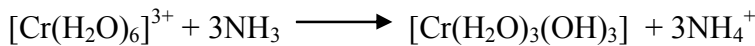
3- Hidroksit iyonlarıyla, hegzakuakrom(III) kompleksi aşağıdaki gibi bir reaksiyon oluşturur ve çöker. Cr(III)hidroksit genelde kısaca $\text{Cr}(\text{OH})_3$ olarak gösterilir. Çözünürlük çarpımı 6.3×10^{-31} 'e eşittir. $\text{pH}= 6.5$ civarında çökmeğe başlar.



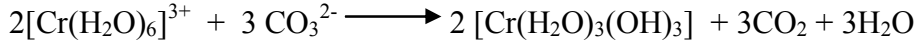
Hidroksit iyonlarının fazlasında tekrar hegzahidroksikrom(III) kompleksi oluşturarak çözünür.



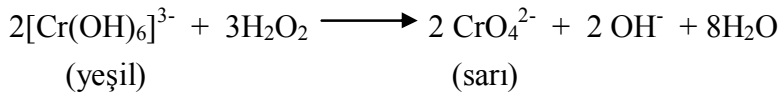
4- Amonyakın seyreltik çözeltilerinde yine hidroksiti halinde çöker fakat amonyağın fazlasında hegzaminkrom(III) kompleksi oluşturarak tekrar çözünür.



5- Karbonat iyonu ile CO₂ gazı çıkarak yine hidroksiti şeklinde çöker.

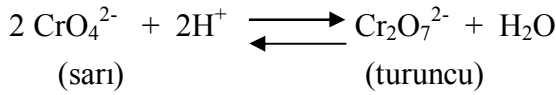


6- Hegzahidroksikrom(III) iyonlarını içeren çözeltiye hidrojen peroksit gibi bir yükseltgen ilave edildiğinde Cr(III), Cr(VI) ya yükseltgenir.

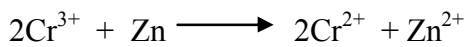
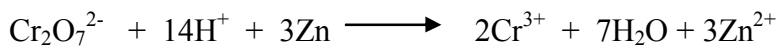


2.1.2. Sulu çözeltilerde Cr (VI) iyonlarının bazı reaksiyonları

1- Cr(VI)'nın kromat ve dikromat formları arasındaki denge çözelti pH'ına göre sağa yada sola kayar. Asidik çözeltilerde dikromatın rengi baskındır.



2- Cr(VI), asidik ortamda Zn ile Cr(III) ve Cr(II) ye indirgenebilir.



2.2. Kromun Kullanım Alanları

Krom, paslanmaya, aşınmaya, kırılma ve darbelere karşı dayanıklılığı, alaşımlarına sertlik kazandırması, güçlü bir yükseltgen olması gibi nedenlerle değişik formları çok değişik amaçlarla metalürji, uçak, gemi, silah, boya, tekstil, dericilik, kerestecilik, seramikler, cam, parlaticı gereçler gibi farklı sanayi dallarında kullanılmaktadır. Cr(IV)oksit (CrO₄) ise manyetik bant yapımında kullanılmaktadır.

Metalürji sanayinde krom, ferrokrom, ferro-siliko-krom, krom bileşikleri, ekzotermik krom katkıları, krom alaşımları ve krom metali şeklinde tüketilir. Metalürji sanayinde kullanılan kromun yaklaşık % 95'i ferrokrom şeklinde paslanmaz ve ısıya dirençli çelik yapımında tüketilmektedir. Paslanmaz çelikler %12–40 arasında krom içerir. Krom, çeliğe sertlik ile kırılma ve darbelere karşı direnç verir, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlar. Bu nedenle kromun çeşitli alaşımları mermi, gemi, uçak, top ve silahlarla ilgili destek sistemlerinde kullanılır. Paslanmaz çelik, dayanıklılığının yanı sıra, kullanıldığı yerlere estetik bir görünüm kazandırması nedeniyle de son yıllarda çeşitli taşıma araçlarında, şehir içlerinde otobüs duraklarında, cadde ve sokak aydınlatma sistemlerinde, binalarda merdiven korkuluklarının yapımında ve deniz içi petrol arama platformlarında olduğu gibi bir çok alanda kullanılmaktadır.

Krom metali paslanmaz çelik alaşımlarının yanı sıra yüksek performanslı, ısıya ve elektriğe dirençli Al, Ti, Cu alaşımları gibi çeşitli alaşımların üretiminde de kullanılmaktadır.

Metalürji dışında çok çeşitli alanlarda da kullanılan krom kimyasallarının çoğu, krom cevherinden doğrudan elde edilen sodyum bikromattan üretilir. Sodyum bikromat, kromik anhidrit ve krom oksit en yaygın kullanılan krom kimyasallarıdır. Ticari olarak üretilen diğer bileşikleri, kurşun kromat, bazik krom sülfat, sodyum kromat, potasyum bikromat, potasyum çinko kromat ve amonyum bikromattır.

Krom kimyasalları; metal kaplama, deri tabaklama, boya maddeleri (pigment), seramikler, parlaticı gereçler, katalizör, boyalar, konserve kutulama, su işleme, temizleme gibi farklı birçok alanda tüketilir.

Gelişmiş ülkelerde zehirleyici etkileri nedeniyle kurşun esaslı boya maddelerinin ve sodyum bikromat kullanımı, deri tabaklamada krom kimyasalları tüketimi kısıtlanmıştır. Bu üretimler gelişmekte ve sanayileşmekte olan ülkelere kaydırılmıştır. Bunun yanı sıra sanayileşmiş ülkelerde krom kimyasalları tüketiminde artış vardır. Bunun önemli nedenlerinden birisi de ağaç malzemeleri çürümesini önleyici

maddeler imalinde de krom kimyasallarının kullanımıdır.

2.2.1. Kromun biyolojik etkileri

Kromun kayalardan ve topraktan suya, ekosisteme, havaya ve tekrar toprağa olmak üzere doğal bir dönüşümü vardır. Ancak yılda yaklaşık olarak 6700 ton krom bu çevrimden ayrılarak denize akar ve okyanus tabanında çöker. Krom içeren minerallerin endüstriyel olarak yükseltgenmesi, fosil yakıtların, ağaç ve kâğıt ürünlerin yanması neticesinde doğada altı değerlikli krom oluşarak suya, havaya, toprağa karışır ve beslenme, solunum, deri absorpsiyonu yoluyla canlı organizmalara alınır. Okside krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri indirgenir.

Kromun başta insan bünyesinde olmak üzere canlı organizmalardaki davranışı yükseltgenme basamağına ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Yaşayan organizmalarda en kararlı hali olan Cr(III) haliyle bulunur. Cr(III), hücre membranlarından kolay geçmez ve diğer basamaklarına göre daha düşük reaksiyon kapasitelidir. Normal karbonhidrat, lipit ve protein metabolizması için önemli ve gerekli bir elementtir. İnsülinin biyolojik aktivitesinde rol oynar. Cr(III)'ün canlı organizmalar için önemi 1959 yılında ilk olarak anlatılmış ve o günden beri laboratuvarlarda bu konudaki çalışmalar devam etmiştir [2]. Yetişkin bir insan için günlük krom ihtiyacı ortalama 30–200 µg'dır. Alınan Cr(III)'ün yaklaşık %0,5–3'ü vücut tarafından adsorbe edilirken Cr(VI)'nın sindirim sistemindeki adsorpsiyonu Cr³⁺'nın 3–5 katı daha fazladır. Adsorbe olan krom genelde üre bileşiği olarak atılır. Çözeltideki krom deri ile temasta hemen adsorbe edilir ve kırmızı kan hücreleri vasıtasıyla böbrekler gider ve dışarı atılır. İnsan vücudundaki krom eksikliği, şeker hastalığı olarak kendini gösterir [18]. Krom eksikliği, kurşunun toksikliğini artırırken, biyolojik sistemlerdeki aşırı Cr⁶⁺ farklı tipte kanser oluşumuna sebep olmaktadır. Günlük alımda et, hububat, bakliyat ve baharatlar en iyi krom kaynağıdır, süt ürünleri, pek çok sebze ve meyve ise az miktarda krom ihtiva eder.

Cr(VI), kromun ikinci kararlı halidir ve özellikle CrO_4^{2-} ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formları ile kuvvetli bir yükseltgendir. Bu formları biyolojik membranlardan kolayca geçer ve hücrede protein yapılarla, nükleik asitle reaksiyona girerek Cr(III)'e indirgenir. Kromat bilenen en genel alerjen maddelerdendir. Cr(VI)'nın hava yoluyla vücuda alınması ile burun akmaları, kanamaları, kaşınma ve üst solunum yollarında delinmelerin yanı sıra kroma karşı alerji gösteren insanlarda da astım krizleri görülmektedir. Ancak krom kaynaklı cilt kanserine rastlanmamıştır. Cr(III)'nın hava ile alınması solunum yollarına Cr(VI) kadar negatif etki yapmamaktadır. Cr(VI) ve bileşikleri ise toksiktir. Cr(VI) güçlü yükseltgeme etkisiyle başta cilt tahrişleri olmak üzere, solunum problemleri, zayıf bağışıklık sistemi, mide rahatsızlıkları ve kanser gibi önemli birçok hastalığa yol açar. Uluslararası kanser araştırmaları ajansı, krom (VI) bileşiklerini, kanserojen ve toksik etkileri açısından 1. gruba almıştır.

Hücre membranlarından kolaylıkla geçen Tetrahedral CrO_4^{2-} iyonları DNA ve birçok proteine karşı fizyolojik şartlar altında tepkisizdir. Ancak hücre içine geçerken ve hücre içinde askorbat, glutathione, NADH, ve tocopherol gibi çeşitli bileşikler tarafından indirgenir. Sonuçta yüksek reaktivitede Cr ve çeşitli organik ara ürünler oluşur. Bunlar O_2 aktivitesine ve yükseltgenmeye götüren çeşitli zincir reaksiyonlarla DNA ve proteinlerin tahribatına sebep olur(1). Dünya sağlık örgütünün içme sularında maksimum kabul ettiği Cr(VI) konsantrasyonu 0.05 mg/L dir [27-31].

2.3. Voltametrik Yöntemler

Voltametri, polarografi tekniğine dayanılarak geliştirilmiş elektroanalitik bir metottur. Polarografi, 1920'li yılların başında Çekoslovak kimyacı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiştir ve bugün voltametrinin özel bir dalı olarak bilinir. Voltametrde, bir çalışma elektrotunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilir. Voltametri yönteminde, bir elektrokimyasal hücrede alanı çok küçük bir çalışma elektrot (mikro elektrot) ile karşılaştırma elektrotu arasına, değeri zamanla değiştirilen bir potansiyel uygulanır ve çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçülür. Uygulanan potansiyelin ölçülen akım değerine karşı çizilen

grafiğine voltamogram denir. Voltametrde diğerk elektro analitik yöntemlerden farklı olarak minimum miktarda numune harcanması önemli bir avantajdır.

Voltametrik metotlar;

- 1-Doğrusal taramalı metotlar
- 2-Puls polarografik ve voltametrik metotlar
- 3-Sıyırma metotları
- 4-Ultra mikroelettrotların kullanıldığı voltametrik metotlar olmak üzere sınıflandırılabilir.

Voltametrik yöntemler kalitatif, kantitatif analizlerin yapılması, çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin aydınlatılması ve kimyasal olarak modife edilmiş elettrot yüzeylerinde cereyan eden elektron aktarım mekanizmalarını aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılır.

2.3.1. Voltametrde uyarma sinyalleri

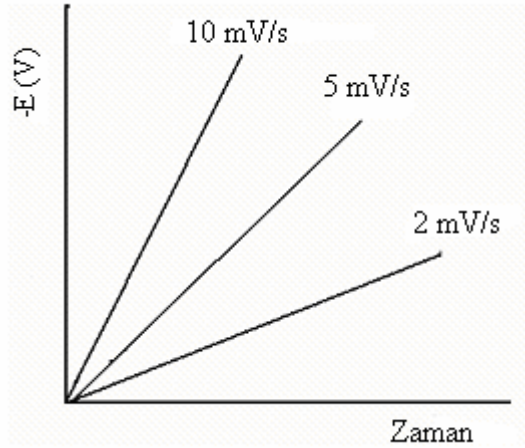
Voltametrde, bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değıştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı akım cevaplarını oluşturur. Bu sinyaller;

- Doğru akım
- Normal puls
- Diferansiyel puls
- Kare dalga
- Üçgen dalga sinyalleridir.

Doğru akım sinyalleri

Doğru akım sinyalleri klasik voltametrik uyarma sinyalleridir (Şekil 2.1). Burada, hücreye uygulanan potansiyel, zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır

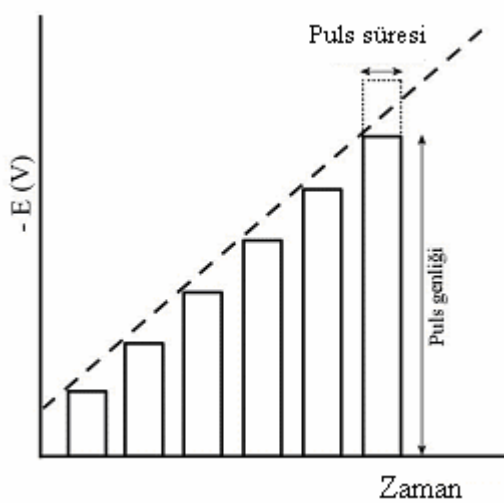
(genellikle 2, 5 veya 10 mV/s hızla). Bu sırada, hücrede oluşan akım zamanın (ve dolayısıyla uygulanan potansiyelin) fonksiyonu olarak kaydedilir.



Şekil 2.1. Doğru akımın zamana karşı grafiği

Normal puls

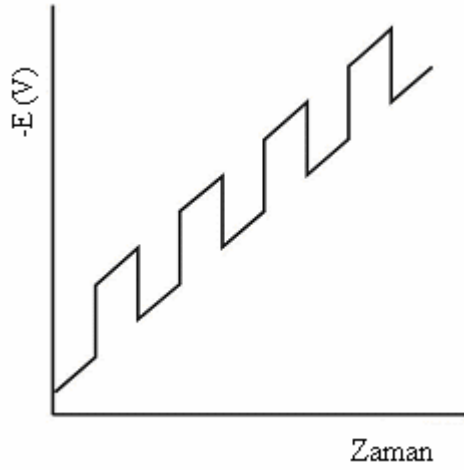
Belli zaman aralıklarında hücreye artan genliklerde potansiyeller uygulanır. Akımlar bu pulsların ömrü süresince, çeşitli zamanlarda ölçülür.



Şekil 2.2. Pulsu uyarma sinyali

Diferansiyel puls

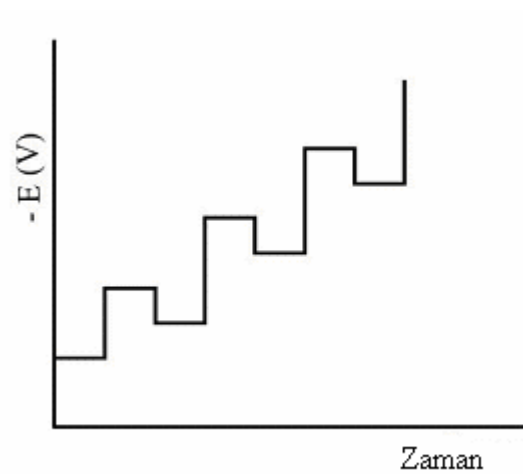
Doğru akım üzerine belli aralıklarla küçük genliklerde (50, 100 mV) potansiyeller uygulanır.



Şekil 2.3. Diferansiyel puls uyarma sinyali

Kare dalga

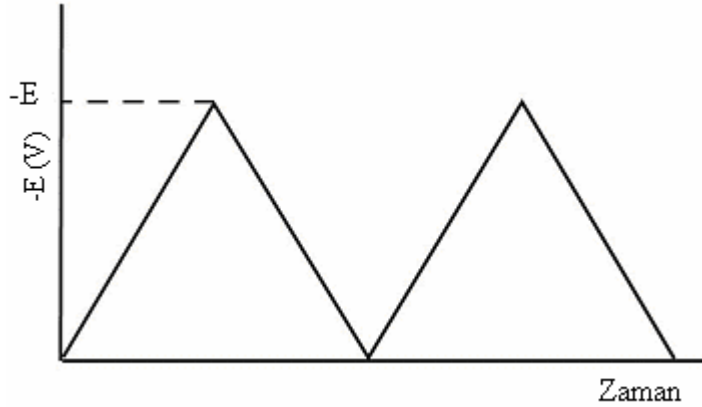
Kademeli artan potansiyel üzerine belli aralıklarda potansiyeller uygulanır.



Şekil 2.4. Kare dalga uyarma sinyali

Üçgen dalga

Potansiyel ileri yönde doğrusal belli bir değere kadar artırıldıktan sonra, yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir. Zamana karşı akım ölçülür.



Şekil 2.5. Üçgen dalga uyarma sinyali

Voltametri tekniğinde kullanılan uyarma sinyalleri ileri bölümlerde detaylı olarak anlatılmıştır.

2.3.2. Voltametrinde kullanılan elektrotlar

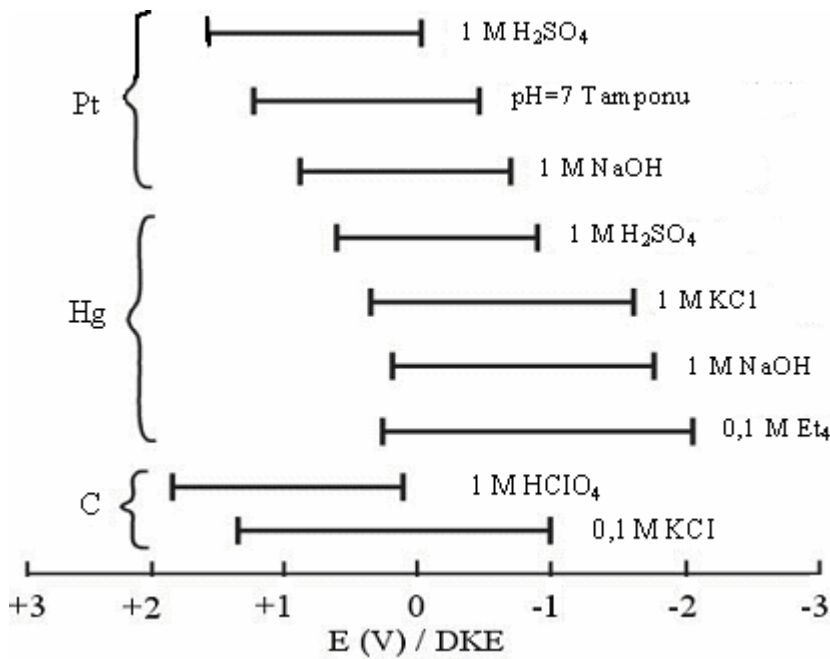
Voltametri sisteminde hücre, destek elektrolit ve analiti içeren bir çözelti içine daldırılmış üç elektrottan oluşmuştur. Bu elektrotlar;

- Çalışma elektrotu (mikroelektrot)
- Referans elektrot
- Karşıt elektrottur

Çalışma elektrotları

Voltametrinde çalışma elektrotu olarak mikroelektrotlar kullanılır. Her elektrot belli bir potansiyel aralığında çalışır. Çalışma potansiyel aralığı elektrot malzemesine ve bu elektrotların daldırıldığı çözeltinin bileşimine bağlıdır. Elektrotlar için sulu

ortamlardaki pozitif potansiyel sınır, suyun yükseltgenmesi ile moleküler oksijenin ayrılmaya başladığı, negatif sınır ise suyun indirgenmesi ile hidrojenin oluşmaya başladığı potansiyellerdir. Civa elektrot üzerinde hidrojenin aşırı geriliminden dolayı H_2 çıkışı oldukça büyük negatif potansiyellerde gerçekleşmektedir. Bu durum civa elektrotların daha geniş ve negatif potansiyel aralığında kullanımını sağlar. Şekil 2.6' de Pt, Hg ve C elektrotların farklı elektrolit ortamlarda potansiyel çalışma aralıkları gösterilmiştir.

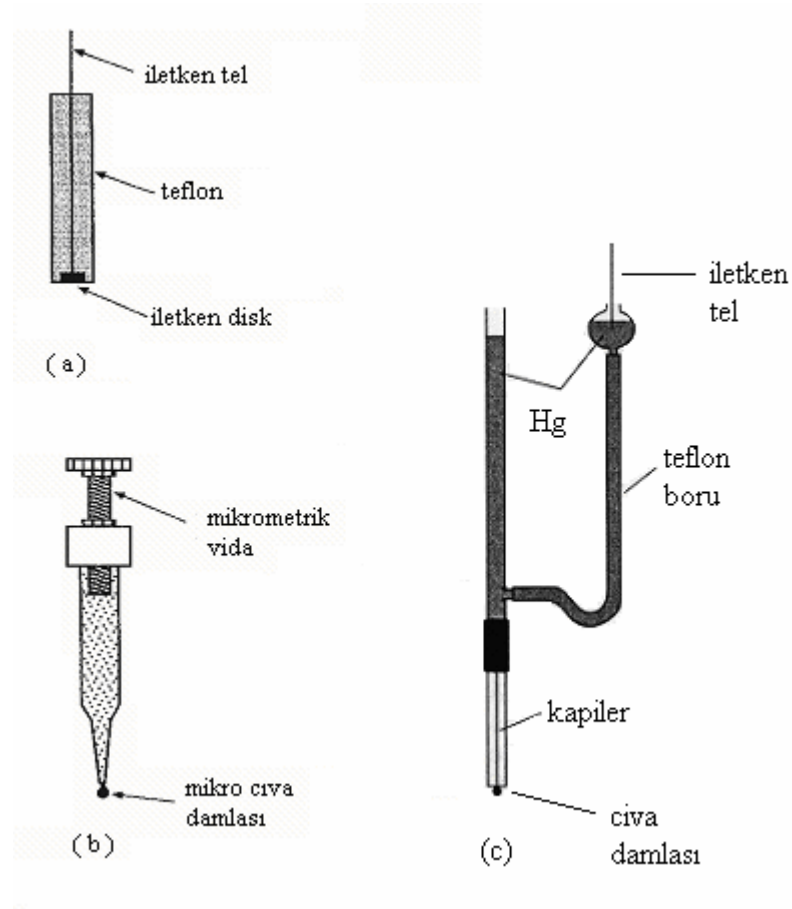


Şekil 2.6. Pt, Hg ve C elektrotların çeşitli destek elektrolitlerinde potansiyel çalışma aralıkları

Mikroelektrotlar genel olarak, teflon, Kel-F gibi inert maddeden yapılmış bir çubuğun ucuna yerleştirilmiş iletken maddeden yapılmış çok küçük disklerdir. Bu diskler Teflon veya Kel-F çubuğun ortasından geçen iletken bir tele lehimlidirler. Diskler genellikle, altın, platin, prolitik grafit, kurşun, camsı karbon, kalay oksit, indiyum oksit veya cıvayla kaplanmış bir metalden yapılırlar (Şekil 2.7.a).

Civa mikroelektrotlar, negatif potansiyel sınırının yüksek olması ve civa damlaları oluşturarak sürekli taze elektrot yüzeyi kullanılması gibi avantajları nedeniyle

votametrde yaygın olarak kullanılan elektrotlardır. Bunlardan en basit olanı Şekil 2.7(a)'da görülen bir disk üzerine civa biriktirilerek oluşan bir civa film elektrottur. Şekil 2.7b'de verilen asılı civa damla elektrottur. Elektrot civa haznesine bağlı kapiler bir borudan ibarettir. Bir piston yardımıyla tekrarlanabilirliği yüksek yüzey alanlarına sahip civa damlaları elde edilmektedir. Şekil 2.7(c)'de verilen elektrot karakteristik bir damlayan civa elektrottur. Kapiler bir boru civa haznesine yaklaşık 50 cm uzunluğunda bir boru ile bağlıdır. Tekrarlanabilirliği oldukça iyi olan damlalar civanın hidrostatik basıncı ile oluşur.



Şekil 2.7. Bazı mikroelettrotlar a) Disk elektrot b) Asılı civa damlası elektrodu c) Damlayan civa elektrot (DCE)

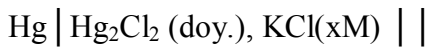
Referans elektrotlar

Elektrot potansiyeli tam olarak bilinen bir yarı hücredir ve potansiyeli, incelenen çözeltide bulunan analitin veya diğer iyonların konsantrasyonundan bağımsızdır. İdeal bir referans elektrot kolay hazırlanabilmeli, gerilimin sıcaklıkla değişim katsayısı küçük olmalı ve belirli akım aralığında tersinir davranmalı yani içinden küçük akımlar geçtiğinde bile gerilimi sabit kalmalıdır.

En çok bilenen referans elektrot Standart Hidrojen Elektrot (SHE) dur. Fakat potansiyometrik ölçümlerde pek kullanılmaz. Referans elektrotlar genellikle bir metal ve metalin az çözünen tuzundan oluşur. En çok kullanılan referans elektrotlar Kalomel elektrot (Hg_2Cl_2/Hg) ve $Ag/AgCl$ elektrotlardır.

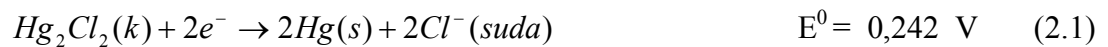
Kalomel Referans Elektrot

Kalomel elektrot voltametrde sık kullanılan bir referans elektrottur. Kalomel elektrot şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilir.



Bu elektrot, Hg bulunan bir tüp içerisine KCl çözeltisi doldurulup bir tuz köprüsü ile analit çözeltisine bağlanacak şekilde laboratuarda kolaylıkla hazırlanabilir. KCl çözeltisi doymuş hazırlanırsa bu elektroda doymuş kalomel elektrot denir. İletkenlik, tüpün altına yerleştirilmiş cıvayla temas halinde bulunan bir Pt tel ile sağlanır. Piyasadan ticari olarak hazırlanmış kalomel elektrotları temin etmek mümkündür.

Bu elektrotun potansiyelinin sabit kalması şu şekilde açıklanabilir, kalomel yarı hücresinde elektrot reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



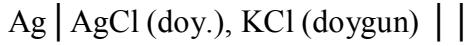
Bu reaksiyon için Nernst eşitliği yazılırsa,

$$E = E_{Hg_2Cl_2 / Hg}^0 - \frac{0,0592}{2} \log [Cl^-]^2 \quad (2.2)$$

Potansiyelin Cl^- derişimine bağı olduğu görülür, Cl^- derişimi sabit tutulursa E sabit kalır. Hazırlanan KCl çözeltisi doyun olursa Cl^- derişimi pratikte değişmez ve elektrot potansiyeli sabit kalır.

Ag /AgCl referans elektrot

Voltmetri sisteminde kullanılan diğ bir referans elektrot Ag /AgCl elektrotudur.



Ag /AgCl elektrotu hem gümüş klorür yönünden doyun hem de potasyum klorür yönünden doyun bir çözeltiye daldırılmış bir gümüş telden meydana gelir. Ag /AgCl hücreesindeki yarı reaksiyon;



$$E = E^0 - 0,0592 \log [Cl^-] \quad (2.4)$$

şeklindedir.

Burada Cl^- derişimi sabit tutulduğunda hücre potansiyeli (E) sabit kalmış olur. Çözeltideki diğ maddeler yani formüldeki diğ seçeneklerin hepsi sabittir.

Karşı elektrotlar

Voltametrde en sık kullanılan karşı elektrot platin elektrottur. Karşı elektrotlar Çalışma elektrotunu elektronlarla besler ama çalışma elektrotunda oluşan reaksiyona etkisi yoktur. Elektriğin kaynaktan çözelti içine ve mikroelevtrota aktarılmasını sağlar.

2.3.3. Polarografi

İlk ve en basit voltametrik metotlar doğrusal taramalı metotlardır. Bu metotlar çalışma elektrotunun potansiyelinin 2-5 mV'luk tipik bir hızla artırıldığı veya azaltıldığı metotlardır. Hidrodinamik voltametri ve polarografi olmak üzere iki tip doğrusal taramalı metot vardır.

Voltametrinin doğduğu ama artık onun bir kolu olan polarografinin hidrodinamik voltametriden en önemli farkı çalışma elektrotu olarak damlayan cıva elektrotu kullanılmasıdır. Polarografide konveksiyon olmaması nedeniyle sınır akım yalnızca difüzyon kontrollü olur.

Polarografide çalışma elektrotu ile referans elektrot arasına uygulanan potansiyelin, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında elde edilen akım grafiğine polarogram denir.

Polarografide çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel sabit bir hızla negatif veya pozitif potansiyel yönünde uygulanır. Potansiyel taraması sonucu oluşan akım elektroaktif türün indirgenmesinden veya yükseltgenmesinden kaynaklanır. Yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma anodik akım, indirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım denir.

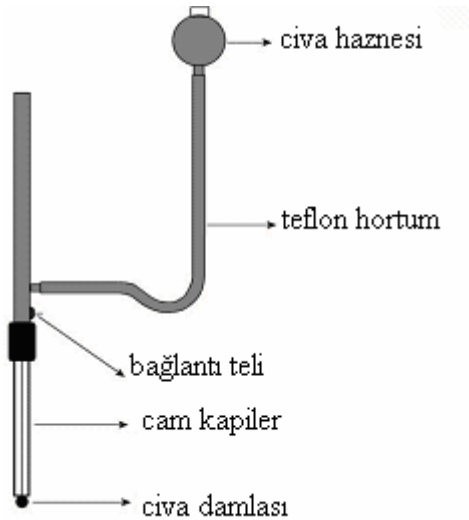
Genellikle eser elementlerin analizinde kullanılan polarografi tekniği kinetik çalışmalarında da önemli yer tutar. Bu teknikle bilinmeyen maddelerin kalitatif ve kantitatif analizini yapmak ve elektrot reaksiyonunda transfer olan elektron sayısını belirlemek mümkündür. Bu yöntemle çalışma yapılacak maddenin uygun konsantrasyonda bir çözeltisinin hazırlanması gerekir. Uygun konsantrasyon genellikle $10^{-2} - 10^{-6}$ M'dir.

Polarografik analizin temelinde analiz edilecek olan çözeltideki indirgen ve yükseltgen maddelerin uygulanan potansiyel taraması karşısında akım değerindeki değişim vardır. Aynı sistemde hem potansiyel uygulamak hem de oluşan akımı

ölçmek için üçlü elektrot sistemi kullanılır. Bunlar;

- Damlayan cıva elektrot (DCE) – çalışma elektrotu
- Doymuş kalomel elektrot (DKE) veya Ag / AgCl elektrot – referans elektrot
- Platin elektrot – karşıt elektrot

Çalışma elektrotu olarak kullanılan DCE’da 40 – 90 cm yükseklikte cıva haznesi vardır. Bu haznedeki cıva teflon hortumla çalışma hücresine gelir. Hücre içerisinde 0,05 - 0,08 mm iç çaplı kılcal bir cam borudan (kapiler) düşerek damlalar oluşturur. Cıva damlaları kılcal boruda sabit bir hızla dakikada 12-120 kez olmak üzere düşer. Cıva damlalarının büyüklüğü kılcal borunun iç yarıçapına ve hidrostatik basınca (cıva kolunu yüksekliğine) bağlı olarak değişir. Bu yüzden deneysel çalışmalarda tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için cıva kolon yüksekliği aynı tutulmaya çalışılır.



Şekil 2.8. Basit bir DCE şeması

Polarografik sistemde çalışma elektrotu olarak kullanılan cıvanın bazı avantaj ve dezavantajları vardır.

Avantajları

1. Cıva üzerinde hidrojen aşırı geriliminin büyük olması nedeniyle asitli ortamlarda birçok madde hidrojenden önce indirgenir. Bunun bir sonucu olarak, çinko ve kadmiyum iyonları bile asidik ortamda hidrojen gazı çıkmadan indirgenebilir. Halbuki termodinamik veriler önce hidrojen gazının çıkması gerektiğini söyler. Bu da tayinlerde çok büyük avantaj sağlar.
2. Elektrot yüzeyi pratikte hep aynı kalır. Çünkü cıva damlasının belirli aralıklarla.
3. Bulunduğu kılcal boru içerisinden düşmesi sağlanır bu da her zaman temiz ve aynı yüzeyi elde etmemizi sağlar.
4. Cıva elektrotun pasifleşmesi ve zehirlenmesi gibi olaylar meydana gelmez. Cıva elektrot üzerinde meydana gelen reaksiyonlar tersinirdir.

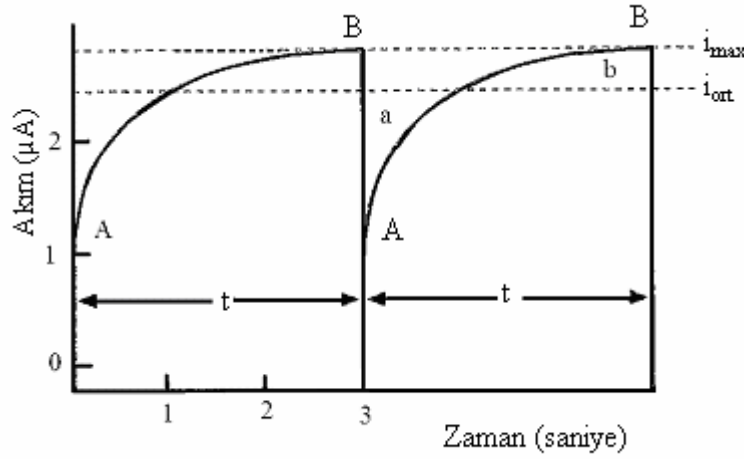
Dezavantajları

1. Kullanılan cıvanın çok saf olması gerekir.
2. Cıva elektrot + 0,4 voltluk potansiyellerde yükseltgenmeye başlar. Bundan dolayı cıva elektrotu ile + potansiyellerde çok fazla çalışılamaz.
3. Damlayan cıva elektrotun istenmeyen bir başka yanı, faradayik olmayan artık akım veya yükleme akımı vermesidir. Böyle bir akım, klâsik D.C. polarografide tayin edilecek madde miktarını 10^{-5} M civarında sınırlar. Bundan daha düşük konsantrasyonlarda, difüzyon akımı, artık akımdan genelde küçük kalır. Bu da tayinin yapılamayacağını, yapılsa da çok büyük hatalarla yapılacağını gösterir.
4. Damlayan cıva elektrotta bazen kapiler tıkanmaları meydana gelir.

Polarografi voltametrimin en eski ve en önemli bir dalıdır. Voltametri gibi polarografinin de dalları vardır.

Normal Polarografi (DC)

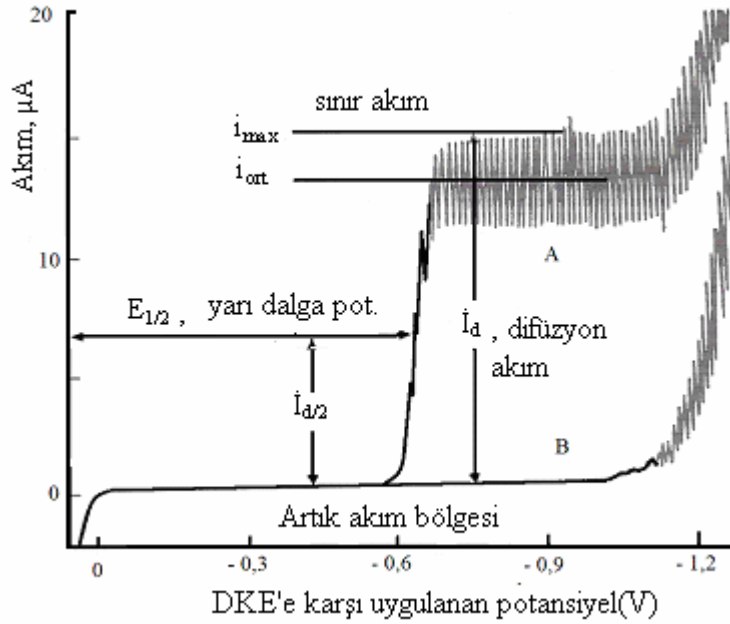
Polarografik akım, damlayan cıva elektrotta (çalışma elektrotu), damlanın meydana gelme ve çözelti içine düşmesi aralığında önce yükselir sonra alçalır. Yükselip alçalma şöyle açıklanabilir. Elektrotun ucunda cıva damlasının oluşmaya başlaması ve büyümesiyle hücreden geçen akım artmaya başlar ve damla kapilerin ucundan koptuğu anda akım sıfır olur. Yeni bir damlayla olay tekrarlanır ve böyle devam eder gider (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Polarografik akıma damla büyümesinin etkisi, şekilde a alanı = b alanıdır,
 $i_{ort} = 6 / 7 i_{max}$

Elektrot yüzeyi büyüdükçe devreden geçen akım da büyür (AB arası). Çünkü, yüzey büyüyünce indirgenen madde miktarı artar buda akım artışına sebep olur. Damlanın meydana gelmesi ve kopması arasında geçen akımın şekilde görüldüğü gibi ortalaması alınır. Buradaki ortalama alışık olunan bir ortalama değildir. Damlaların maksimum değerlerinin 6 / 7'sidir. Bu deneysel olarak bulunmuştur.

Oluşan akım bir yazıcıya aktarıldığında Şekil 2.10'da verilen şekillerde polarogramlar elde edilir. Şekil üzerinde verilen akımların açıklaması aşağıda verilmiştir;



Şekil 2.10. Doğrusal tarama ile elde edilen bir polarogram
 A) Sadece 1M HCl asit çözeltisinin polarogramı
 B) 1×10^{-4} M Cd^{2+} iyonunun 1M HCl asit çözeltisindeki polarogramı

Sınır akım

Polarografide elektrotlar arasına uygulanan potansiyel sonucu ortamda bulunan elektroaktif maddeler indirgenir veya yükseltgenir. Bu olay sonucunda bir akım oluşur. Uygulanan potansiyel daha çok artırılırsa elektrot yüzeyindeki taneciklerin hepsi indirgenir ve akım şiddeti maksimuma ulaşır. Bundan sonra uygulanan potansiyel ne kadar artırılırsa artırılсын indirgenen iyon sayısı değişmeyeceğinden akım şiddeti değişmez. Böyle bir akıma sınır akımı denir. Sınır akımını göç akımı, artık akım, kinetik akım ve adsorpsiyon akımları etkiler.

Göç akımı

Çözelti içerisinde bulunan iyonların yüklerinden dolayı bir hareketi vardır. Bu hareketli iyonların elektrot yüzeyine gelmesi ile bir akım oluşur. Göç akımı, polarogramı alınacak elektroaktif madde ortamına destek elektrolitin yeterince konmaması sonucu meydana gelir ve sınır akımını büyük ölçüde etkiler. Destek

elektrolitinin az veya hiç konmaması durumunda bir maddenin sınır akımı, normalde bulunması gereken sınır akımından birkaç kat büyük olabilir.

Polarografide maddenin elektrot yüzeyine sadece difüzyonla gelmesi istendiği için elektroaktif türün taşıma katsayısını düşürmek gerekir. Bunun için çözeltiye yüksek derişimde destek elektroliti ilave edilir. Eğer bir iyonun konsantrasyonu C_j , iyonik iletkenlik λ_j , ise akımın bu iyonlar tarafında taşıma kesri t_j ,

$$t_j = \frac{C_j \lambda_j}{\sum C_j \lambda_j} \text{ dir.} \quad (2.6)$$

Örneğin 10^{-3} M PbCl_2 çözeltisinde Pb^{2+} 'nin taşıma katsayısı

$$t_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-}} = 0,48 \quad (2.7)$$

şeklinde yazılabilir.

C = iyon konsantrasyonu

λ = iyonik iletkenlik

t = akımın iyonlar tarafından taşıma kesri

Eğer bu çözeltiye 0,002 M KCl ilave edilirse yukarıdaki eşitliğin paydası değişir ve Pb^{2+} 'nin taşıma sayısı düşer.

$$t_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}}}{C_{\text{Pb}^{2+}} \lambda_{\text{Pb}^{2+}} + C_{\text{Cl}^-} \lambda_{\text{Cl}^-} + 0,002 \lambda_{\text{K}^+} + 0,002 \lambda_{\text{Cl}^-}} = 0,25 \text{ olur.} \quad (2.8)$$

KCl derişimi, Pb^{2+} derişiminden 100 kat fazla tutulursa Pb^{2+} 'nin taşıma katsayısı sıfıra yaklaşır. Bu yüzden polarogramı alınacak elektroaktif madde çözeltisinin bulunduğu ortama yeterince destek elektrolit konur (genellikle çözelti destek maddesi bakımından 0,1 M olmalıdır.).Ancak böyle bir ortamda sınır akımı konsantrasyonla orantılı olur.

Artık akım

Ortamda henüz ölçülecek elektroaktif bir tür yokken destek elektrolitin polarogramı alındığında çok küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma artık akım denir. Artık akımın nedeni;

- 1- Destek elektrolitinde bulunan safsızlıklar,
- 2- Yüklenme akımıdır.

Destek elektrolitindeki safsızlıklar;

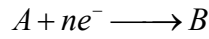
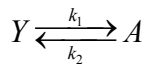
- a-Çözeltide bulunan moleküler oksijen,
- b- Saf suda bulunan ağır metal iyonları,
- c- Destek elektrolit olarak kullanılan tuzdaki safsızlıklar.

Bu kaynaklardan gelen safsızlıkların konsantrasyonları çok küçük olduğundan belirgin dalga vermezler. Kullanılan su ve destek maddesi ne kadar saf olursa, artık akım o kadar az olur.

Yüklenme akımı (kapasitif akım), cıva damlasının çözeltiye karşı yüklü olmasından ileri gelir. Uygulanan potansiyel D.K.E'ye karşı $-0,4$ volttan büyükse, damlanın yüzeyi çözeltiye karşı negatif yüklenir. Negatif yüklü damlacıklar bir elektrondan diğerine taşındıklarından ve taşıma ardı ardına olduğundan bunun sonucu olarak devamlı ve küçük bir akım geçer. Uygulanan akım $-0,4$ volttan daha küçükse, cıva damlasının yüzeyi çözeltiye göre pozitif yüklenir. Yani damlanın kopması anında üzerindeki elektronlar kılcal boruda bulunan cıvanın içerisine itilir. Uygulanan potansiyel D.K.E. 'ye karşı $-0,4$ volt ise cıva damlasının yüzeyi yüksüz hale gelir.

Kinetik akım

Polarografinin analitik uygulaması sınır akımın difüzyon kontrollü olmasına dayanır. Ancak bir çok durumda dalga yüksekliği elektro aktif türün çözelti içerisindeki kimyasal bir reaksiyon oluşturmasıyla kontrol edilir. Sınır akımının kinetik kontrollü olması durumunda polarografinin analitik uygulaması güçleşir. Aşağıda CE mekanizmasıyla yürüyen elektrot reaksiyonunu düşünelim;



Yukarıda verilen kinetik kontrollü elektrot reaksiyonunda sınır akımı ana çözeltideki Y ve A'nın derişimi ile k_1 ve k_2 hız sabitlerine bağlıdır. Eğer A'nın derişimi düşük ve k_1 yavaş ise sınır akımı tamamen kinetik kontrollüdür ve $\dot{I}_s = \dot{I}_k$ 'dir ($\dot{I}_s$ = sınır akımı, $\dot{I}_k$ = kinetik akım). Eğer A'nın denge derişimi yüksek ve k_1 hızlı ise sınır akımı difüzyon kontrollü olur ve $\dot{I}_s = \dot{I}_d$ 'dir ($\dot{I}_d$ = difüzyon akımı). Eğer k_1 orta hızda ise bu durumda sınır akımı difüzyon ve kinetik kontrollü (karışık kontrollü) olacaktır.

Eğer CE mekanizması tamamen kinetik kontrollü ise;

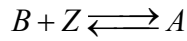
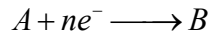
$$\dot{I}_s = \dot{I}_k = 0,493 n D^{1/2} [Y] m^{2/3} t^{2/3} k_1 / (k_2)^{1/2}$$

şeklinde olur.

Yukarıdaki eşitlikte de görüldüğü gibi kinetik kontrollü sınır akımı civa kolon yüksekliğine bağlı olmadığından elektrot reaksiyonun kinetik veya difüzyon kontrollü olup olmadığı kolaylıkla anlaşılabilir.

Katalitik akım

Katalitik akımlar şu mekanizma üzerinden yürürler.



Burada A maddesi elektroaktif bir türdür, Z maddesi tek başına bulunduğunda geçerli potansiyelde indirgenmeyen bir maddedir, B maddesi de A maddesinin indirgenmesi sonucu oluşan bir üründür.

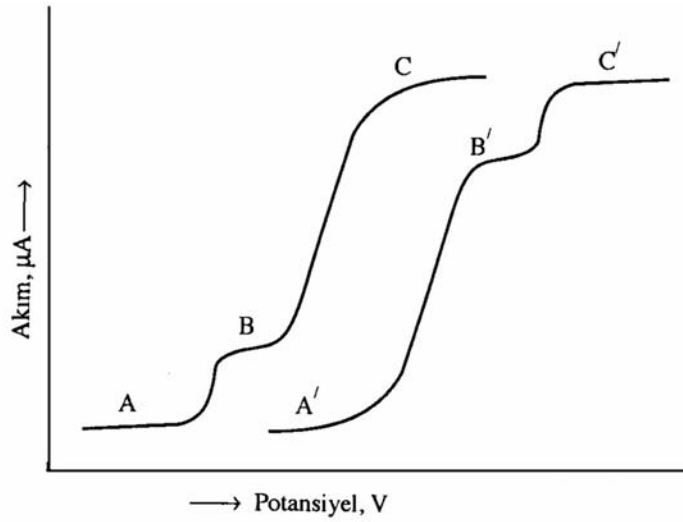
Yukarıda verilen tepkimede $k_1[Z]_{x=0}$ küçükse (B'nin A'ya dönüşüm hızı), çok az miktarda B tekrar A'ya yükseltgenir ve dalga yüksekliği sanki Z yokmuş gibi sadece A'ya bağımlı difüzyon akımı olur. Buna karşılık $k_1[Z]_{x=0}$ büyük ise kimyasal reaksiyon sonucu elektrot yüzeyinde oluşan ve indirgenecek olan A miktarı artar, katalitik akım difüzyon akımından büyük olur ($\dot{I}_{kat} > \dot{I}_d$). Bu durumda katalitik akım;

$$\dot{I}_{kat} = 0,493 \text{ n D}^{1/2} [A] \text{ m}^{2/3} \text{ t}^{2/3} \{(k_1 + k_2) [Z]_{x=0}\}^{1/2}$$

şeklinde olur. Katalitik akımda, kinetik akım gibi cıva kolon yüksekliği ile değişmez.

Adsorpsiyon akımı

Polarogramı alınmak istenen maddenin yükseltgenmiş veya indirgenmiş halinin elektrot yüzeyinde adsorplanması sonucu elektrodun reaksiyona giren yüzeyi küçülür ve bunun sonucunda beklenenden daha küçük bir dalga meydana gelir. Bu dalgayı meydana getiren akıma Adsorpsiyon akımı denir. Meydana gelen bu yeni akım sınır akımını büyük ölçüde etkiler (küçültür).



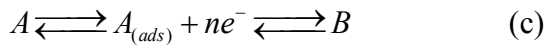
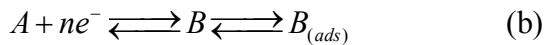
Şekil 2.11. Polarogramı alınacak maddenin adsorpsiyonu ve meydana getirdiği akım

Polarografik akımların Adsorpsiyon tarafından etkilenmesi iki şekilde olur.

1- Elektroaktif türler veya elektrot reaksiyonunun ürünü adsorbe olabilir. Bu durumda ayrı bir dalga olan adsorpsiyon dalgası (AB,B'C') gözlenir.

2- Çözeltinin başka bir bileşeni adsorbe olabilir. Elektrot yüzeyinde böyle bir olay elektroliz işlemini etkiler ve polarografik dalgayı kaydırabilir, bozabilir veya bölebilir.

Adsorpsiyon olayını basit bir şekilde açıklamak için aşağıda verilen elektrot reaksiyonlarını düşünelim;



Yukarıdaki reaksiyon (b)'de gösterildiği gibi elektrot reaksiyonu sonucu oluşan ürünün adsorpsiyonu sistemin serbest enerjisini artırır ve A'nın indirgenmesini kolaylaştırır. (c) ile gösterilen reaksiyonda ise A'nın adsorpsiyonu sistemin enerjisini düşürerek $A_{(ads)}$ 'nin indirgenmesini (adsorbe olmamış haline göre) güçleştirir ve indirgenme negatif potansiyellere kayar. Bu da indirgenmenin polarografik dalganın yarı dalga potansiyelinin ($E_{1/2}$) negatif yönde kayması demektir. (b) denkleminde gösterilen reaksiyonun $E_{1/2}$ 'si ise (a)'da gösterilen normal dalgaya göre daha pozitifdir.

Ürünün adsorbe olduğu durumu (b) düşünürsek, çok düşük A derişimde tek dalga gözlenir ve bu dalganın sınır akımı difüzyon kontrollüdür. A'nın derişimi arttıkça belirli bir noktada B damla ömrü boyunca tüm cıva yüzeyini kaplar. Daha fazla A ilavesiyle A'nın çözünmüş B'ye indirgenmesi (a), adsorbe B'ye indirgenmesinden daha zor olacağından fazla ilave edilen A'nın indirgenmesi daha negatif potansiyelde ikinci bir dalga oluşturur. Düşük A derişimde elde edilen orijinal dalga difüzyon kontrolünden ziyade adsorpsiyon kontrollü olduğundan bu dalganın sınır akımı $\dot{I}_d$, ikinci veya normal dalganın elde edildiği A derişimde (aşırı A) bağımsız olur. Bu iki dalganın toplam yüksekliği elektrot yüzeyine difüzyonla gelen toplam A'nın indirgenmesine karşılık gelir ve difüzyon kontrollüdür.

Yukarıda ürünün adsopsiyonu (B_{ads}) için yapılan açıklamalara benzer şekil de reaktantın (A_{ads}) adsorpsiyonunda açıklanabilir. Ancak reaktantın adsorsiyonunda (c) düşük a derişimde elde edilen adsorpsiyon dalgası yüksek derişimdeki A'nın normal dalgasından daha negatif potansiyelindedir.

Adsorpsiyon dalgasının en karakteristik özelliği dalga yüksekliğinin cıva yüksekliği ile doğrusal değişimi ve akımın belli derişimden sonra değişmeyip sabit kalmasıdır.

Difüzyon akımı

Polarografide dalga yüksekliğinin en önemli bileşeni difüzyon akımıdır. Polarografik şartlar, dalga yüksekliğinin sadece difüzyon akımından olması için ayarlanır. Yani madde aktarımının sadece difüzyonla olması istenir. Plato bölgesinde elektro aktif tür elektrot yüzeyine gelir gelmez indirgenir veya yükseltgenir. Bu sebeple elektrot yüzeyinin hemen yanındaki tabakada elektroaktif türün derişimi sıfır olur. Bu durumda elektrot yüzeyi ile ana çözelti arasında konsantrasyon farkı olacağından difüzyon kuvveti oluşur. Bu şekilde oluşan akıma difüzyon akımı denir.

Çözültiden geçen akım, elektrot yüzeyine difüzlenen ve, burada indirgenen madde miktarı ile doğru orantılıdır. Difüzyon akımı elektrot yüzeyinde konsantrasyon gradıyantı ile tayin edilir ve $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ şeklinde gösterilir.

Fick'in I. kanununa göre birim yüzeye difüzlenen madde miktarı

$$\dot{I} = nFAD[\partial C/\partial x]_{x=0} \quad \text{şeklindedir.}$$

Burada n-yük transfer basamağındaki elektron sayısı

F- faraday sabiti

A- elektrot yüzey alanı

D- difüzyon katsayısıdır.

Doğrusal difüzyon için Fick'in II. Kanunu

$$[\partial C/\partial t] = D\partial^2 C/\partial x^2 \quad \text{şeklindedir.}$$

Elektrot yüzeyinde oluşan akım birim yüzeye gelen madde miktarı ile orantılıdır ve şöyle ifade edilir.

$$\dot{I} = nFAq(O-t) \quad (2.10)$$

Burada, (O-t) elektrotun birim yüzeyine t anında gelen madde miktarıdır. Fick kanunları gösterilen diferansiyel denklemlerin büyüyen küresel elektrot için çözülüp q değerinde (2,4)'de yerine konmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\dot{I}=0,732 \text{ nF}(C-C_{x=0}) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.11)$$

Burada,

$\dot{I}$ -damla ömrü sonundaki akım,(A)

n-aktarılan elektron sayısı,(mol,e)

F-faraday sabiti,(C/eq)

C-ana çözeltideki aktif türün derişimi,(mol/cm³)

C_{x=0}-elektrot yüzeyindeki elektroaktif türün derişimi, (mol/cm³)

D-difüzyon katsayısı,(cm²/s)

m-cıvanın akış hızı,(g/s)

t-damlama ömrü,(s)

Eşitlik (2.9) polarogramın her bölgesinde geçerli olup sınır akımı bölgesinde C_{x=0} sıfır olduğundan aşağıdaki eşitliğe indirgenir.

$$\dot{I}=0,732 \text{ nFCD}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.12)$$

Bu eşitlik ilkoviç eşitliği olarak bilinir. Buradaki akım damla ömrü sonundaki difüzyon akımıdır. Damla ömrü sabit bir değere sahipken damlanın büyümesi boyunca akım artar.Bu artış $t^{1/6}$ ile orantılıdır.Ortalama akım damla ömrünün sonundaki maksimum akımın 6/7'si kadardır.İlkoviç eşitliği ortalama akım için yazılırsa katsayı 0,627 olarak değişir.

$$\dot{I}=0,627 \text{ nFCD}^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.13)$$

Eğer polarografik sistemde kolon yüksekliği sabit tutularak cıva akış hızı (m) ve damla ömrü (t)'de sabit kalırsa, deney sabit sıcaklıkta (Polarografide sıcaklık çok

önemli bir faktördür, sıcaklığın 1 derece değişmesi elde edilen sonucun % 2,5 kadar farklı çıkmasına neden olur.) yapıldığında difüzyon katsayısı sabit kalacağından

$$I_d = k.C \quad \text{olur.}$$

C-ana çözeltideki elektroaktif türün derişimi olduğundan ve bu derişimle difüzyon akımı doğru orantılı arttığından polarografi tekniği kantitatif analizlerde kullanılabilmektedir.

Puls polarografisi

Puls polarografisi metotları Barker (1960) tarafından geliştirilmiştir. DC polarografisinde hücreye sabit bir potansiyel uygulanıp, oluşan akım ölçülürken, puls polarografisinde potansiyel periyodik olarak kısa zaman aralıklarında uygulanmaktadır. İki türlü puls polarografisi vardır,

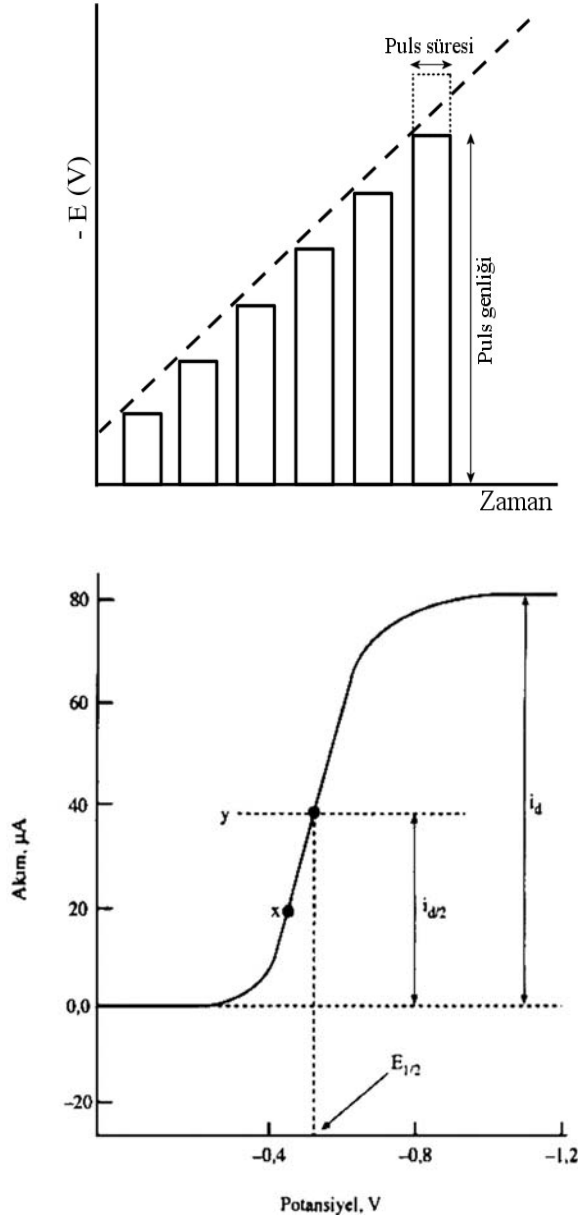
- Normal puls polarografisi
- Diferansiyel puls polarografisi

Normal puls polarografisi

Normal puls polarografisinde zamanla genliği artan pulslar uygulanır. Uygulanan potansiyel pulsları yaklaşık 40-60 s süreyle sınırlıdır ve pulslar arasındaki potansiyel daima başlangıç değerine döner. Damlayan cıva elektrotunda elektrot yüzeyi damla süresi içinde değişmesine rağmen, pulslar daima damla sonunda uygulandığından sabit elektrot yüzeyi korunmuş olur. Akım ölçümü her puls süresinin sonuna doğru yapıldığından kapasitif akımın etkisi minimum olur.

Burada elde edilen polarogramlar normal polarografideki gibi S dalgası şeklindedir. Bunu sebebi; plato bölgesindeki akımın $I=0$ ve $I=I_d$ arasında değişmesi yani alternatif akımın sabit değerler almasıdır. Potansiyel bu bölgede DC potansiyeli ile pulsla verilen potansiyel arasında değiştiğinden ve uygulanan DC potansiyelinde

indirgenme olmadığından akım sıfır ile I_d değeri arasında değişir.

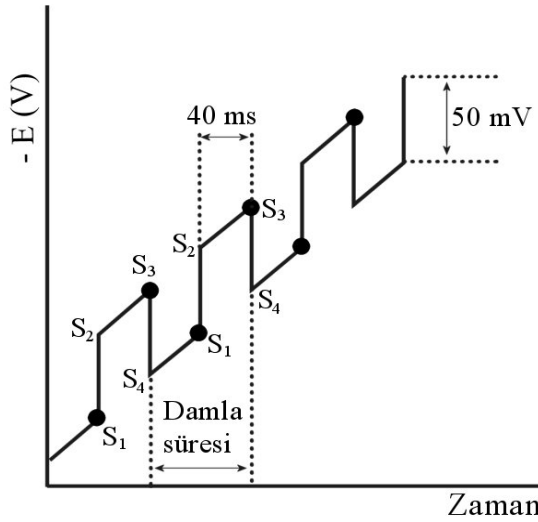


Şekil 2.12. Pulsu uyarma sinyali ve elde edilen polarogram

Diferansiyel puls polarografisi

Diferansiyel puls polarografisinde iki doğru akım potansiyeli uygulanır. Uygulanan potansiyellerden biri negatif yönde doğrusal olarak artan D.C. potansiyeli, diğeri ise bu potansiyelin üstüne sabit genlikte pulsar (25,50,100 mV) bindirilmesi ile

oluşturulan potansiyeldir (Şekil 2.13). S_1 noktasında uygulanan bir potansiyel, toplam potansiyeli S_2 noktasına yükseltir ve belirli bir süre sonra örneğin 40 ms sonra S_3 noktasına gelir. Bu noktada puls potansiyeli kesilir ve potansiyel S_4 noktasına düşer. Puls potansiyelinin uygulandığı süre kadar (40ms) puls uygulanmaz (bekleme süresi) ve ikinci S_1 noktasına gelir. S_1 noktasında tekrar aynı potansiyel uygulanır ve doğrusal potansiyelin üzerinde S_2 ve S_3 noktalarına gelir. Burada puls tekrar kesilerek S_4 noktasına gelir. Pulsar ve aralıklar böyle devam eder. Burada S_1 uygulanan puls potansiyelinin başını, S_3 ise uygulanan puls potansiyelinin sonunu gösterir.

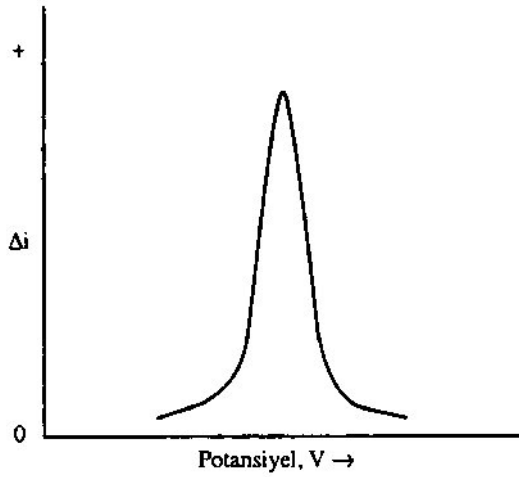


Şekil 2.13. Diferansiyel puls polarografisinde uyarma sinyalleri

Bu teknikte puls uygulanmadan önce (S_1) ve uygulanan puls potansiyeli bitmeden hemen önce (S_3) akım ölçülür. Bu iki akım arasındaki fark Δ_i ile gösterilir ($\Delta_i = S_3 - S_1$).

Ölçümün puls uygulanmadan önce ve puls uygulamasının sonuna doğru yapılmasının nedeni faradayik akımın maksimum, kapasitif akımın minimum olduğu damla ömrü sonunda ara yüzeyi puls ile uyarıp hassasiyeti arttırmaktır. Pulsun sonuna doğru kapasitif akım boşalır.

Diferansiyel puls polarografisinde akı potansiyel uygulanmadan önce ve pulsun sonuna doğru ölçülüp ikisi arasındaki fark potansiyelle karşı grafiğe geçirildiğinde pik elde edilir. Elde edilen pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir (E_p) ve DC polarografisindeki $E_{1/2}$ civarındadır. Pik yüksekliği maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır. Pik oluşumunun sebebi palto bölgesindeki potansiyelin pulsun alt ve üst sınırında maddeyi indirgeyecek değerde olması bunun sonunda pulstan önce ve sonra $\dot{I}=\dot{I}_d$ bağıntısının bulunmasıdır. Böylece alternatif akım oluşmayacağı için $\dot{I}=0$ olur.



Şekil 2.14. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen bir polarogram

Diferansiyel puls polarografisinin önemli avantajlarından birisi, yarı dalga potansiyelleri arasında 0,05 V (50mV) bir fark olan iyonların bile yan yana polarogramlarının alınabilmesidir. Buna karşılık normal polarografide iki iyonun yan yana polarogramlarının alınabilmesi için yarı dalga potansiyelleri arasında 0,1- 0,2 V'luk (100-200mV) bir farkın olması gerekir. Diferansiyel puls polarografisinin diğer önemli bir avantajı ise bu polarografi dalının normal polarografi dalından yüzlerce kat daha hassas olmasıdır. Yani diferansiyel puls polarografisi ile normal polarografiye göre çok daha düşük konsantrasyonlar (10^{-7} M kadar) tayin etmek mümkündür. Bu metotta ölçülen akım nanoamper (nA) veya 10^{-3} μ A kadardır.

2.3.4. Polarografide nitel analiz

Polarografi çalışmalarında uygulanan potansiyele karşı ölçülen akım grafiğe geçirildiğinde elde edilen S-dalgasından nitel analiz yapılır. Dalga yüksekliğinin yarısına karşılık gelen potansiyele ($I_d/2$ 'de oluşan potansiyel) yarı dalga potansiyeli denir ve $E_{1/2}$ ile gösterilir. Polarogramlarda ölçülen $E_{1/2}$ değerleri belli bir ortamda her elektroaktif madde için belirgin bir özellik olup, her madde için karakteristiktir. Eğer iki ayrı türün $E_{1/2}$ 'leri belli bir ortamda aynı ise destek elektrolit, pH'nın değiştirilmesiyle veya kompleksleştirici ilavesiyle bu pikler karakterize edilebilir. Akım potansiyel ilişkisi ilk kez Heyrovsky ve Ilkovic tarafından türetilmiştir ve "Heyrovsky-İlkoviç Eşitliği" olarak bilinir. Bu eşitliğe göre;

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (2.14)$$

Burada ;

E : Uygulanan potansiyel (mV)

$E_{1/2}$: Yarı dalga potansiyeli (mV)

i : Akım şiddeti (μA)

i_d : Difüzyon akımı (μA)

n : Aktarılan elektron sayısı

F : Faraday sabiti (96500 C/mol)

Ölçülen akım şiddeti i , difüzyon akımının yarısına eşit olduğunda yani $i = i_d / 2$ olduğunda; $\log[(i_d - i) / i] = 0$ olur. Bunun sonucunda da $E = E_{1/2}$ olur. Bu eşitlikten de görüldüğü gibi bir türün yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$; sadece ortamın pH'sına ve destek elektrolitin cinsine bağlıdır. Elektroaktif maddenin derişimine bağlı değildir. İki elektroaktif maddenin birbirinden ayrık polarografik dalga verebilmeleri için bunların $E_{1/2}$ değerleri arasında 100 mV'tan fazla bir farkın olması gerekir. Bu farkın 100 mV'tan daha az olduğu durumlarda iki dalga birbiri ile örtüşür. Örtüşen dalgalar ortamın pH'sını veya destek elektrolit türünü değiştirerek ya da ortama analizi

yapılacak maddelerden biri ile kompleks oluşturabilen bir ligand ekleyerek birbirinden ayrılabilir.

2.3.5. Polarografide nicel analiz

Polarografik çalışmalarda difüzyon akımı, sınır akımı ile artık akım arasındaki farktır ve elektroaktif türün konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Ayrıca polarografik ve voltametrik analizlerde analitin ihmal edilecek kadar az kısmı indirgendiğinden, madde tüketimi söz konusu değildir. Bu yüzden difüzyon akımı kantitatif analizde kullanılır.

İlkovic difüzyon akımının nelere bağlı olduğunu incelemiş ve

$$I_d = 607 n F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

denklemini vermiştir.

Deneyler aynı cihaz ve sabit şartlarda yapılırsa, derişimden başka bütün değişkenler sabit hale gelir ve denklem aşağıdaki şekli alır.

$$I_d = k \cdot C$$

2.3.6. Polarografik tayinler

Polarografide kantitatif tayinler için başlıca dört metot kullanılır. Bu metotlar:

- Direkt karşılaştırma yöntemi,
- Çalışma grafiği çizilmesi yöntemi,
- Standart ilave yöntemi,
- İç standart ilave yöntemidir.

Direkt karşılaştırma yöntemi

Tayini yapılmak istenen analitin bilinen derişimde bir çözeltisi hazırlanır (standart çözeltisi) ve polarogramı alınır. Daha sonra içindeki analit konsantrasyonu hesaplanmak istenen çözeltinin polarogramı alınır. Her iki polarogramdan çözeltilerin difüzyon akımları ölçülür ve

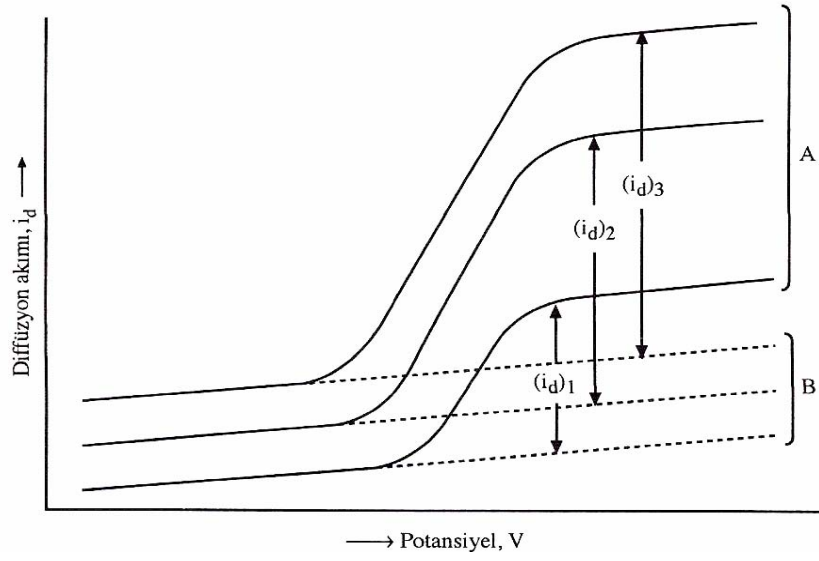
$$\frac{(I_d)_s}{C_s} = \frac{(I_d)_x}{C_x}$$

$$C_x = \frac{(I_d)_x}{(I_d)_s} C_s \quad (2.13)$$

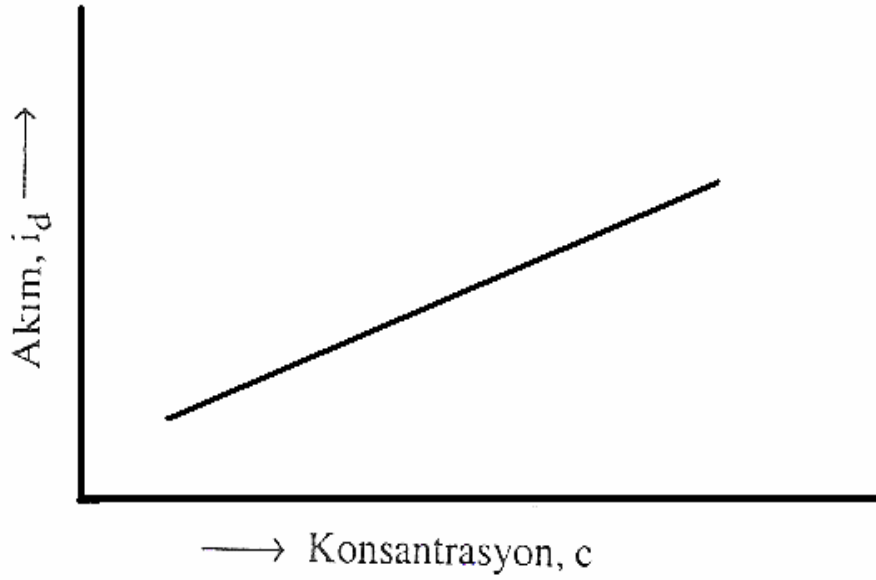
elde edilir. Burada C_x ve $(I_d)_x$ bilinmeyen, C_s ve $(I_d)_s$ ise standardın konsantrasyonu ve difüzyon akımlarıdır. Böylece bilinmeyen çözeltinin konsantrasyonu bulunur.

Çalışma grafiğı çizilmesi yöntemi

Tayini yapılmak istenen analitin saf hali alınıp bundan bilinen derişimlerde çözeltiler hazırlanır. Daha sonra her birinin polarogramı alınır ve difüzyon akımları ölçülür. Bu derişimlere karşılık gelen difüzyon akımları grafiğı geçirilerek kalibrasyon doğrusu elde edilir. Bilinmeyen derişimdeki çözeltinin de polarogramı alınarak difüzyon akımı ölçülür, bu akım değerine karşılık gelen derişim kalibrasyon doğrusundan bulunur.



Şekil 2.15. Üç farklı konsantrasyonda difüzyon akımının bulunması
A) sınır akımları B) artık akımlar



Şekil 2.16. Konsantrasyon- difüzyon akım grafiği

Standart ilave yöntemi

Tayini yapılmak istenen analit çözeltisinin polarogramı alınıp difüzyon akımı ölçülür. Daha sonra bu analit çözeltisine, aynı maddenin bilinen derişimdeki

çözeltisinden bilinen hacimlerde ilaveler yapılarak her ilaveden sonra polarogramlar alınarak difüzyon akımı bulunur. Bunlardan yararlanarak bilinmeyen C_x konsantrasyonu hesaplanır. Veriler şöyledir:

C_x , tayini yapılacak maddenin konsantrasyonu,

I_x , tayini yapılacak maddenin difüzyon akımı,

V , tayini yapılacak madde çözeltisinin hacmi,

C_s , standart çözeltinin konsantrasyonu

v , ilave edilen standart çözeltinin hacmi.

I_t , standart ilave edilmiş tayini yapılacak madde çözeltisinin toplam difüzyon akımı

Bu veriler arasında şu bağıntılar kurulur.

$$I_x = k.C_x$$

$$I_t = kC_x \left(\frac{V}{V+v} \right) + kC_s \left(\frac{v}{v+V} \right)$$

$$C_x = \frac{vC_s I_x}{i_t(V+v) - I_x V} \quad (2.15)$$

İç standart ilave yöntemi

İç standart ilavesi en az kullanılan metotlardan biridir. Bu metotta tayini yapılacak maddenin çözeltisine konsantrasyonu ve yarı dalga potansiyeli bilinen bir başka madde ilave edilir. İlave edilen bu maddeye iç standart veya pilot denir. Bu yöntemle hem sistematik hem de rastgele hataların giderilmesi mümkündür. İç standart maddenin yarı dalga potansiyeli ile tayini yapılacak maddenin yarı dalga potansiyeli arasında en az 0,2 V fark olması gerekir. Maddenin tayini yapılırken iç standart ilave edilmiş maddenin polarogramı alınır. polarogramdan birbirini etkilemeyen iki yarı dalga potansiyeli ve iki difüzyon akımı bulunur.

Difüzyon akımlarından yararlanarak (İlkoviç denklemi) bilinmeyen konsantrasyonu tayin edilir.

Polarografi sistemi, pek çok organik ve inorganik maddelerin analizinde kullanılmaktadır [32-33].

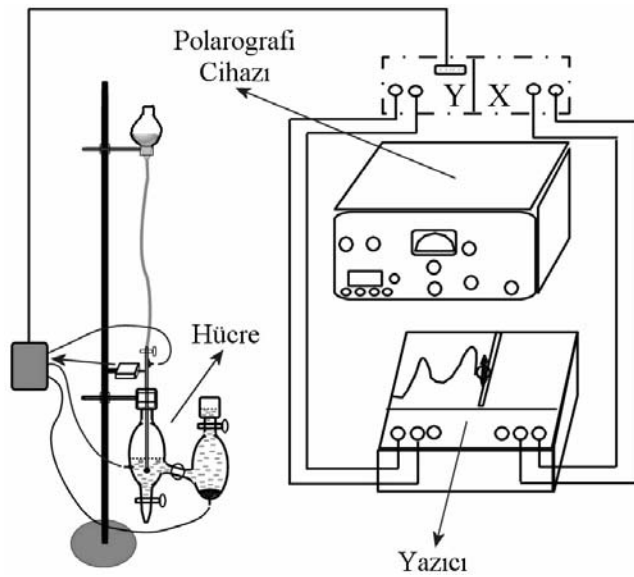
3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmalar genel olarak dört aşamada tamamlanmıştır.

- 1- Standart Cr çözeltileri hazırlanarak önce çeşitli elektrolit ortamlarda Cr(III) ve Cr(VI) nin indirgenme potansiyelleri ve pikleri belirlendi. Cr(III) ve Cr(VI) bir arada iken her iki iyonun analizi için en uygun elektrolit ortamlar tespit edildi.
- 2- Çalışmalar değerlendirilerek, Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada iken DPP ile doğru ve duyarlı kantitatif tayinleri için yöntem geliştirildi.
- 3- Çeşitli numune ortamlarında en çok bulunabilecek iyonlar ile girişim çalışmaları yürütüldü.
- 4- Son olarak geliştirilen yöntem sentetik ve çeşitli su numunelerine uygulandı.

3.1. Kullanılan Cihazlar

Çalışmalarda kullanılan sistem, Diferansiyel Puls Polarografi (DPP) cihazı, yazıcı, çalışma hücresi, damlayan cıva elektrotu ve zaman ayarlı damla düşürücüden oluşmuştur. Kullanılan DPP sistemi; PAR model 174A polarografik analizör şeması esas alınarak ve bazı elektronik devrelerinde değişiklik yapılarak Türkiye'de imal edilmiştir.(Şekil 3.1) X-Y yazıcı tipi, Linseis LY 1600'dür.



Şekil 3.1. Polarografi sistemi

Bu sistemde cihazın ve yazıcının akım aralıkları ve X, Y değerlerinin farklı ayarlanmasıyla polarogramlardaki pik yükseklikleri değiştirilebilmektedir. Buna göre belirli X, Y, CR (akım aralığı) değerlerinde elde edilen piklerin 1 cm'sine karşı gelen hesaplanmış akım değerleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

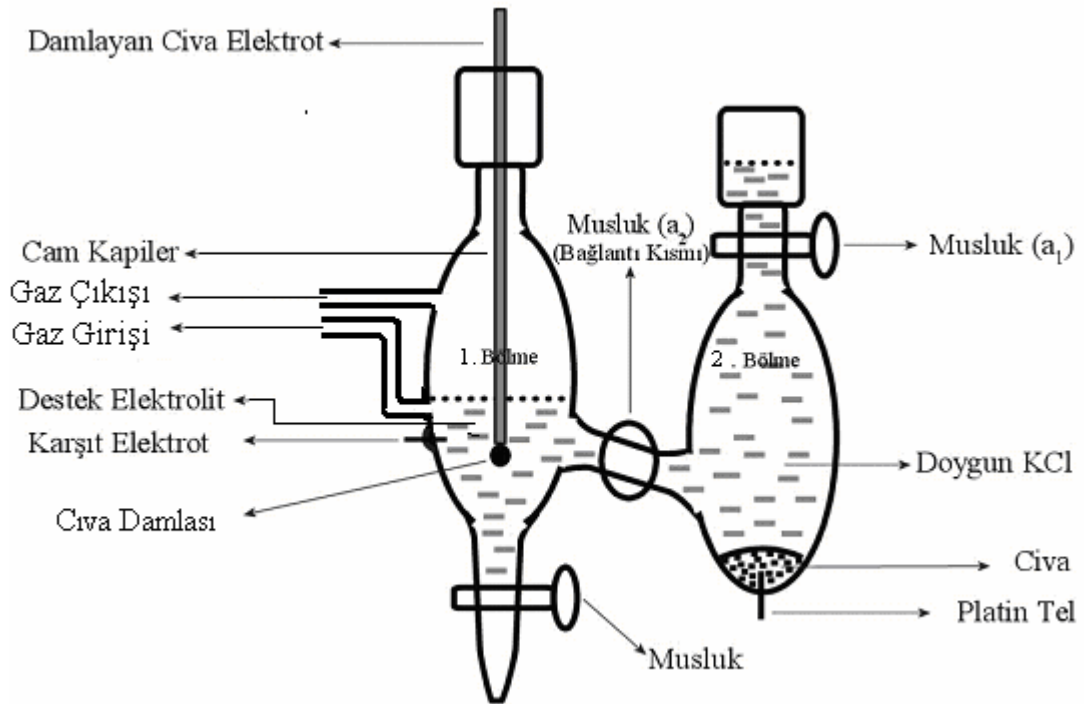
Çizelge 3.1. $X=0,05 \text{ V/cm}$ 'de farklı akım aralıkları (CR) ve Y değerlerinde pik yüksekliğine karşı gelen akım değerleri

Y (mV)	Akım, $\mu\text{A/cm}$			
	CR:0,1mA	CR:0,2 mA	CR:0,5 mA	CR:1,0 mA
5	0,05	0,1	0,25	0,5
10	0,1	0,2	0,5	1,0
20	0,2	0,4	1,0	2,0
50	0,5	1,0		

3.1.1. Polarografi hücresi

Diferansiyel puls polarografisinde kullanılan polarografi hücresinin şeması (Şekil 3.2)'de verilmiştir. Hücre iki silindirik bölmeden oluşup bölmeler tuz köprüsü

görevini yapan bir muslukla birbirine bağlıdır. 1. bölme numunenin konulduğu yaklaşık 40-50 mL hacimli bir balon, 2. bölme ise doymuş kalomel elektrot olarak hazırlanan yaklaşık 30 mL hacimli silindirik bir balondur. Hücredeki tüm muslukların çapı 14-17 mm civarındadır. Karşıt elektrot olarak platin bir tel ve çalışma elektrotu olarak da damlayan cıva elektrot bir kapilerle 1. bölmeye yerleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Kalusek (polarografi) hücresi

3.1.2. Elektrotlar

Çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Bunlar;

- Çalışma elektrotu olarak damlayan cıva elektrotu (DCE)
- Referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (DKE)
- Karşıt elektrot olarak platin tel.

Damlayan cıva elektrot

Damlayan cıva elektrot (DCE) yani cıvanın içinden geçtiği ve belli çapta damlaların oluştuğu kapiler cam boru polarografi hücresine Şekil 3.2’de görüldüğü gibi yerleştirildi. Cıva damlalarının büyüklüğü, cıva hazne yüksekliği ve kılcal borunun (kapiler) çapına bağlı olduğundan, tüm çalışmalarda cıva haznesi belli bir yükseklikte tutuldu. Böylece hidrostatik basınç değişikliği nedeniyle cıva damlasının büyüklüğünün değişmesi engellenmiştir. Damla hızı ise zaman ayarlı mekanik bir vurucu ile ayarlandı ve 2 s, 1s veya 0,5 saniyede bir damla oluşturacak biçimde sabitlendi.

Cıvanın temizlenmesi

Kullanılan cıva proanaliz tipi olup Merck'ten sağlandı. Diferansiyel Puls Polarografisi tekniği ile 1×10^{-6} - 1×10^{-7} M madde tayini yapılabildiğinden kullanılan cıvanın oldukça saf olması gerekmektedir. Kullanıldıkça ve zamanla kirlenen cıva aşağıda açıklandığı gibi temizlenerek kullanılabilir saflığa getirildi ve tekrar tekrar kullanıldı;

Temizlemek için bir beherde toplanan kirli cıva önce çeşme suyu ile bagetle karıştırılarak kabaca yıkandı. Sonra üzerine platin bir tel süzgeç tutturulan 1 L’lık bir cam mezüre çeşme suyu dolduruldu ve cıva bu süzgeçten dikkatlice geçirildi. Süzgeçten geçerken ince zerrecikler halinde dağılarak çeşme suyu içine süzülen cıvanın bu şekilde yıkanması işlemi 4–5 defa tekrarlandı. Daha sonra mezüre, 1:5 oranında $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ içerecek şekilde hazırlanan yaklaşık 3M’lık HNO_3 çözeltisi dolduruldu ve aynı şekilde cıvanın yıkanmasına devam edildi. Asit ile yıkama işlemi de 4 – 5 kez tekrarlandı. Son olarak cıvanın asitten temizlenmesi için aynı işlemler bir de saf su içinde asitlik tamamen gidene kadar yapıldı. Bu şekilde temizlenmiş ve saflaştırılmış cıva saf su içinde saklandı. Cıva, kullanılacağı zaman bir behere alındı ve kaba süzgeç kâğıdı ile iyice kurutuldu. Polarografi sistemindeki haznesine doldurulan temiz ve kuru cıvanın herhangi bir safsızlık içerip içermediği hücreye konulan boş çözeltilerin polarogramları alınarak kontrol edildi.

Doygun kalomel elektrot

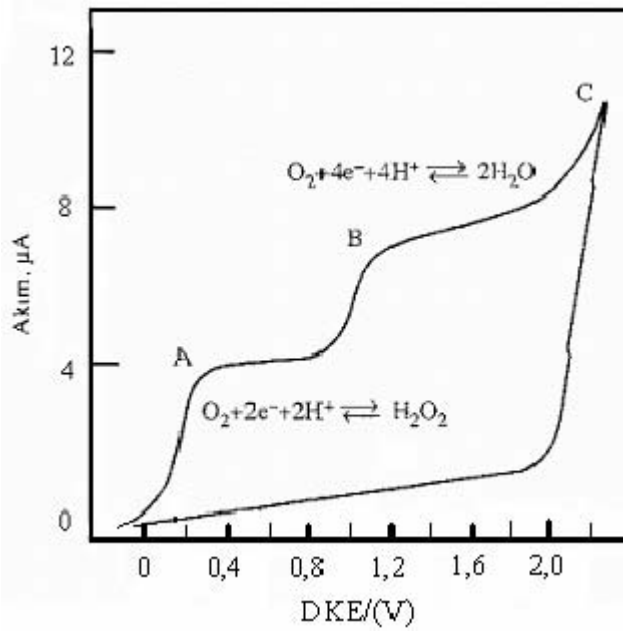
Çalışmalarda referans elektrot olarak kendi hazırladığımız doygun kalomel elektrotlar kullanıldı. Kalomel elektrotu hazırlamak için polarografi hücresinin (Şekil 3.2.) 2 numaralı bölmesinin alt kısmını örtecek kadar a_1 musluğundan bir miktar temiz cıva konuldu ve üzerine cam bölmeyi tamamen dolduracak şekilde sıcak suda çözülerek hazırlanmış ve soğutulmuş doygun KCl çözeltisi ilave edildi. Bu ilave sırasında a_2 bağlantı musluğu açık tutulmuş ve 2 numaralı cam bölme doldurulduktan sonra a_1 ve a_2 muslukları kapatılmıştır. Tuz köprüsü görevi yapan a_2 musluğu 1. bölme boş iken zaman zaman açılıp kapatılarak musluğun çevresinde KCl film tabakasının oluşması ve kurumaması sağlandı. DKE'nin elektrik bağlantısı ise bölmenin alt kısmına tutturulmuş ve cıva ile temasta olan platin bir tel ile sağlanmıştır.

Karşıt elektrot

Karşıt elektrot olarak platin tel kullanıldı. Platin tel polarografi hücresi imal edilirken 1. bölmesine Şekil 3.2'de görüldüğü gibi tutturulmuştur. Elektrotun yeri ise çalışma çözeltisi ile temas edecek şekilde belirlenmiştir.

3.1.3. Azot ve argon gazı

Normal şartlarda havayla dengede bulunan bir çözeltideki oksijen konsantrasyonu 2×10^{-4} M'dır. Bu konsantrasyondaki oksijen, DPP sisteminde çalışıldığında oldukça belirgin bir pik vermektedir. Çözünmüş oksijen cıva üzerinde indirgenir ve oluşan indirgenme dalgaları analiz edilecek olan maddenin dalgalarını örter veya girişim yapar. Polarogramlarda oksijenin indirgenmesine ait iki dalga görülür. Bunlardan birincisi yaklaşık -0,1 V civarında, ikinci dalga ise - 1,0 V civarındadır (Şekil3.3). Oksijenin girişimini engellemek için hücredeki çözeltinin Polarogramı alınmadan önce, ortamda çözünmüş olan oksijenin uzaklaştırılması gerekir.



Şekil 3.3. Oksijenin polarogramı

Çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için çözeltilerden azot, argon gibi inert bir gaz geçirilir. İnert gaz, numune hücreğine gelmeden önce içinde damıtık su bulunan yıkama şişesinden geçirilerek nemlendirilir ve sonra hücreden geçirilir. Hücreden çıkan gaz ise tekrar bir su tuzagından geçirilerek oksijenin çözelti ortamına dönmesi engellenir. Tekrarlanabilir sonuçlar elde edebilmek için azot gazı hücreden belli bir hızla geçirilmelidir. Ancak gaz geçirme işlemi hücreye potansiyel uygulanmadan önce yapılır. Yani polarogram alınırken gaz geçirilmez.

3.2. Kullanılan Reaktifler ve Hazırlanması

0,1M $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

5g $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ bir miktar su içerisinde çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1M $CrCl_3 \cdot 6H_2O$

2,66 g $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ bir miktar su içerisinde çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1M $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

4 g $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ bir miktar su içerisinde çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

0,1M K_2CrO_4

1,94g K_2CrO_4 bir miktar su içerisinde çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH=2, 4 ve 6 HAc/NaAc çözeltileri

15 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ alındı (0,1M), üzerine 30 mL lık (%60, d=1,19 kg/L) asetik asit (0,3M) ilave edildi ve çözelti 1000 mL'ye tamamlandı. Çözelti pH'sı derişik HCl ve NaOH çözeltilerinden ilave edilerek bir pH metre ile istenilen değrlere ayarlandı.

pH=2 HCl çözeltisi

0,2 mL derişik HCl (d=37, 1L=1,19kg) alınıp hacmi saf su ile 250 mL'ye

tamamlanarak pH'sı 2 olan HCl çözeltisi hazırlandı.

pH=2 HNO₃ çözeltisi

1,73 mL derişik HNO₃ (d=65, 1L=1,39) alınıp hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak pH'sı 2 olan HNO₃ çözeltisi hazırlandı.

pH=2 HClO₃ çözeltisi

1,8 ml derişik HClO₃ alınıp hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak pH'sı 2 olan HClO₃ çözeltisi hazırlandı.

pH=12,5 NaOH çözeltisi

0,4 g NaOH alınıp hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlanarak pH'sı 12,5 olan NaOH çözeltisi hazırlandı.

0,1 M NaOH/NaAc

13,6 g NaAc ve 0,4 g NaOH saf suda çözülerek hacmi 100 mL'ye tamamlandı. pH'sı 12,5'a ayarlandı.

0,1M KNO₃ + HNO₃ çözeltisi

10,1 g KNO₃ alınıp hacmi saf su ile 1000 mL'ye tamamlandı, çözeltinin pH'sını 2,5'e indirmek için çözeltinin üzerine derişik HNO₃ ilave edildi, ortamın pH'sı 2,5 oldu.

1M Britton-Robinson (B-R) tamponu

2,3 ml saf asetik asit, 2,7 mL %85'lik fosforik asit ve 2,5 g borik asit karıştırılıp damıtık su ile hacim 1000 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan B-R tamponundan 100'mL

lik kısımlar alınıp üzerine 2 M NaOH veya 2 M HCl çözeltisinden damla damla ilave edilerek pH = 2 ile pH = 11 arasında B-R tampon çözeltileri hazırlandı.

1M NH₃/NH₄Cl tamponu

18,7 mL derişik NH₃ çözeltisi ve 13,4 g NH₄Cl bir miktar suda tamamen çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlandı ve bir pH metre yardımıyla çözeltinin pH'sı belirlendi.

1 M K₂CO₃ çözeltisi

34,5 g K₂CO₃ bir miktar su içerisinde çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 250 mL'ye tamamlandı

0,1 M Zn²⁺ çözeltisi

0,48 g Zn(NO₃)₂.4H₂O 10 -15 mL kadar saf su içerisinde tamamen çözüldü ve çözeltinin hacmi saf su ile 25 ml 'ye tamamlandı.

0,1 M Cd²⁺ çözeltisi

0,78 g Cd(NO₃)₂ yaklaşık 20 mL saf su çözelti biraz ısıtılarak tamamen çözünmesi sağlandı. Soğuduktan sonra çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Se(IV) çözeltisi

0,28 g SeO₂ 20 mL saf içerisinde tamamen çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Ti(IV) çözeltisi

1,2 mL derişik TiCl₄ çözeltisi alınıp hacmi saf su ile 10 mL'ye seyreltildi.

0,1 M Cu^{2+} çözeltisi

0,62 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, yaklaşık 20 mL saf su içerisinde tamamen çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Ni^{2+} çözeltisi

0,65 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, yaklaşık 20 mL saf su içerisinde çözüldükten sonra, çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M As (III) çözeltisi

0,32 g $NaAsO_2$, yaklaşık 20 mL saf suda tamamen çözüldükten sonra çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Fe (III) çözeltisi

0,68 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ üzerine 3 M'lık nitrik asit damla damla ilave edilerek çözüldü ve çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M Pb^{2+} çözeltisi

0,83 g $Pb(NO_3)_2$, yaklaşık 20 mL saf suda tamamen çözüldükten sonra çözelti hacmi saf su ile 25 mL'ye tamamlandı.

0,1 M EDTA çözeltisi

3,8 g EDTA yaklaşık 90 mL saf su içerisinde çözüldü, çözelti hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Farklı Elektrolit Ortamlarda Cr(III) ve Cr(VI)'nın Nicel ve Nitel Analizi

Bu çalışmada Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarografik davranışları pH=2,5 HCl, HNO₃, HClO₄, BR tamponu; pH=2 ve pH=4 HAc/NaAc, pH=12,5 NaOH ve K₂CO₃ elektrolit ortamlarında incelendi. Hücre çözeltisinin iyon şiddeti, uygun tuz ilaveleri ile 0,1 M civarında tutuldu. Standart ekleme yöntemi kullanılarak elde edilen Cr(III) ve Cr(VI)'nın bu ortamlardaki polarogramları incelendi ve indirgenme potansiyellerinde elde edilen piklerin kantitatif tayine uygun olup olmadıkları belirlendi.

4.1.1. Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramlarının eldesi

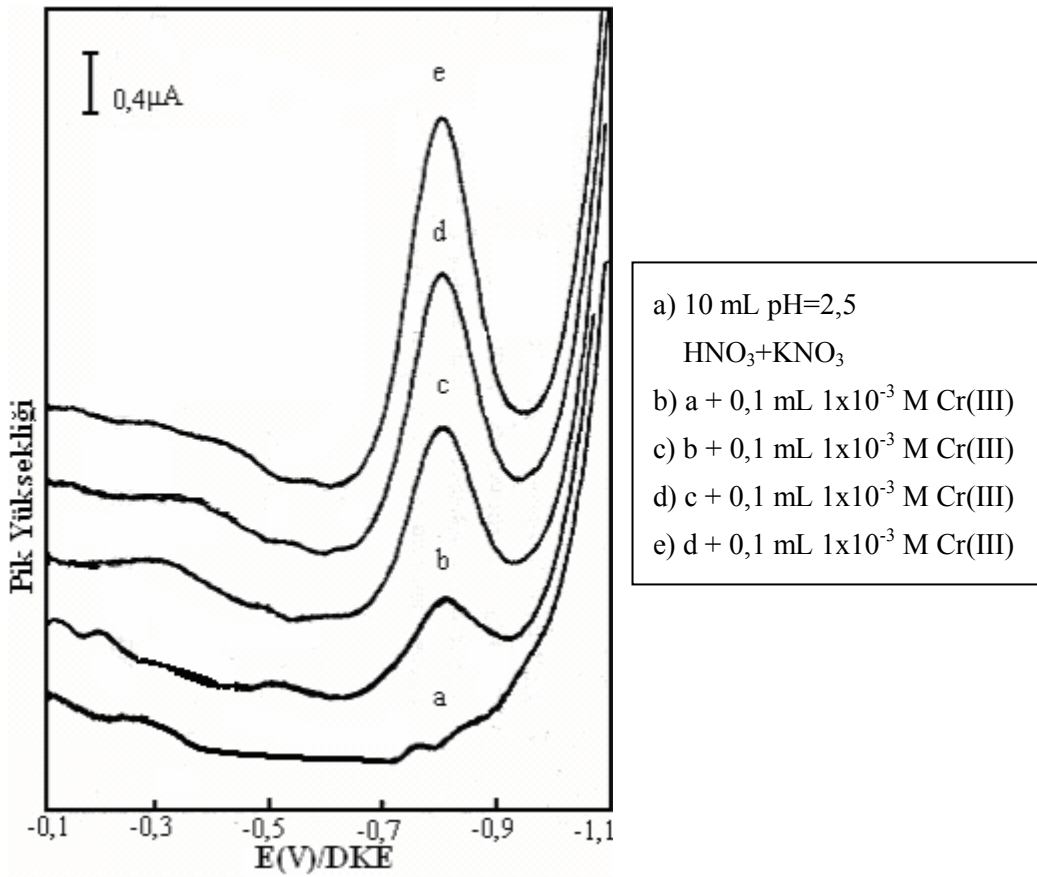
Bölüm 3.2 de anlatıldığı gibi hazırlanan 0,1 M standart Cr(III) ve Cr(VI) çözeltilerinden 1×10^{-3} M çözeltiler hazırlandı. Cr(III) ve Cr(VI) için çalışmalar ayrı fakat benzer şekilde yürütüldü. Farklı pH'larda hazırlanan çeşitli elektrolit çözeltilerden birisi seçilerek hücre içerisine 10,0 veya 15,0 mL konuldu. 5-10 dakika arası gaz geçirip çözünmüş oksijen uzaklaştırıldıktan sonra 0,0 V'dan başlayarak elektrolit ortamın katodik potansiyel taraması yapıldı. Sonra elektrolit üzerine 1×10^{-3} M Cr(III) veya 1×10^{-3} M Cr(VI) çözeltilerinden 0,05-0,2 mL arasında ilaveler yapıldı. Her ilaveden sonra gaz geçirme ve katodik potansiyel taraması tekrarlanarak polarogramlar elde edildi. Çeşitli ortamlarda elde edilen bu polarogramlar incelendi ve her ortam için Cr(III) ve Cr(VI)'nın indirgenme potansiyelleri, pik şekil ve yükseklikleri, kantitatif tekrarlanabilirlikleri belirlendi. Çalışmaların genelinde X=0,05 , Y=20 , C.R=0,2 , T.h=5 , aletsel parametrelerle çalışıldı.

4.1.2. pH=2.5 HNO₃ + 0,1 M KNO₃ ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları

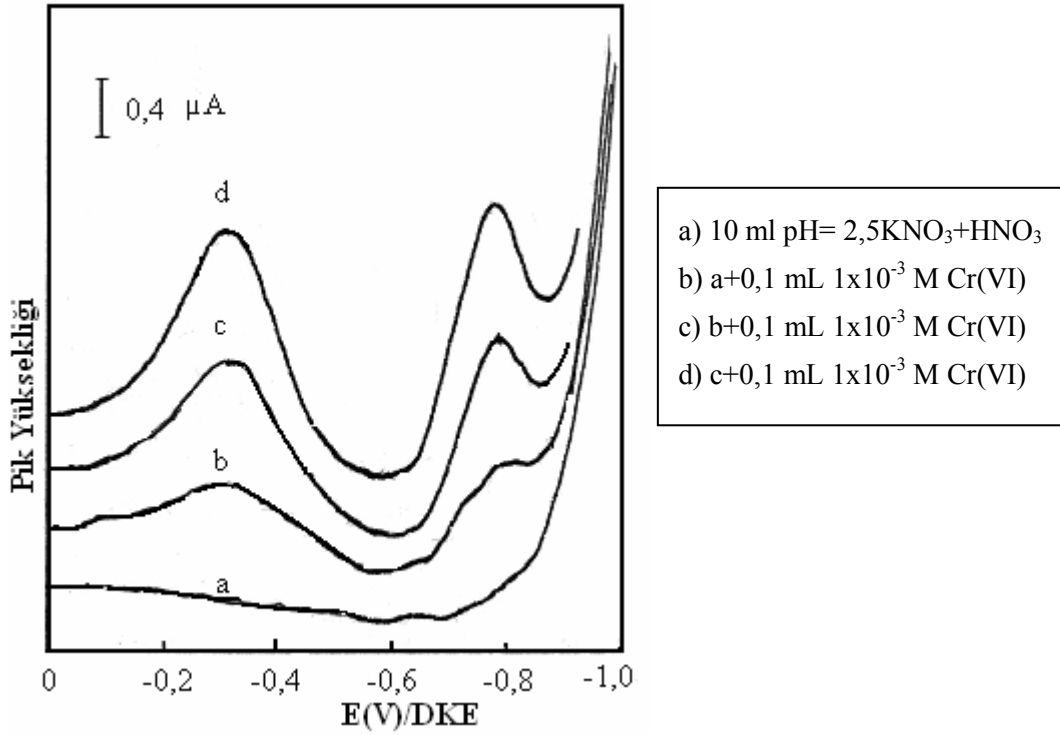
pH=2,5 HNO₃ + KNO₃ elektrolit ortamı yaklaşık 0,1 M KNO₃ çözeltisine HNO₃ ilave edilerek hazırlandı. Bölüm 4.1.1'de anlatıldığı gibi elektrolit üzerine standart

krom çözeltileri ilavesiyle Cr(III) ve Cr(VI)'nın bu ortamındaki polarogramları alındı (Şekil 4.1, Şekil 4.2).

Cr(III)'e ait polarogramların verildiği Şekil 4.1'de görüldüğü gibi -0,8 V'da $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ indirgendiği tek bir pik elde edildi. Şekil 4.2'de verilen Cr(VI)'ya ait çalışma sonucunda ise -0.3 V ve -0.8 V civarında iki pik elde edildi. -0.3 V'da gözlenen pikin $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, -0.8 V'da gözlenen pikin ise Cr(VI)'nın indirgenmesiyle oluşan Cr(III)'e ait olduğu düşünüldü. Standart Cr(III) ve Cr(VI) çözeltilerinden belli hacimler ilave edilerek alınan polarogramlarda pik yüksekliklerinde beklenen orantılı artışlar tespit edildi.



Şekil 4.1. pH=2,5 HNO₃+0,1M KNO₃ ortamında Cr(III)'nın polarografik davranışları

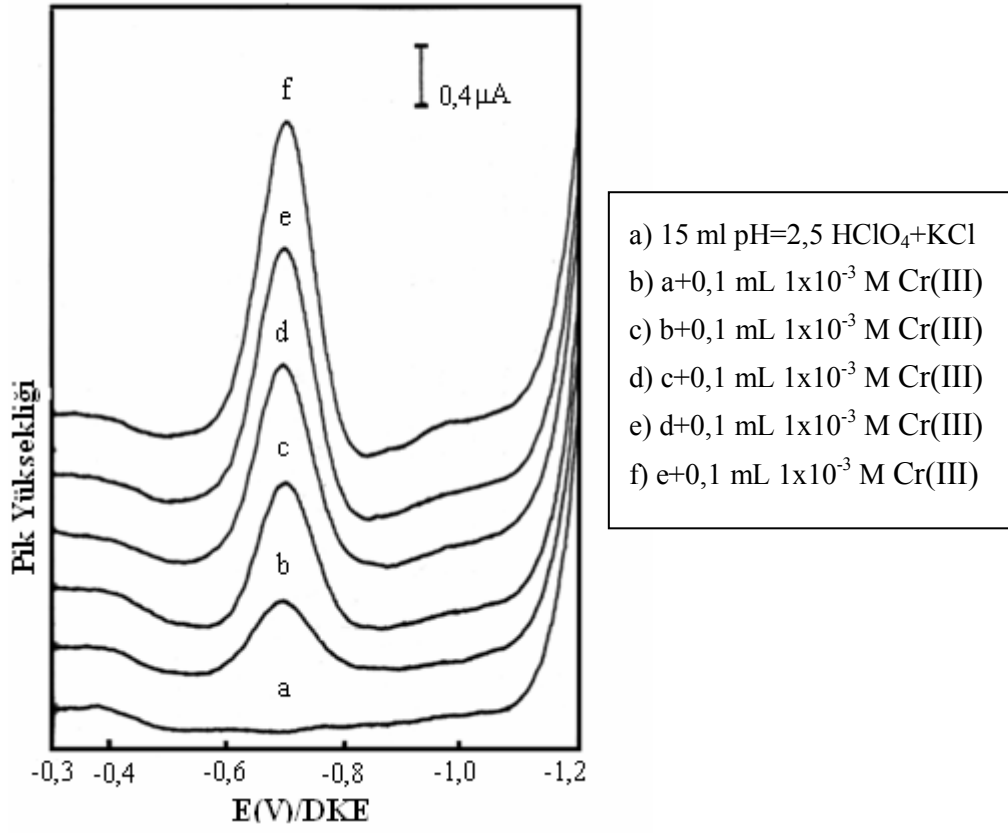


Şekil 4.2. pH=2,5 HNO₃+0,1M KNO₃ ortamında Cr(VI)'nın polarografik davranışları

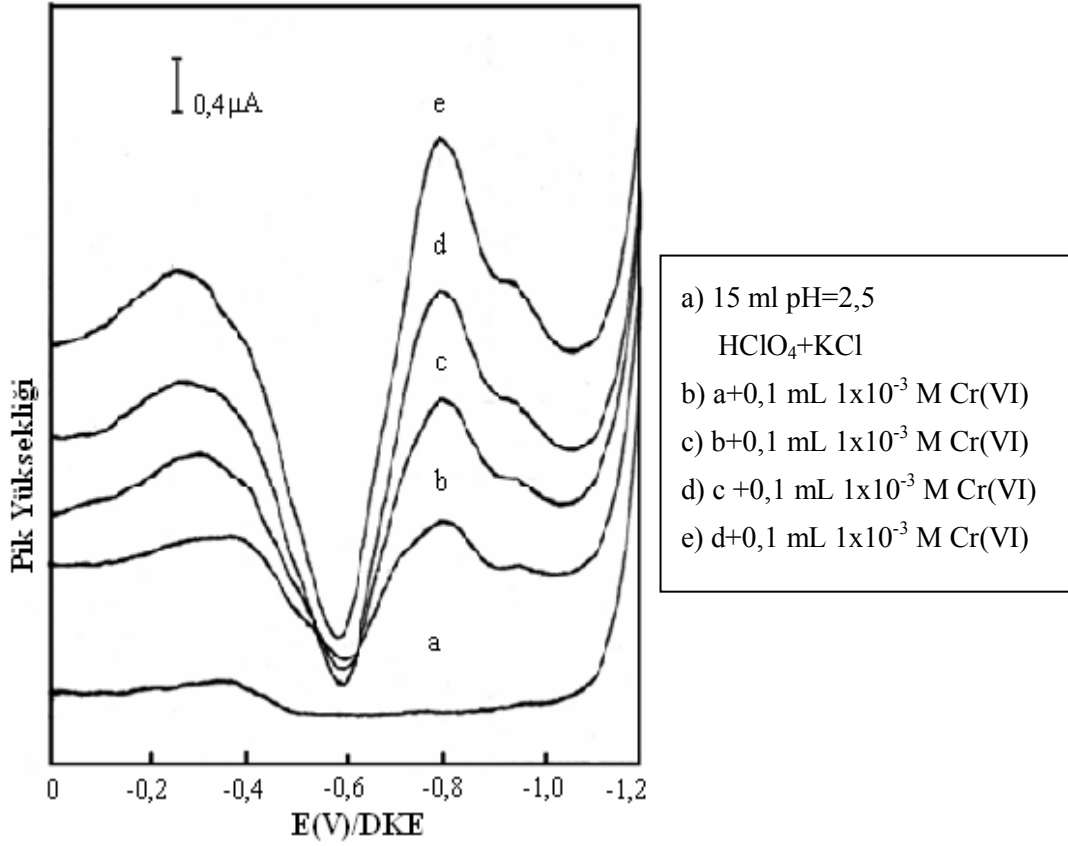
4.1.3. pH=2,5 HClO₄ + 0,1 M KCl ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları

Yaklaşık 0,1 M KCl çözeltisine derişik HClO₄ ilave edilerek pH'sı 2,5 olan elektrolit ortam hazırlandı. Elektrolit üzerine standart krom çözeltilerinden belli hacimler ilave edilerek Bölüm 4.1.1'de anlatıldığı gibi Cr(III) ve Cr(VI)'nın HClO₄ + KCl ortamına ait polarogramları elde edildi (Şekil 4.3, Şekil 4.4).

Şekil 4.3'de görüldüğü gibi -0,7 V'da Cr(III)'e ait tek bir pik, Şekil 4.4'de ise -0,3 V civarında biraz yayvan -0,8 V'da oldukça keskin olmak üzere Cr(VI)'ya ait iki pik tespit edildi. Polarogramlar kıyaslandığında bu ortamda Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarografik davranışlarının pH=2,5 HNO₃+KNO₃ ortamıyla benzer olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.3. pH=2,5 HClO₄+0,1 M KCl ortamında Cr(III)'ün polarografik davranışları



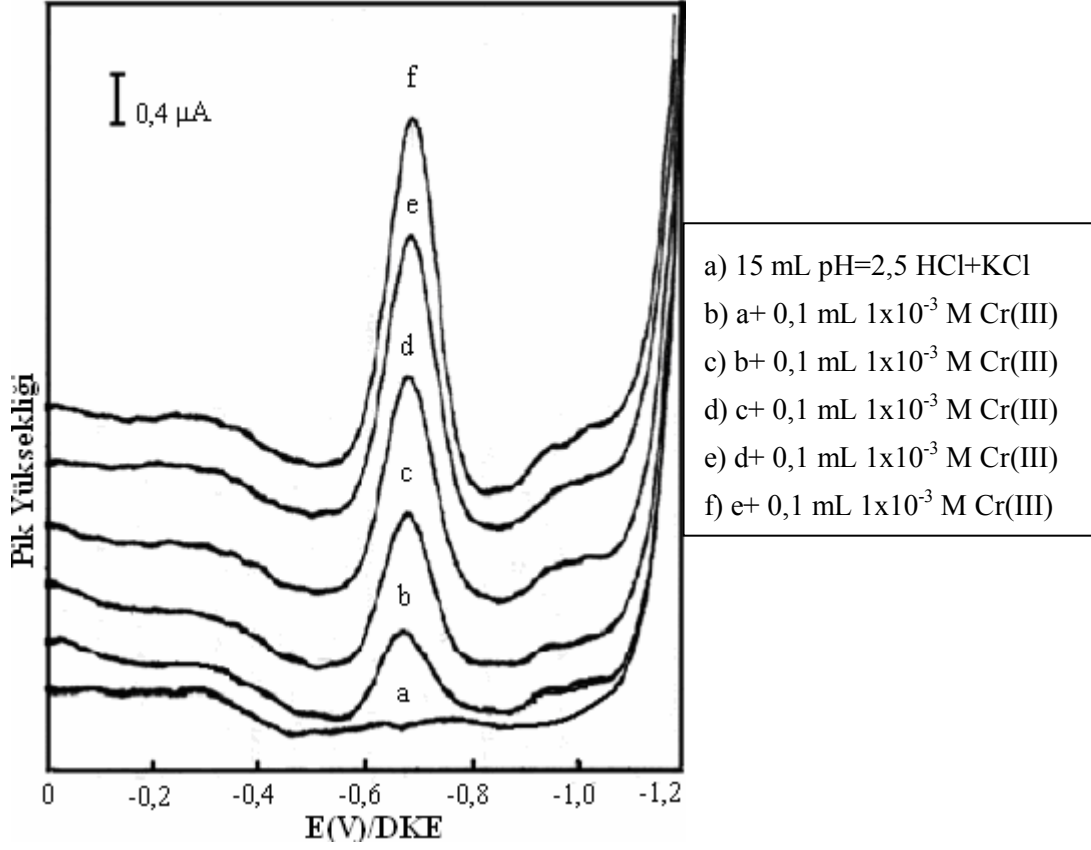
Şekil 4.4. pH=2,5 HClO₄+0,1 M KCl ortamında Cr(VI)'nın polarografik davranışları

4.1.4. pH=2,5 HCl + 0,1 M KCl ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları

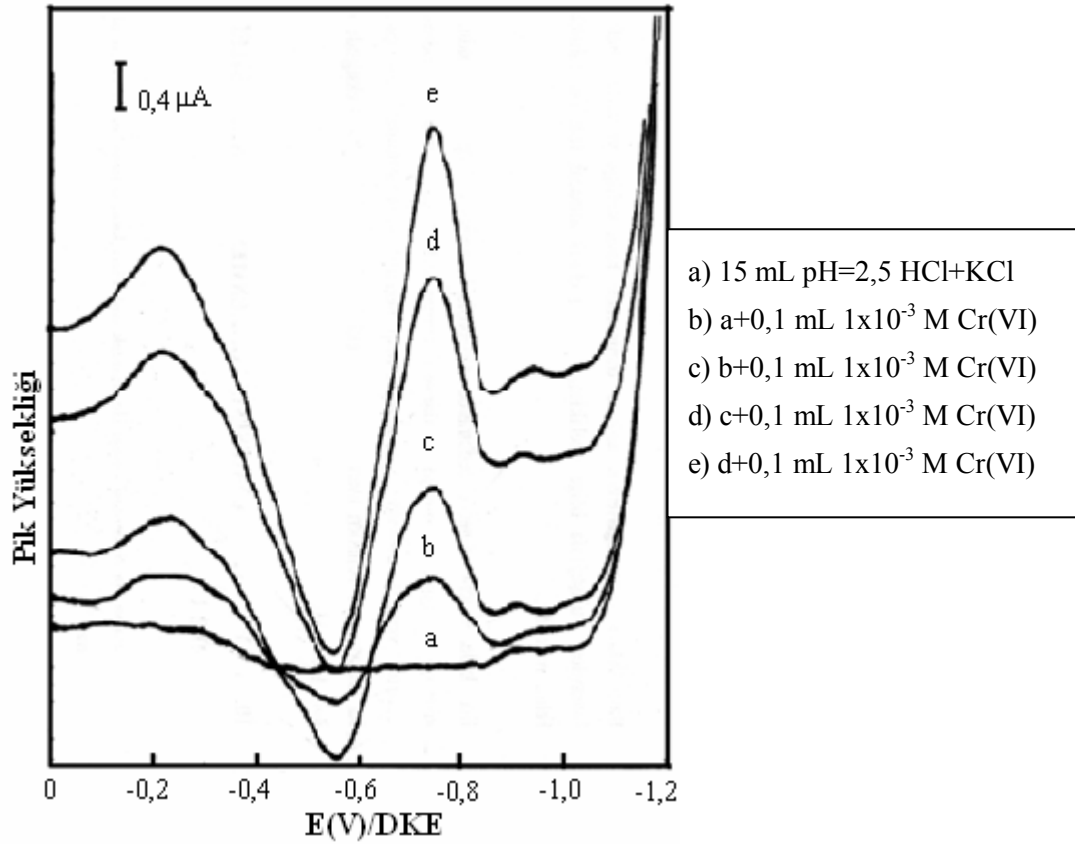
Yaklaşık 0,1 M KCl çözeltisine derişik HCl ilave edilerek pH'sı 2,5 olan elektrolit ortam hazırlandı. Bu çözeltiden 15 mL alınarak hücreye kondu ve üzerine Bölüm 4.1.1 de anlatıldığı gibi Cr(III) ve Cr(VI)'nın standart çözeltilerinden belli hacimler ilave edildi. Her ilaveden sonra potansiyel taramaları yapılarak pH=2,5 HCl + KCl ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'ya ait polarogramlar elde edildi (Şekil 4.5, Şekil 4.6).

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'de görüldüğü gibi Cr(III)'ün -0,7 V'da tek, Cr(VI)'nın ise -0,3 V civarında yayvan, -0,8 V'da ise keskin olmak üzere iki indirgenme piki gözlemlendi. Standart Cr(III) ve Cr(VI) çözeltilerinden belli hacimler ilave edildiğinde pik yüksekliklerinde orantılı artışlar tespit edildi. Elde edilen bu polarogramlarında diğer asidik ortam polarogramları ile benzer olduğu gözlemlendi (benzer polarogramlar: Şekil

4.1, Şekil 4.3, Şekil 4.5 ile Şekil 4.2, Şekil 4.4, Şekil 4.6).



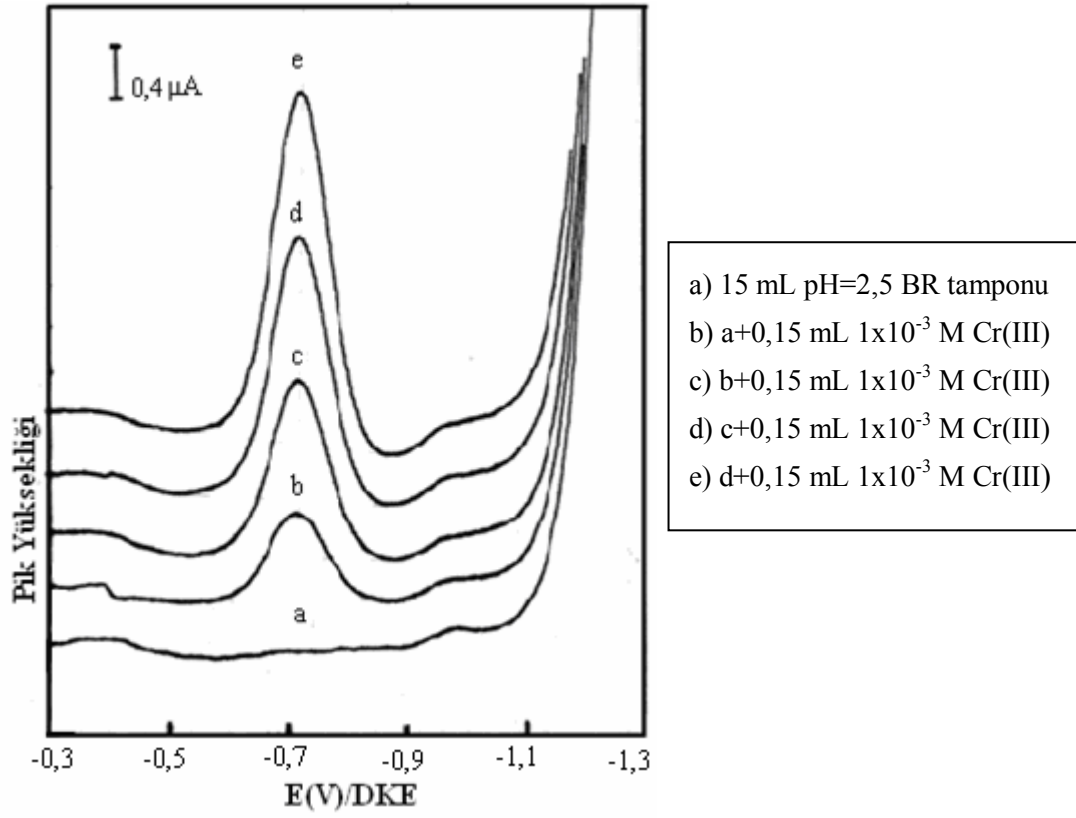
Şekil 4.5. pH=2,5 HCl+0,1 M KCl ortamında Cr(III)'ün polarografik davranışları



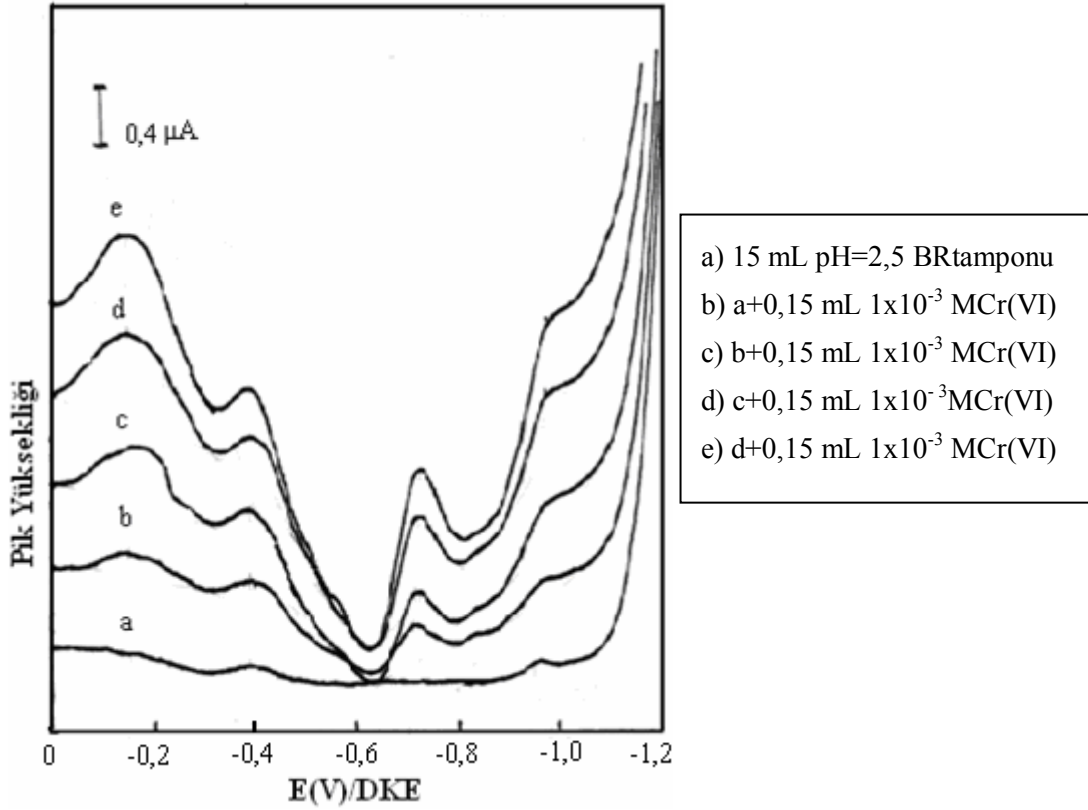
4.1.5. pH=2,5 BR (Britton-Robinson) tamponunda Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları

Bölüm 3.2'de anlatıldığı gibi hazırlanan asetik asit, fosforik asit ve borik asit karışımı olan BR tampon çözeltisi çalışma ortamı olarak belli bir hacimde (15 mL) hücreye alındı ve üzerine standart Cr çözeltilerinden ilave edilerek Cr(III) ve Cr(VI)'nın bu ortamdaki polarogramları elde edildi (Şekil 4.7, Şekil 4.8).

Bu ortamda Cr(III)'e ait -0,7 V'da tek bir indirgenme piki gözlenirken, Cr(VI)'ya ait -0,2, -0,4, -0,7 ve -1,0 V civarında dört pik gözlemlendi. Standart Cr(III) ve Cr(VI) çözeltilerinden hücreye belli hacimler ilave edildiğinde piklerde orantılı artışlar tespit edildi. -0,4'deki pikin $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 'e; -0,7 V'daki pikin ise Cr(VI)'nın indirgenmesi ile oluşan Cr(III)'ün indirgenmesine ait olduğu düşünüldü.



Şekil 4.7. pH=2,5 BR tamponunda Cr(III)'ün polarografik davranışları

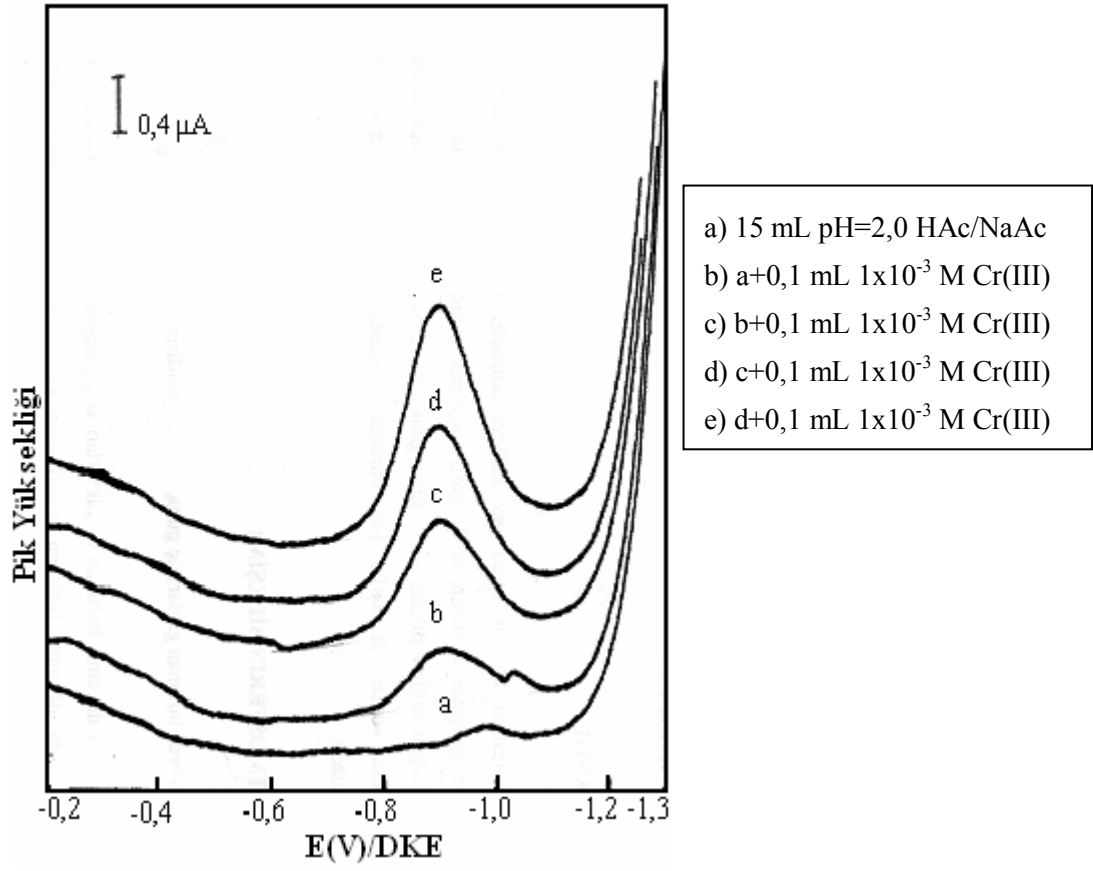


Şekil 4.8. pH=2,5 BR tamponunda Cr(VI)'nın polarografik davranışları

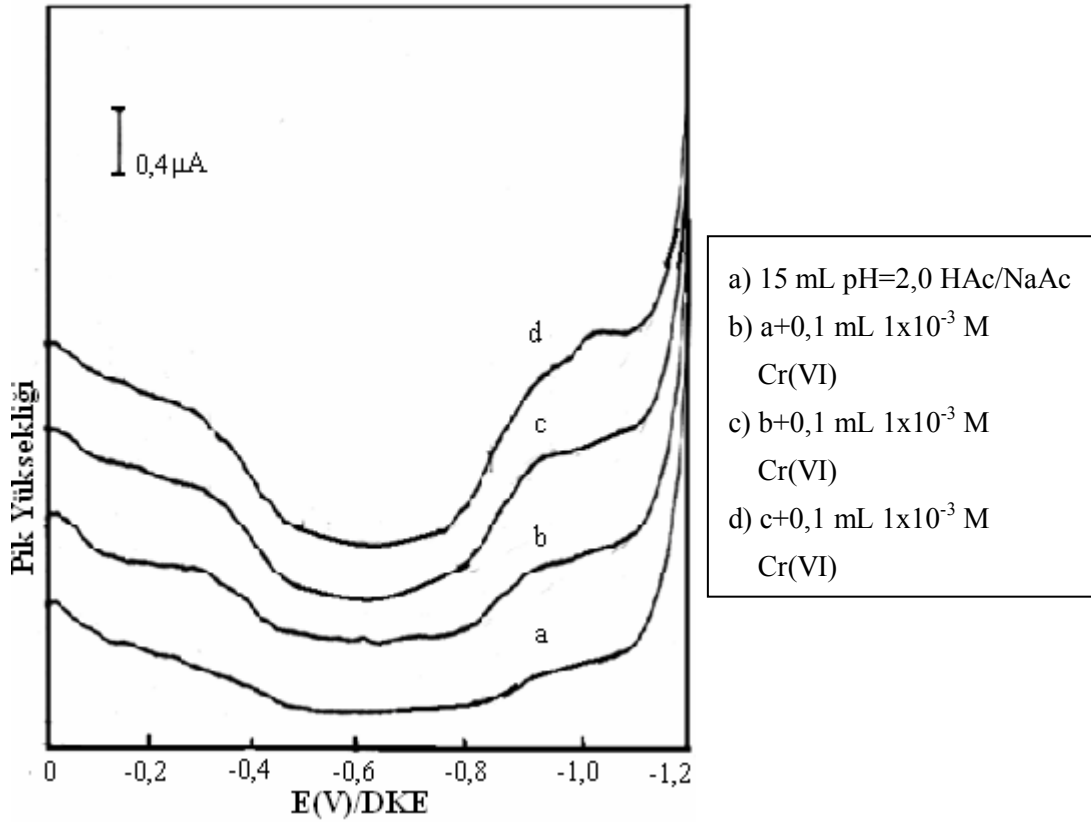
4.1.6. pH=2,0 (0,3 M) HAc/NaAc ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramlar

Bölüm 3.2'de anlatıldığı gibi hazırlanan HAc/NaAc tampon çözeltinin pH'sı HCl ile 2'ye ayarlandı ve çalışma ortamı olarak belli bir hacimde (15 mL) hücreye alındı. Üzerine standart Cr çözeltilerinden ilave edilerek Cr(III) ve Cr(VI)'nın bu ortamdaki polarogramları elde edildi (Şekil 4.9, Şekil 4.10).

Bu ortamda Cr(III)'ün -0,9 V'da indirgendiği ve Cr(III) ilaveleriyle pik yüksekliklerinde orantılı artışlar olduğu tespit edildi. Cr(VI) ile yapılan çalışmada ise yine -0,3 ve -0,9 V civarında iki yayvan pik gözlemlendi.



Şekil 4.9. pH=2,0 HAc/NaAc ortamında Cr(III)'ün polarografik davranışları

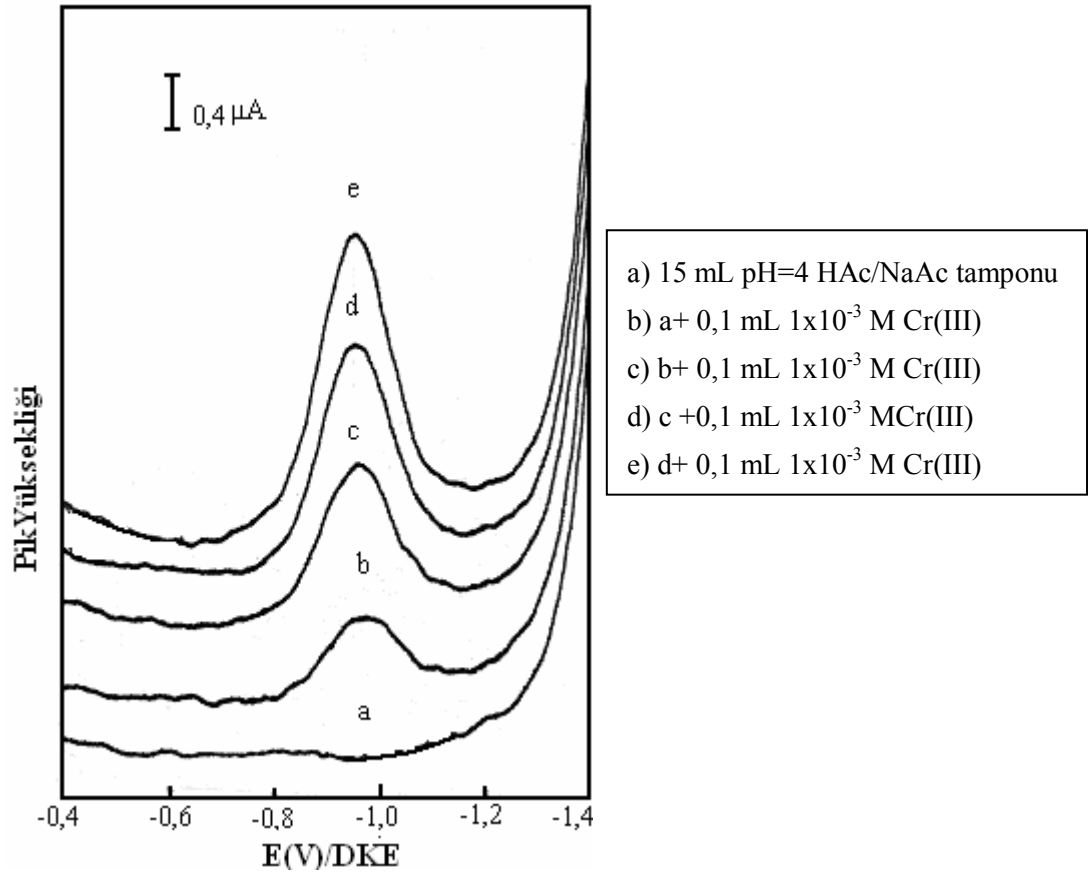


Şekil 4.10. pH=2,0 HAc/NaAc ortamında Cr(VI)'nın polarografik davranışları

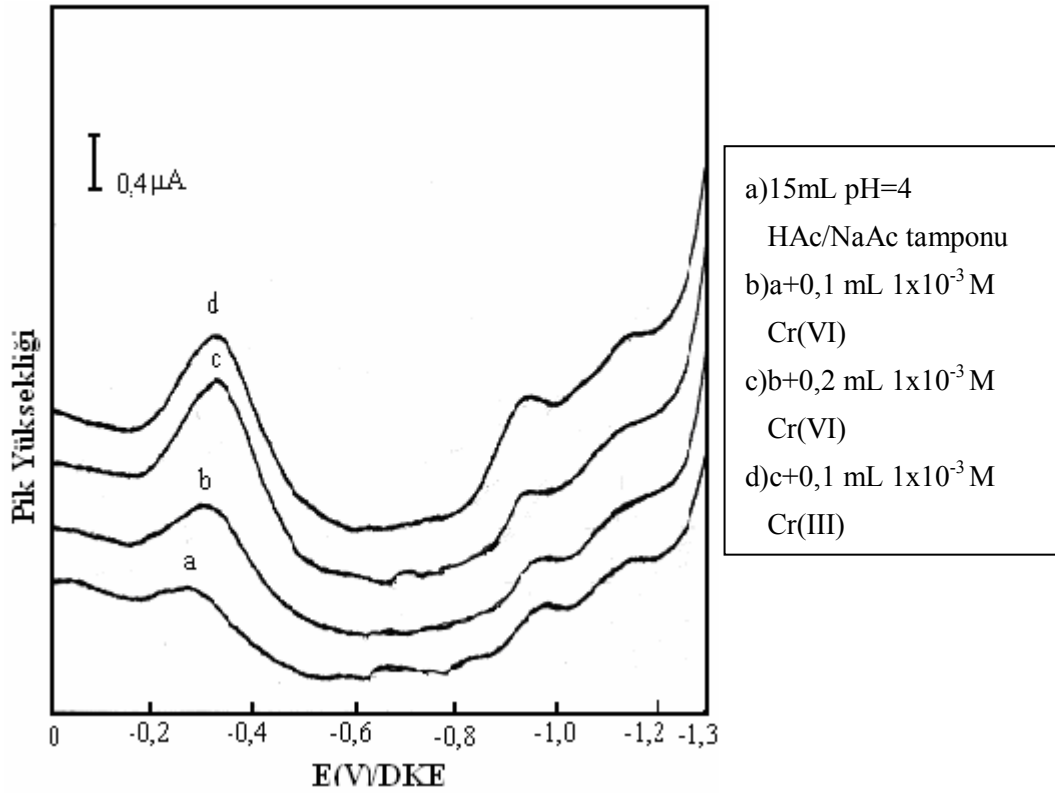
4.1.7. pH=4 ve pH=6 (0,3 M) HAcNaAc ortamlarında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları

Bölüm 3.2'de anlatıldığı gibi hazırlanan tampon çözelti üzerine HCl ve NaOH ilave edilerek pH'sı 4 ve 6'ya ayarlanmış iki ayrı çalışma ortamı hazırlandı. Hücreye belli hacimde (15 mL) alınan bu çözeltiler üzerine Bölüm 4.1.1'de anlatıldığı gibi standart krom çözeltilerinden ilaveler yapılarak Cr(III) ve Cr(VI)'nın bu ortamlardaki polarogramları elde edildi (Şekil 4.11, Şekil 4.12). pH=4 ve pH=6 HAc/NaAc ortamlarında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarografik davranışlarının benzer olduğu gözlemlendi.

Bu ortamlarda $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ indirgenme piki -1.0 V civarında düzgün bir pik şeklinde gözlemlendi. Cr(VI)'nın ise -0,3 ile -1,0 V'da çok belirgin olmayan oldukça yayvan iki piki tespit edildi. Cr(VI) üzerine Cr(III) ilave edildiğinde -1,0 V'da pik yüksekliği arttı (Şekil 4.12).



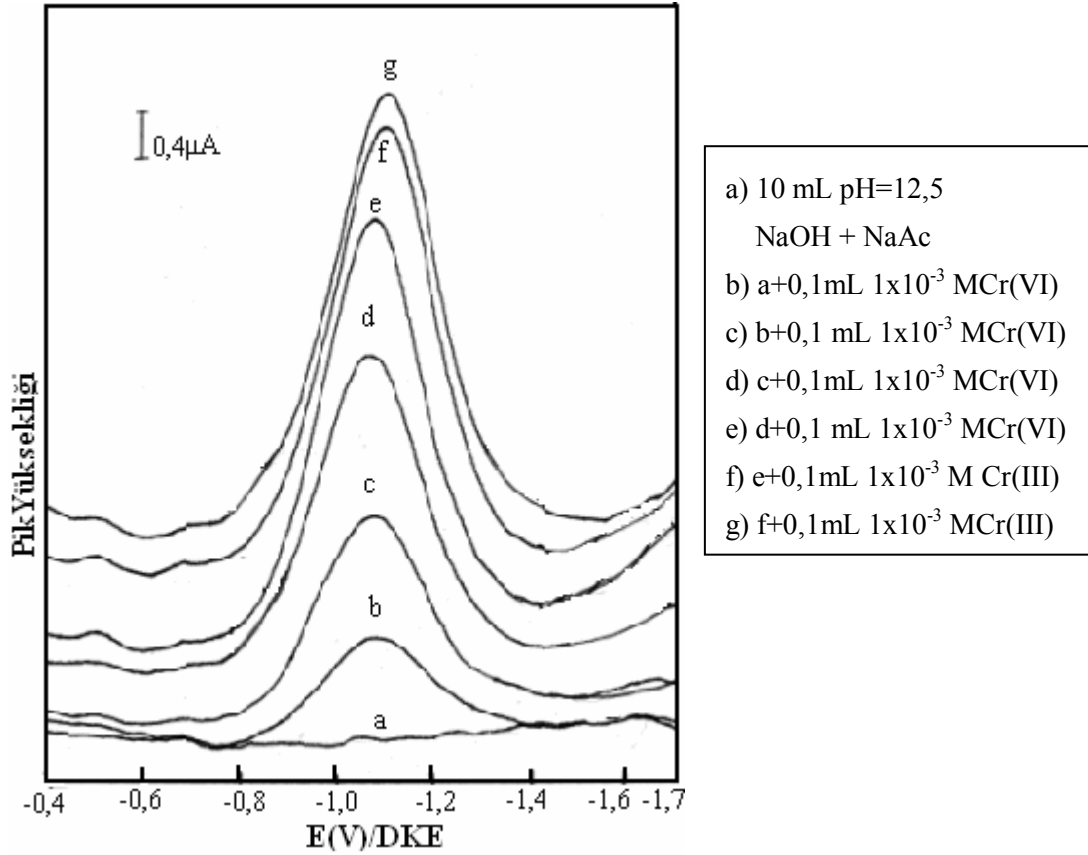
Şekil 4.11. pH=4 HAc/NaAc ortamında Cr(III)'nın polarografik davranışları



Şekil 4.12. pH=4 HAc/NaAc ortamında Cr(VI)'nın polarografik davranışları

4.1.8. pH=12,5 NaOH + 0,1 M NaAc ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları

pH=12,5 NaOH ortamında iyon şiddetini sabit tutmak için 0,1 M NaAc üzerine NaOH ilave edilerek elektrolit ortam hazırlandı. Bölüm 4.1.1'de anlatıldığı gibi elektrolit üzerine standart Cr(III) ve Cr(VI) çözeltilerinin ilavesiyle elde edilen polarogramlar incelendiğinde Cr(III)'e ait herhangi bir pik gözlenmedi. Cr(VI) ilavesinde ise -1,0 V'da keskin ve standart ilaveleriyle orantılı artış gösteren nicel analize uygun bir indirgenme piki tespit edildi. Cr(VI) üzerine Cr(III) ilavelerinde ise bu pikin yüksekliğinin değişmediği gözlemlendi (Şekil 4.13).

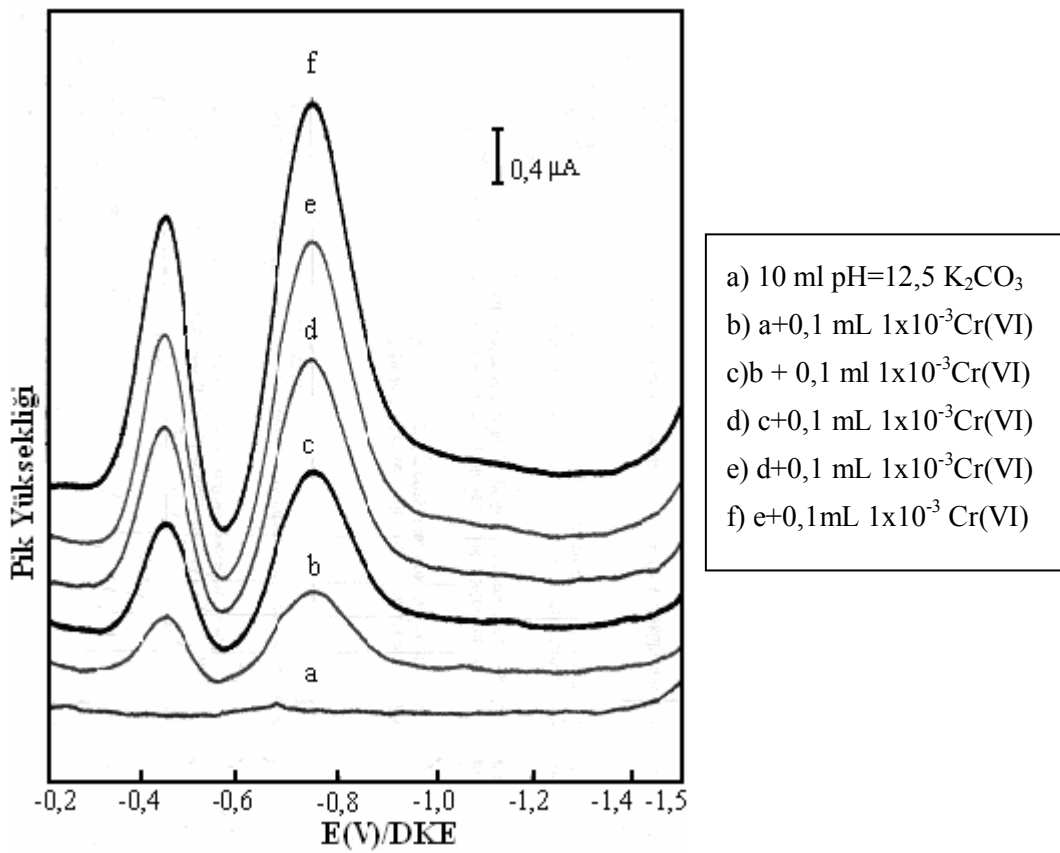


Şekil 4.13. pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Cr(VI)'nın polarografik davranışları

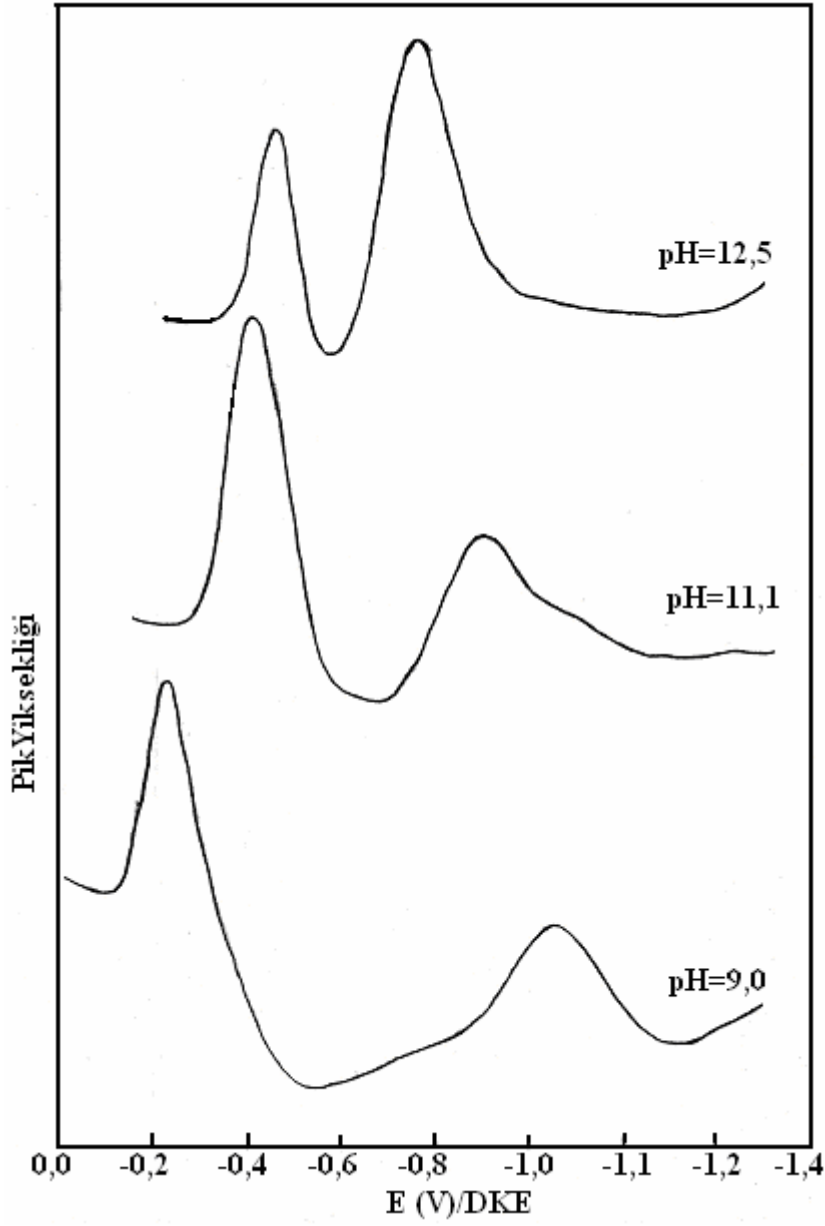
4.1.9. pH=12,5 0,1 M K₂CO₃ ortamında Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarogramları

K₂CO₃'ün saf suda çözülmesiyle hazırlanan ve pH=12,5 olan elektrolit ortamında Bölüm 4.1.1'de anlatıldığı gibi yapılan çalışmalar sonucu elde edilen polarogramlarda Cr(III)'e ait bir pik tespit edilemedi. Cr(VI) çalışmasında ise -0,4 V ve -0,8 V'da keskin ve standart Cr(VI) ilaveleriyle pik yüksekliğinde orantılı artış gösteren nicel analize uygun iki indirgenme piki tespit edildi (Şekil 4.14). Yine aynı ortamda fakat daha düşük pH'larda yapılan çalışmalar sonucu görülmüştür ki pH düştükçe bu iki pikin arası açıldı ve birinci pik daha pozitif kayarken ikinci pik de daha negatif kaydı. Ayrıca pH düştükçe 2. pikin yüksekliği azaldı (Şekil 4.15), Harzdorf, C.; Janser, G.'in 1984'de yaptıkları atık sularda Cr tayini çalışmalarında fosfat tamponu ortamında da benzer durum gözlenmiştir[21]. Krom türlerinin sulu çözeltilerinde etrafında bulunan iyonlara ve ligantlara bağlı olarak çok çeşitli karmaşık yapılar oluşturduğu (mixed valance) bilinir[2]. Literatürde birçok karmaşık sulu

sistemlerde iyonlar, ligantlar arasındaki dengelerin çalışıldığı ve bunlar içerisinde doymuş çözeltilerinde CrO_4^{2-} - CO_3^{2-} - H_2O sistemlerinin faz dengeleriyle ilgili anorganik çalışmalara da rastlanmıştır [35,36]. CrO_4^{2-} 'in ligant olarak davrandığı sistemlerde ortamdaki diğer ligantlarla birlikte konsantrasyonlarına bağlı olarak çeşitli dengeler ve yapılar oluşturması ile ilgili bilgi ve çalışmalar dikkate alınarak Cr(VI)'nın pH=9-12,5 aralığında elektrokimyasal davranışlarını etkilediği ve buna bağlı olarak pik potansiyellerinin kaydığı düşünüldü.



Şekil 4.14. pH =12,5 K_2CO_3 ortamında Cr(VI)'nın polarografik davranışları



Şekil 4.15. pH:12,5 ; 11,1; 9,0 K_2CO_3 ortamında Cr(VI)'nın polarografik davranışları

4.1.10. Cr(III) ve Cr(VI)'nın farklı ortamlardaki polarogramlarının nitel ve nicel analizde değerlendirilmesi

Farklı dokuz ortamda ve pH değerlerinde yapılan çalışmalar sonucu elde edilen polarogramlara göre Cr(III) ve Cr(VI)'nın polarografik davranışları Çizelge 4.1'de verildi. Buna göre;

- Cr(III)'ün asidik ortamlarda -0,8 V civarında keskin ve nitel analize uygun kalitede bir indirgenme pikine sahip olduğu, bazik ortamlarda ise herhangi bir indirgenme pikinin olmadığı gözlemlendi. Elektrolit olarak HNO_3 , HClO_4 veya HCl kullanılması Cr(III)'ün indirgenme potansiyelinde ve pik kalitesinde önemli bir farka neden olmadığı, HAc/NaAc ortamında ise indirgenme potansiyelinin 0,1 V kadar negatife kaydığı tespit edildi. Cr(VI)'nın olmadığı ve herhangi bir girişimin söz konusu olmadığı numulere Cr(III)'ün analizi, asidik ortamlarda -0,8 V civarında elde edilen pikten rahatlıkla yapılabileceği sonucuna varıldı.

- Sulu çözeltilerinde CrO_4^{2-} ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ halinde bulunan Cr(VI)'nın ise çalışılan asidik ve bazik tüm ortamlarda en az bir indirgenme pikine sahip olduğu gözlemlendi.

- Asidik ortamlarda Cr(VI), -0,4 V ve -0,8 V civarında iki indirgenme piki vermektedir (Şekil 4.2, Şekil 4.4, Şekil 4.6, Şekil 4.8, Şekil 4.10). -0,4 V civarında ki pikin Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesine; -0,8 V civarında gözlenen pikin de Cr(VI)'nın indirgenmesiyle oluşan Cr(III)'ün Cr(II)'ye indirgenme piki olduğu düşünüldü [37]. Her iki potansiyelin de Cr(VI)'nin de nicel analizine uygun olduğu tespit edildi.

- Bazik ortamda Cr(VI) , elektrolit olarak NaOH 'in kullanıldığı ortamında, -1,1 V civarında tek ve düzgün bir pike sahip olduğu ve pik yüksekliğinin duyarlı nicel çalışmalara uygun olduğu gözlemlendi (Şekil 4.13).

- Elektrolit olarak K_2CO_3 kullanıldığında ise Cr(VI)'ya ait -0,4 ve -0,8 V civarında iki pik elde edildi (Şekil 4.14). İlk bakışta tıpkı asidik ortamlarda olduğu gibi 1.pikin $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ 'e indirgenmesine ait, ikinci pikin ise Cr(III)'e ait olabileceği gibi düşünülse de Cr(VI) üzerine Cr(III) ilaveleri yapıldığında her iki pikinde yüksekliği değişmedi. Ayrıca bu ortamda Cr(III) ile yapılan çalışmalarda herhangi bir pik elde edilememişti. Bu durumda K_2CO_3 ortamındaki iki pikinde Cr(VI)'ya ait olduğuna karar verildi. Cr(VI)'nın aynı ortamda Cr(VI) olarak iki farklı potansiyelde indirgenmesi sık rastlanan bir durum olmasa da literatürde bazı iyonlar için bu durum vardır [37]. Ayrıca daha önce de belirtildiği gibi (sayfa 70) CrO_4^{2-} , ligant olarak

davrandığı alkali metal hidroksit ortamlarda çoklu bağlarla farklı kompleks yapılar oluşturabilmektedir. Bu ortamda da Cr(VI)'nın çevresindeki ligant türüne ve derişimine bağlı olarak oluşturduğu yapılara bağlı indirgenme potansiyellerine sahip olabileceği düşünöldü. Nitekim pH değıştikçe bu iki pikin kayması ve pik yüksekliklerinin değışmesi OH⁻ derişimine bağlı farklı yapılar olabileceği fikrini kuvvetlendirmiştir (Şekil 4.15).

Çizelge 4.1. Cr(III) ve Cr(VI)'nın farklı ortamlardaki polarografik davranışları

Elektrolit ortam	pH	E _{pik} (Volt)		
		Cr ³⁺ → Cr ²⁺	Cr(VI)	
			Cr ⁶⁺ → Cr ³⁺	Cr ³⁺ → Cr ²⁺
HNO ₃ + KNO ₃	2,5	-0,8 (keskin)	-0,3	-0,8 (keskin)
HClO ₄ + KCl	2,5	-0,7 (keskin)	-0,3	-0,8 (keskin)
HCl + KCl	2,5	-0,7 (keskin)	-0,3	-0,8 (keskin)
*BR	2,5	-0,7 (keskin)	-0,4	-0,7 (keskin)
HAc/NaAc	2,0	-0,9 (keskin)	-0,3 (yayvan)	-0,9 (yayvan)
HAc/NaAc	4,0; 6,0	-1,0 (keskin)	-0,3 (yayvan)	-1,0 (yayvan)
NaOH/NaAc	12,5	-	-1,0 (keskin)	-
K ₂ CO ₃	12,5	-	-0,4 ve -0,8 (keskin)	-
K ₂ CO ₃	11,1	-	-0,4 ve -0,9 (keskin)	-
K ₂ CO ₃	9,0	-	-0,2 ve -1,0 (keskin)	-

*BR : Britton-Robinson tamponu

- Bu verilere göre Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada bulunduğu numunelerde NaOH veya K₂CO₃ ortamında çalışılarak veya asidik ortamlarda -0,4 V civarında elde edilen birinci pik kullanılarak Cr(VI)'nın başka bir girişimin söz konusu olmadığında her ortamda analiz edilebileceği gözlemlendi. HNO₃ , HClO₄ ve HCl ortamlarında elde edilen Cr(VI)'ya ait polarogramlar kıyaslandığında en iyi ortamın HNO₃+ KNO₃ ortamı olduğu göröldü. HAc/NaAc ortamı ise piklerin daha yayvan olması ve tekrarlanabilirliğin iyi olmaması nedeniyle çalışmak için uygun bulunmadı.

- Cr(III), Cr(VI) ile bir arada iken -0,8 V'da elde edilen pikten hem numunedeki Cr(III)'e hem de Cr(VI)'nın indirgenmesi sonucu oluşan Cr(III)'e ait toplam bir pik olduğu tespit edildiğinden bu potansiyelde Cr(III) analizi için ön işlem gerektirmeyen aşağıda verilen yol düşünüldü;

Karışımlardaki Cr(VI) derişimi ;

- pH=12,5 NaOH ortamında -1,1 V civarında elde edilen tek pikten,
- pH=12,5 K₂CO₃ ortamında -0,4 veya -0,8 V civarında elde edilen iki pikten veya
- pH=2,5 HNO₃ ortamında -0,3 V'da elde edilen pikten, tayin edilir.

Karışımlardaki Cr(III) derişimi;

- Belirlenen Cr(VI) derişimi kullanılarak, pH=2,5 HNO₃ ortamında -0,8 V'da Cr(III) ve Cr(VI)'dan gelen Cr(III)'ün toplam pikinden, tayin edilir.

4.2. Sentetik Cr(III) + Cr(VI) Karışım Çözeltilerin Polarografik Analizi

Cr(III) ve Cr(VI) bir arada iken analizi için standart krom çözeltileri kullanılarak sentetik karışımlar hazırlandı. Bu karışımlarla pH=2,5 HCl, HNO₃, HClO₄ , pH=12,5 NaOH ve K₂CO₃ ortamlarında çalışıldı.

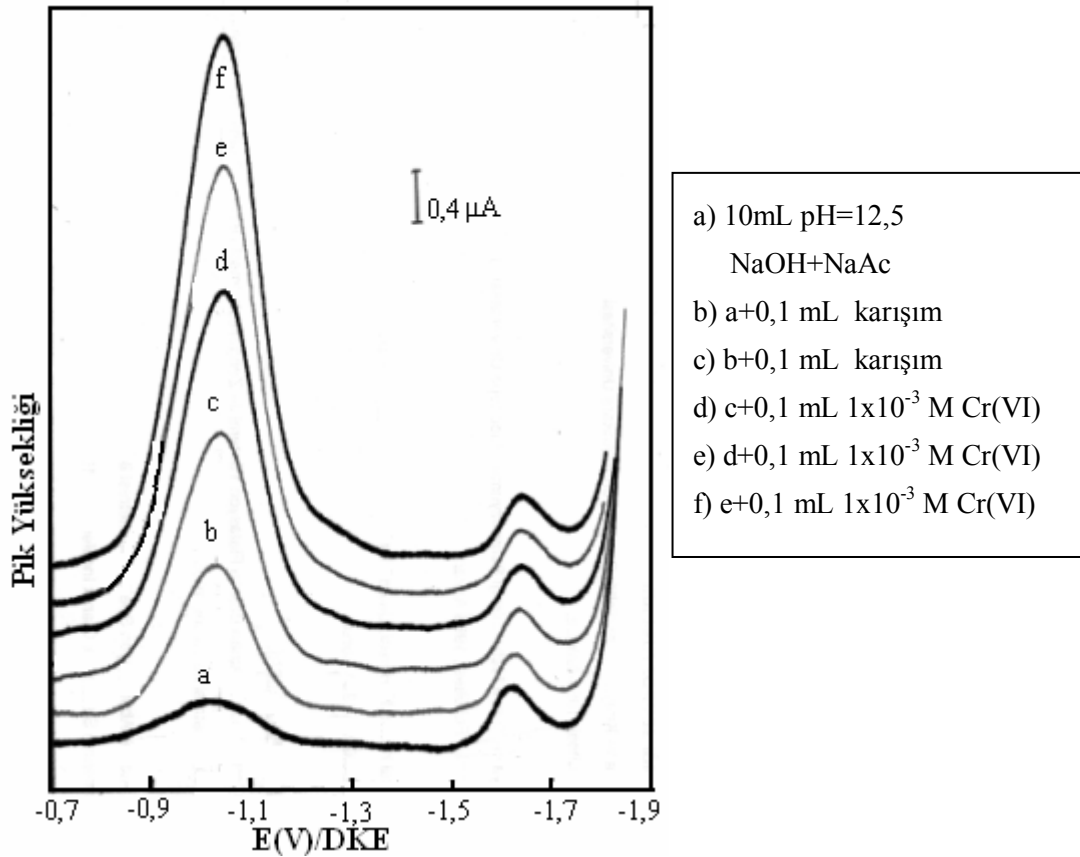
4.2.1. Cr(III) + Cr(VI) karışım çözeltilerinin polarogramlarının eldesi

Cr(III) ve Cr(VI) derişimleri bilinen sentetik karışım çözeltileri hazırlamak için 0,1 M standart Cr çözeltilerinden 0,1 mL alınarak karıştırıldı ve hacim 10mL'ye tamamlandı. 1×10^{-3} M Cr(III) ve Cr(VI) içeren bu karışımdan alınan 0,1-0,2 mL'lik kısımlar oksijeni uzaklaştırılmış hücredeki elektrolit çözeltisine üzerine eklendi ve potansiyel taramaları yapıldı. Hücredeki bu karışım üzerine 1×10^{-3} M standart Cr(III)

ve Cr(VI) çözeltilerinden ayrı ayrı 0,1-0,15 mL ilaveler yapılarak polarogramlar elde edildi.

4.2.2. Cr(III) + Cr(VI) karışımlarında Cr(VI)'nın pH=12.5 NaOH ortamında tayini

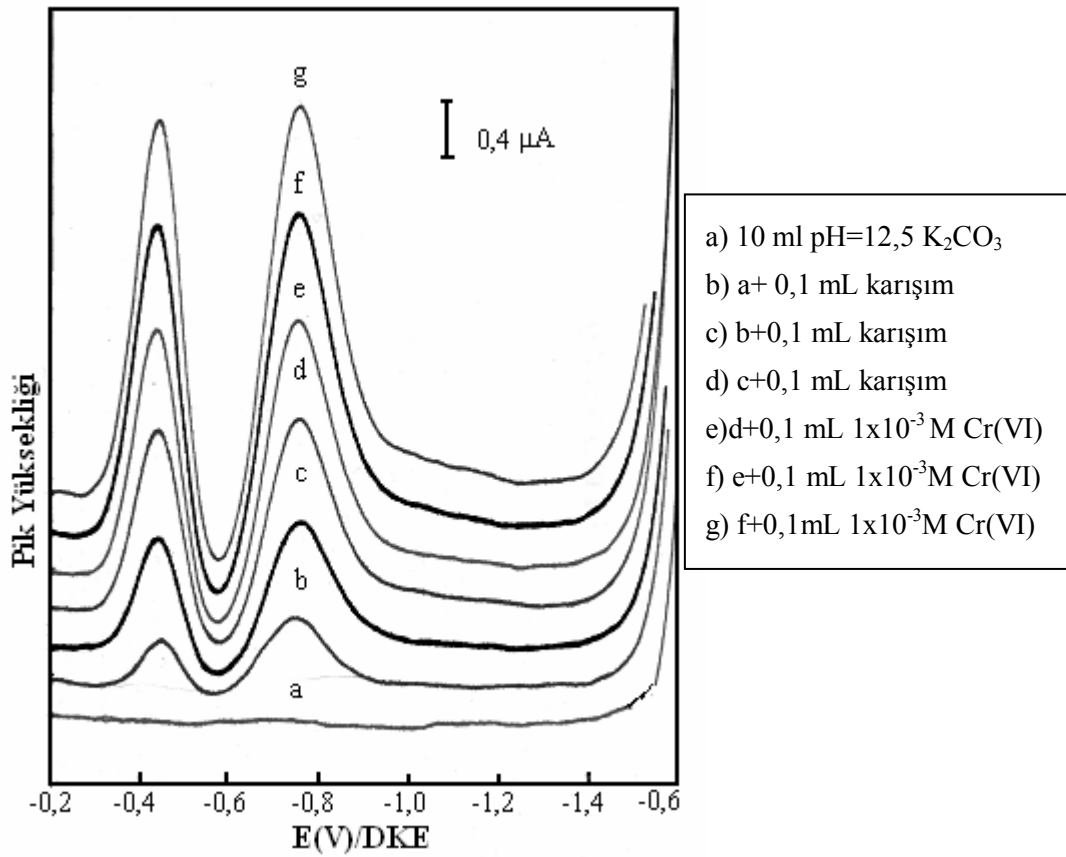
pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında sentetik 1×10^{-3} M Cr(III) + 1×10^{-3} M Cr(VI) karışım çözeltilerinin 4.2.1.de anlatıldığı gibi elde edilen polarogramları Şekil 4.16'da verildi. Sentetik karışım üzerine standart 1×10^{-3} M Cr(VI) çözeltisinden 0,1 mL ilaveler yapıldığında -1,0 V da pik yüksekliğinde Cr(VI) derişimi ile orantılı artışlar tespit edildi. Pik yüksekliğindeki artışlara göre hesaplamalar yapıldığında karışımdaki Cr(VI) derişimi %2 lik bir hatayla $0,98 \times 10^{-3}$ M olarak bulundu (Çizelge 4.2).



Şekil 4.16. pH=12,5 NaOH/NaAc ortamında sentetik 1×10^{-3} M Cr(III) + 1×10^{-3} M Cr(VI) karışım çözeltilerin polarogramları ve Cr(VI) tayini

4.2.3. Cr(III) + Cr(VI) karışımlarında Cr(VI)'nın pH=12.5 K₂CO₃ ortamında tayini

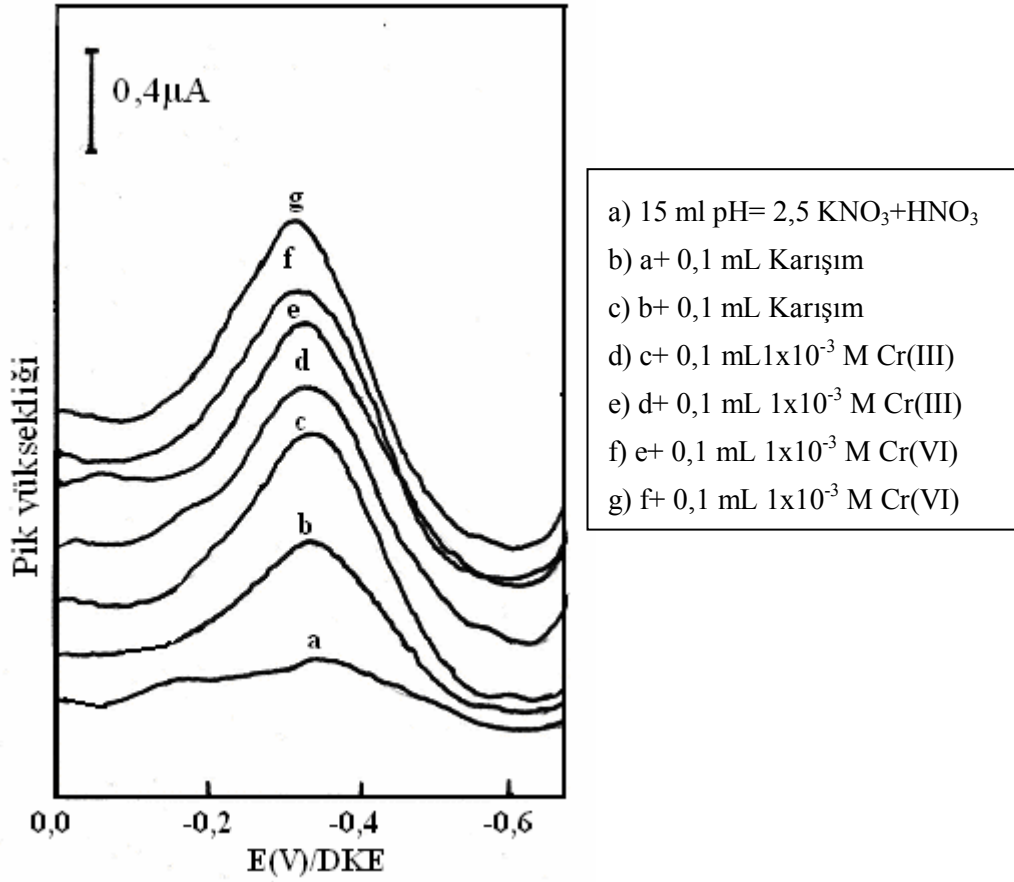
Sentetik olarak hazırlanan 1×10^{-3} M Cr(III) + 1×10^{-3} M Cr(VI) karışım çözeltilerinin 4.2.1'de anlatıldığı gibi, pH=12,5 K₂CO₃ ortamında elde edilen polarogramları Şekil 4.17' de verildi. Sentetik karışım üzerine standart 1×10^{-3} M Cr(VI) çözeltisinden 0,1 mL ilaveler yapıldığında -0,4 ve -0,8 V da elde edilen piklerde orantılı artışlar tespit edildi. Her iki potansiyelde de hesaplamalar yapıldığında karışımdaki Cr(VI) derişimi -0,4 V'da %9 bir hatayla $1,09 \times 10^{-3}$ M, -0,8 V'da %2 lik bir hatayla $1,02 \times 10^{-3}$ M olarak bulundu (Çizelge 4.2).



Şekil 4.17. pH=12,5 K₂CO₃ ortamında sentetik 1×10^{-3} M Cr(III) + 1×10^{-3} M Cr(VI) karışım çözeltilerin polarogramları ve Cr(VI) tayini

4.2.4. Cr(III) + Cr(VI) karışımlarında Cr(VI)'nın pH=2.5 asidik ortamlarda tayini

pH=2.5 asidik ortamlarda, sentetik olarak hazırlanmış 1×10^{-3} M Cr(III) + 1×10^{-3} M Cr(VI) karışım çözeltilerinin bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi elde edilen polarogramları Şekil 4.18' de verildi. HClO₄, HCl ve HNO₃ ortamında benzer polarogramlar elde edildiği için şekil olarak sadece HNO₃ ortamında elde edilen polarogramlar alındı. Şekilde de görüldüğü gibi -0,4 V'da karışım ve Cr(VI) ilaveleriyle büyüyen Cr(VI) piki elde edildi. Numune olarak kullanılan karışım çözeltideki Cr(VI)'nın derişimi, -0,4 V'da elde edilen piklerin yüksekliklerindeki artışlar ile standart ilave derişimleri oranlanarak hesaplandı. Karışımındaki Cr(VI) derişimi ($1,0 \times 10^{-3}$ M), HClO₄ ortamında %44 hata ile $1,44 \times 10^{-3}$ M, HCl ortamında % 50 hata ile $1,50 \times 10^{-3}$ M, HNO₃ ortamında %10 hata $0,90 \times 10^{-3}$ M olarak bulundu (Çizelge 4.2). Bu derişimler, -0,8 V'da elde edilen toplam pikten Cr(III) tayininde, hesaplamalarda kullanıldı.



Şekil 4.18. pH=2,5 $\text{KNO}_3 + \text{HNO}_3$ ortamında sentetik Cr(III) + Cr(VI) karışım çözeltilerin polarogramları ve Cr(VI) tayini

4.2.5. Cr(III) + Cr(VI) karışımlarında Cr(VI)'nın asidik ve bazik ortamlarda tayin sonuçlarının karşılaştırılması

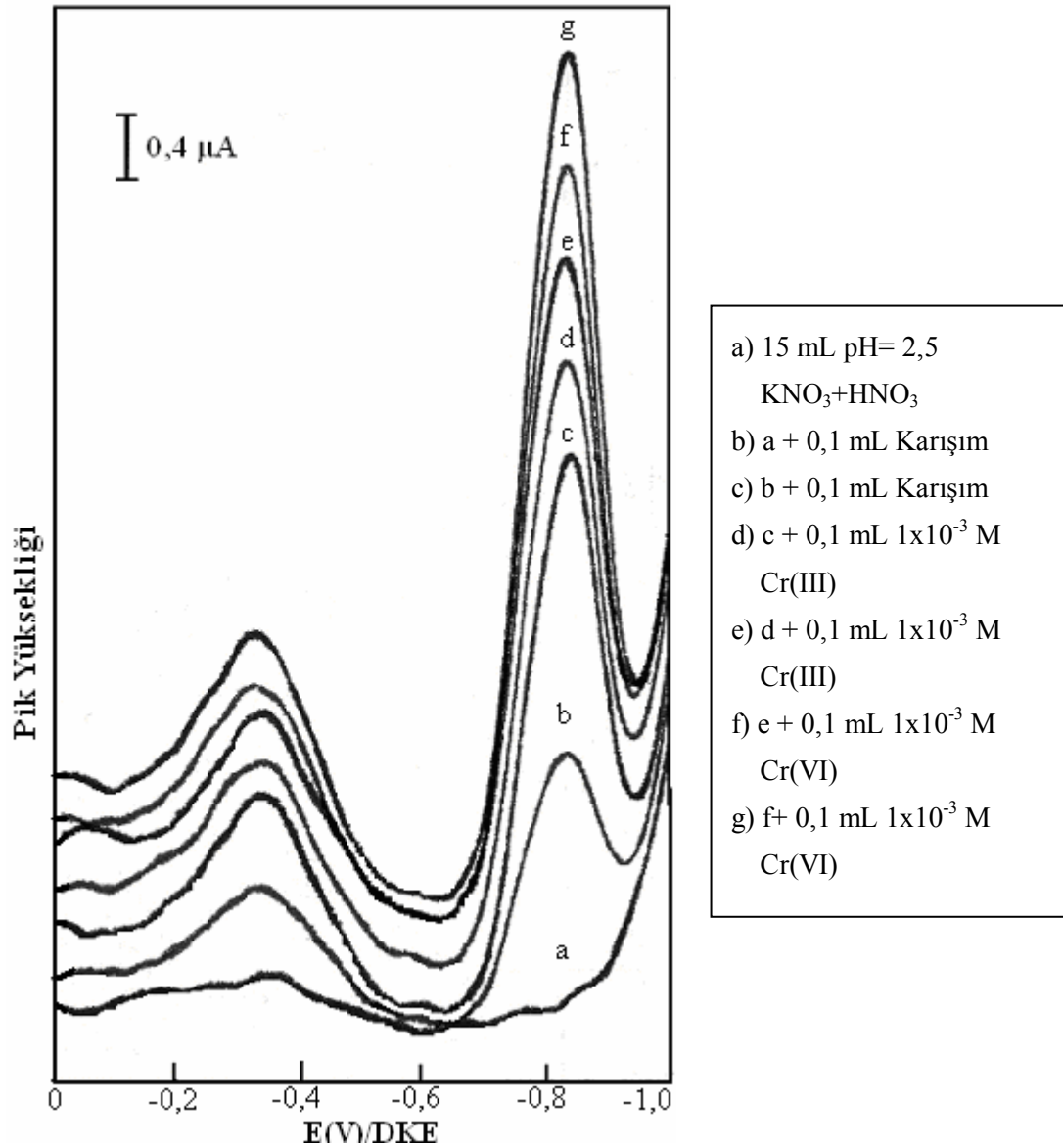
Karışım çözeltilerin analizinde, tekrar çalışmalarla pH=12,5 NaOH /NaAc ortamında -1,1 V'da, pH=12,5 K_2CO_3 ortamında -0,4 ve -0,8 V'da ve pH=2,5 asidik ortamlarda -0,4 V civarında elde edilen Cr(VI)'nın indirgenmesine ait polarogramların değerlendirilmesi ve pik yüksekliklerindeki artışlara bağlı yapılan hesaplamalarla elde edilen Cr(VI) derişim sonuçları Çizelge 4.2'de verildi. Buna göre hata yüzdesi en düşük sonuçlar bazik ortamlardaki tayinlerde alınmıştır. Ayrıca pik yüksekliklerine bakıldığında bazik ortamda elde edilen Cr(VI) indirgenme pikleri daha yüksek olduğu ve dolayısıyla bu ortamlarda analiz duyarlılığın asidik ortamlara göre daha iyi olduğu da tespit edildi.

Çizelge 4.2. Sentetik 1×10^{-3} M Cr(III) + 1×10^{-3} M Cr(VI) karışımlarında Cr(VI)'nın farklı ortamlarda analiz sonuçları
(CI: %90 güven seviyesi; HClO₄ ve HCl ortamı için N=3, HNO₃, NaOH ve K₂CO₃ ortamı için N=5)

Ortam	$(G.A. = \bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}) \times 10^3$	% hata
pH=12,5, NaOH/NaAc (-1,0 V)	$0,98 \pm 0,057$	2
pH=12,5, K ₂ CO ₃ (-0,4 V)	$1,09 \pm 0,14$	9
pH=12,5, K ₂ CO ₃ (-0,8 V)	$1,02 \pm 0,095$	2
pH=2,5, HNO ₃ + KNO ₃ (-0,4 V)	$0,90 \pm 0,17$	10
pH=2,5, HClO ₄ + KCl (-0,3 V)	$1,44 \pm 0,82$	44
pH=2,5, HCl + KCl (-0,3 V)	$1,50 \pm 0,72$	50

4.2.6. Cr(III) + Cr(VI) karışımlarında, Cr(III) 'ün pH=2.5 asidik ortamlarda tayini

pH=2.5 asidik ortamlarda, sentetik olarak hazırlanmış 1×10^{-3} M Cr(III) + 1×10^{-3} M Cr(VI) karışım çözeltilerinin bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi elde edilen polarogramları Şekil 4.19'da verildi. HClO₄, HCl ve HNO₃ ortamında benzer polarogramlar elde edildiği için şekil olarak sadece HNO₃ ortamında elde edilen polarogramlar verildi. Şekilde de görüldüğü gibi -0,35 V'da karışım ve Cr(VI) ilaveleriyle büyüyen Cr(VI) piki; -0,8 V'da ise karışım, Cr(III) ve Cr(VI) ilaveleriyle büyüyen Cr(III) ve Cr(VI)'nın toplam piki elde edildi.



Şekil 4.19. pH=2,5 KNO₃+HNO₃ ortamında sentetik Cr(III) + Cr(VI) karışım çözeltilerin polarogramları ve Cr(III) tayini

Yapılan tekrar çalışmalar değerlendirildiğinde, hücredeki elektrolit çözeltisi üzerine 1×10^{-3} M Cr(III) + 1×10^{-3} M Cr(VI) karışım çözeltisinden ve standart 1×10^{-3} M Cr(VI) ile 1×10^{-3} M Cr(III) çözeltilerinden 0,1 mL ilaveler sonucu bu piklerin yüksekliklerindeki artışlar ortalama değer olarak Çizelge 4.3’de verildi.

Çizelge 4.3. Sentetik Cr(III) + Cr(VI) karışımı, standart Cr(VI) ve Cr(III) çözeltilerinin ilavesiyle pH=2,5 asidik ortamlarda elde edilen piklerin yüksekliklerindeki ortalama artışlar

15 mL elektrolit üzerine (pH=2,5) 0,1 mL ilaveler	Elektrolit ortama göre pik yüksekliğindeki ortalama artışlar, mm. (N=10)					
	KNO ₃ +HNO ₃		KCl + HClO ₄		KCl + HCl	
	-0,4 V	-0,8 V	-0,4 V	-0,8 V	-0,4 V	-0,8 V
+ 1x10 ⁻³ M Cr(III) + 1x10 ⁻³ M Cr(VI)	8	24	18	35	14	34
+1x10 ⁻³ M Cr(III)	Pik yok	9	Pik yok	10	Pik yok	14
+1x10 ⁻³ M Cr(VI)	8	17	14	28	10	25

Sentetik karışımdaki Cr(III)derişimi -0,8 V civarında elde edilen pikten aşağıda açıklandığı gibi hesaplamalarla tayin edildi. Cr(VI)'nın asidik ortamdaki 1. pikinden (-0,4V) bulunan derişimi Çizelge 4.2' de kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucu karışımdaki Cr(III) derişimi, HClO₄ ve HCl asit ortamında negatif değer olarak bulundu. Buna karşılık HNO₃ ortamında %16 hatayla 0,84x10⁻³ M olarak hesaplandı. Cr(VI)'nın gerçek derişimi (1x10⁻³ M) kullanılarak yapılan hesaplamalarda ise Cr(III) derişimi, HClO₄ ortamında %50 hatayla 0,50x10⁻³ M, HCl ortamında %43 hatayla 0,57x10⁻³ M, HNO₃ ortamında ise %12 hatayla 0,88x10⁻³ M olarak bulundu (Çizelge 4.4).

Sonuçlara bakıldığında Cr(III) tayininde en doğru sonuç KNO₃+HNO₃ elektrolit ortamında elde edildi. Buna göre Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada olduğu numunelerde Cr(III) tayini için en uygun ortamın KNO₃+HNO₃ elektrolit ortamı olduğuna karar verildi.

Çizelge 4.4. Sentetik 1×10^{-3} M Cr(III) + 1×10^{-3} M Cr(VI) karışımlarında asidik ortamlarda, Cr(III) tayin sonuçları
(CI: %90 güven seviyesi, HClO₄ ve HCl ortamı için N=3, HNO₃ ortamı için N=5)

Ortam pH=2,5	*[Cr(III)]x10 ³ (-0,8 V)		**[Cr(III)]x10 ³ (-0,8 V)	
	$(G.A. = \bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}) \times 10^3$	% hata	$(G.A. = \bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}) \times 10^3$	% hata
HClO ₄ +KCl	0,50 ± 0,82	50	negatif	-
HCl+KCl	0,57 ± 0,4	43	negatif	-
HNO ₃ +KNO ₃	0,88 ± 0,21	12	0,83 ± 0,28	16

* Hesaplamalarda, Cr(VI)'nın bilinen derişimi kullanıldı ([Cr(VI)]= 1×10^{-3} M)

** Hesaplamalarda, Cr(VI)'nın -0,4 V'da bulunan deneysel derişimi kullanıldı (Çizelge 4.2)

Cr(III) Tayini ile ilgili hesaplamalar

Karışımındaki Cr(III)'ün tayini için yukarıda sözü edildiği gibi -0,8 V'da elde edilen Cr(III) ve Cr(VI) 'nın toplam piki kullanıldı. Bunun için elektrolit üzerine karışım çözeltilerin ve standart Cr(III), Cr(VI) çözeltilerin ilavesiyle pik yüksekliğindeki artışlar ayrı ayrı belirlendi. Pik yüksekliğindeki artışlar, ilave edilen standartların derişimleri ve hacimleri ile daha evvel hesaplanan Cr(VI) derişim değerleri kullanılarak hesaplamalar yapıldı ve sentetik karışımındaki Cr(III) tayin edildi. Hesaplamalarda iki farklı Cr(VI) derişimi kullanıldı. Bunlardan birisi aynı ortamda -0,4 V'da deneysel olarak bulunan değeri Çizelge 4.2' de diğeri ise karışımındaki gerçek değeridir. Bu hesaplamalar aşağıdaki eşitlikte birleştirilmiş olarak verildi.

$$\frac{V_1 \times [Cr^{3+}]_1 \times h_2}{V_2 \times [Cr^{3+}]_2} + \frac{V_1 \times [Cr^{6+}]_1 \times h_3}{V_3 \times [Cr^{6+}]_2} = h_1$$

V₁ = Eklenen numune hacmi

V_2 = Eklenen standart Cr(III) hacmi

V_3 = Eklenen standart Cr(VI) hacmi

$[Cr^{3+}]_1$ = Numunedeki Cr(III) derişimi

$[Cr^{3+}]_2$ = Eklenen standart çözeltideki Cr(III) derişimi

$[Cr^{6+}]_1$ = Numunedeki Cr(VI) derişimi

$[Cr^{6+}]_2$ = Eklenen standart çözeltideki Cr(VI) derişimi

h_1 = Numune ilavesiyle pik yüksekliğindeki artış

h_2 = Standart Cr(III) ilavesiyle pik yüksekliğindeki artış

h_3 = Standart Cr(VI) ilavesiyle pik yüksekliğindeki artış

$V_1 = V_2 = V_3$ ve $[Cr^{3+}]_2 = [Cr^{6+}]_2$ olacak şekilde ilaveler yaparak hesaplamalar basitleştirildi. Buna göre eşitlik,

$$[Cr^{3+}]_1 = \frac{h_1 \times [Cr^{3+}]_2 - h_3 \times [Cr^{6+}]_1}{h_2}$$

olarak düzenlendi.

Çalışmalardan bir örnek :

$V_1, V_2, V_3 = 0,1 \text{ mL}$

$[Cr^{3+}]_2, [Cr^{6+}]_2 = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$

$[Cr^{6+}]_1 = 0,95 \times 10^{-3}$ (deneysel, -0,3 V) ; 1×10^{-3} (teorik)

$h_1 = 23 \text{ mm}$

$h_2 = 9 \text{ mm}$

$h_3 = 15 \text{ mm}$

Bu verilere göre hesaplanan $[Cr(III)]_1 = 0,88 \times 10^{-3} \text{ M}$ dır.

4.2.7. Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada bulunduğu numunelerde Cr(III) ve Cr(VI)'nın tayini için sonuçların derlenmesi

Bölüm 4.1 ve Bölüm 4.2'de verilen çalışmalar derlendiğinde Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada olduğu numunelerde Cr(VI) tayini için en uygun çalışılacak ortamlar pH=12,5 NaOH ve pH=9-12,5 K₂CO₃ ortamlarıdır. NaOH ortamında tekrarlanabilirlik daha iyidir.

Cr(III) tayini için ise pH=2,5 HNO₃+KNO₃ elektrolit ortamı uygundur. Yalnız bu ortamda Cr(III) doğrudan tayin edilemez. Cr(III)'e ait -0,8 V'da elde edilen pik Cr(VI)'nın indirgenmesiyle oluşan Cr(III)'e de ait olduğundan bu pik Cr(III) ve Cr(VI)'nın toplam pikidir. Önceden derişimi belirlenen Cr(VI) hesaplamalarla toplamdan çıkarılarak numunedeki Cr(III) tayin edilir.

4.3. Girişim Çalışmaları ve Sentetik Numune Analizi

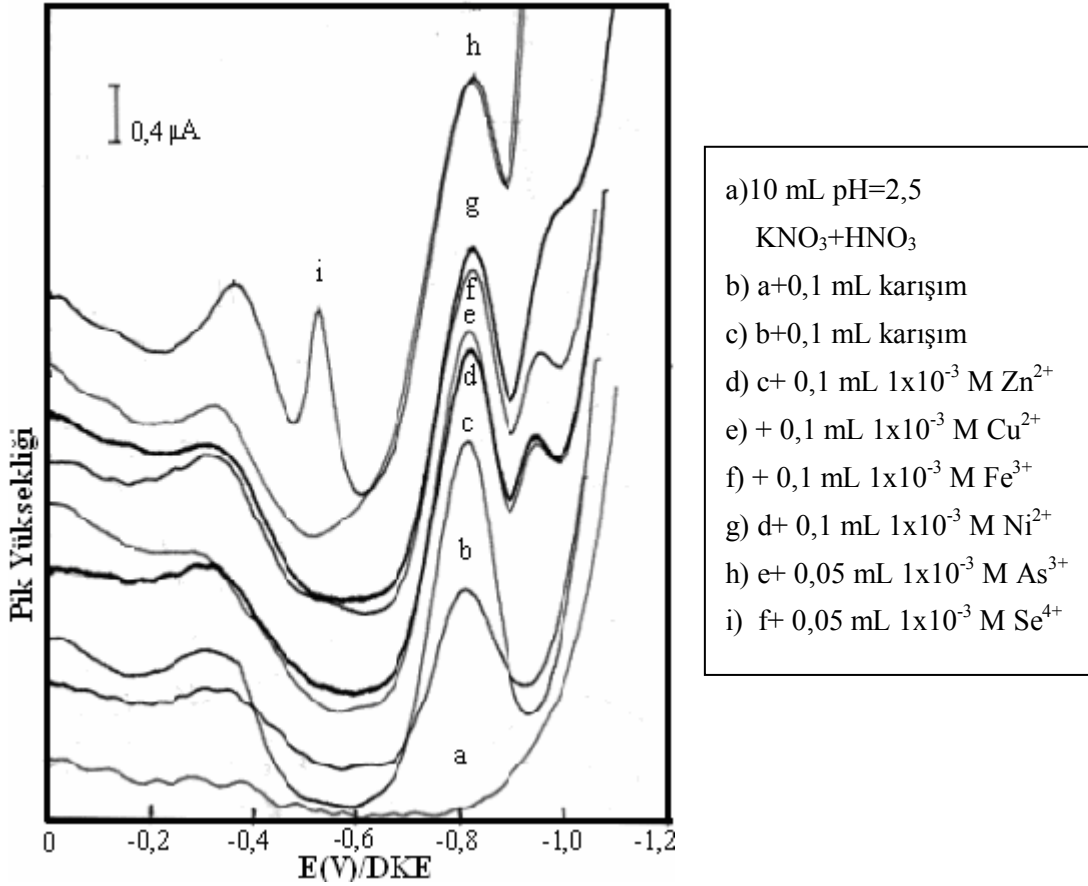
Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada bulunduğu numunelerde ortamda bulunacak ve çalışılan ortamlarda Cr'un piklerine yakın potansiyellerde indirgenebilen bazı iyonların girişim etkilerinin olup olmadığı pH = 2,5 HNO₃ + KNO₃ , pH=12,5 NaOH/NaAc ve K₂CO₃ elektrolit ortamlarında araştırıldı. Bunu takiben bu iyonları içeren sentetik numuneler hazırlandı ve bu numunelerde Cr(III) ve Cr(VI) analizi yapıldı.

4.3.1. pH=2.5 HNO₃ + 0,1 M KNO₃ ortamında bazı iyonların girişim etkilerinin incelenmesi ve sentetik numune Cr(III) analizi

Girişimler

Hücre içinde pH=2.5 HNO₃ + 0,1 M KNO₃ ortamı hazırlandı ve çözelti üzerine sırasıyla sentetik olarak hazırlanmış krom (1x10⁻³M Cr(III) + 1x10⁻³M Cr(VI)) karışımından ve Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, As³⁺, Se⁴⁺ iyonlarının 1x10⁻³M standart çözeltilerinden belli hacimlerde (0,05-0,1mL) ilaveler yapıldı. Her ilaveden sonra

çözeltilerin polarogramları alındı. Polarogramlar incelendiğinde Cr(III)'nın indirgenmesine ait $-0,8$ V'da ki pikin Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Se^{4+} iyonlarının eklenmesiyle yüksekliğinin ve yerinin değişmediği As^{3+} ilavesiyle pik yüksekliğinin bir miktar arttığı tespit edildi. Buna bağlı olarak As^{3+} dışında bu iyonların $-0,8$ V'da girişim etkilerinin olmadığına karar verildi. Normalde de her zaman iyi elde edilemeyen $-0,4$ V civarındaki Cr(VI)'ya ait indirgenme pikinin ise bu iyonlar varlığında kalitesinin bozulduğu gözlemlendi (Şekil 4.20). Ayrıca bu iyonlarla yapılan tek tek çalışmalarda Fe^{3+} 'nın bu ortamda $-0,4$ V, As^{3+} 'ün ise $-0,7$ V civarında bir pike sahip olduğu ve Cr(VI) piklerine yakın olmaları nedeniyle girişim etkilerinin olduğu tespit edildi. Yapılan çalışmada ortamda Cr(VI) 'nın ancak 5-6 katı kadar ($6 \times 10^{-5} M$) Fe^{3+} varlığında Cr(VI)'nın birinci pikinin, Cr(VI) ile aynı derişimde As^{3+} varlığında ise $-0,8$ mV'da ki ikinci pikin bir miktar etkilendiği ve arttığı tespit edildi. Ayrıca, Cr(III) üzerine Ti^{4+} ilave edildiğinde, Ti^{4+} 'ün herhangi bir girişimi gözlenmedi.

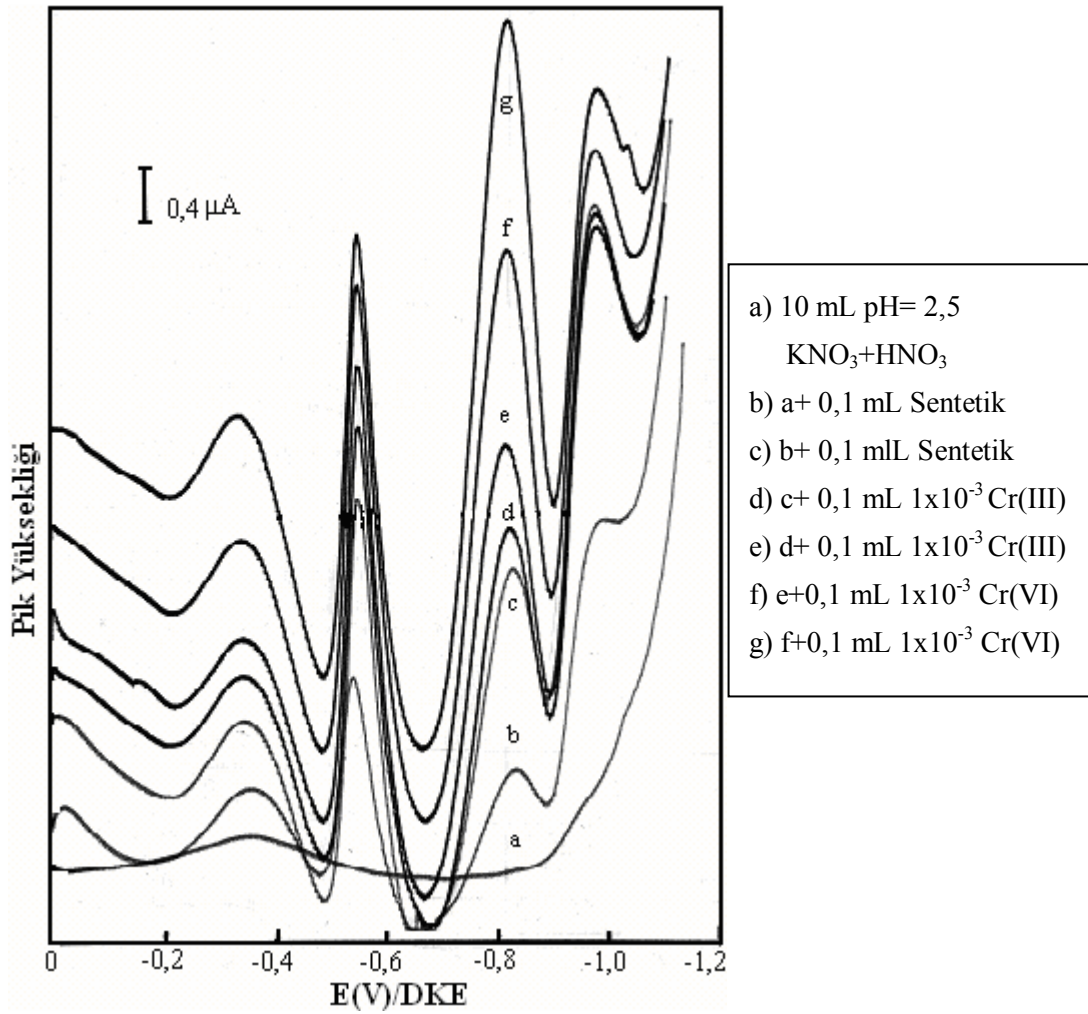


Şekil 4.20. pH= 2,5 KNO₃+HNO₃ ortamında 1x10⁻³ M Cr(III) +1x10⁻³ M Cr(VI) karışımının polarogramları üzerine bazı iyonların girişim etkileri

Sentetik Numune Analizi

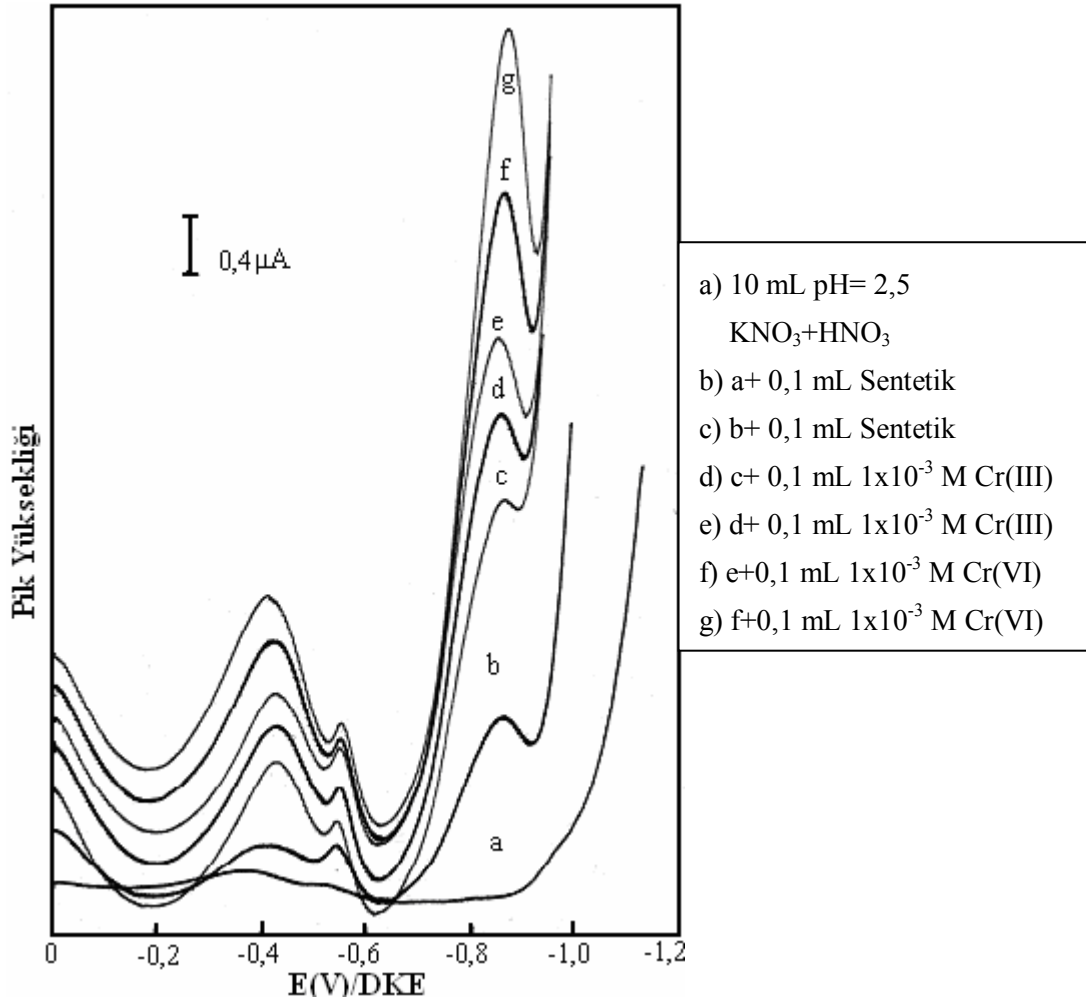
Krom karışımlarını içeren ortamlarda Cr(III)'ün tayin edilebileceği çalışma potansiyelinin asidik ortamda -0,8 V olduğu daha önce belirlenmişti. Bu potansiyelde yukarıda anlatıldığı gibi As³⁺'ün az da olsa girişim etkileri olduğundan As³⁺'ün bulunduğu(düşük derişimde) ve bulunmadığı sentetik numuneler hazırlandı. Bunun için 0,1M Cr(III), Cr(VI), Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, As³⁺, Se⁴⁺ standart çözeltilerden 0,1 mL alınarak hacim 10 mL tamamlandı. Hücredeki 10 mL elektrolit üzerine sentetik numunelerden ve standart 1x10⁻³ M Cr(III), Cr(VI) çözeltilerinden belli hacimler ilave edildi. ilaveler sonucu elde edilen polarogramlar incelendi ve hesaplamalar yapılarak sentetik numunedeki Cr(III) miktarı hesaplandı. Şekil 4.21' de görüldüğü gibi As³⁺'ün bulunmadığı ortamda -0,8 V'da Cr(III), Cr(VI) ilaveleriyle pik yüksekliğinde orantılı artışlar tespit edildi. 3 ayrı çalışma sonucu

değerlendirildiğinde numunedeki derişimi 1×10^{-3} M, hücredeki derişimi 1×10^{-5} M olan Cr(III) miktarı numunede ortalama olarak $0,93 \times 10^{-3}$ M olarak % 7 hata ile bulundu.



Şekil 4.21. pH= 2,5 $\text{KNO}_3+\text{HNO}_3$ ortamında Cr(III), Cr(VI), Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Se^{4+} derişimlerinin 1×10^{-3} M olduğu sentetik numunelerde Cr(III) ve Cr(VI) tayini ile ilgili polarogramlar

Hücredeki Cr(III) ve Cr(VI) derişiminin 1×10^{-5} M, As^{3+} iyonu dahil diğer iyonların derişiminin $0,5 \times 10^{-5}$ M olarak hazırlandığı daha düşük derişimde sentetik numune ile yapılan çalışmada numunedeki Cr(III) derişimi %10 hatayla $1,1 \times 10^{-3}$ M olarak tayin edildi (Şekil 4.22).



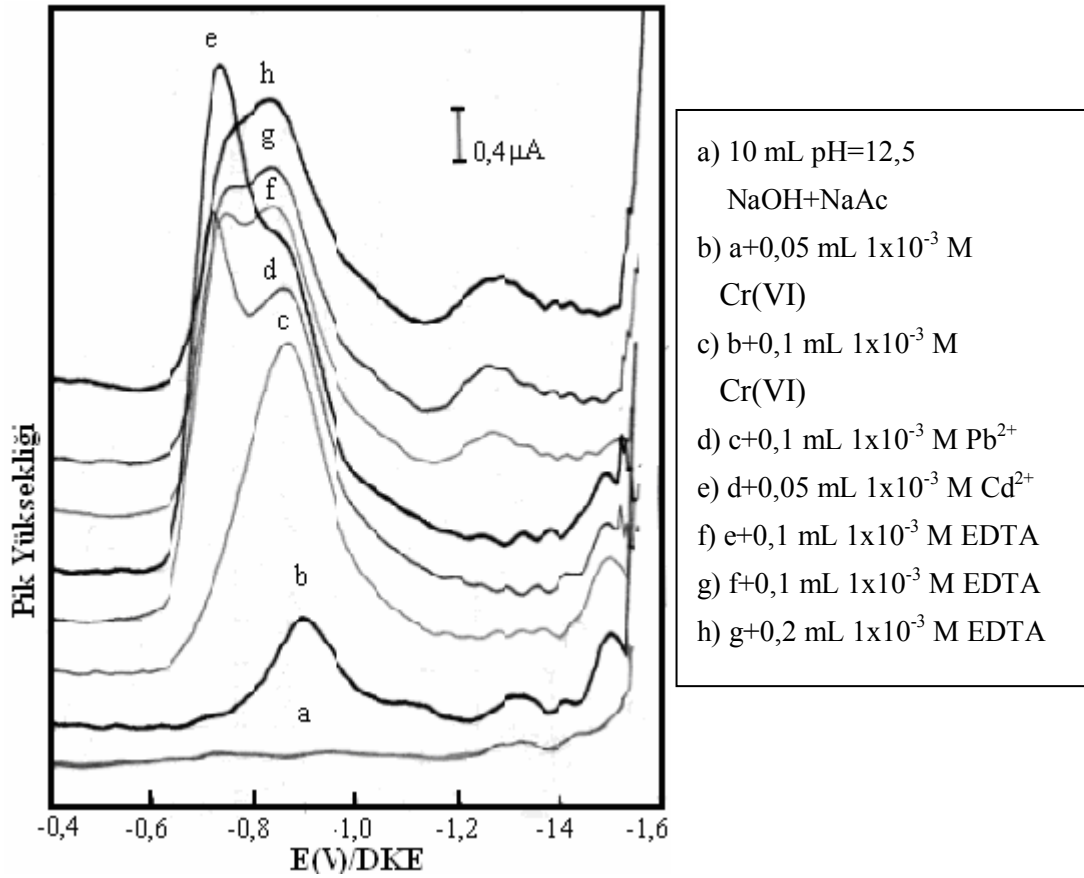
Şekil 4.22. pH= 2,5 KNO₃+HNO₃ ortamında 1x10⁻³M Cr(III) + 1x10⁻³ M Cr(VI) ve 0,5 x10⁻³ M Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, As³⁺, Se⁴⁺ içeren sentetik numunelerde Cr(III) ve Cr(VI) tayini ile ilgili polarogramlar

4.3.2. pH=12,5 NaOH+0,1 M NaAc ortamında bazı iyonların girişim etkilerinin incelenmesi ve sentetik numunede Cr(VI) analizi

Girişimler

1- Bazık ortamda, öncelikle etkisi olabileceği düşünülen Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonların Girişimleri araştırıldı. Bunun için hücredeki pH=12,5 NaOH + 0,1 M NaAc çözeltisi üzerine sırasıyla standart 1x10⁻³ M Cr(VI), Pb²⁺ ve Cd²⁺ çözeltilerinden belli hacimler (0,1 mL) ilave edildi. Her ilaveden sonra potansiyel taramaları yapıldı. Şekil 4.23’de görüldüğü gibi Cr(VI), -0,87 V’da pik verirken Pb²⁺, -0,72’ de Cd²⁺ ise

-0,74 V'da indirgendi. Potansiyeller arasındaki farklar ayırım için yeterli olmasına karşın kadmiyum ve kurşun iyonlarına ait piklerin oldukça keskin ve yüksek olması Cr(VI) pikini etkiledi. Cr(VI) iyonlarının üçte biri kadar Cd varlığında, Cr(VI) 'nın pikinin belirginliği azaldı. Bu durumda ortama bir miktar EDTA ilavesi ile Cd ve Pb'nin etkileri giderilebileceği tespit edildi.

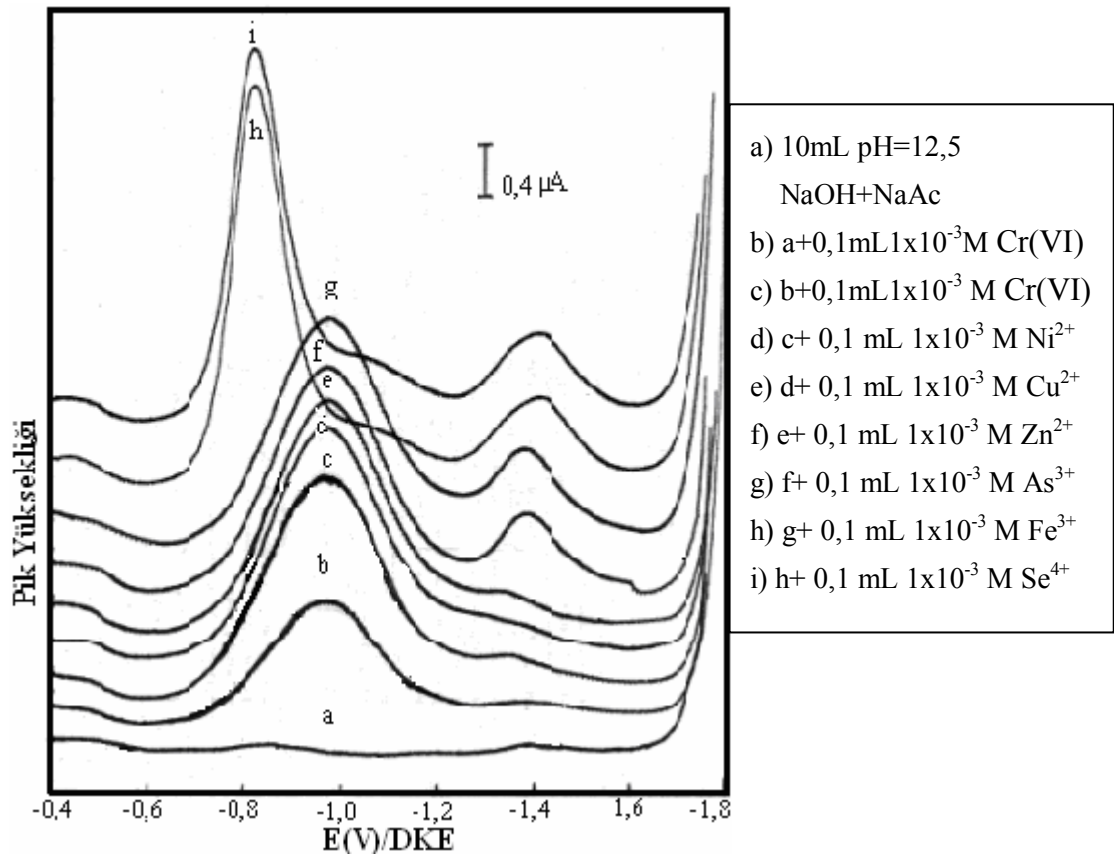


Şekil 4.23 . pH=12.5 NaOH+NaAc ortamında Cr(VI)'nın polarogramı üzerine Pb^{2+} ve Cd^{2+} 'un girişim etkileri ve bu etkilerin giderilmesi

2- Yine çeşitli su numunelerinde analizleri sıklıkla yapılan Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Fe^{3+} , Se^{4+} iyonlarının girişim etkilerinin olup olmadığı araştırıldı. Bununla ilgili üç tamamlayıcı çalışma yapıldı;

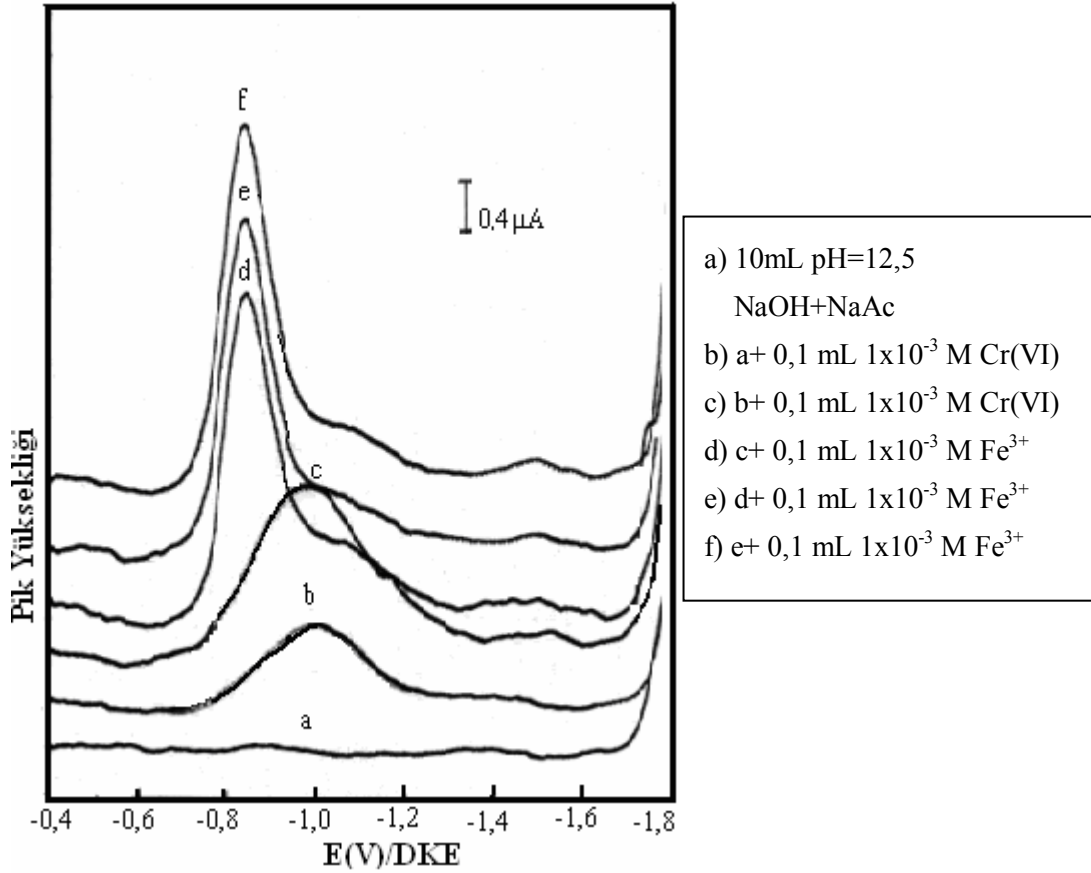
- Şekil 4.24' de verildiği gibi pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Cr(VI) içeren çözelti üzerine bu iyonların standart çözeltileri sırayla ilave edildi. Cr(VI)'nın -1,0 V civarındaki indirgenme piki Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} ve Se^{4+} ilaveleriyle değişmedi.

Fe^{3+} ilavesi ile $-0,8$ V civarında büyük yeni bir pik elde edildi. Bu pikin yüksekliğindeki artışın Cr(VI) ilaveleriyle orantılı olmadığı tespit edildi. Bu çalışma sonuçlarına göre NaOH ortamında ve $\text{pH}=12,5$ de Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} ve Se^{4+} iyonlarının Cr(VI) 'nın polarografik tayininde herhangi bir girişim etkilerinin olmadığı fakat Fe^{3+} varlığının girişim etkisi olduğu sonucuna varıldı.



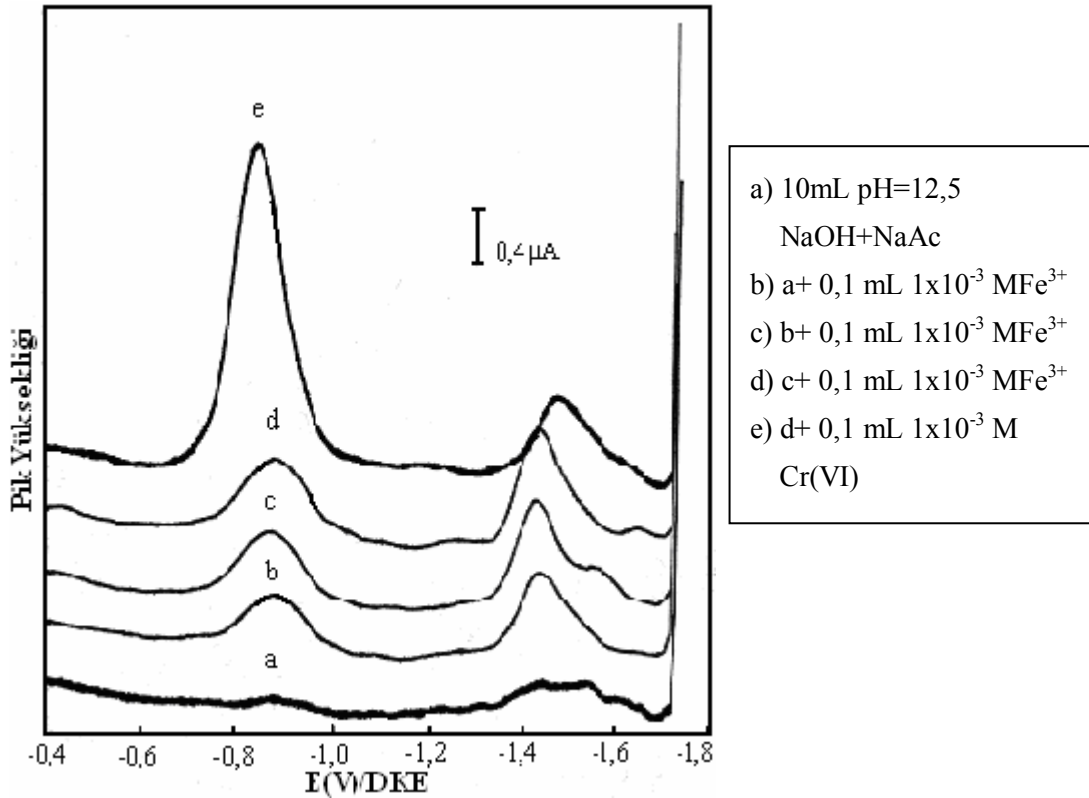
Şekil 4.24. $\text{pH}=12,5$ NaOH+NaAc ortamında Cr(VI) 'nın polarogramları üzerine çeşitli iyonların etkisi

• Fe^{3+} 'nın etkisini belirlemek amacıyla yapılan başka bir çalışmada Cr(VI) üzerine Fe^{3+} ilaveleri yapıldı ve $-0,8$ V'a kayan ya da ortaya çıkan bu pikin yüksekliğinin değişmediği gözlemlendi (Şekil 4.25). Bu pikin Fe^{3+} 'e ait olabileceği veya Fe^{3+} 'ün piki ile Cr(VI) pikinin örtüşmüş olabileceği düşünülse de Fe^{3+} ilaveleri ile yüksekliğin değişmemesi; bu pikin Fe^{3+} 'e ait olmadığı, bunun yanı sıra Fe^{3+} ve Cr(VI) arasında farklı bir etkileşime ait olabileceğini düşündürdü.



Şekil 4.25. $\text{pH}=12.5$ NaOH+NaAc ortamında Cr(VI)'nın polarogramı üzerine Fe^{3+} iyonunun etkisi

• Yine aynı ortamda sadece Fe^{3+} 'e ait polarogramlar alındı ve -0,9 V ve -1,4 V civarında Fe^{3+} 'e ait küçük iki pik gözlemlendi. -0,9 V'daki bu pikin yüksekliği Fe^{3+} ilaveleriyle değişmediği -1,4 V'daki pikin ise çok az arttığı tespit edildi. Fe^{3+} 'ün bazik ortamda hidroksiti halinde çöktüğü ve çözünürlüğünün çok küçük olduğu düşünüldüğünde bu ortamın Fe^{3+} iyonları için doymuş olduğu ve ne kadar ilave edilirse de dengedeki Fe^{3+} derişiminin fazla değişmeyeceği bilinir. Buna göre derişim değişmediğinden pik yükselmemiştir diye düşünüldü. Fakat Fe^{3+} üzerine Cr(VI) ilave edildiğinde biraz daha solda gözlenen ve yukarıdaki çalışmalarda sözü edilen, Cr(VI), Fe^{3+} etkileşimine ait olduğu düşünülen -0,8 V'daki keskin ve yüksek pik tekrar elde edildi (Şekil 4.26).

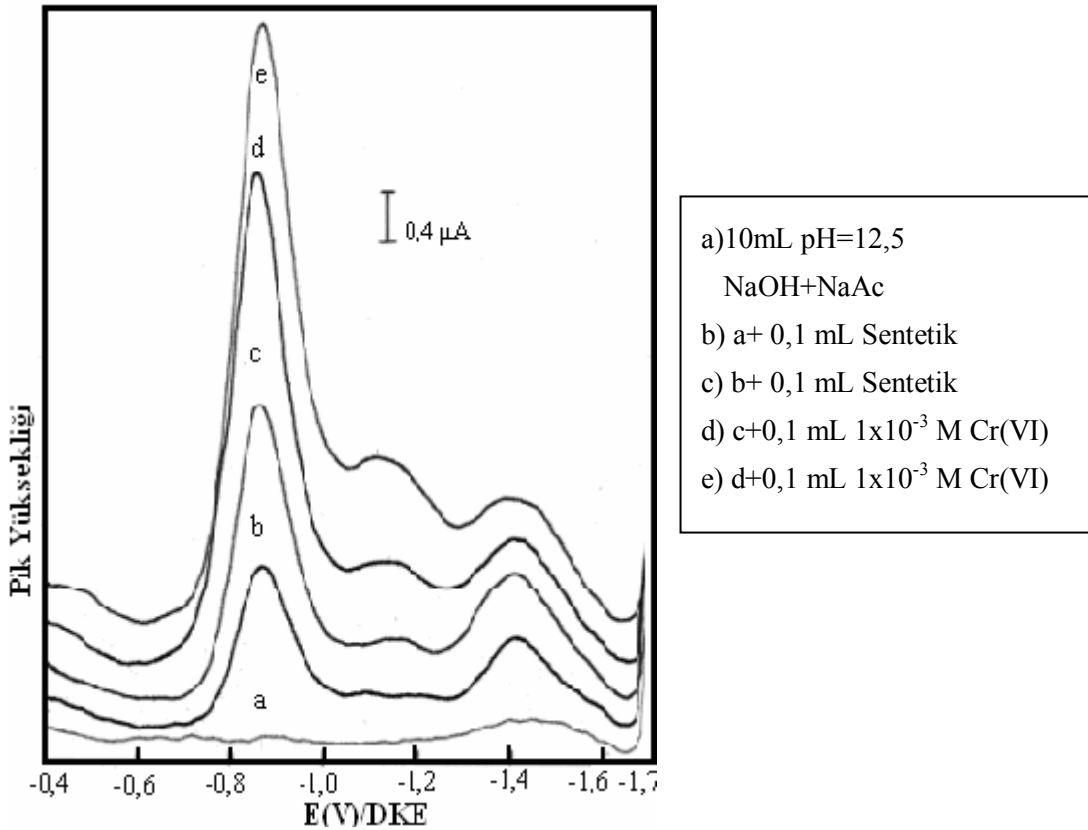


Şekil 4.26. pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Fe^{3+} 'ün polarogramı üzerine Cr(VI) iyonunun etkisi

Bu çalışmalar değerlendirildiğinde Cr(VI)'nın Fe^{3+} iyonları varlığında polarogramlarda -0,85 V civarında yeni bir pik oluşması ve bu pikin ne Cr(VI)'ya ne de Fe^{3+} 'e tam olarak duyarlı olmaması bu iki iyon arasında birtakım etkileşmeler olduğunu göstermiştir. Literatür araştırmaları göstermiştir ki Cr(VI)/ Fe(III) /H₂O sistemlerinde ortamın pH'sına bağlı olarak ortamdaki alkali katyonların da dahil olabildiği FeOHCrO_4 , $\text{FeOHCrO}_4 \cdot 2\text{Fe(OH)}_3$, $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$, $\text{M}_2\text{Fe}_3(\text{OH})_5(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ gibi farklı yapılar ve katılar oluşabilmektedir. pH'ya bağlı olarak hangi türlerin daha baskın olacağı, kristal yapıları, çözünürlükleri anorganik olarak araştırılmıştır [38,40]. Bütün bu çalışmalar bize, CrO_4^{2-} iyonlarının çevresine bağlı olarak aynı zamanda çözünür kompleksler veya yapılar da oluşturabileceğini de düşündürmüştür. CrO_4^{2-} iyonlarının bulunduğu ortamda katyon ve anyonlara karşı gösterdiği bu reaktivite çalıştığımız ortamda da kendisini göstermiştir. Nasıl bir yapı oluştuğunu şu haliyle söylemek zor olmakla birlikte Fe^{3+} varlığında Cr(VI)'nın etkileştiği ve yeni bir pik oluşturduğunu söyleyebiliriz.

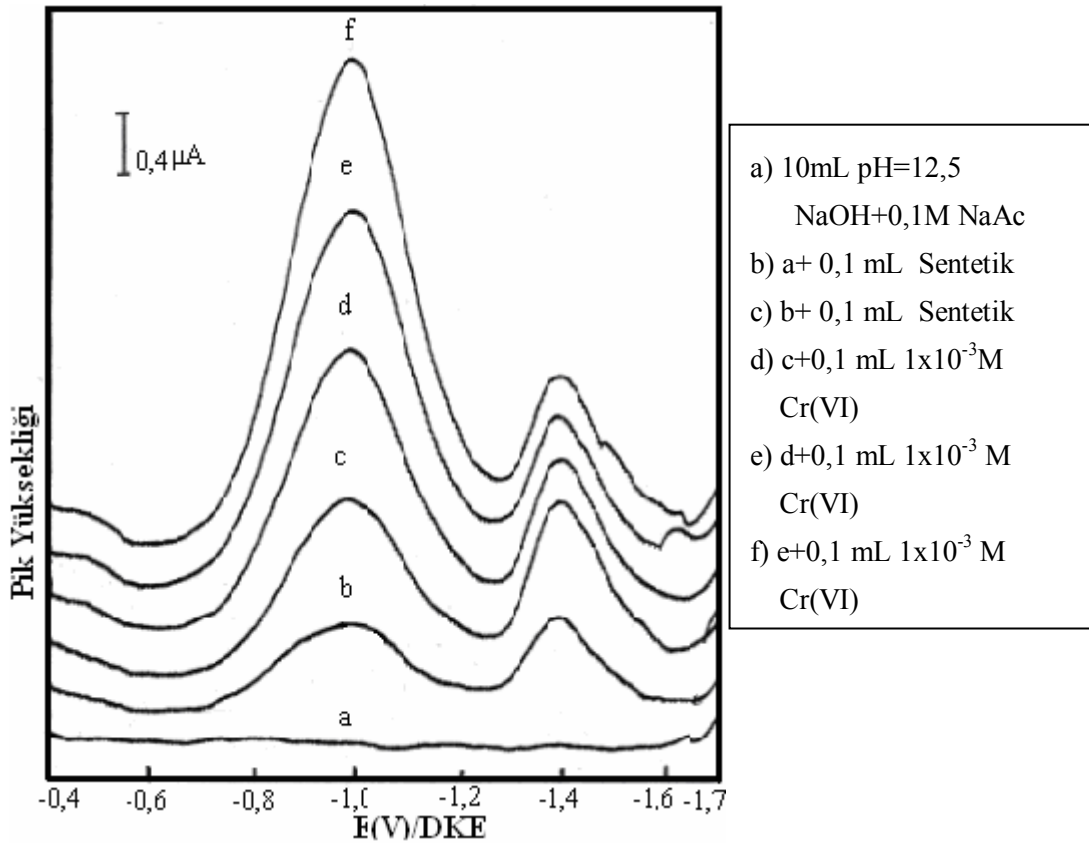
Sentetik Numune Analizi

1- Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Fe^{3+} , Se^{4+} ve Cr(VI) iyonlarından 1×10^{-3} M içeren sentetik bir numune hazırlandı ve numuneden alınan 0,1 mL kısımların 10 mL $\text{pH}=12,5$ $\text{NaOH}+\text{NaAc}$ ortamında polarogramları alındı. Numunenin -0,86 V da keskin bir pik, -1,4'de ise Zn'ya ait daha küçük bir pik elde edildi. Numune üzerine standart Cr(VI) çözeltisinden belli hacimlerde ilave edildiğinde -0,86 V'daki pik yüksekliği artarken Cr(VI) 'nın indirgendiği -1,1 V'da ancak Cr(VI) ilaveleriyle çok az belirginleşen bir pik gözlemlendi (Şekil 4.27). -0,86 V'da ki pik sentetik ilaveleriyle orantılı artış gösterirken aynı derişimde Cr(VI) ilavesi yapıldığında orantılı artmadığı tespit edildi. Bu durumda bu pikin sadece Cr(VI) 'ya bağlı olmadığı ve Fe^{3+} 'nın bulunduğu ortamda Cr(VI) 'nın $\text{pH}=12,5$ $\text{NaOH} + \text{NaAc}$ ortamında doğrudan tayin edilemeyeceği sonucuna tekrar varıldı (girişim çalışmaları).



Şekil 4.27. $\text{pH}=12,5$ $\text{NaOH}+0,1$ M NaAc ortamında Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Fe^{3+} , Se^{4+} ve Cr(VI) iyonlarından 1×10^{-3} M içeren sentetik numune de Cr(VI) tayini ile ilgili polarogramlar

2- Fe^{3+} 'ün bulunmadığı Cr(VI) ve diğer iyonları içeren sentetik numune üzerine Cr(VI) ilaveleri yapıldığında -1,0 V'da yani Cr(VI)'nın indirgenme potansiyelinde Cr(VI) miktarına bağlı orantılı artışlar gösteren polarogramlar elde edildi (Şekil 28). Bu polarogramlar üzerindeki pik yükseklikleri belirlenerek hesaplamalar yapıldı ve dört ayrı çalışma sonucu numunedeki Cr(VI) derişimi ortalama $0,92 \times 10^{-3}$ M olarak %8 hatayla hesaplandı. Buna göre Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Se^{4+} 'ün pH=12,5 NaOH + 0,1M NaAc ortamında Cr(VI)'nın tayininde bir girişim etkilerinin olmadığı ve bu iyonlar varlığında Cr(VI)'nın doğrudan tayin edileceği sonucuna varıldı.



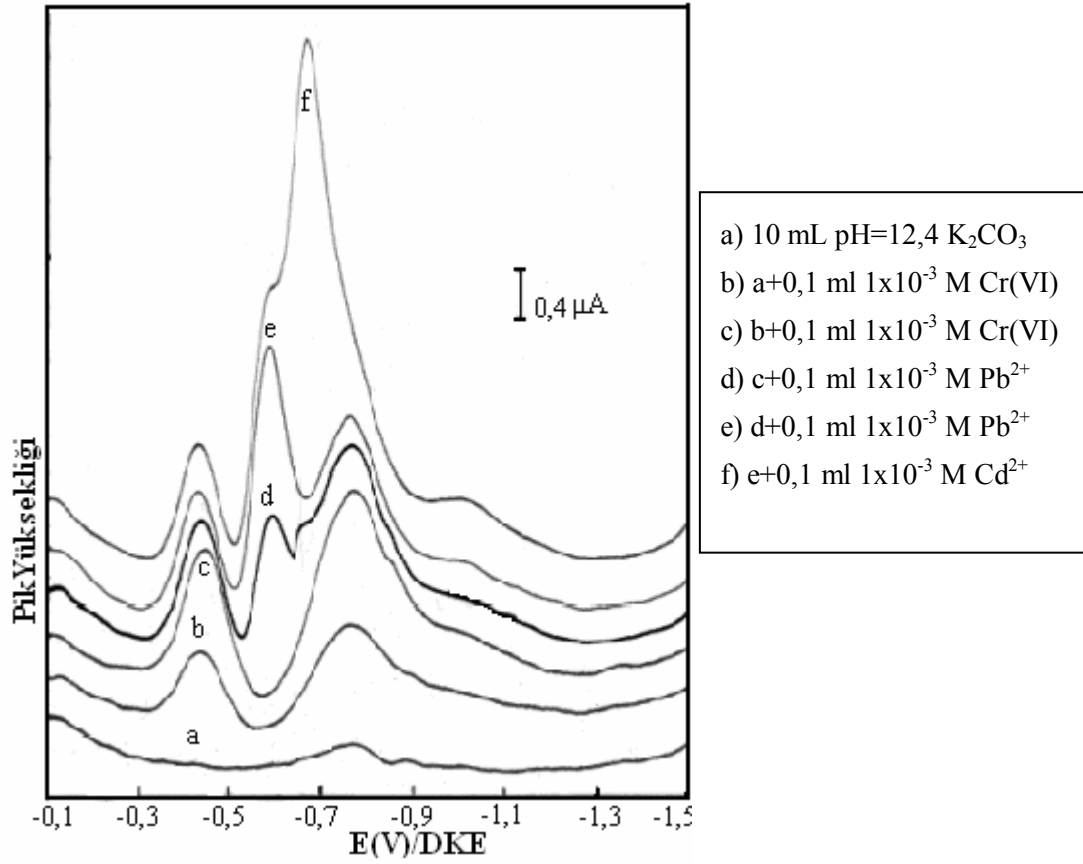
Şekil 4.28. pH=12,5 NaOH+ 0,1M NaAc ortamında 1×10^{-3} M, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Se^{4+} ve Cr(VI) iyonlarını içeren fakat Fe^{3+} içermeyen sentetik numunedeki Cr(VI) tayini ile ilgili polarogramlar

4.3.3. pH=12,5 K₂CO₃ ortamında bazı iyonların girişim etkilerinin incelenmesi ve sentetik numunede Cr(VI) analizi

Girişimler

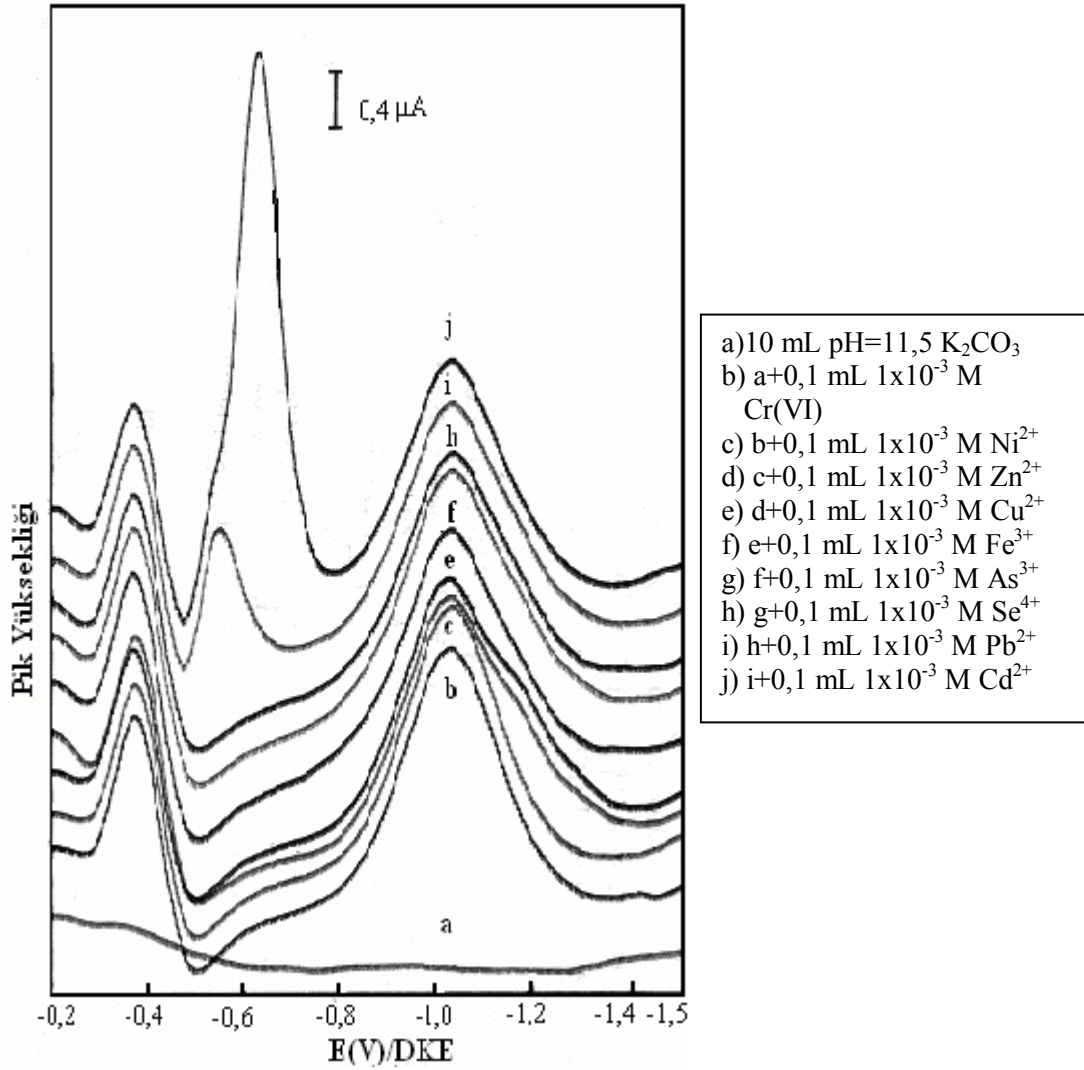
Cr(VI)'nın iki indirgenme pikine sahip olduğu pH=12.5 K₂CO₃ ortamında da (Şekil 4.14) NaOH ortamında çalışılan iyonların girişim etkilerinin olup olmadığı araştırıldı;

1- Bazik ortamda öncelikle etkisi olabileceği düşünülen Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonların girişimleri araştırıldı. Bunun için hücredeki pH=12,5 K₂CO₃ çözeltisi üzerine sırasıyla standart 1x10⁻³ M Cr(VI), Pb²⁺ ve Cd²⁺ çözeltilerinden 0,1 mL ilaveler yapıldı. Her ilaveden sonra potansiyel taramaları yapıldı. K₂CO₃ ortamında -0,6 V'da Pb²⁺, -0,7 V'da Cd²⁺'ın indirgenme pikleri elde edildi (Şekil 4.29). Pb²⁺'un piki Cr(VI)'nın -0,8 V'da ki pikini etkilemezken Cd²⁺'un keskin ve yüksek piki Cr(VI)'nın bu potansiyeldeki pikini kapattı. Bununla birlikte Cr(VI)'nın -0,4 V'daki piki üzerine bu iyonların bir girişim etkisi gözlenmedi. Sonuç olarak pH=12.5 K₂CO₃ ortamında Cr(VI) tayininde ortamda Cd iyonları varlığında Cr(VI)'nın -0,4 V'da ki pikinin kullanılmasının uygun olduğu belirlendi.



Şekil 4.29. pH=12.5 K₂CO₃ ortamında Cr(VI) 'nın polarogramı üzerine Pb²⁺ ve Cd²⁺ 'un girişim etkileri

2- K₂CO₃ ortamında pH=11,5 de Cr(VI) 'nın polarogramı üzerine Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, As³⁺, Se⁴⁺ Pb²⁺ ve Cd²⁺ 'in girişim etkileri araştırıldı. Hücredeki elektrolit ve Cr(VI) çözeltisi üzerine bu iyonların standart çözeltilerinden belli hacimler ilave edildi ve her ilaveden sonra potansiyel taraması yapıldı. Şekil 4.30'da görüldüğü gibi bu iyonlar varlığında Cr(VI) 'nın -0,4 ve -1,1 V civarındaki iki pikinin yüksekliğinde ve yerinde değişme olmadı. Buna göre pH=11,5 K₂CO₃ ortamında Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, As³⁺, Se⁴⁺, Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının Cr(VI) 'nın tayininde girişim etkilerinin olmadığı tespit edildi.



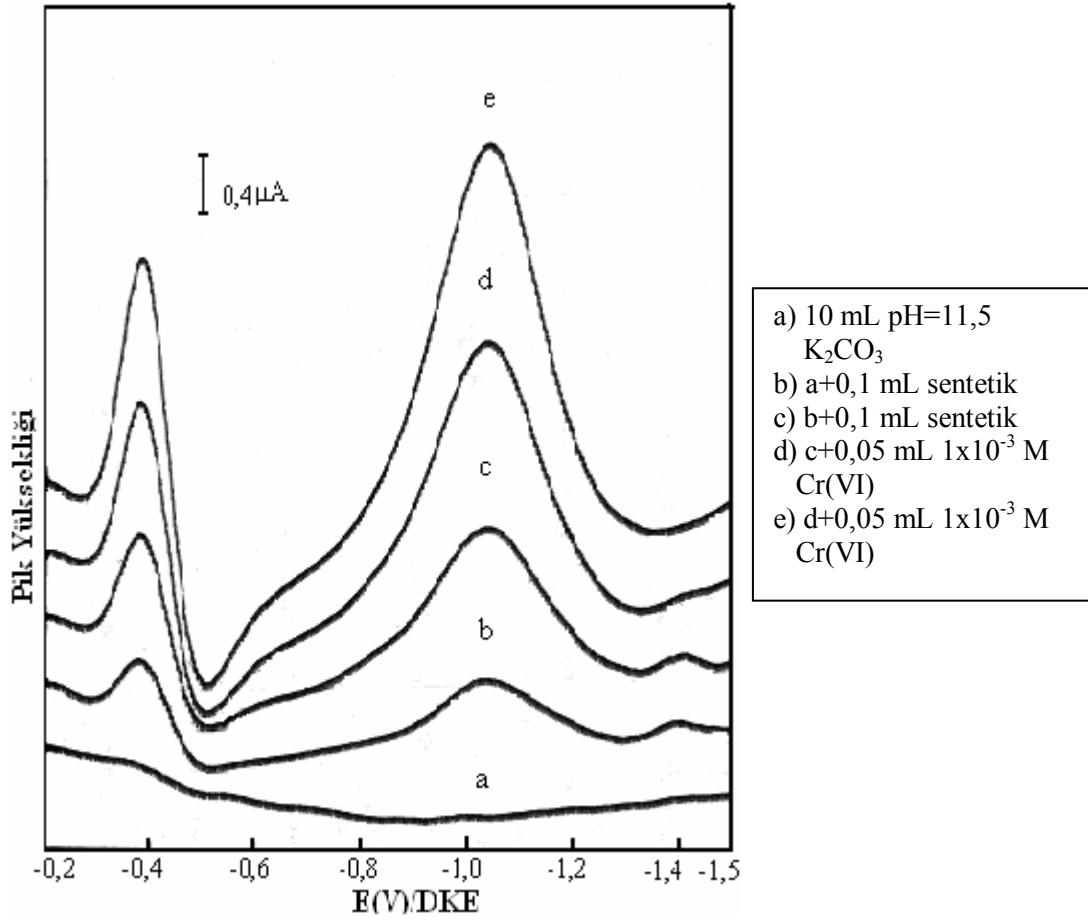
Şekil 4.30. pH=11,5 K₂CO₃ ortamında Cr(VI) 'nın polarogramı üzerine Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, As³⁺, Se⁴⁺, Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının girişim etkileri

Bu iki çalışma değerlendirildiğinde (Şekil 4.29, Şekil 4.30), K₂CO₃ ortamında pH=12,5-9,0 aralığında düşük pH'larda çalışıldığında Cr(VI)'ya ait iki pikten birincisi daha pozitif, ikincisi daha negatifte kaydığından pikler arası açılmakta ve Pb²⁺ ve Cd²⁺ un piklerinden uzaklaşmaktadır. Bu durumda Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, As³⁺, Se⁴⁺, Pb²⁺ ve Cd²⁺ iyonlarının varlığında pH=9-11,5 aralığında Cr(VI)'nın her iki pikinden de doğrudan tayin edilebileceği sonucuna varıldı.

Sentetik Numune Analizi

0,1M Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının standart çözeltilerinden eşit hacimlerde (0,1 ve 0,05 mL) alınarak karıştırıldı ve hacim 10 mL'ye tamamlanarak her iyonun derişiminin 1×10^{-3} M ve $0,5 \times 10^{-3}$ M olduğu derişimleri farklı sentetik iki numune hazırlandı. Hücrede pH=11,5 K_2CO_3 çözeltisi üzerine sırasıyla numuneden ve standart 1×10^{-3} M Cr(VI) çözeltilerinden ilave edilerek polarogramlar alındı (Şekil 4.31). Cr(VI) 'ya ait -0,4 ve -1,1 V'da elde edilen piklerin yüksekliklerindeki artışlar belirlenerek sentetik numunedeki Cr(VI) derişimi her iki potansiyelde de hesaplandı. Daha derişik numune ile yapılan 3 tekrar çalışma sonucu numunedeki 1×10^{-3} M Cr(VI) derişimi -0,4 V'da $0,63 \times 10^{-3}$ M olarak %37 hata ile, -1,1 V'da ise $0,61 \times 10^{-3}$ M olarak %39 hata ile hesaplandı. Bu hata oranlarının büyük çıkması ve hataların hepsinin negatif yönde olmasının sebebi olarak, sentetik numune ortamının derişik olması nedeniyle CrO_4^{2-} ve diğerk katyonlar arasında etkileşim sonucu metal kromatların çökmesi ile numunedeki Cr(VI) miktarının azalmasının olduğu düşünöldü. Aynı zamanda derişik ortamlarda Hg damlasının yüzeyinin çabuk dolması benzer hatalara sebep olduğu bilinir.

Daha seyreltik numune ile yapılan çalışmalar sonucu numunedeki $0,5 \times 10^{-3}$ M Cr(VI) derişimi (N=4) -0,4 V'da $0,48 \times 10^{-3}$ M olarak %4 hatayla -1,1 V'da ise $0,37 \times 10^{-3}$ M olarak %26 hata ile hesaplandı. Buna göre K_2CO_3 ortamında pH=11 civarında, Cr(VI) tayininde, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cr(III) iyonlarının bulunduğu numunelerde -0,4 V'daki Cr(VI)'ya ait birinci pik ile çalışmanın daha uygun olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.31. Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Fe^{3+} , Se^{4+} , Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının her birinin derişimi $0,5 \times 10^{-3}$ M olan sentetik numune de Cr(VI) 'nın pH=11,5 K_2CO_3 ortamında tayini

4.4. DPP ile Kromun Türlendirilmesi

Bölüm 4.1 ; 4.2; ve 4.3'deki çalışmalar değerlendirildiğinde Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada bulunduğu numunelerde krom türlerinin tayini için bir metot geliştirilmiştir. Buna göre;

1- Cr(III), pH=2,5 HNO_3 , $HClO_4$, HCl , HAc , Br tamponu ortamlarında -0,8 V civarında keskin ve nicel analizlere uygun bir pike sahiptir (Şekil 4.1, Şekil 4.3, Şekil 4.5, Şekil 4.7, Şekil 4.9). Tekrarlanabilirliğin ve doğruluğun en iyi olduğu ortam HNO_3 / KNO_3 elektrolit ortamıdır (Çizelge 4.1, Çizelge 4.3, Çizelge 4.4).

2- Cr(III), bazik ortamlarda bir indirgenme potansiyeline sahip değildir.

3- Cr(VI), pH=2,5 HNO₃, HClO₄, HCl, HAc, Br tamponu ortamlarında -0,4 ve -0,8 V'da iki pike sahiptir (Şekil 4.2, Şekil 4.4, Şekil 4.6, Şekil 4.8, Şekil 4.10). Piklerden birincisi Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesine aitken ikincisi Cr(VI)'nın indirgenmesi ile oluşan Cr(III)'e aittir. Her iki pikte Cr(VI) tayini için uygundur (Çizelge 4.1, Çizelge 4.2, Çizelge 4.3).

4- Cr(VI), NaOH ortamında pH=12,5 'da -1,0 V civarında tek bir pike sahiptir ve pik Cr(VI) tayini için uygun niteliktedir (Şekil 4.14).

5- Cr(VI), K₂CO₃ ortamında pH=9-12,5 aralığında iki pike sahiptir. pH düştükçe bu ortamdaki piklerden birincisinin potansiyeli daha pozitif ikinci potansiyeli ise daha negatife kaymaktadır. Her iki pikte Cr(VI)'nın Cr(VI) olarak indirgenmesine aittir ve analiz için uygun niteliktedirler (Şekil 4.14, Şekil 4.15).

6- Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada bulunduğu çözeltilerde Cr(VI)'nın tayini için en uygun elektrolit ortam pH=12,5 NaOH ve pH= 9,0-12,5 aralığında K₂CO₃ ortamlarıdır (Şekil 4.16, Şekil 4.17).

7- Cr(VI), NaOH ortamında, Cr(III), Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Se⁴⁺, ve Pb²⁺ varlığında tayin edilebilir. Cd²⁺ iyonlarının bu ortamda Cr(VI)'ya yakın bir potansiyelde indirgenmesi Cr(VI) pikini Cd derişimine bağılı olarak etkilemektedir. Bu girişim ortama EDTA ilave edilerek giderilebilir. Bu ortamda Fe(III) varlığında ise Cr(VI) tayin edilememektedir (Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27).

8- Cr(VI), K₂CO₃ ortamında, pH=9-12,5 aralığında Cr(III), Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Se⁴⁺, As³⁺, Fe³⁺ ve Pb²⁺ varlığında tayin edilebilmektedir. Bu ortamda pH'nın değeri Cr(VI)'nın pik yerlerini değıştirdiğinden Cd ve Pb'nun girişimlerini önlemek açısından bu aralıktaki düşük pH'larda çalışmak daha uygundur (Şekil 4.29, Şekil 4.30).

9- Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada bulunduğu çözeltilerde Cr(III)'nın tayini için en uygun elektrolit ortam pH=2,5 HNO₃/ KNO₃ ortamıdır (Şekil 4.19). Bu ortamda -0,8

V'da As^{3+} ise girişim yapmaktadır. Zn, Cu, Fe, Ni, Se, Ti iyonlarının ise bir girişim etkisi yoktur. Fakat bu ortamda Cr(VI) varlığında, Cr(III) doğrudan tayin edilemez. Çünkü ortamda Cr(VI)'dan gelen Cr(III) iyonlarında aynı potansiyelde indirgenmesi söz konusudur (Şekil 4.21, Şekil 4.22). Cr(VI) derişimi tayin edildikten sonra hesaplamalarla Cr(III) tayin edilebilir. Bunun için önereceğimiz en iyi metot 10. maddede verilmiştir.

10- Cr(III) ve Cr(VI)'nın bir arada bulunduğu numunelerde önce Cr(VI), yukarda açıklandığı gibi NaOH veya K_2CO_3 ortamlarında tayin edilir. Daha sonra HNO_3 ortamında -0,8 V'da elde edilen Cr(VI)+Cr(III)'ün toplam pikinden Cr(VI)'nın derişimi hesaplamalarda kullanılarak numunedeki Cr(III) tayin edilir (Bölüm 4.2.6).

4.5. Gerçek Su Numunelerinde Kromun Türlendirme Çalışmaları

Kromun türlendirilmesi ile ilgili geliştirilen metot (Bölüm 4.4) Gerede çayı, Ankara ili çeşme suyu ve Van gölü su numunelerine uygulandı. Çalışmalar, metodun önerdiği $pH = 2,5$ $HNO_3 + KNO_3$, $pH=12,5$ NaOH/NaAc ve K_2CO_3 elektrolit ortamlarında yürütüldü. Elektrolit çözeltiden alınan belli bir hacim (10-15 mL) üzerine sırasıyla numuneden ve standart 1×10^{-3} M Cr(III) ve Cr(VI) çözeltilerinden 0,1 veya 0,2 mL hacimler ilave edildi. Her ilaveden sonra potansiyel taraması yapıldı. Elde edilen polarogramlar değerlendirilerek Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarının nicel ve nitel analizleri yapıldı.

4.5.1. Gerede çayında krom türlerinin analizi

Bolu ilinin Gerede havzasında Ulusu, Markuşa, Yenecik çayı, Köşreli deresi önemli akarsulardır. Ulusu, güneybatıdaki Köroğlu dağlarından inip yan kollarla ve şehrin içinden geçen Dayıoğlu deresiyle birleşerek Geredeye ulaştığında Gerede Çayı adını alır.

Gerede ilçesinde deri imalat ve oto bakım onarım sanayii önemli sanayi kuruluşlarıdır. Ahiliğin kurucusu ve piri sayılan Ahi Evran'ın debbağ (derici) olması,

ilçenin Osmanlı topraklarına katıldığı 1395 yılından beri dericiliğin Gerede’de gelişmesini ve yayılmasını sağlamıştır. Bunların yanı sıra marangozlar, oto sanayi sitesinin bir bölümünde mobilya imalatını geliştirmeye başlamışlardır.

Bugün Gerede sanayi sitesinde 200 civarında işyeri ve 3000 civarında da çalışan vardır. Bu tabakhanelerde üretilen deri ve köseleler ülkenin her tarafına gönderilmektedir. Türkiye’nin deri ihtiyacının yüzde 40’ını bu ilçe sağlamaktadır.

Gerede Çayı’nın karakteristik kirlilik yükü ise Gerede’deki deri sanayiinden gelmektedir [34].

Krom bileşiklerinin dericilik, kerestecilik ve boya sanayinde kullanıldığı bilinmektedir. Bu nedenle Gerede çayında krom türlerinin olmasının büyük ihtimal olduğu düşünülerek bu çaydan alınan örnekler üzerine kromun türlendirilmesi ile ilgili geliştirilen metot uygulandı. Bunun için önce Gerede’ye giderek sanayi çıkışından sonra çeşitli mesafeler ve derinliklerden numuneler alındı, numuneler analize hazırlandı ve Bölüm 4.4’de anlatıldığı gibi analizleri yapıldı.

Gerede Çayından Numune Alınması ve Numunelerin Hazırlanması

Gerede sanayi bölgesi atık su çayının farklı noktalarından altı numune alındı.

- İlk numune, çayın sanayi bölgesinden 50 m uzaklıktaki noktasından,
- İkinci ve üçüncü numune, çayın sanayi bölgesinden 300 m uzaklıktaki noktasının yüzeyinden ve derinliklerinden,
- Dördüncü numune, çayın sanayi bölgesinden 1 km uzaklıktaki noktasından,
- Beşinci numune, çayın sanayi bölgesinden 1,5 km uzaklıktaki noktasından (bu noktada atık su çayı evlerin atık suları ile da birleşmiştir),
- Altıncı numune, çayın sanayi bölgesinden 2 km uzaklıktaki noktasından alınmıştır.

Alınan her bir numuneye yaklaşık 0,1 M olacak şekilde hidroklorik asit ilave edilerek numuneler saklandı. Her bir numune ikişer defa süzgeç kâğıdı ile süzildükten sonra kullanıldı.

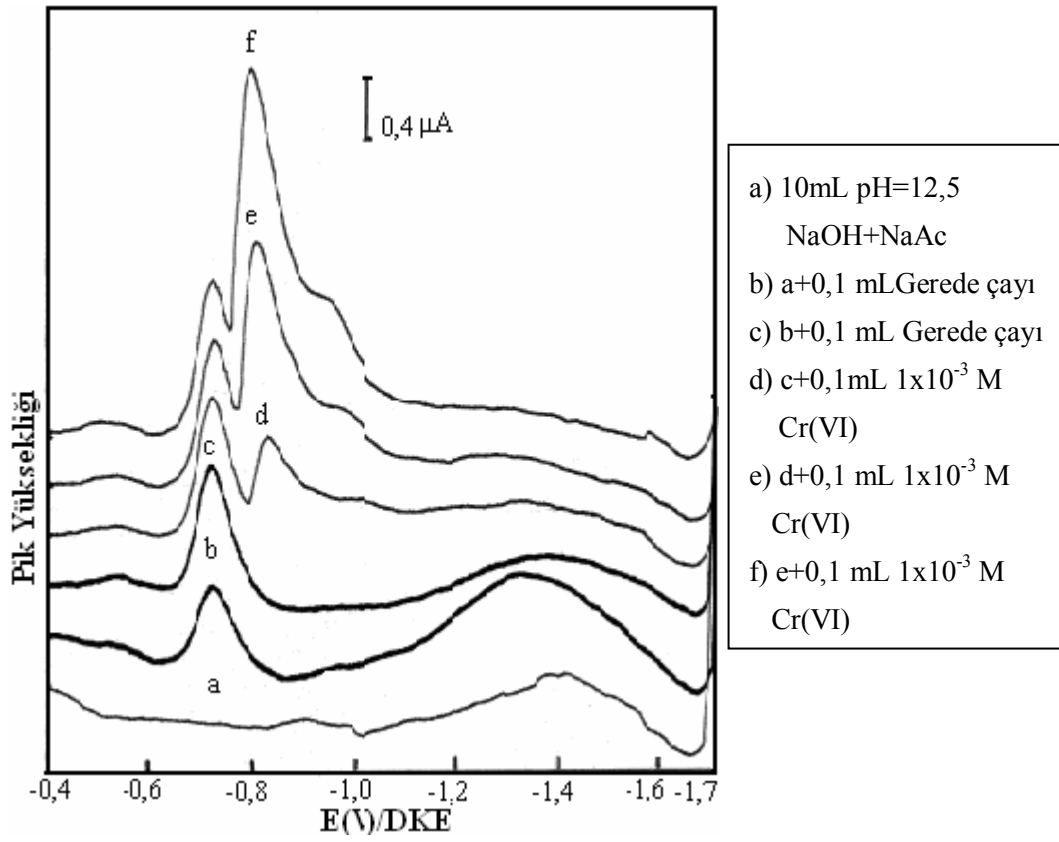
Gerede Çayında Cr(VI)'nin nitel ve nicel tayini

Yapılan çalışmalar sonucu Cr(VI) 'nin asidik ve bazik birçok ortamda tayin edilebileceği gözlenmişti. Bunlar arasında Cr(VI) analizinde duyarlılığın ve doğruluğun en iyi olduğu ortam olarak pH=12,5 NaOH/NaAc ve pH=12,5 K₂CO₃ ortamları tespit edilmişti. Buna göre Gerede çayında kromun türlendirilmesi çalışmasında da Cr(VI) analizi için pH=12,5 NaOH/NaAc ve pH=12,5 K₂CO₃ ortamları seçildi.

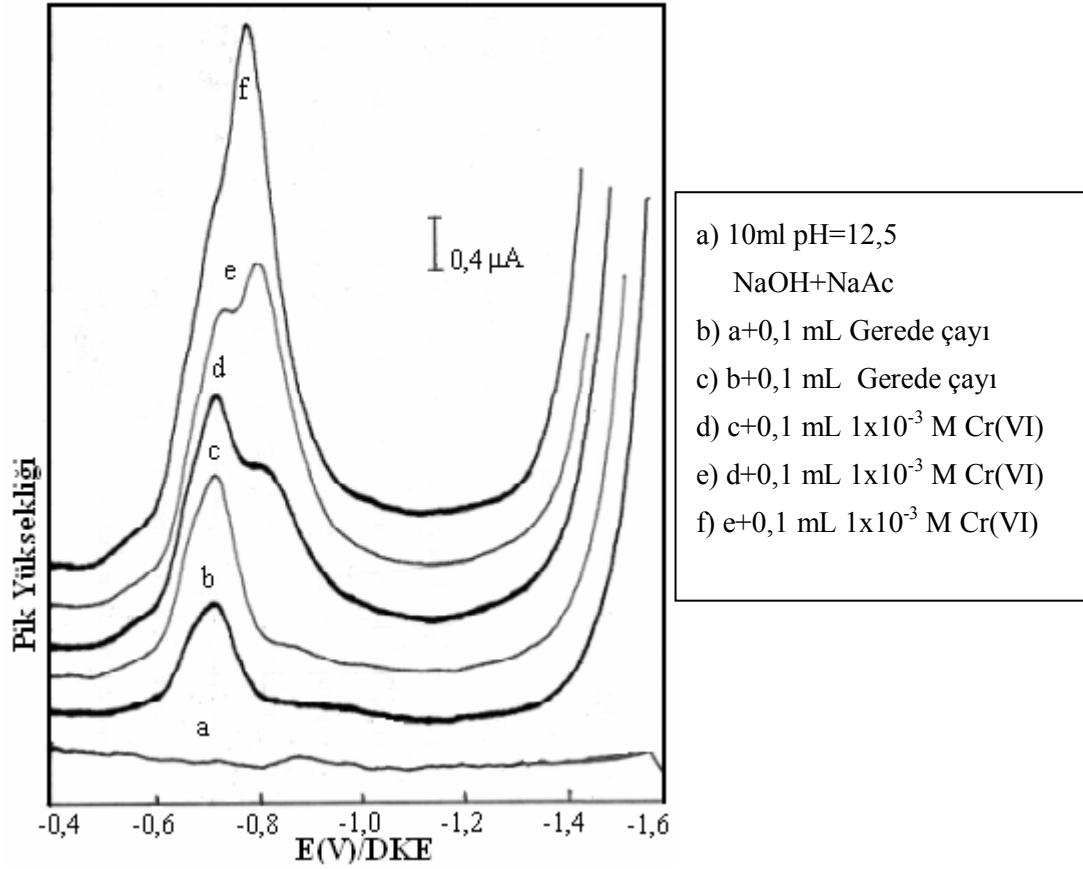
NaOH/NaAc Ortamında Cr(VI) analizi

Bu ortamda 3 farklı çalışma yapıldı:

1- Şekil 4.32'de görüldüğü gibi 50 m mesafeden alınan su numunenin polarogramında -0,72 V'da numune ilavesiyle orantılı artış gösteren Cr(VI) ilavesiyle ise büyümeyen bir pik gözlemlendi. Hücredeki numune üzerine Cr(VI) ilaveleri yapıldığında Cr(VI)'nin bu ortamda indirgenme piki -0,8 V'da gözlemlendi. Bazı tekrar çalışmalarda ise bu iki pik birbirine yakın olmasından dolayı numune piki ve Cr(VI) pikleri birleşerek hem Cr(VI) ilavesiyle büyüyen hem de numune ilavesiyle büyüyen tek bir pik olarak gözlemlendi (Şekil 4.33). Tek pik elde edildiğinde numunede Cr(VI) bulunduğunu düşünülse de aşağıdaki çalışmaların sonuçları dikkate alındığında numunede Cr(VI)'nin olmadığı veya gözlenemediği sonucuna varıldı.

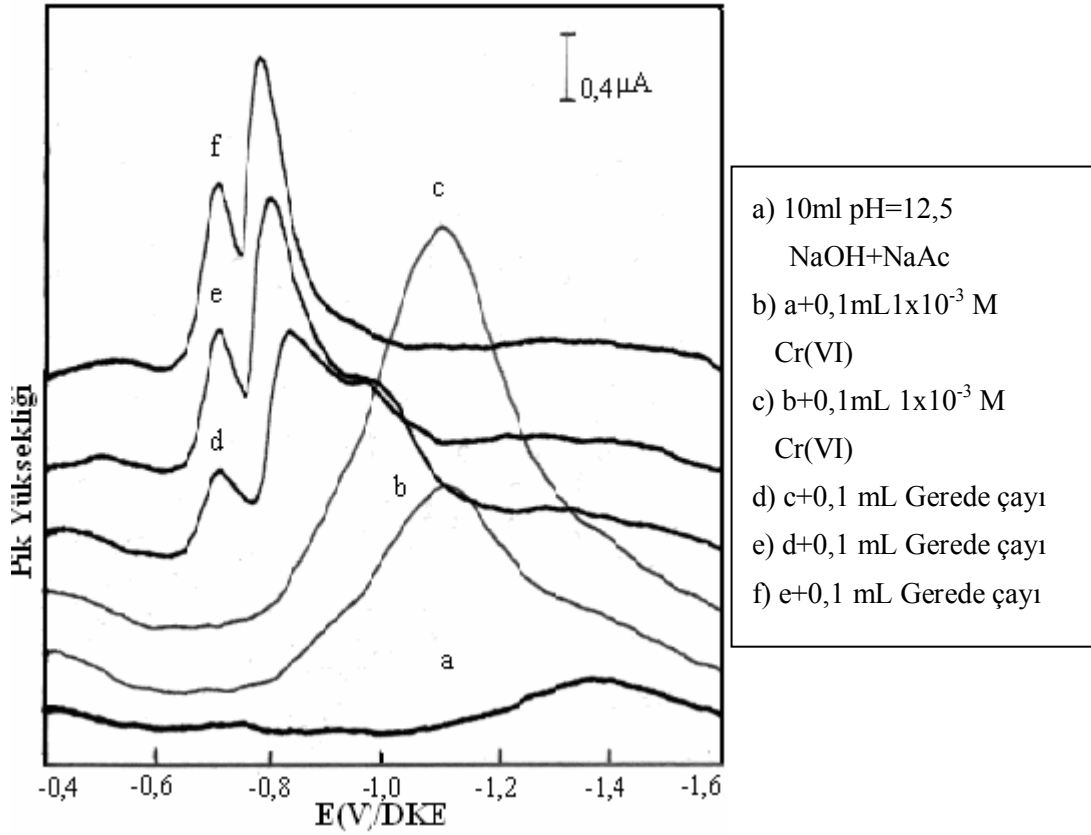


Şekil 4.32 . pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Gerde çayı numunesinde Cr(VI) analizi ve pik yerinin tespiti çalışması (nitel analiz)(50 m)



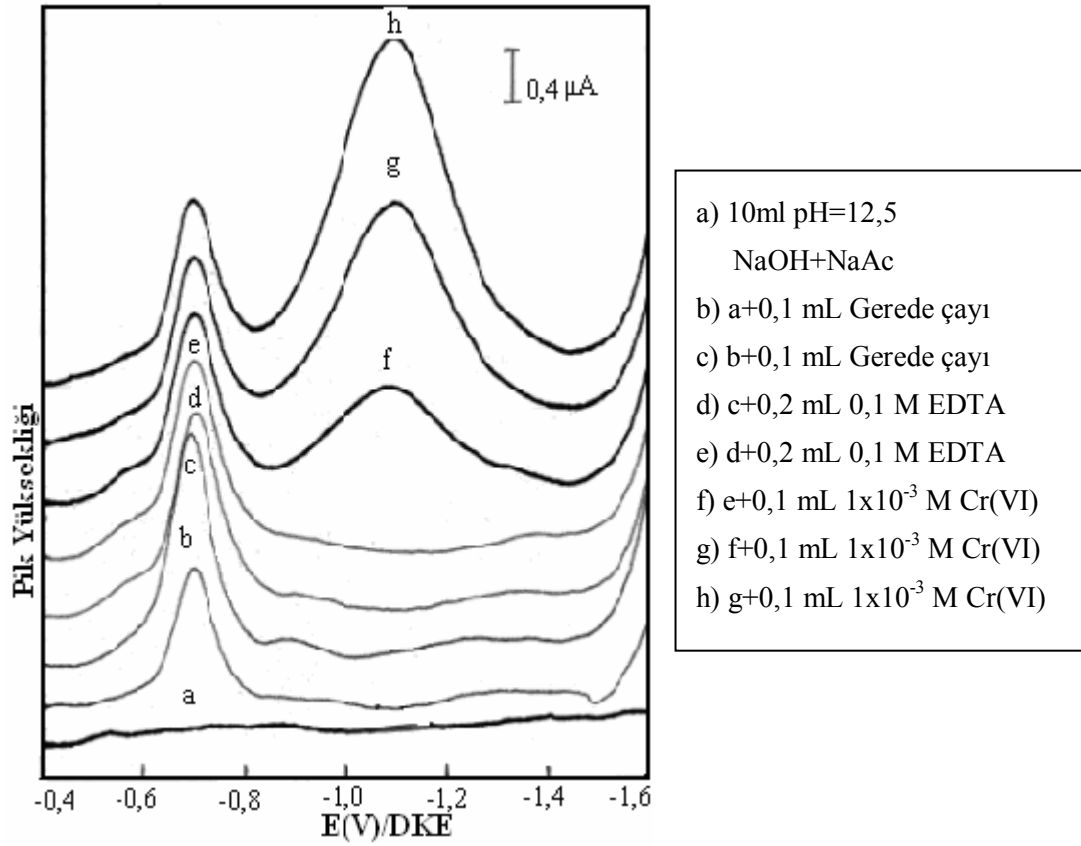
Şekil 4.33. pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Cr(VI) 'nın Gerde çayına ilavesi ile ilgili polarogramı (50 m)

2- İkinci çalışmada Cr(VI) üzerine numune ilaveleri yapıldı (şekil 4.34). Bu ortamda -0,8 – 1,1 V arasında indirgenme piki gözlenen Cr(VI) 'nın -1,1 V'da ki piki -0,8 V'a kaydı ve pik yüksekliği azaldı. Numune ilavesiyle -0,7 de numuneye ait pik yüksekliğinde artış gözlenirken -0,8'deki pik yüksekliği sabit kaldı. Şekil 4.34'de görüldüğü gibi -0,8 V'da ki pikin numunenin ilave edildiği 4. polarogramda(d) ortaya çıkması (Cr(VI) derişiminin sabit olduğu bu aşamada) numune ilaveleriyle pik yüksekliğinin değişmemesi bu pikin Cr(VI) miktarına bağlı olduğunu gösterdi. Bu durumda, pikin numune ve Cr(VI) arasında bir etkileşme ait olabileceği veya numunedeki bir türün Cr(VI) 'yı indirgeyerek kendisinin elektroaktif bir türe dönüşmüş olabileceği düşünüldü. Aynı durum sentetik çalışmasında ortama Fe^{3+} ilavesinde de gözlenmiştir (Bölüm 4.3.2).



Şekil 4.34 . pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Cr(VI) üzerine Gerde çayı ilavesi ile elde edilen polarogramlar (50 m)

3- Cr(VI) 'nın numunedeki bir katyonla etkileşip etkileşmediğini anlamak ve önleyebilmek amacıyla yapılan üçüncü çalışmada numune üzerine EDTA çözeltisi ilave edildi (Şekil 4.35). -0,7 V civarında numuneye ait görünen pikin yüksekliğinde önemli bir değişim olmadı. Bunun üzerine Cr(VI) ilaveleri yapıldığında bu ortamda -1,1 V'da gözlediğimiz Cr(VI) pikleri derişimi ile orantılı artışlarla elde edildi. Aynı zamanda numune ve Cr(VI) etkileşimine ait 1. ve 2. çalışmada gözlenen -0,8 V'daki pik oluşmadı. Bu çalışma ile numune ortamında Cr(VI) ile etkileşen bir türün mutlaka olduğu ve bu etkileşimi EDTA'nın engellediği sonucuna varıldı.



Şekil 4.35. pH=12,5 NaOH+NaAc ortamında Cr(VI) tayininde Gerde çayının girişiminin EDTA ile engellenmesi (300m)

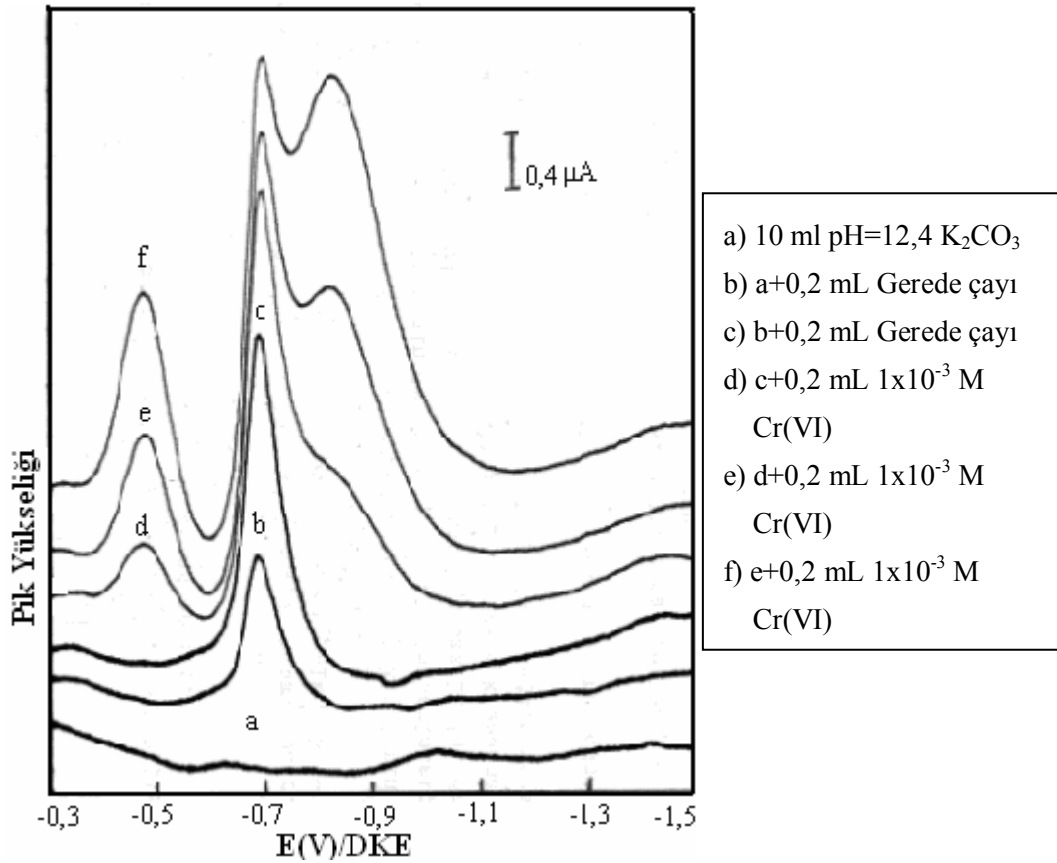
Üç çalışma sonucu değerlendirildiğinde Gerde çayında Cr(VI) bulunmadığı veya tayin sınırlarının altında olabileceği, bunun yanı sıra Cr(VI) sanayiden atık olarak çaya karışsa bile çaydaki bir türün Cr(VI)'yı indirgediği veya başka bir yapıya dönüştürdüğü sonucuna varıldı.

K₂CO₃ Ortamında Cr(VI) Analizi

Bu ortamdaki çalışmalar da NaOH ortamında yapılan çalışmalara benzer olarak yürütüldü.

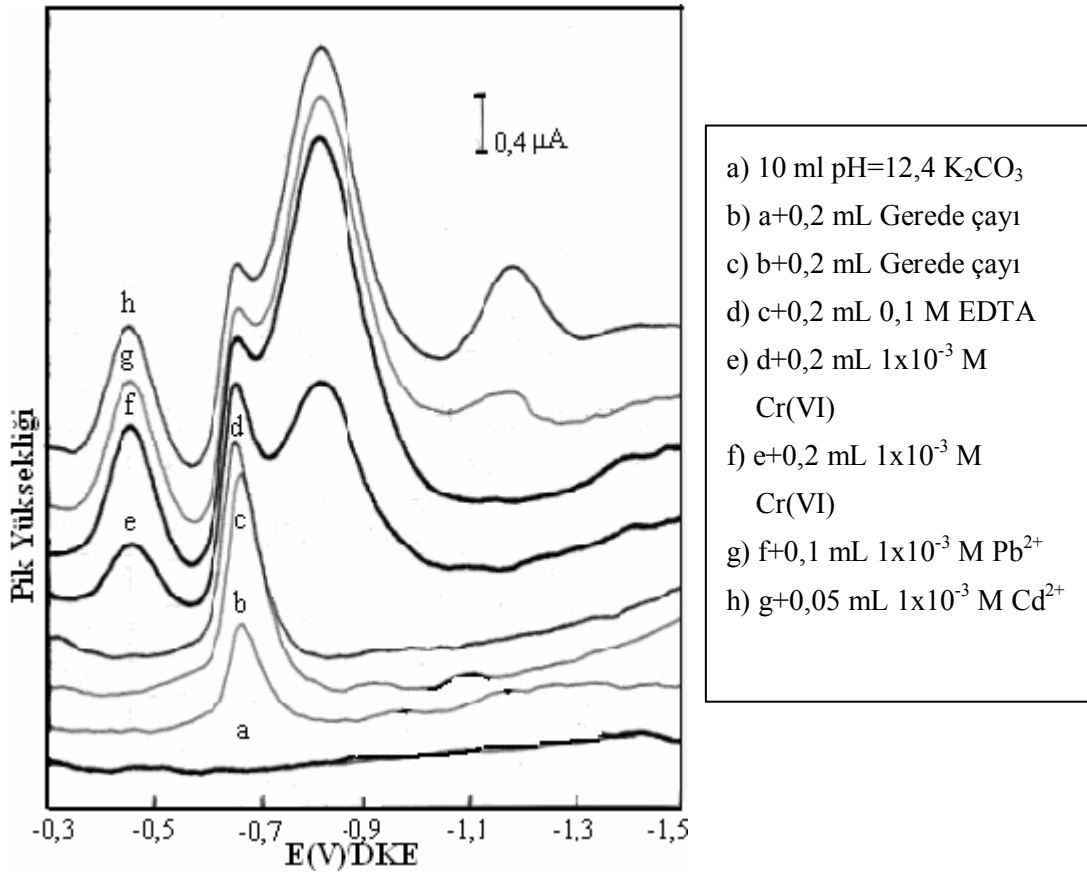
1- pH=12,5 K₂CO₃ çözeltisi üzerine sırasıyla 50 m mesafeden alınan numunelerden ve 1×10^{-3} M standart Cr(VI) çözeltisinden belli hacimlerde ilave edildi. Her ilaveden sonra potansiyel taraması yapılarak polarogramlar alındı. Şekil 4.36' da görüldüğü gibi -0,7 V'da numuneye ait bir indirgenme piki elde edildi. Cr(VI) ilaveleriyle ise

-0,4 ve -0,8 V'da Cr(VI)'nın iki indirgenme piki de gözlemlendi. -0,7 V'da ki numune pikinin Cr(VI) ilaveleriyle büyümediği dolayısıyla bu pikin Cr(VI) ya ait veya Cr(VI) ile ilgili olmadığı düşünüldü. Ayrıca numunede yeterince Cr(VI) bulunsaydı -0,4 V'da da bir pik gözlenmeliydi. Bu değerlendirme ile numunede Cr(VI)'nın olmadığı veya tespit edilemeyen miktarlarda olduğuna karar verildi.



Şekil 4.36 pH=12,5 K_2CO_3 ortamında Gerede çayında Cr(VI)analizi (50 m)

2- NaOH ortamında olduğu gibi -0,7 V'da ki pikin numune ve Cr(VI) etkileşmesine ait olup olmadığından emin olmak için ve bu etkileşimi önlemek amacıyla ortama EDTA ilave edildi (Şekil 4.37). Numune üzerine EDTA ilavesiyle -0,7 V'da ki numune pikinde herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Cr(VI)ilaveleri ile de beklenen potansiyellerde Cr(VI)'nın pikleri elde edildi. Bu durumda K_2CO_3 ortamında -0,7 V'da ki numune pikinin Cr(VI)'ya ait olmadığı ve bu durumda Gerede çayında Cr(VI)'nın bulunmadığına karar verildi.



Şekil 4.37. pH=12,5 K₂CO₃ ortamında Gerede çayında Cr(VI) tayinine, Gerede çayının girişiminin EDTA ile engellenmesi

Gerede Çayında pH=2,5 HNO₃ + KNO₃ Ortamında Cr(III)'ün Nitel ve Nicel Tayini

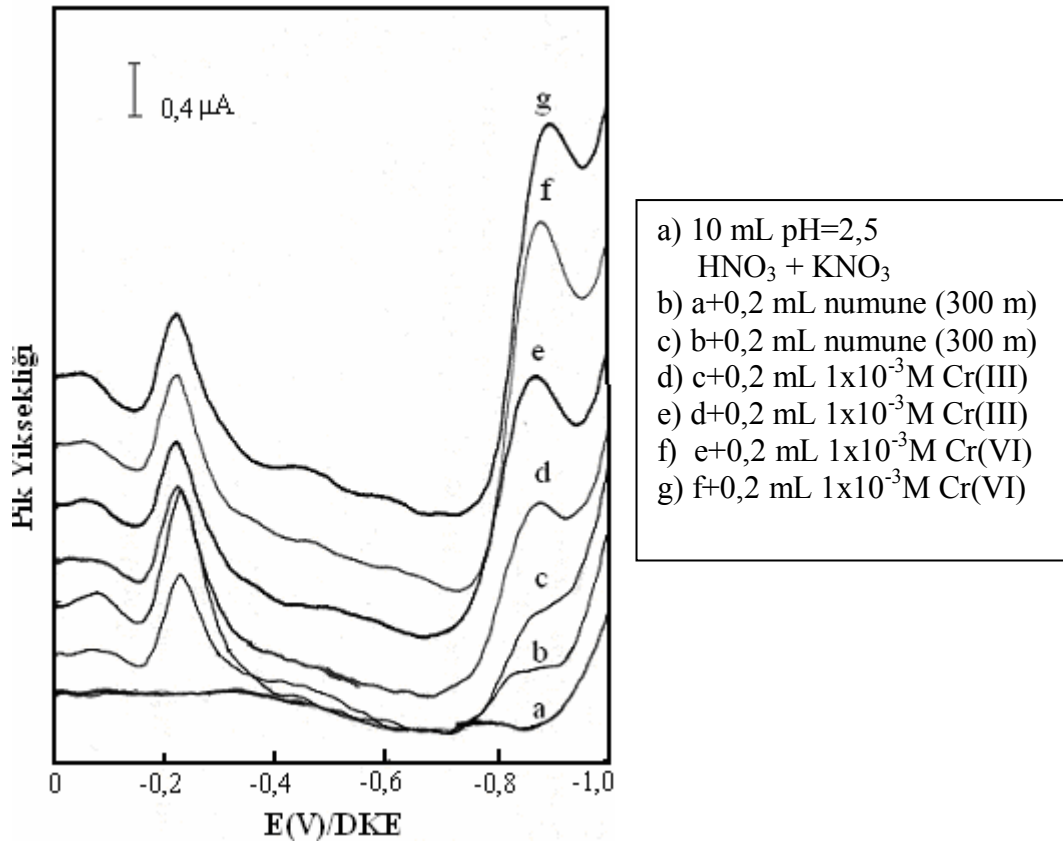
Yapılan ön denemelerde pH=2,5 HNO₃ + KNO₃ ortamında Gerede çayından alınan örneklerin -0,8 V'da bir indirgenme pikine sahip olduğu gözlemlendi. Bu ortamda Cr(III)'ün -0,8V'da bir pike sahip olduğu tespit edilmişti. Gerede çayının sanayi çıkışında sonra 50, 300 ve 2000 m'den alınan su örneklerinden ve 1x10⁻³ M standart Cr(III) çözeltisinden belli hacimler sırasıyla hücredeki pH=2,5 HNO₃ + KNO₃ çözeltisi üzerine ilave edildi. Her ilaveden sonra potansiyel taraması yapılarak polarogramlar alındı. Şekil 4.38'de görüldüğü gibi -0,2 V ve -0,8 V'da numuneye ait iki indirgenme piki elde edildi. Cr(III) ilaveleriyle -0,2 V'da bir değişiklik olmazken -0,8 V'da ise pik yüksekliğinde Cr(III) derişimi ile orantılı artışlar tespit edildi. Standart ve numune ilaveleri ile ölçülen pik yüksekliklerindeki artışlar oranlanarak

Gerede çayındaki Cr(III) derişimi belirlendi. Çizelge 4.5' de verildiği gibi analiz sonucunda 50. metrede $1,5 \times 10^{-3}$ M; 300. metrede $1,0 \times 10^{-3}$ M; 2000. metrede ise $0,6 \times 10^{-3}$ M Cr(III) bulunmuştur.

Çizelge 4.5. pH=2,5 HNO₃ + KNO₃ otamında Cr(III) un gerede çayında analiz sonuçları

*Mesafe (m)	$(G.A. = \bar{x} \pm \frac{t.s}{\sqrt{N}}) \times 10^3$
50	$1,5 \pm 0,66$
300	$1,0 \pm 0,38$
2000	$0,6 \pm 0,095$

*Çayın başlangıç noktası olarak sanayi çıkışı alındı



Şekil 4.38. pH=2,5 HNO₃+0,1M KNO₃ Gerede çayında Cr(III) tayini

4.5.2. Ankara İli çeşme suyu ve Van Yöresi Engil ve Erciş Çayı numunelerinde kromun türlendirilmesi

- Gerede çayı örneklerinde Cr(VI) ve Cr(III) tayini için uygulanan işlemler Ankara ili çeşme suyu ve Van gölüne dökülen Engil ve Erciş Çaylarından alınan örneklerle de uygulandı. pH=12,5 NaOH/NaAc ve pH=12,5 K₂CO₃ ortamlarda yapılan çalışmalar sonucu bu numunelerde Cr(VI) tespit edilemedi.

- Cr(III)'nın tayini için en uygun elektrolit ortam olarak önerdiğimiz pH=2,5 HNO₃/KNO₃ ortamında yine Ankara ili çeşme suyu ve Van gölüne dökülen Engil ve Erciş Çaylarında Cr(III) varlığı araştırıldı ve pH=2,5 HNO₃/KNO₃ ortamında Cr(III) tespit edilemedi.

KAYNAKLAR

- 1- International Agency for Research on Cancer (IARC), *IARCIARC, Lyon*, 49 (1990).
- 2- McCleverty, J. A., Meyer T. J., Wedd, A.G., "Comprehensive Coordination Chemistry II, 1st Ed.", Elsevier Pergamon, 4: 314-393 (2004).
- 3- Girard, L., Hubert J., "Speciation of Chromium (VI) and Total Chromium Determination in Welding Dust Samples by Flow-injection Analysis Coupled to Atomic Absorption Spectrometry", *Talanta* , 43(11): 1965-1974 (1996).
- 4- Collins, C. H., Pezzin, S. H., Rivera, J. F. L., Bonato, P. S., Windmoller, C. C., Archundia C., Collins, K. E., "Liquid Chromatographic Separation of Aqueous Species of Cr(VI) and Cr(III)", *Journal of Chromatography A*, 789: 469-478 (1997).
- 5- Rao, T. P., Karthikeyan, S., Vijayalekshmy, B., Iyer, C.S.P., "Speciative Determination of Chromium(VI) and Chromium(III) Using Flow-injection On-line Preconcentration and Flame Atomic-Absorption Spectrometric Detection", *Analytica Chimica Acta*, 369 (1998).
- 6- Bermejo-Barrera, P., Barciela-Alonso, M.C., Perez-Fernandez, B., Bermejo-Barrera, A., "Direct Speciation Analysis of Cr(VI) by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Based on the Volatilization of Cr(III)-Thenoyltrifluoroacetate From the Graphite Furnace", *Spectrochimica Acta Part B*, 58: 167-173 (2003).
- 7- Liang, P., Shi, T., Lu, H., Jiang, Z., Hu, B., "Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by Nanometer Titanium Dioxide Micro-column and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B*, 58: 1709-1714 (2003).
- 8- Yalçın, S., Apak, R., "Chromium (III,VI) Speciation Analysis with Preconcentration on a Maleic Acid-functionalized XAD Sorbent", *Analytica Chimica Acta*, 505: 25-35 (2004).
- 9- Krishna, M.V. B., Chandrasekaran, K., Rao, S. V., Karunasagar, D., Arunachalam, J., "Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in Waters Using Immobilized Moss and Determination by ICP-MS and FAAS", *Talanta*, 65: 135-143 (2005).
- 10- Themelis, D. G., Kika, F. S., Economou, A., "Flow Injection Direct Spectrophotometric Assay for the Speciation of Trace Chromium(III) and Chromium(VI) Using Chromotropic Acid as Chromogenic Reagent", *Talanta*, 64: 132-136 (2006).

- 11- El-Shahawia, M.S., Hassanb, S.S.M, Othmanc, A.M., Zyadaa, M.A., El-Sonbatia, M.A., “Chemical Speciation of Chromium(III,VI) Employing Extractive Spectrophotometry and Tetraphenylarsonium Chloride or Tetraphenylphosphonium Bromide as Ion-pair Reagent”, *Analytica Chimica Acta* ,534: 319–326 (2005).
- 12- Panicheva, N., Mandiwanaa, T. K., Kataevab, M., Siebertc, S., “Determination of Cr(VI) in Plants by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry After Leaching with Sodium Carbonate”, *Spectrochimica Acta Part B*, 60: 699– 703 (2005).
- 13- Narina, I., Surme, Y., Soylak, M., Dogan, M., “Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in Environmental Samples by Solid Phase Extraction on Ambersorb 563 Resin”, *Journal of Hazardous Materials*, 85: 156-165 (2006).
- 14- Smart, N.G., Hitchman, M. L., Ansell, R. O., Fortune, J. D., “Chromium (VI) Determination at a Rotating Disc Electrode”, *Analytica Chimica Acta*, 292(1-2): 77-80 (1994) .
- 15- Li, Y., Xueb, H., “**Determination of Cr(III) and Cr(VI) Species in Natural Waters by Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry**”, *Analytica Chimica Acta*, 448, 121–134 (2001).
- 16- Domínguez, O., Arcos, M. J., “Simultaneous Determination of Chromium(VI) and Chromium(III) at Trace Levels by Adsorptive Stripping Voltammetry”, *Analytica Chimica Acta*, 470: 241–252 (2002).
- 17- Crosmun, S. T., Mueller, T. R., “Determination of Chromium (VI) In Natural Waters by Differential Pulse Polarography”, *Analytica Chimica Acta*, 75(1): 199-205 (1975).
- 18- Palrecha, M. M., Kulkarni, A. V., Dhaneshwar, R. G., “Determination of Chromium in Water And Air by Differential Pulse Polarography”, *Transactions of the SAEST*, 22(3): 157-62 (1987).
- 19- Patwardhan, A.A., Joshi, A.P., “Determination of Trace Chromium by Differential-Pulse Polarography”, *Journal of Indian Chemical Society* , 65(6): 441-2 (1988).
- 20- Cox, J. A., West, J. L., Kulesza, P. J., “ Determination of Chromium (VI) by Differential - Pulse Polarography With A Sodium Fluoride Supporting Electrolyte”, *Analyst*,109(7): 927-30 (1984).
- 21- Harzdorf, C., Janser, G., “The Determination of Chromium (VI) in Waste Water and Industrial Effluents by Differential Pulse Polarography”, *Analytica Chimica Acta*, 165: 201-7 (1984).

- 22- Hong, T., Czae, M. Z., “Determination of Chromium (VI) by Differential - Pulse Polarography With A Sodium Borate Supporting Electrolyte”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 9(2): 77-80 (1988).
- 23- Hsieh, S. A. K., Ma, T. S., “ Trace Analysis of Toxic Metals, III. Determination of Chromium as Trivalent Chromium by Differential Pulse Polarography”, *Mikrochimica Acta*, 3(1-6): 167-74 (1988).
- 24- Esteban, M., Arino, C., Ruisanchez, I., Larrechi, M. S., Rius, F. X., “Expert System For The Voltammetric Determination of Trace Metals. Part IV. Methods for Speciation of Chromium and Arsenic”, *Analytica Chimica Acta*, 285(1-2): 193-208 (1994).
- 25- Hsieh, A. K., “Determination of Trivalent and Hexavalent Chromium Ions and Impurities in Trivalent Chromium Baths by Differential Pulse Polarography”, *Plating and Surface Finishing*, 77(10): 58-61 (1990).
- 26- Korolczuk, M., “Voltammetric Determination of Traces of Cr(VI) in The Presence of Cr(III) and Humic Acid”, *Analytica Chimica Acta*, 414(1-2): 165-171 (2000).
- 27- Koçberber, N., “Deri Endüstrisi Atık Sularındaki Kromun Mikrobiyal Yolla Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1 (2003).
- 28- İnternet: Devlet Planlama Teşkilatı, “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Krom Çalışma Grubu Raporu”, <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/metalmad/oik637.pdf> (2001).
- 29- Kasal, K.İ., “Deri Endüstrisi Atıksularından Krom(III) Geri Kazanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 25-40 (2000).
- 30- Büyükerkek, T., “Sudaki Kromun Membranlar Kullanılarak Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 1-9 (2004).
- 31- Pechova A., Pavlata L., “Chromium as an essential nutrient: a review”, *Veterinarni Medicina*, 52(1): 1–18 (2007).
- 32- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, J.F., “Fundamentals Analytical Chemistry, 1”, Kılıç, E., Köseoğlu, F., *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 460-494 (2004).
- 33- Gündüz, T., “İnstrümental Analiz”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 1033-1113 (2002).
- 34- Tatar, Y., “Bolu İl Gelişme Planı Çevre ve Mekansal Yapı”, *Devlet Planlama Teşkilatı (DPT)Yayını*, 57-58 (2004).

- 35- Chunhua, D., Zheng, S., Huiquan, L., Yi, Z., "Solid-Liquid Equilibria of $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ System", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51(1): 104-106 (2006).
- 36- Cui, J., Yi, Z., "Study on the $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ System", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 45(6): 1215-1217 (2000).
- 37- Meites, L., "Polarographic Teechniques", *Interscience Publishers*, 623-711, (1965).
- 38- Olazabal, M. A., Nikolaidis, N. P., Suib, S. A., Madariaga, J. M., "Precipitation Equilibria of the Chromium(VI)/Iron(III) System and Spectroscopic Characterization of the Precipitates", *Environ. Sci. Technol.*, 31(10): 2898-2902 (1997).
- 39- Mineely, P. J., "Characterization of some new alkali iron hydroxide chromates, $\text{M}_2\text{Fe}_3(\text{OH})_5(\text{CrO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (M=lithium, sodium)", *Thermochimica Acta*, 137(2): 197-204 (1989).
- 40- Mineely, P. J., "Thermal decomposition of some iron (III) chromates" *Australian Journal of Chemistry*, 41(2): 263-8 (1988).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : MOHAMMED, Nabeel
 Uyuğu : IRAK
 Doğum tarihi ve yeri : 21.05.1978 Kerkük
 e-mail :nebilmehmet@yahoo.com

Eğitim Derece	Eğitim birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	2007
Lisans	Bağdat Üniversitesi / Kimya Bölümü	2001
Lise	Kerkük Lisesi	1996

Yabancı Dil

İngilizce, Arapça