

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SİYANÜRİK ASİT İLE Hg(II)'NİN DOLAYLI
TAYİNİNDE POLAROGRAFİ TEKNİĞİNİN
KULLANILMASI VE *CHLOROPHYTUM COMOSUM*
BİTKİSİNE UYGULANMASI**

**Tezi Hazırlayan
Fatma Göknur ÖZDEMİR KUM**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Hilal İNCEBAY**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

Temmuz 2019

NEVŞEHİR

KABUL VE ONAY SAYFASI

Dr. Öğr. Ü. Hilal İNCEBAY danışmanlığında **Fatma Göknur ÖZDEMİR KUM** tarafından hazırlanan “Siyanürik Asit ile Hg(II)’nin Dolaylı Tayininde Polarografi Tekniğinin Kullanılması ve *Chlorophytum Comosum* Bitkisine Uygulanması” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

09/07/2019

JÜRİ

Başkan : Prof. Dr. Fatma KARİPCİN

Üye : Dr. Öğr. Üyesi. Betül ERTEKİN

Üye : Dr. Öğr. Üyesi. Hilal İNCEBAY

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 21/08/2019 tarih ve 51-494 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

23/8/2019
Prof. Dr. Şahlan ÖZTÜRK
Enstitü Müdürü
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Fatma Gökür ÖZDEMİR KUM



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında engin bilgisi ve tecrübesi ile yanımda olan, asla emeğini esirgemeyen tez yazım aşamasında bana her türlü kolaylık sağlayan ve destek veren sevgili danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Hilal İNCEBAY'a teőekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasının planlamasında ve araştırılmasında bana yardımcı olan sayın hocam Doç. Dr. Ümmihan T. YILMAZ'a teőekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar alışmaları sırasında bana her konuda yardımcı olan ve destek veren benimle birlikte emekle çalışan sevgili arkadaşım Saliha ALAN'a yardım ve desteklerinden dolayı teőekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans sürecinde desteğini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve eşime teőekkürlerimi sunarım. Son olarak maddi manevi olarak yanımda olan, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, canım babam Fırat ÖZDEMİR'e teőekkürlerimi sunarım.

**SİYANÜRİK ASİT İLE Hg(II)'NİN DOLAYLI TAYİNİNDE
POLAROGRAFİ TEKNİĞİNİN KULLANILMASI VE *CHLOROPHYTUM
COMOSUM* BİTKİSİNE UYGULANMASI**

(Yüksek Lisans Tezi)

Fatma Gökür ÖZDEMİR KUM

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Temmuz 2019

ÖZET

Bu çalışma kapsamında çeşitli rutin analizlerde kullanmak amacıyla Cıva (Hg(II)) iyonlarının belirlenmesine yönelik yeni ve basit bir metot kullanılarak dolaylı tayini gerçekleştirilmiştir. Hg(II)'nin dolaylı olarak belirlenmesinde diferansiyel puls polarografisi (DPP) yöntemi kullanılmıştır. Polarografi hücresindeki (Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisine (pH=10,5), miktarı bilinen siyanürik asit (CA) ve bilinmeyen miktarda Hg(II) örneği eklenerek Hg(II) ile reaksiyona girdikten sonra CA'nin pik akımlarında meydana gelen azalmaya dayalı olarak Hg(II) miktarı hesaplanmıştır. Hg(II) konsantrasyonlarına bağlı pik akımları 20,0 µM~120,0 µM aralığında doğrusallık göstermiş ve saptama limiti 6,7 µM olarak hesaplanmıştır. Önerilen yöntem, Hg(II) çözeltisi ile ıslatılan *C. comosum* bitkisine ait kuru yaprak örneklerindeki Hg(II) tayininde başarılı bir şekilde uygulanmıştır. *C. comosum* bitkisindeki Hg(II)'nin dolaylı olarak belirlenmesi için genişletilmiş voltametrik sonuçlar, İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve her iki yöntem ile elde edilen verilerin uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Bazı inorganik ve organik tuzların kalıntılarının Hg(II) iyonlarının tayini için geliştirilen yöntem üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Elde edilen düşük standart sapmalar ve yüksek geri kazanımlar diferansiyel puls polarografisi yönteminin yüksek doğruluk ve hassasiyette olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: *Dolaylı tayin, Hg (II), Polarografi, Siyanürik asit*

Tez Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Hilal İNCEBAY

Sayfa Adeti: 62

**USE OF POLAROGRAPHY TECHNIQUE OF INDIRECT DETERMINATION
OF Hg (II) WITH CYANURIC ACID AND APPLICATION TO
*CHLOROPHYUM COMOSUM***

(M. Sc. Thesis)

Fatma Gökür ÖZDEMİR KUM

**NEVSEHIR HACI BEKTAS VELI UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

July 2019

ABSTRACT

In this study, it was performed using a new and simple method for the determination of Mercury (Hg(II)) ions so that it can be used in various routine analyses. A differential pulse polarographic (DPP) method has been used for the indirect determination of Hg(II) ions. A amount of known cyanuric acid (CA) in polarography cell (Britton-Robinson (BR) buffer, pH=10.5) was added an unknown Hg(II) sample and the Hg (II)concentration is calculated simply from the decrease in the CA peak after reaction with Hg(II). The linear concentration range was between 20 µM and 120 µM and limit of detection was calculated to be 6.7 µM. The proposed method was successfully applied to the determination of Hg(II) in the dried leave samples belong to *C. comosum* plant that watered with Hg(II) solution. The method was extended to the indirect determination of Hg(II) in *C. comosum* plant and results were in agreement with that obtained by a spectrometric comparison method Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Effects of some commonly found inorganic and organic salts on the developed method were also investigated for the determination of the trace Hg(II) ions. The sufficiently good recoveries and low standard deviations of the data reflect the high accuracy and precision of the proposed differential pulse polarographic method.

Keywords: *Hg(II), Trace determination, Polarography, Cyanuric acid*

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hilal İNCEBAY

Page Number: 62

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİMİ	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
1 BÖLÜM	1
GİRİŞ	1
2 BÖLÜM	3
GENEL BİLGİLER	3
2.1 Voltametri	3
2.2 Uyarma Sinyalleri	3
2.3 Voltametri Teknikleri.....	5
2.3.1 Doğrusal Taramalı Voltametri	5
2.3.2 Kare Dalga Voltametri	5
2.3.3 Diferansiyel Puls voltametri	6
2.3.4 Dönüşümlü Voltametri	7
2.3.5 Polarografi	8
2.4 Voltametricide Kullanılan Elektrotlar.....	10
2.4.1 Çalışma Elektrodu	10
2.4.1.1 Damlayan Civa Elektrodu	10
2.4.2 Karşıt Elektrot	11
2.4.3 Referans Elektrot.....	12
2.5 <i>Chlorophytum Comosum</i>	12
2.5.1 Dağılım ve Yaşam Alanı	12
2.5.2 Ekolojisi	13
2.5.3 Kullanım Alanları.....	13
2.6 Ağır Metallerin Etkileri ve Kullanım Alanları.....	14
2.6.1 Cıva	15
3 BÖLÜM	18

MATERYAL-YÖNTEM VE BULGULAR	18
3.1 Kullanılan Kimyasallar	18
3.2 Kullanılan Cihazlar	19
3.2.1 Voltametri Cihazı	19
3.2.2 Azot Gazı.....	20
3.2.3 pH metre	20
3.2.4 ICP-MS.....	20
3.2.5 Britton–Robinson (BR) Tampon Çözeltisi.....	20
3.3 Belirteçler	21
3.4 Çözeltilerin Hazırlanması.....	21
3.5 Analitik Prosedürler	22
3.6 Elektroaktif İyonların Girişim Etkilerinin İncelenmesi	23
3.7 Numune Alma Ve Hazırlık	23
3.8 Yaprak Numunesinin Mikrodalga ile Çözünmesi.....	23
3.9 Numune Uygulaması.....	24
4 BÖLÜM.....	25
TARTIŞMA VE SONUÇ	25
4.1 Destek Elektrolitin belirlenmesi.....	25
4.2 Siyanürik asit (CA) ve Hg (II) arasındaki reaksiyona ilişkin ön deneyler	26
4.3 Kalibrasyon ve tayin sınırları	29
4.4 Analitik performans	31
4.5 Girişim Çalışmaları	32
4.6 Analitik Uygulamalar	36
5 BÖLÜM.....	39
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	49

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1 Farklı destek elektrolit çözeltilerinin etkileri	25
Tablo 4.2 1×10^{-3} M siyanürik asidin BR tamponunda polarografik davranışının incelenmesi (5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV/s puls genliği).....	26
Tablo 4.3 DPP ile belirlenen, sentetik numunelerdeki Hg(II) eldesi	32
Tablo 4.4 Hg(II)'nin (20 μ M) diferansiyel puls polarografisi ile belirlenmesinde etkileşime neden olan türlerin (200 μ M) etkisi.....	36



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Voltametricde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.....	4
Şekil 2.2 Kare dalga voltametricinde uyarma sinyali oluşumu.....	6
Şekil 2.3 Diferansiyel puls voltametrici için sinyal grafiği.....	7
Şekil 2.4 Doğrusal Taramalı ve dönüşümlü voltametric tekniklerinde zamana göre değişim grafiği.....	8
Şekil 2.5 Tipik bir voltametric hücresi	9
Şekil 2.6 Damlayan Civa Elektrodu.....	11
Şekil 2.7 Chlorophytum Comosum Bitkisi.....	12
Şekil 3.1 Bas Model Elektrokimyasal Analizör.....	19
Şekil 3.2 Azot gazı ile çalışan asılı damla civa elektrot sistemi	19
Şekil 4.1 CA ve Hg (II) arasındaki etkileşimden faydalanılarak Hg (II) iyonlarının belirlenmesi amacıyla geliştirilen dolaylı polarografik yöntemin şematik gösterimi.....	28
Şekil 4.2 Hg(II) iyonlarının azotlu heterosiklik halka yapısının CA ile koordinasyon mekanizması.....	29
Şekil 4.3 Damlayan civa elektrotta farklı konsantrasyonlardaki Hg(II) iyonlarının DPP tekniği ile alınan polarogramları	30
Şekil 4.4 DPP tekniği ile 10 mL pH=10,5 BR tamponu ortamındaki 1×10^{-3} M CA'nın ard arda eklenen Hg(II) iyonları ile CA'in pik akımında meydana gelen azalmadan yararlanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği	31
Şekil 4.5 DPP tekniği ile 10 mL pH 10,5 BR tampon ortamında Zn^{+2} iyonlarının Hg(II) iyonlarının tayinine girişim etkisinin incelenmesi	33
Şekil 4.6 DPP tekniği ile 10 mL pH 10,5 BR tampon ortamında Mn^{+2} iyonlarının Hg(II) iyonlarının tayinine girişim etkisinin incelenmesi	34
Şekil 4.7 DPP tekniği ile 10 mL pH 10,5 BR tampon ortamında Histaminin Hg(II) iyonlarının tayinine girişim etkisinin incelenmesi	35
Şekil 4.8 Yaprak Numunelerine Hg(II) iyonları eklemeleriyle CA'in pik akımlarındaki değişimin DPP tekniği ile incelenmesi	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Kısaltmalar</u>
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klörür
BAS	Bioanalitik Sistemler
BR	Britton-Robinson
CA	Siyanürik Asit
C.Comosum	Chlorophytum comosum
CV	Dönüşümlü voltametri
DC	Normal Polaragrafi
DCE	Damlayan Civa Elektrot
DKE	Doymuş Kalomel Elektrod
DPP	Diferansiyel puls polarografisi
ICP-MS	İndüktif Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
<i>I</i>_{pa}	Anodik Pik Akımı
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Tayin Sınırı
Pt	Platin
PTFE	Politetrafloroetilen
R²	Korelasyon Katsayısı
RSD	Rölatif Standart Sapma
S/N	Sinyal/Gürültü oranı
Sb	Blank Ölçümlerinin Standart Sapması
SHE	Standart Hidrojen Elektrot

1 BÖLÜM

GİRİŞ

Hg(II) iyonları, su ortamında son derece yüksek zehirlilik yaratan çevre kirleticilerdendir. İnsan sağlığı ve çevre açısından ciddi tehdit yaratabilir [1,2].Cıvanın besin zinciri aracılığıyla insan vücudunda birikerek, beyin hasarı, organ işlevlerinin engellenmesi ve bağışıklık sistemi dengesinin bozulması gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açtığı bilinmektedir [3].Bu nedenle Hg(II) iyonlarının gıda maddeleri, ilaç ve biyolojik ürünlerdeki eser konsantrasyonlarının hızlı bir şekilde belirlenmesini sağlayan son derece yüksek hassasiyette yöntemlerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir [4].

Hg(II) genellikle birçok doğal maddede çok düşük konsantrasyonlarda mevcuttur ve bu nedenle tayini için yüksek hassasiyette yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla spektroskopi, kromatografi, florometri gibi yöntemler kullanılabilir [5]. Hg(II) tayini için alev iyonizasyon belirlemesi ile gaz kromatografisi (GC-FID) [6] immunokromatografik bant araştırması [7] floresans belirleme [8] fotoluminesans belirleme [9] soğuk buhar akış enjeksiyonu ile emilim spektrometrisi [10] endüktif çiftlenmiş plazma ile kütle spektroskopisi (ICP-MS) [11,12] spektrofotometri [13] spektrofotometri [14] yöntemi gibi çok sayıda yöntem literatürlerde rapor edilmiştir. Bu yöntemler karmaşık matrisler içerisindeki metallerin tayini için güvenli bir şekilde kullanılabilir, ancak elektrokimyasal tekniklerle karşılaştırıldığında yüksek maliyetlidirler ve analiz için gelişmiş cihazların kullanılması gerekmektedir. Ayrıca bu yöntemler geniş bir çalışma alanı ve düşük tayin sınırı ortaya koymasının yanı sıra zahmetli numune hazırlama, özütleme süreci ve uzun analiz süresi gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Buna karşılık elektroanalitik yöntemler, yüksek hassasiyet, ucuz ekipmanlar, düşük maliyet ve göreceli basitlik gibi avantajlara sahiptir [15].

Hg(II) tayini için kullanılan spektroskopik yöntemlerin çok sayıdaki dezavantajlarını gidermek için oligonükleotidler [16], DNA veya DNA enzimleri [17], konjuge polimerler [18], proteinler [19] ve altın nanoparçacıklara [20] dayalı olarak çeşitli sensörler geliştirilmiştir. Cıvanın tayin edilebilmesi için

spektroskopik yöntemlerin yanısıra farklı kolorimetrik veya floresans tabanlı optik sensörler de geliştirilmiştir [21]. Kolorimetrik sensörlerin büyük bir kısmı genellikle organik ortamlarda bulunan organik moleküllerin kullanılmasına dayalıdır ve bu sensörlerin çoğunda pratikteki kullanımları ile ilgili bazı kısıtlamalar vardır; kötü seçicilik ve hassasiyet, diğer uyumlu metallerle etkileşim, yeniden kullanılmasının zor olması ve sulu çözeltilerdeki Hg(II)'nin belirlenmesi için geçerli olan seçicilik ve hassasiyet gibi özellikleri karşılamamaktadır. Ayrıca bu sensörlerin genelinde belirleme elemanı olarak nükleik asitler veya enzimler kullanıldığı için maliyet çok yüksek olmakta ve uygulamalarda çok fazla zaman harcanmaktadır. Ayrıca Hg(II)'nin elektrokimyasal yöntemlerle belirlenmesine yönelik kimyasal değiştiricilerin kullanıldığı fonksiyonelleştirilmiş karbon elektrotlara dayalı çalışmalar da literatürlerde mevcuttur [19,22]. Ancak bu yöntemlerin bir çoğunda katı elektrotlara işlev kazandırmak için yapılan modifikasyon basamakları bir maliyet ve süreç gerektirir. Bununla birlikte gerçek numuneler içerisinde düşük seviyelerde bulunan Hg(II) iyonunun belirlenmesi için gereken hassasiyetin elde edilmesi konusunda bazı zorluklar yaşanabilir. Bu nedenle çeşitli numunelerde Hg(II)'nin belirlenmesi için daha hassas ve ekonomik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Hg(II)'nin anodik sıyırma voltametesinden faydalanılarak Hg(II) iyonlarının belirlenmesine yönelik elektrokimyasal yöntemlerle tayin edilebilmesi için modifiye edilmiş karbon elektrotlar, serigrafi ile oluşturulmuş elektrotlar [23] ve altın gibi metal elektrotların [24,25,26] kullanıldığı birçok araştırma yapılmıştır.

Bu çalışmada, CA ve Hg(II) arasındaki etkileşime dayalı olarak damlayan civa elektrot üzerinde dolaylı Hg(II) tayini için DPP yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde zaman alan ve kontaminasyon tehlikesi taşıyan ayrıştırma ve ön-konsantrasyon işlemlerine ihtiyaç duyulmamış ve DPP ile elde edilen sonuçlar, damlayan civa elektrot kullanımı ile elektrot davranışının geçmişinden bağımsız kılınmasından dolayı yüksek tekrarlanabilirlik göstermiştir. Geliştirilen dolaylı yöntem Hg(II) çözeltisi ile ıslatılmış olan *C.Comosum* bitkisine ait kuru yaprak numunelerindeki Hg(II)'nin belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanmış ve sonuçların ICP-MS karşılaştırma yöntemi ile elde edilenlerle uyum içerisinde olduğu gözlemlenmiştir.

2 BÖLÜM

GENEL BİLGİLER

2.1 Voltametri

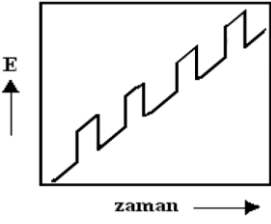
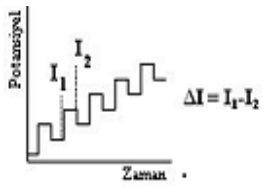
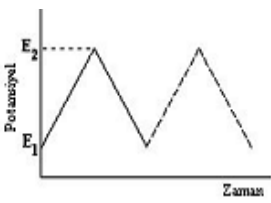
Voltametri, bir indikatör veya çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar. Maddelerin elektrokimyasal özelliklerinden yararlanarak, kalitatif ve kantitatif analizlerinin yapıldığı yöntemlere elektroanalitik yöntemler denir [27]. Elektroanalitik yöntemler, farklı yükseltgenme basamağındaki türlerin kolayca saptanabilmesi, bu yöntemlerin uygulanmasını sağlayan kromatografik ve spektrofotometrik yöntemlere göre çok daha ucuz ve genellikle kimyasal türlerin analitik derişimini belirtmesi gibi üstünlüklere sahiptir [28].

2.2 Uyarma Sinyalleri

Voltametricde, bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Zamana göre elektroda uygulanan farklı voltajların voltaj-zaman fonksiyonlarına uyarma sinyali denmektedir. Voltametricde en çok kullanılan uyarma sinyallerinin en basiti çalışma elektrodunun potansiyelinin zamanla doğrusal olarak değiştirildiği doğrusal taramalı voltametricdir. Hücrede oluşan akım, zamanın bir fonksiyonu olarak (ve böylece uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak) kaydedilir. Yaygın olarak diğer kullanılan dalga formları üçgen dalga ve pulslu dalga formlarıdır. Polarografi ve hidrodinamik voltametricde uyarma sinyali doğrusal taramadır. Burada hücreye uygulanan potansiyel- zaman fonksiyonu doğrusal bir şekilde arttırılır. Sonrasında hücrede oluşan akım ve uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. DPP ve kare dalga voltametricinde puls tipi uyarma siyallerinde akımlar, pulsların ömrüne göre çeşitli zamanlarda ölçülür. Dönüşümlü voltametricde ise üçgen sinyallerde biri maksimum iken diğerinde minimum değer arasında potansiyel

değişir. Bu şekilde belirtilen değerlerde artma azalma sürekli tekrarlanırken potansiyelin bir fonksiyonu olarak akım ölçülür [29].

Voltametrde, bir mikroelettrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Voltametrde en çok kullanılan uyarma sinyallerinin üç tanesinin dalga şekli Şekil 2. 1.'de verilmiştir. Şekil 2.1-a ve b'de iki puls tipi uyarma sinyali görülmektedir. Akımlar bu pulsların ömrü süresince çeşitli zamanlarda ölçülür. Potansiyel, Şekil 2.1-c'de görülen üçgen şeklindeki dalga ile iki değer arasında devreder. Önce bir maksimuma kadar doğrusal olarak artar ve sonra aynı eğimle orijinal değerine doğrusal olarak azalır. Bu işlem, akımın zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilirken defalarca tekrarlanabilir. Bir tam devir 100 veya daha fazla saniye sürebilir veya bir saniyeden daha az sürede tamamlanabilir [30].

İsim	Dalga Şekli	Voltametrinin Tipi
a) Diferansiyel Puls		Diferansiyel Puls Polarografisi
b) Kare Dalga		Kare Dalga Voltametrisi
c) Üçgen		Dönüşümlü Voltametri

Şekil 2.1 Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri [30].

2.3 Voltametri Teknikleri

- Potansiyostatik (potansiyel sabit)
- Galvanostatik (akım sabit)
- Potansiyodinamik (akım ve potansiyel değişken)

Voltametik yöntemler potansiyel uyarma sinyallerine göre sınıflandırılırsa;

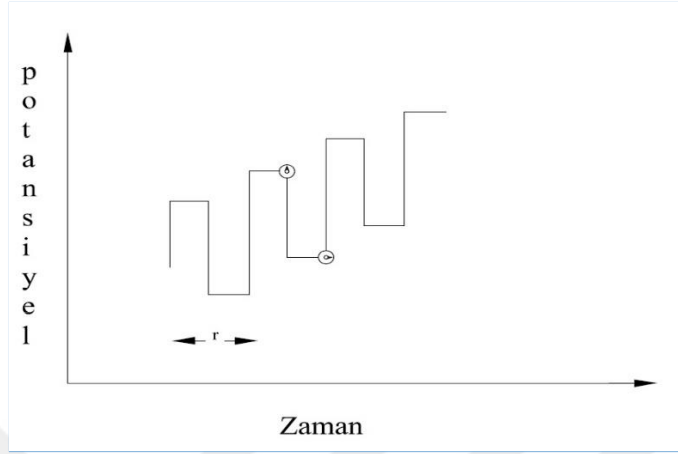
- Doğrusal taramalı voltametri
- Kare dalga voltametri
- Diferansiyel puls voltametri
- Dönüşümlü voltametri olarak sınıflandırılır.

2.3.1 Doğrusal Taramalı Voltametri

Bir hücrede potansiyel, doğrusal olarak artarken veya azalırken akımın ölçülmesine dayanan bu yöntem hidrodinamik voltametri ve polarografi için esas oluşturur. Genellikle $10-1000 \text{ mVs}^{-1}$ potansiyel aralığında doğrusal potansiyel taraması gerçekleştirilir. Çalışma elektrodunun potansiyeli başlangıç potansiyelinden, analitin indirgenme veya yükseltgenme potansiyeline doğru zamanla doğrusal olarak değişir [31].

2.3.2 Kare Dalga Voltametri

Çalışma elektroduna uygulanan sinyal ile pulsun toplamı kare dalga formunu verir. Bu yöntem son derece hızlı olmasından diğer yöntemlere göre daha üstündür. Voltamogramın elde edilmesi 10 ms 'den daha kısa sürer. Deney yapılırken ölçümler hızlı gerçekleştiğinden, birkaç voltametik taramanın sinyal ortalaması alınarak analizin kesinliği artırılabilir. Tayin sınırları 10^{-7} ile 10^{-8} M arasındadır [32].

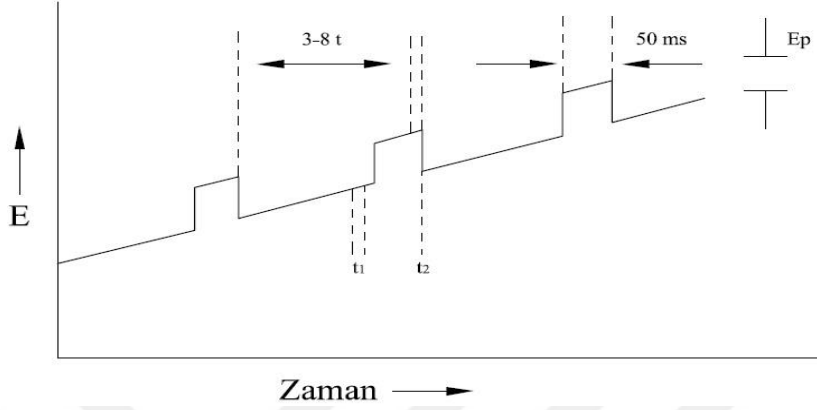


Şekil 2.2 Kare dalga voltametrisinde uyarma sinyali oluşumu [32].

Şekil 2.2.'de kare dalga voltametrisinde elde edilen basamaklı sinyal görülmektedir. Basamaklı sinyalde her basamağın boy ve puls periyodu eşit olup yaklaşık 5 ms civarındadır.

2.3.3 Diferansiyel Puls voltametri

Voltametrik hücreye uygulanan potansiyel pulsları sonucu oluşan akım, uygulanan pulsların ömrü süresinde zamanın fonksiyonu olarak ölçülür (Şekil 2.3.). Hassasiyet sınırı 10^{-8} M olduğundan doğrusal taramalı voltametriye göre daha fazla tercih edilir. Normal puls ve diferansiyel puls olmak üzere iki çeşidi vardır. Normal puls polarografisinde yarı-dalga potansiyel farkı en az 0,2 V olmalıdır. Diferansiyel puls voltametrisinin diğer polarografik yöntemlerde farkı, potansiyel zaman ayarlaması ve akım ölçme düzeneğinin kapasitif akımın etkisinin en aza indirilmesini sağlayacak bir biçimde olmasıdır [33].



Şekil 2.3 Diferansiyel puls voltametri için sinyal grafiği [33].

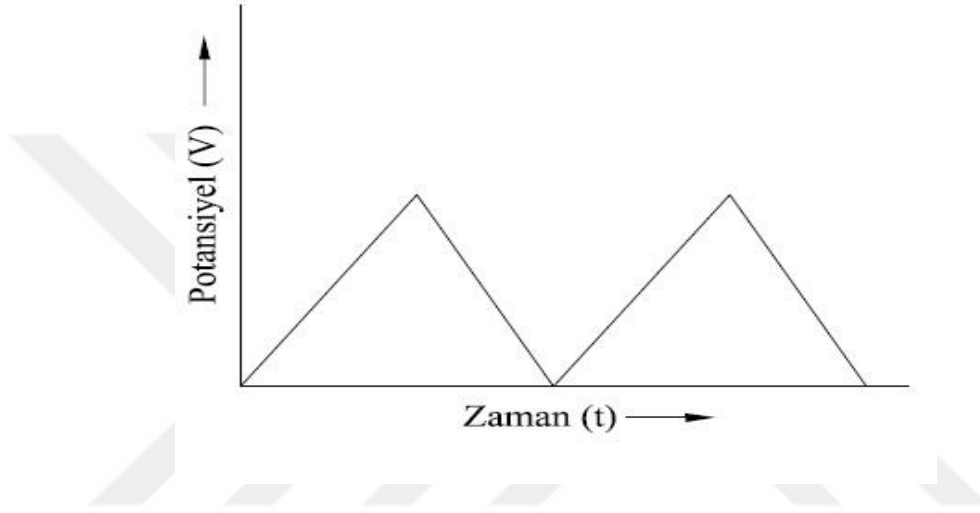
Voltamogramlardaki pik akımlarının yüksekliği, aşağıdaki eşitlikte (Eşitlik 1.1.) de görüleceği gibi ilgili analitin derişimiyle doğru orantılıdır. Burada, $\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E/2)]$ 'dir ve ΔE puls genişliğidir [31].

$$i_p = \frac{nFACD^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad (\text{Eşitlik 1.1})$$

2.3.4 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri elektrokimyasal yöntemlerin içerisinde en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Dönüşümlü voltametri yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının analizinde, reaksiyon ara ürünlerinin gözlenmesinde ve elektrotlarda oluşan ürünlerin oluşum sonrası reaksiyonlarını araştırmada yaygın olarak uygulanabilmektedir. Bu yöntemde potansiyel, zamanla doğrusal olarak değişir ve potansiyel ile zamanın değişmesi tarama hızı olarak tanımlanır. Uygulanan potansiyelin zama göre değişim grafiği Şekil 2.4.'te gösterilmiştir. Potansiyel taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılırsa metod doğrusal taramalı voltametri adını alır. Eğer E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı dönüşümlü voltametri olur. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelir [34]. Doğrusal taramalı voltametri analitik

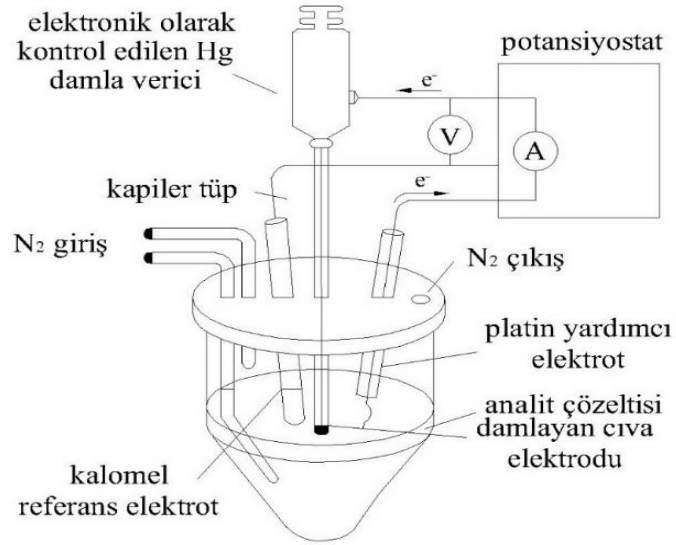
çalışmalar için uygun bir metottur, fakat elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda dönüşümlü voltametri tekniği daha çok kullanılır.



Şekil 2.4 Doğrusal Taramalı ve dönüşümlü voltametri tekniklerinde zamana göre değişim grafiği [34].

2.3.5 Polarografi

Çalışma elektrodu olarak damlayan civa elektrodunun (DCE) kullanıldığı yöntemin adına polarografi denir. Voltametri, elektrot potansiyelinin değiştirilmesi ile elektroliz hücresinden geçen akımın değişmesine dayanmaktadır. Damlayan civa elektrodunun yenilenebilir yüzeyi ve geniş katodik potansiyel aralığından dolayı, polarografide birçok indirgenebilir veya yükseltgenebilir türün tayini yapılabilir. Polarografi tekniği ile kalitatif, kantitatif analizler ve kinetik çalışmalar yapılabilir. Bu teknikle, birçok elementin yanı sıra yükseltgenebilir veya indirgenebilir fonksiyonel grubu bulunan organik bileşiklerin analizi de yapılabilir. Polarografi tekniklerinin çeşitleri arasında; DC polarografisi, DPP, akım-örnekleme polarografisi, kare dalga puls polarografisi, alternatif akım polarografisi bulunmaktadır [35].



Şekil 2.5 Tipik bir voltametri hücresi

Şekil 2.5.'te tipik bir voltametri hücresi ve voltametrik ölçme sistemi görülmektedir. Sistemde bir mikro çalışma elektrodu, bir yardımcı elektrot (karşıt) ve bir referans elektrot bulunmaktadır. Akım geçişleri çalışma ve yardımcı elektrotlarla arasında gerçekleşir. Çalışma ve referans elektrotlar arasında da voltaj kaydedilir. Voltametricte mikro elektrot olarak civa elektrotları kullanımı oldukça yaygındır. Elektrotlarda civanın kullanılma sebepleri;

- Birçok metalle kolaylıkla amalgam verir.
- Her zaman , metalik temiz bir yüzey ile çalışılır.
- Daha negatif potansiyelerde çalışma imkanı sunar.
- Her şekilde civa elektrot imal edilebilir.
- Civanın temizliği daha kolaydır.
- Civanın hidrojen iyonunun indirgenmesine gösterdiği yüksek gerilim sonucunda, termodinamik potansiyeller hidrojen gazı oluşturmadan kurşun ve bakır gibi metallerin elektrot üzerinde birikmesinin mümkün olmadığını göstermesine rağmen, bu metal iyonları, asidik çözeltiden kolaylıkla civanın üzerinde birikir [36].

2.4 Voltametrde Kullanılan Elektrotlar

- Çalışma Elektrodu
- Karşıt Elektrot
- Referans Elektrot

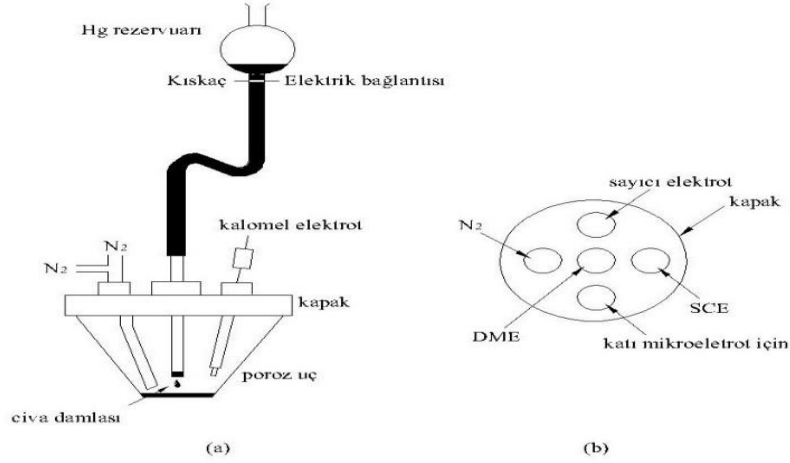
2.4.1 Çalışma Elektrodu

Voltametrde kullanılan elektrotların hem kimyasal hem elektrokimyasal özellikleri önemlidir. Çalışma elektrodu olarak polarlanabilen bir elektrot kullanılır. Durağan ya da döndürülerek kullanılan bu elektrotların her birinin potansiyel çalışma aralığı farklıdır. Bu aralık elektrot türüne bağlı olduğu gibi çözücüye, kullanılan elektrolit türüne ve pH' a bağlıdır. Katodik sınırı hidrojenin oluşumu ya da destek elektrolitin indirgenmesi, anodik sınırı ise elektrot materyalinin ya da çözücünün yükseltgenmesi belirler. Asitlik arttıkça katodik bölge daralır. Elektrolit, metal iyonu ile kompleks oluşturan bir iyon ya da molekül içeriyorsa metal elektrotlara ilişkin anodik bölgede daralma gözlenir [37]. Çalışma elektrodu olarak inert metaller (Pt, Au, Pd gibi), kalayoksit veya indiyumoksit gibi yarı iletken film kaplı elektrotlar, civa elektrotlar ve karbon bazlı elektrotlar kullanılabilir. Analizlerde bu tür elektrotlar doğrudan kullanılabilceği gibi; aşırı gerilimi azaltma, tayin limitini düşürme gibi analiz sonuçlarını iyileştiren koşullar elde etmek için çeşitli bileşiklerle modifiye edilen elektrotlar da kullanılabilir.

2.4.1.1 Damlayan Civa Elektrodu

Polarografik deneylerde kullanılan damlayan civa elektrodu 10 cm boyunda iç çapı ~0,05 mm olan ince bir kılcal borudan oluşmaktadır. Bu kılcal boru içinden civa 50 cm yüksekliğinde bir civa sütunu tarafından itilir. Kılcal borunun çapı oluşan damlanın 2-6 salise arasında kopmasını sağlayacak büyüklüktedir. Oluşan damlanın çapı 0,5–1 mm arasındadır. Bazı uygulamalarda, damlanın ömrü mekanik bir çekiç sistemiyle kontrol edilir ve bu sistemde damla oluştuktan belli bir süre sonra damlayı düşürür. Sıkışmış bir yay, poliüretan uçlu bir tıkaçı kılcal başlığına doğru iterek civanın sürekli olarak akışını önler. Bu tıkaç, kontrol sisteminden gelen bir

sinyle sarmal bobinin uyarılması sonucu kaldırılır. Kılcalların çapı 0,15 mm, tipik bir kılcaldan çok daha geniştir. Bu sebeble, damla oluşumu son derece hızlı olur. Musluk, elektrot destek gövdesine yerleştirilmiş mekanik bir çekiçle düşürülünceye kadar, tam bir damla oluşacak şekilde 50, 100 ya da 200 ms sonra kapatılır. Bu sistemin üstünlüğü boyutu belli ve aynı ölçüde bir damlanın hızlı bir şekilde oluşması ve yüzey alanı sabit hale gelinceye kadar akım ölçümlerinin yapılmasıdır. Bu yöntemle, klasik damlayan bir elektrotta karşılaşılan büyük akım dalgalanmaları önemli ölçüde giderilmiş olur [38]. Şekil 2.6.'da damlayan civa elektrodu sistemi görülmektedir.



Şekil 2.6 Damlayan Civa Elektrodu

2.4.2 Karşıt Elektrot

Karşıt elektrot devreyi tamamlayarak akımın elektrokimyasal hücre içerisinde homojen şekilde dağılmasını sağlar. Platin, grafit, tantal ya da tungsten çubuk gibi inert iletkenler karşıt elektrot olarak kullanılır. Kullanılma amacı, akımın homojen bir şekilde hücre içine dağılmasıdır [39].

2.4.3 Referans Elektrot

Referans elektrot potansiyeli sabit olan bir değere sahip, çalışma elektrodunun potansiyelini ölçmek için kullanılır. Ag/AgCl elektrot, doymuş kalomel elektrot (DKE), standart hidrojen elektrot (SHE) referans olarak kullanılabilir. Çalışma elektrodu yüzeyinde reaksiyonların gerçekleştiği elektrottur [39].

2.5 *Chlorophytum Comosum*

Genellikle örümcek bitkisi olarak bilinen *chlorophytum comosum* güney afrikanın kıyı kesimleri ve tropikal ormanların sınırlarında bulunur. Türkiye’de kurdele çiçeği olarak isimlendirilmiştir (Şekil 2.7) *Chlorophytum comosum* yaklaşık 60 cm (24 inç) yüksekliğe kadar büyür. Etli, yumru köklü yaklaşık 5-10 cm (2-4 inç) uzunluğundadır. Uzun ve dar yapraklar 20-45 cm (8-18 inç) uzunluğa ulaşır ve yaklaşık 6-25 mm (0.2–1.0 inç) genişliğindedir [40].



Şekil 2.7 Chlorophytum Comosum Bitkisi

2.5.1 Dağılım ve Yaşam Alanı

Deniz seviyesinden 1000 m'den daha yükseklerde bulunur. Ormanlık nehir vadilerinin, dağlık bölgelerin ve çalılıkların altında, dik dolgularda, düz arazilerde ve kayalıklarda görülür. Kumtaşı, şeyl, dolorit veya granitten elde edilen çeşitli topraklarda (volkanik veya tortul) yetişir.

2.5.2 Ekolojisi

Chlorophytum comosum sık sık ormanlık nemli nehir vadilerinde baskın standlarda yetişir [41]. Bunun nedeni, yayılan salkımına kök salmış olan bitkicikler aracılığıyla vejetatif yayılımdır. Etili kökleri, bitkinin kuru kış koşullarında başa çıkmasını sağlar. Küçük beyaz çiçekler oldukça önemsiz ve böcekler tarafından tozlanır. Küçük yassı tohumlar, yaz ve sonbaharda olgunlaşan kapsüllerde bulunur. Olgun kapsüller dik pozisyonda tutulur. Bitki birkaç yerel formla değişkendir. Doğu Kap'ta, Mboyeti yakınlarında, bitkilerin dalgalı yaprak kenarları vardır. Kouga Barajı'nda, dik kayalıklarda, 300 mm uzunluğa kadar yapraklı gövdelerle bitkilere rastlanmıştır.

2.5.3 Kullanım Alanları

Bitkiler tıbbi olarak Nguni tarafından, özellikle hamile anneler için ve anneyi ve çocuğu korumak için bir cazibe aracı olarak kullanılmıştır [42]. Bitki, anne ve çocuğun kaldığı odaya yerleştirilir. Kökler bir su kabına batırılır ve anneler bebeği koruduğuna inandıkları için günlük içerler. Küçük bebeğe ayrıca bir temizleyici olarak işlev gören bir infüzyon uygulanır. Bitkiler kuraklık toleransları ve nispeten hastalık ve haşere içermeyen yapıları nedeniyle ekimde çok popülerdir. Güney Afrika'da saksı bitkisi, asma sepetinde veya ağaçların altında toprak örtüsü olarak yetiştirilir. Uzun salkımına asılı bitkiler dekoratif amaçlı kullanılmaktadır. Bu tür, ayrıca toprak erozyonu ile mücadele etmek için dik su setlerinde de çok etkilidir. *C.comosum* bitkisinin kullanıldığı bir takım çalışmalar literatürde mevcuttur. *C.comosum* üzerinde kadmiyum birikimi ve tolerans özellikleri ile ilgili yapılan bir çalışmada *C.comosum*'a Cd yüklemesi yapılarak bitkide büyüme, fizyolojik indeksler ve Cd birikimine etkileri incelenmiş ve *C.comosum* topraktaki Cd seviyesinden daha fazla Cd absorbladığı için Cd ile kirlenmiş toprakların temizlenmesinde iyi bir etki gösterdiği saptanmıştır [43]. *C.comosum* ve diğer örümcek bitkileri ile insana en zararlı kirleticilerden biri olan partikül madde fitörizasyonu çalışmasında ise; farklı beş oda içerisinde bulunan *C.comosum* ve diğer örümcek bitkilerinin odanın iç havasından partikül madde alma yetenekleri

incelenmiş *C.comosum* ve diğer örümcek bitkileri yapraklarında biriken partikül maddenin alüminyum plakalar üzerinde birikenlerden oldukça yüksek konsantrasyonlarda olduğu saptanmıştır. Dolayısı ile *C.comosum* ve diğer örümcek bitkilerinin üzerinde biriken partikül madde konsantrasyonu incelendiğinde yer çekimi kuvvetinden daha etkin bir etkiye sahip olduğu görülmüştür [44]. Hiperakümülatör bir bitki olan *C.comosum* ile Saksı bitkilerinden *Aloe vera* ve *altın pothos* bitkileri ile formaldehit giderimini araştırmak için bir takım çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda saksı bitkilerinin uzun süre formaldehiti havadan temizleyebileceği görülmüştür. Ancak hiperakümülatör bitki olan *C.comosum* saksı bitkisine kıyasla en yüksek formaldehit giderme kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir [45].

C.comosum'un kurşun toleransı ve detoksifikasyon mekanizması çalışmaları da yapılmıştır. *C.Comosum* fideleri 3 ay boyunca farklı Pb konsantrasyonlarda bulunan topraklarda büyütülmüştür. Pb' nin büyüme üzerine etkileri, fizyolojik indeksler ve *C.comosum* üzerinde Pb birikimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar *C.comosum*' un düşük Pb konsantrasyonlu topraklarda yüksek oranda birikim yaptığı, daha yüksek Pb konsantrasyonu içeren topraklarda *in vivo* olarak daha düşük bir Pb seviyesini koruyabildiği gözlenmiştir. Bu veriler *C.comosum* 'un şaşırtıcı bir şekilde Pb stresine toleransı olduğunu göstermektedir [46]. *C.comosum*'daki bakır(Cu) toleransı da saksıda ekimiyle test edilmiştir. *C. Comosum*, yüksek tolerans ve yüksek birikim gibi avantajları sayesinde potansiyel bir akümülatör gibi etki gösterek; bakır ile kirlenmiş toprakların işlenmesinde iyi bir uygulama değerine sahip olduğunu göstermiştir [47].

2.6 Ağır Metallerin Etkileri ve Kullanım Alanları

Sanayileşme hızının ve dünya nüfusunun artması ile teknolojiye ilerlemeler, çevre kirlenmesini de beraberinde getirmiştir. Su kirliliği, çevre kirliliğinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Su kaynaklarından büyük ölçüde yararlanmayı sınırlandıracak olan organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif herhangi bir maddenin suya karışarak suyun nitelik ve kalitesinde değişikliklere neden olması su kirliliğini

oluşturmaktadır. Su açısından kirlenme suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini olumsuz yönde etkilemesi ve bu yüzden suyun kullanım alanlarının kısıtlanması, biyolojik yaşantıyı bozması ve salgın hastalıklara yol açan mikroorganizmaların üremesi açısından oldukça tehlikeli bir durumdur.

Ağır metallerin sulara karışması su ortamında bulunan organizmalar için zehirleyici etki yapmakta ve yaşayan canlıların hayatını tehlikeye sokmaktadır. Ağır metaller öncelikle sucul bitkiler ve hayvansal organizmalar üzerinde etkilidir. Ağır metallerin zehirleyici özelliklerinden dolayı ekosistemi kirletme etkileri insan sağlığını da tehdit etmektedir. Bu sebeble ağır metal ihtiva eden sularda çeşitli yöntemler ile sular ağır metallere arındırılıp çevreye verilmelidir [48,49].

Ağır metal içeren sulardan ağır metallerin giderilmesi için günümüzde en çok kullanılan yöntemler; çöktürme, iyon değişimi, koagülasyon, elektrokimyasal yöntemler ve adsorpsiyondur [50,51]. Özellikle aktif karbon, sulu çözeltilerden metal iyonları gideriminde oldukça etkili bir adsorban olmasına rağmen maliyetli olmasından dolayı araştırmacıları maliyeti daha düşük adsorbanlar bulmaya yöneltmiştir. Bu sebeble çalışılan adsorbanlar arasında çeşitli endüstriyel atıklar (kül, çamur, lignin, vb.) ile tarımsal atıklar (ağaç kabukları, muz, pirinç kabuğu, yer fıstığı kabuğu, çeşitli bitkilerin yaprak ve sapsarı, vb.) yer almaktadır.

2.6.1 Cıva

Eski çağlardan beri insanlığın bildiği bir metal olan Cıva oda sıcaklığında sıvı durumda bulunan metallere bir tanesidir. $14,06 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğu ile ağır metaller grubunun bir üyesi olan cıva periyodik cetvelin 2B grubunda bulunan bir geçiş elementidir. Yer kabuğunda ortalama 0,08 ppm oranında bulunan cıva deniz suyunda 3×10^{-5} ppm civarında bulunmaktadır. Cıva içeriği havada 0,005–0,06 ng/m^3 ; bitkilerde 0,001–0,3 $\mu\text{g/g}$ (genelde $< 0,01 \mu\text{g/g}$) seviyelerindedir.

Cıva endüstride metalik ya da organik ve inorganik cıva bileşikleri olarak termometrelerde, bazı metallerin üretim proseslerinde, ilaç sanayisinde, diş tedavilerinde dolgu malzemesi olarak, laboratuvar uygulamalarında, boya

sanayisinde ve kağıt sanayisinde kullanılmaktadır. Fakat günümüzde cıva kullanımı metalik formu ya da bileşiklerinin çok ve gerekse bileşiklerinin flora ve fauna için çok zehirli olmasından dolayı azaltılmaktadır ve bazı endüstri kollarında kullanımı yasaklanmıştır [52]. Cıva yüksek buhar basıncı nedeni ile oda sıcaklığında bile kısmen buharlaşabilen bir metaldir. Cıva üretimi esnasında katı atık depo sahalarının sızma, fosil yakıtların yanması, madencilik sektöründe cıva içeren kayaçların kırılması, atık pillerin rastgele atılması, diş hekimliğinde kullanılan amalgam dolgular gibi insan faaliyetleri sonucunda havadaki ve sudaki cıva oranları artmaktadır. Diğer bir tehlikeli madde metil cıvadır. Suyu karışan cıvanın bakteriler ve organizmalar tarafından çevrilmesi ile meydana gelir. Planktonlar, onları yiyen küçük balıklar ve midyeler ve küçük balıklarla beslenen büyük balıklar ve deniz memelileri ile besin zincirine karışır. Cıva ile ilgili endüstri kollarında, cıva içeren atıkların bulunduğu sahalarda, termik santrallerde çalışanlar ve bu tür tesislerin yakınlarında oturanlar ile cıva konsantrasyonu yüksek sularda yaşayan deniz canlılarını sıklıkla tüketen (Deniz canlıların vücudundaki cıva konsantrasyonu 1 ppm'den yüksek ise yenmesi sakınca yaratmaktadır.) kişilerin bünyesindeki cıva miktarları tehlikeli sınırlar üzerine çıkabilir. Bunların dışında insan sağlığı açısından oldukça tehlikeli olan cıvanın özellikle sinir sistemi, beyin ve böbrekler üzerinde de ciddi zararlı etkileri vardır. Ayrıca cıva konsantrasyonunun vücutta yükselmesi, tansiyon yükselmesine, kalp krizine, derilerde kızarıklık ve yaraların oluşması ile gözlerin zarar görmesine neden olabilir [53,54].

Cıvanın doğrudan ve dolaylı yöntemle tayini ile ilgili bir takım çalışmalar literatürde rapor edilmiştir. Örneğin; Dunemann ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada GC / MS-MS kullanılarak insan vücut sıvılarında Hg (II) ve alkilenmiş Hg, Pb ve Sn türlerini eşzamanlı olarak tayinleri yapılmıştır. İnsan idrarında Hg (II) ve alkilenmiş Hg, Pb ve Sn türlerinin belirlenmesi için GC / MS-MS yöntemi kullanmışlardır. Bu çalışma da düşük tayin limitleri ve kolay numune hazırlama gibi avantajlarla çoklu metal iyonlarının tayininde spektroskopik yöntemleri kullanmışlardır[55]. Metal iyonlarını belirlemek için bir diğer alternatif yöntem biosensörler ile yapılan çalışmalardır. İmmobilize karbon pasta elektrodun Glikoz

Oksidaz inhibisyonu ile Cıva'nın dolaylı yöntemle tayini çalışmasında biyosensörün duyarlılık, algılama sınırı, doğrusal aralık ve bağıl standart sapma açısından performansı cıva iyonlarının nitel ve nicel tayinlerini kolaylaştırmıştır [56]. Ayrıca Bakır kobalt heksasiyanoferrat ve camsı karbon elektrot ile cıvanın elektrokimyasal yöntemle dolaylı tayini çalışmasında Camsı karbon elektrot çivili maden sularında bulunan Hg'nin tayini açısından çok ümit verici sonuçlar ortaya koymuştur [57]. Bununla yanında Arsenik ve Cıvanın elektrokimyasal yöntemle tayininde; sıyırma voltametrisinde elektrokimyasal yöntemlere vurgu yapılarak inorganik cıva ve arsenik tayinine yönelik analitik tekniklerin incelendiği bir çalışmada elektrokimyasal yöntemle yapılan ağır metal tayinlerinin diğer yöntemlere göre avantajları olduğu tespit edilmiştir [58].

3 BÖLÜM

MATERYAL-YÖNTEM VE BULGULAR

Bu tez çalışması, diferansiyel puls polarografisi yöntemiyle CA ile Hg(II) arasındaki etkileşime dayalı olarak dolaylı Hg(II) tayinininde C.Comosum bitkisinin adsorban olarak kullanılabilirliğini ve sonuçlarının güvenilirliği için DPP tekniğinin ICP-MS tekniği ile karşılaştırılması çalışmalarını içermektedir. Bu amaçla tez çalışması süresince kullanılan materyal ve yöntemler aşağıda detayları ile verilmiştir.

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışma sırasında kullanılan kimyasal maddeler ilgili firmalardan temin edilmiş, herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan temin edildikleri şekliyle kullanılmışlardır.

- ✓ Bakır Sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Sigma-Aldrich
- ✓ Borik asit: (H_3BO_3), Sigma
- ✓ Cıva Hg(II), Merck
- ✓ Cıva(II) Nitrat ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), Merck
- ✓ Çinko Klorür (ZnCl_2), Sigma-Aldrich
- ✓ Çinko Sülfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Sigma-Aldrich
- ✓ Dopamin ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$), Merck
- ✓ Gallik Asit ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$), Merck
- ✓ Hidroklorik asit (HCl), Sigma-Aldrich
- ✓ Histaminbihidroklorür ($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{-HCl}$), Aldrich
- ✓ Kadmiyum Nitrat ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Sigma-Aldrich
- ✓ Kobalt Nitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sigma-Aldrich
- ✓ Kurşun (II) Nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), Sigma-Aldrich
- ✓ Mangan(II) sülfat monohidrat ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Sigma
- ✓ Siyanürik asit ($\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_3$), Sigma-Aldrich
- ✓ Magnezyum Nitrat Heksahidrat ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sigma

- ✓ Nikel(II) Klorür Heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sigma-Aldrich
- ✓ Sodyum hidroksit: (NaOH), Sigma-Aldrich
- ✓ Sodyum Nitrat (NaNO_3), Sigma-Aldrich
- ✓ Sodyum Sülfat Dekahidrat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Sigma-Aldrich

Yukarıda sıralanan kimyasal maddelerin yanı sıra pH metrenin kalibrasyonunda pH'ı 4,0.-7,0 olan ticari tampon çözeltiler kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Cihazlar

3.2.1 Voltametri Cihazı

Diferansiyel puls polarografisi (DPP) ölçümleri için BAS modeli bir elektrokimyasal analiz cihazı (Bioanalitik Sistemler, Epsilon Basic Plus Potentiostat/ Galvanostat, ABD) kullanılmıştır.



Şekil 3.1 Bas Model Elektrokimyasal Analizör



Şekil 3.2 Azot gazı ile çalışan asılı damla civa elektrot sistemi

Hücre sistemi olarak; çalışma, referans ve karşıt elektrodu bünyesinde bulunduran üç elektrotlu Bioanalytical System (BAS) C3 hücre sistemi kullanılmıştır. BAS

hücre sisteminin özelliği sayesinde deneyler esnasında adsorpsiyonu engellemek ve oksijeni uzaklaştırarak inert bir ortam sağlamak için %99,99 saflıkta Argon gazının geçirilmesi otomatik olarak yapılmıştır. C3 hücre sisteminde; BAS Model MF–2012 damlayan cıva çalışma elektrodu, karşıt elektrot platin tel (Pt tel) ve Ag/AgCl/KCl_(doy) (BAS model MF–2052) sulu ortam referans elektrot olarak kullanılmıştır.

3.2.2 Azot Gazı

Polarogramlarda oksijenin indirgenmesine ait durumlarda dalgalanma gözleendiği için bir maddenin voltamogramı alınmadan önce polarografi hücresinden Azot gazı geçirilerek ortamdaki çözünmüş olan oksijenin uzaklaştırılması sağlanır [59]. Bu nedenle çalışma süresince elektrokimyasal voltamogramlar alınmadan önce hücre sisteminden yüksek saflıkta azot (%99,999) gazı geçirilmiştir.

3.2.3 pH metre

Çalışma boyunca pH ölçümleri pH Thermo Scientific Orion 4-Star Plus pH/İletkenlik Ölçüm Cihazı kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Çalışma süresince kullanılan cihazların kalibrasyonu periyodik aralıklarla pH=4, 0 ve pH=7, 0 ticari tampon çözeltileri ile yapılmıştır.

3.2.4 ICP-MS

Yaprak numunelerindeki Hg(II)'nin belirlenmesine yönelik ikinci yöntem olarak Perkin Elmer Nex1on 300S ICP- MS cihazı kullanılmıştır.

3.2.5 Britton–Robinson (BR) Tampon Çözeltisi

1,0 M Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi 1,0 L su içerisinde 2,3 mL glasiyel asetik asit, 2,7 mL fosforik asit (%85) ve 2,47 g borik asit çözülerek hazırlanmış; bu çözelti 50 mL'lik kısımlara ayrılmış ve pH istenilen değere uygun miktarda 2,0 M NaOH eklenerek ayarlanmıştır.

3.3 Belirteçler

Bu çalışmada kullanılan belirteçlerin (elektrolit, vs.) tamamı analitik belirteçlerdir. Analitik saflıkta olan siyanürik ait (CA) Sigma-Aldrich (Singapur) firmasından temin edilmiştir. Ultra saf su kullanılarak konsantrasyonu 0,01 M olan bir stok çözelti hazırlanmış ve buzdolabında saklanmıştır. Tüm çözeltiler ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. 10^{-3} M çözeltiler ve daha seyreltik çözeltiler ise eskimenin engellenmesi için kullanımlardan önce taze olarak hazırlanmıştır.

Cıva damlatmalı elektrotta kullanılan cıva Sigma (ABD) firmasından temin edilmiştir. Kullanılan cıva bir platin filtre elek kullanılarak ince damlalar halinde sırasıyla seyreltilmiş HNO_3 (3,0 M) ve su sütunlarından geçirilerek temizlenmiştir. Toplanan cıva filtre kağıtları arasında kurulanmıştır. Kullanılmadan önce, yabancı madde bulunmadığından emin olmak için bu cıvaya ait diferansiyel puls polarogramları alınmıştır.

3.4 Çözeltilerin Hazırlanması

Elektrokimyasal karakterizasyon işlemlerinde ve uygulama çalışmalarında kullanılmak üzere;

✓ 0,01 M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi: 0,051 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ tuzunun distile suda çözünmesiyle,

✓ 0,01 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi: 0,02725 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzundan alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓ 0,01 M Na_2SO_4 çözeltisi: 0,0255 g Na_2SO_4 tuzundan alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓ 0,01 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi: 0,04975 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tuzundan alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓ 0,01 M NaNO_3 çözeltisi: 0,0165 g NaNO_3 katısından alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓ 0,01 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi: 0,0255 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tuzundan alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓0,01 M $ZnSO_4$ çözeltisi: 0,0107 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzundan alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓0,01 M $Cd(NO_3)_2$ çözeltisi: 0,012 g $Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzundan alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓0,01 M $Co(NO_3)_2$ çözeltisi: 0,06125 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzundan alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓0,01 M $FeCl_3$ çözeltisi: 0,01925 g $FeCl_3$ tuzundan alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓0,01 M $NiCl_2$ çözeltisi: 0,0425 g $NiCl_2$ tuzundan alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓0,01 M $Mg(NO_3)_2$ çözeltisi: 0,037 g $Mg(NO_3)_2$ tuzundan alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓0,01 M KNO_3 çözeltisi: 0,02525 g KNO_3 katısından alınarak distile suda çözünmesiyle,

✓0,01 M $MnSO_4 \cdot H_2O$ çözeltisi: 0,04225 g $MnSO_4 \cdot H_2O$ tuzundan alınarak distile suda çözünmesiyle,

3.5 Analitik Prosedürler

10 mL pH=10,5 BR tamponun voltametik hücreye yerleştirilmiş ve ortamdaki çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için hücreden yaklaşık 5 dakika boyunca yüksek saflıkta (%99,999) azot gazı geçirilmiştir. Damlayan civa elektrodun (DME) +30 mV ile -2000 mV (vs. Ag/AgCl) potansiyel aralığında polarogramları alınmıştır. Destek elektrolit çözeltisinin (BR tampon, pH 10,5) polarogramının kaydedilmesinden sonra, polarografik hücreye bilinen miktardaki CA bilinmeyen miktarda Hg(II) numunesi eklenmiştir. Hg(II) konsantrasyonu, Hg(II) ile reaksiyona girdikten sonra CA tepe noktasından meydana gelen azalmadan hesaplanmıştır. Sürekli olarak yapılan eklemeler ile CA tepe noktasından meydana gelen azalma ölçülerek kantitatif analizler gerçekleştirilmiştir. DPP yönteminin

kullanıldığı Hg(II)'nin analitik olarak dolaylı tayininde optimum koşullar; pH 10,5 BR tampon elektrolit, siyanürik asitin tepe pik potansiyeli -130 mV civarında, tarama hızı 5 mV/s, puls şiddeti 50 mV olarak belirlenmiştir.

3.6 Elektroaktif İyonların Girişim Etkilerinin İncelenmesi

Hg(II) tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliği ve uygulanabilirliğini belirlemek amacıyla elektroaktif bazı iyonların (SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Cl^-) ve gallik asit, histamin gibi organik türlerin Hg(II) tayinine olası girişim etkileri DPP tekniği ile incelenmiştir. Bu amaçla girişim yapabilecek türler hücreye tek tek ilave edilerek her biri için polarogramlar kaydedilmiş, girişim etkisi yapabilecek türlerin birarada bulunma ve bulunmama durumunda elde edilen sonuçları karşılaştırılmıştır.

3.7 Numune Alma Ve Hazırlık

Uygulama yapılacak bitki olan *chlorophytum comosum* (*C. Comosum*) 2013 yılında Nevşehir bitki ve çiçek pazarından satın alınmıştır ve her zaman yeşil kalan çok yıllık bir bitkidir. *Chlorophytum comosum*'un yaprakları ince ve parlak yeşil renkte olup 4 mm genişliğinde ve 20-30 cm uzunluğundadır. *Chlorophytum comosum* deneyden önce uygun sıcaklık, az ışık ve nispi nemde muhafaza edilmek üzere laboratuvara alınmıştır. Bitki 3 ay boyunca 1×10^{-3} M cıva çözeltisi ile sulanmış ve 90 gün sonra *C. Comosum* dikkatlice kökünden çıkarılmış ve yaprakları toplanarak hazır hale getirilmiştir.

3.8 Yaprak Numunesinin Mikrodalga ile Çözünmesi

Toplanan yaprak örnekleri ağırlık değişimi gözlenmeyinceye kadar karanlıkta kurutulmuştur. Öğütülen örnekler elekten geçirilmiş ve daha sonra yaprak örnekleri tozundan 5,0 g tartılarak mikrodalga parçalama cihazının politetrafloroetilen (PTFE) yapılmış iç kabına koyulmuş ve 10 mL konsantre HNO_3 asit ile muamele edilmiştir. 300°C ve 300 W (10 dak) koşullarında mikrodalga fırında parçalama işlemi yapılmıştır. Sonuç olarak elde edilen çözelti, içinde bulunan olası tortulardan

uzaklaştırılması için Whatman filtresinden geçirilmiş ve 50 mL ultrasaf su ile seyreltilmiştir.

3.9 Numune Uygulaması

Uygun hacimlerdeki parçalanmış yaprak örnekleri polarografik hücreye alınmış ve siyanürik asit çözeltisinin polarogramları kaydedilmiştir. Cıva miktarı siyanürik asitin pik akımı miktarlarındaki azalmaya göre belirlenmiştir. Ek olarak Hg(II) iyonlarının tayin edilmesinde ikinci bir yöntem olarak ICP-MS tekniği uygulanarak DPP tekniği ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu amaçla mikro dalgada parçalanan numuneler ultrasaf su ile 1:1000 oranında seyreltilmiş ve ICP-MS cihazı ile analiz edilmiştir.

4 BÖLÜM

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması üç ana bölümden oluşmakta olup birinci bölüm optimum koşulların belirlenmesini, ikinci bölüm Hg(II) iyonlarının dolaylı tayini için voltametrik çalışmaları, ve üçüncü bölüm ise voltametrik yöntemin uygulamasını ve ICP-MS tekniği ile doğrulanması çalışmalarını içermektedir.

4.1 Destek Elektrolitin belirlenmesi

Dört farklı destek elektrolit çözeltisinde (1,0 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ tamponu, 1,0 M $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tamponu, 1,0 M NaNO_3 çözeltisi ve 1,0 M BR tamponu) 1×10^{-3} M CA konsantrasyonu için en iyi tanımlanmış pik akımları elde etmek için polarogramlar alınmış ve sonuçlar Tablo 4.1'de verilmiştir. Elektrolit çözeltisi olarak 1,0 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ tamponu kullanıldığında saptanabilir pik akımları gözlenmezken $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tampon çözeltisi kullanıldığında CA ve asetat iyonları arasında meydana gelen aşırı kompleksleşme reaksiyonları olması söz konusu olabileceğinden [60] CA iyonlarının bu tampon çözeltisinde çökmesine neden olabileceği düşünülmüştür. Bununla birlikte 1,0 M NaNO_3 ile iyi tanımlanmış pik akımları gözlenmiş olsa da polarogramlardaki gürültülerden dolayı 1×10^{-3} M CA'ye ait maksimum pik akımlarının gözlendiği 1,0 M BR tamponu destek elektrolit olarak seçilmiştir.

Tablo 4.1 Farklı destek elektrolit çözeltilerinin etkileri

Destek elektrolit çözeltisi (1 M)	Potansiyel (mV)	Akım (μA)
$\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$	Pik saptanmamış	Pik saptanmamıştır
$\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$	Pik saptanmamış	Pik saptanmamıştır
NaNO_3	-378	Polarogramda ciddi gürültü tespit edilmiştir.
BR	-337	Düzenli artış gösteren pikler saptanmıştır.

1×10^{-3} M CA'nin indirgenmesine ait pik potansiyelleri ve pik akımları üzerinde pH etkisinin incelenmesi için pH=8,5–12,5 aralıklarında hazırlanan BR tampon

çözeltilerinin DPP tekniği ile polarogramları kaydedilmiş ve Tablo 4.2.'de verilmiştir. CA tayini için kaydedilen pH=9,5 BR tampon çözeltisinde alınan polarogramlarda -120 mV'ta standart eklemelerde düzenli pik artışları gözlemlenirken, pH=10,0 BR tampon çözeltisinde alınan polarogramda -477 mV'ta standart eklemelerde düzensiz artış gösteren pikler gözlenmiştir. pH=10,5 BR tampon çözeltisinde kaydedilen polarogramlarda 130 mV'ta standart CA eklemeleriyle kesin ve çok düzenli artışlar gösteren pikler tespit edilmiştir. pH=11,0 ve pH=12,0 BR tampon çözeltilerinde kaydedilen polarogramlarda ise sırasıyla -336 mV ve -348 mV'ta standart CA eklemelerinde düzensiz artış gösteren pikler gözlenmiştir.

Tablo 4.2 1×10^{-3} M siyanürik asidin BR tamponunda polarografik davranışının incelenmesi (5 mV/s potansiyel tarama hızı ve 50 mV/s puls genliği)

İyon	pH	Potansiyel (mV)	Pik Akımı (μ A)	Pik Şekli	Pik Davranışı
	9,5	-120	75	Keskin	Standart eklemelerde artışlar orantılı
	10,0	-477	77	Keskin	Standart eklemelerde artışlar orantılı
CA	10,5	-130	74	Keskin	Standart eklemelerde artışlar çok düzenli ve orantılı
	11,0	-336	10	Yayvan	Standart eklemelerde artışlar orantısız
	12,0	-348	5	Yayvan	Standart eklemelerde artışlar orantısız

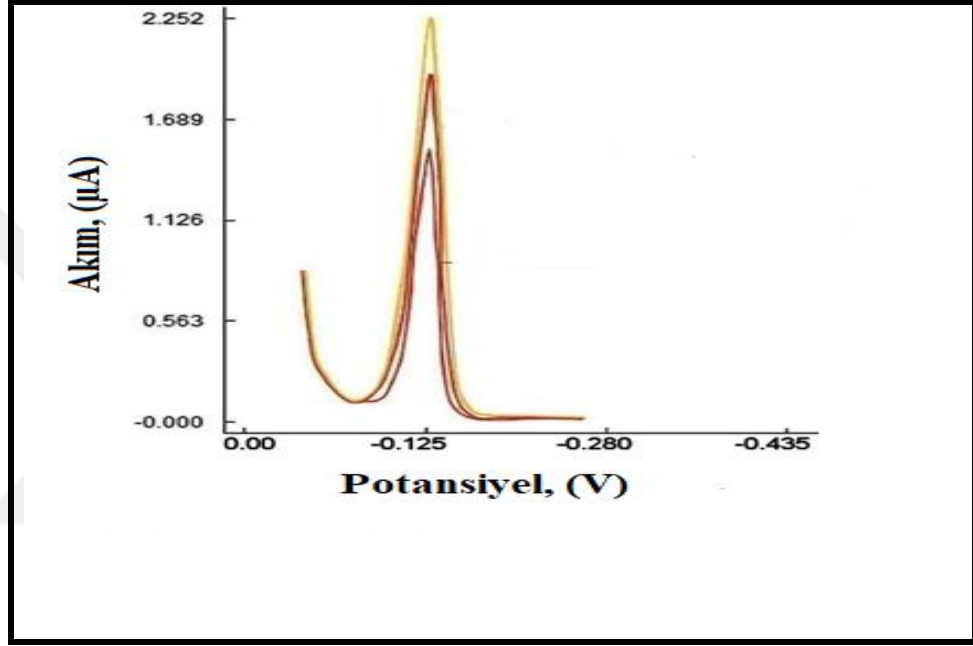
4.2 Siyanürik asit (CA) ve Hg (II) arasındaki reaksiyona ilişkin ön deneyler

İlk olarak Hg(II)'nin eser miktarlarının DPP tekniği ile belirlenmesi için yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ancak Hg(II)'ye ait herhangi bir polarogram gözlemlenemediği için Hg(II) iyonlarının doğrudan tayini polarografik olarak mümkün olmamıştır. Bu nedenle Hg(II) iyonlarının dolaylı tayini için bir yöntem geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu durumda elektroaktif olan keskin ve yüksek bir pik akımı olan, Hg(II) ile reaksiyona girecek bir maddenin seçilmesi gerekmiştir.

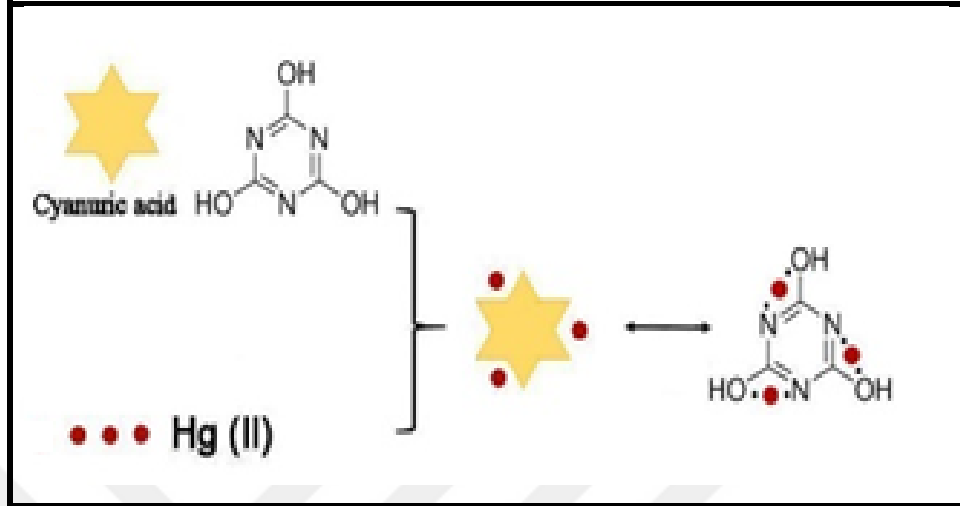
DP polarografik yöntem kullanılarak yapılan araştırmalar [61,62,63]. incelendiğinde siyanürik asitin (CA), Hg(II) ile muamele edilmesiyle pik akımının ani bir azalma gösterdiği ve pH=8,5-12,5 aralığında maksimum elektolitik cevaplar verdiği ve CA'nın bu aralıkta sabit kaldığı tespit edilmiştir. CA bir pridin türevidir. Pridin türevleri diğer metal iyonları ile karşılaştırıldığında Hg(II) iyonlarına karşı daha fazla koordinasyon yatkınlığı ortaya koymaktadırlar [64,65,66]. Liganddaki N atomları koordinasyon kimyasındaki diğer metal iyonları ile karşılaştırıldığında Hg(II) iyonları ile bağ kurmayı tercih etmektedirler [67,68]. Ancak literatür incelendiğinde Hg(II) iyonları çok azotlu heterosiklik halkalı yapıların oluşumu ile siyanürik asite karşı daha güçlü koordinasyon eğilimi gösterdiğinden, Hg(II) iyonları siyanürik asit ile bir araya gelen T-Hg(II)-T baz eşleşmesinden ayrılabilir. CA'nın yüksek kararlılık gösteren yapısının timin ile (diimid grupları) benzer olması, Hg(II) iyonlarının belirlenmesine yönelik özel reseptörler olarak CA kullanımının T veya DNA'nın değiştirilmesi ile mümkün olacağı görülmüştür [69]. Bu bilgiler ışığında, Hg(II) ve CA arasındaki reaksiyonun nicel bir reaksiyon olarak gerçekleşmesi olasılığı yüksektir. Öncelikle nicel reaksiyon koşulları, elektrolitler ve bu reaksiyonun içinde gerçekleşeceği pH'ın belirlenmesi gerekmektedir. Pik akımı yüksekliğindeki azalma cıva eklendikten sonra ölçüleceğinden, Hg(II) iyonlarının eser miktarlarının belirlenmesi esnasında CA'nın pik yüksekliği ve şekli de son derece önemlidir.

Diferansiyel puls polarografisi kullanılarak Hg(II) iyonlarının doğrudan belirlenmesi mümkün olmadığından, CA kullanılarak dolaylı belirleme olanakları araştırılmıştır. Bu amaçla, reaksiyon mekanizması farklı pH değerlerinde ve çeşitli CA/Hg(II) mol oranlarında takip edilmiştir. Bu reaksiyonun pH=10,5 BR tampon ve Hg (II) arasında nicel olduğu gözlemlenmiştir ve CA ile Hg(II)'nin 1:3 molar oranında tepkimeleri gerçekleştirilmiştir [70]. Şekil 4.1. incelendiğinde CA'nın -130 mV potansiyeldeki pik akımında net bir azalma olduğu ve artan konsantrasyonlarda Hg(II) eklendiğinde ise damlayan cıva elektroda CA'nın -130 mV potansiyeldeki pik akımlarında eklenen Hg(II) miktarı ile doğru orantılı olacak şekilde bir azalma meydana gelmiştir. Böylece, CA ile Hg(II) reaksiyona

girerek CA'in yapısına civa iyonlarının girmesi timine (diimide grupları) benzer şekilde bir yapı ortaya koymuştur [71,72]. Hg(II) konsantrasyonu da, Hg(II) ile reaksiyona girdikten sonra CA tepe noktasından meydana gelen azalmadan hesaplanmıştır.



Şekil 4.1 CA ve Hg (II) arasındaki etkileşimden faydalanılarak Hg (II) iyonlarının belirlenmesi amacıyla geliştirilen dolaylı polarografik yöntemin şematik gösterimi



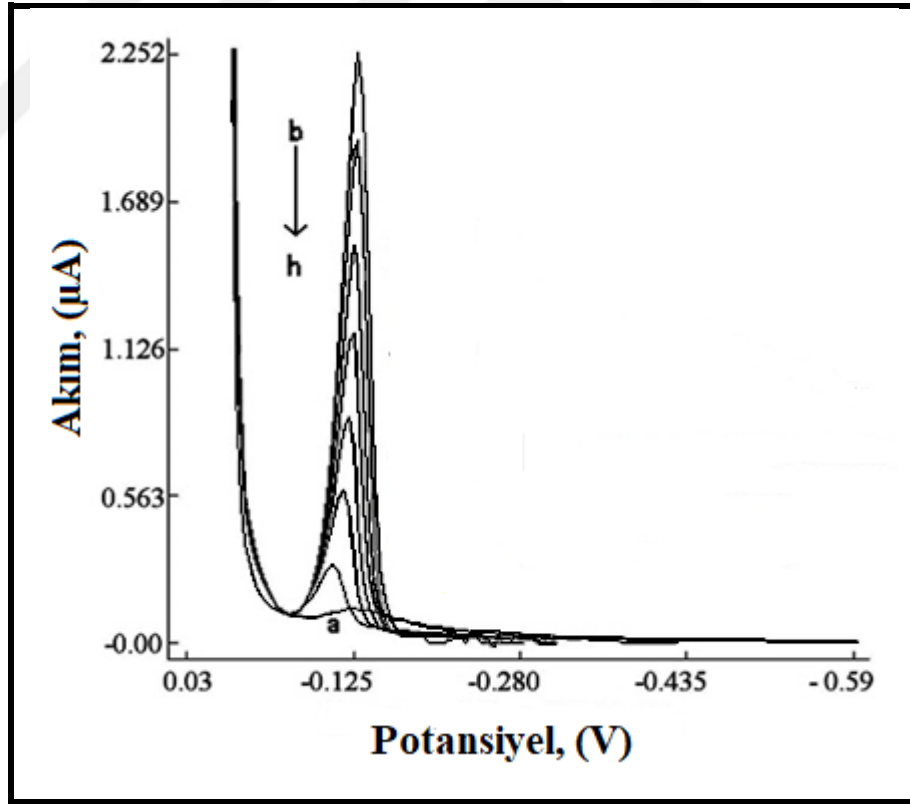
Şekil 4.2 Hg(II) iyonlarının azotlu heterosiklik halka yapısının CA ile koordinasyon mekanizması

Hg(II) iyonlarının çok azotlu heterosiklik halka yapılarının oluşumu ile CA ile güçlü koordinasyon afinite göstermesi sayesinde; (Şekil 4.2) Hg(II) iyonlarının tayin edilmesi, CA'in pik akımlarının azalmasının ölçülmesiyle yapılmıştır. Böylece, bu geliştirilmiş ortamda Hg(II) iyonları gerçek örneklerde standart ekleme yöntemi uygulanarak belirlenmiştir ve Hg(II) iyonları varlığının siyanürik asitin pik akımlarını önemli ölçüde baskıladığı gözlenmiştir [73].

4.3 Kalibrasyon ve tayin sınırları

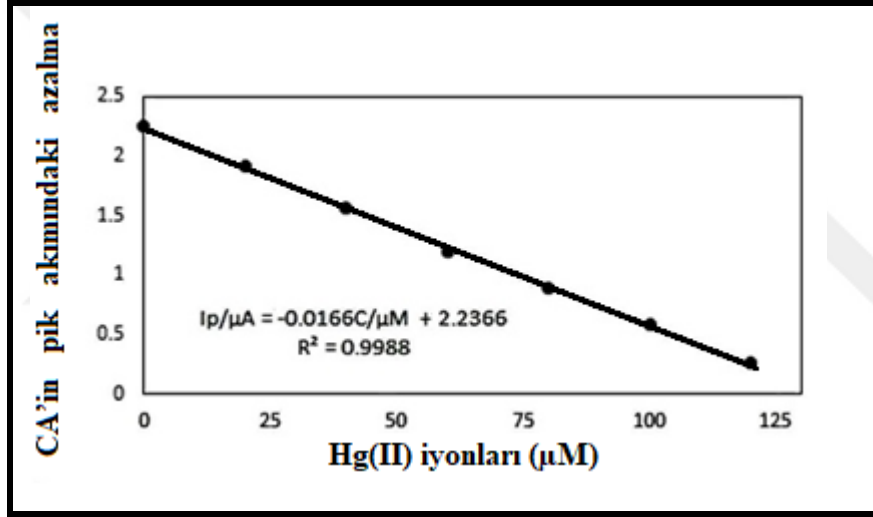
Polarografik yöntem; lineerlik, hassasiyet (tekrarlanabilirlik ve ortalama hassasiyet için yapılan bir dizi deneyler) ve doğruluk (mutlak geri kazanım çalışmaları) bakımından validasyonu yapılan Hg(II) iyonlarının miktarlarının belirlenmesi ve nicellendirilmesi için kullanılmıştır. Damlayan cıva elektrotta DP polarografi tekniği kullanılarak Hg(II)'nin belirlenmesi için önerilen çalışma koşullarında kaydedilen polarogramlar Şekil 4.3.'de verilmiştir. 50 μM CA içeren pH 10,5 BR tampon çözeltisine 5 mV/s tarama hızı ile 50 mV'luk puls uygulandığında -130 mV'ta 2,25 μA 'lık bir indirgenme piki gözlenmiştir. Ardından 50 μM CA içeren pH 10,5 BR tampon çözeltisine ardışık ilave edilen 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II) iyonlarına ait polarogramlar alınarak CA ve Hg(II) iyonları arasında meydana gelen etkileşim sonucunda CA'in indirgenme pik akımlarında meydana

gelen azalmalar kaydedilmiş ve pik akımlarının azalma miktarları grafiğe geçirilerek Şekil 4.4'deki kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Damalayan cıva elektrot yüzeyinde $I_{pa}(\mu A) = - 0,0166 C/\mu M + 2.2366$ denkleminde sahip CA ve Hg(II) iyonları arasında meydana gelen etkileşim sonucu pik akımının $20 \mu M \sim 120 \mu M$ aralığında doğrusal olduğu gözlemlenmiş ve korelasyon katsayısı (R^2)= 0,9988 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Hg(II) iyonlarının saptama sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ) değerleri de hesaplanmıştır. Bu amaçla LOD belirlenmesi için sinyal ve gürültü arasındaki oran (S/N) 3 olarak kabul edilmiş ve LOD değeri $C_m=3S_b/m$ formülü kullanılarak hesaplanmış ve $6,7 \mu M$ ($n=10$) olarak; LOQ değeri ise $LOQ=10s$ formülü kullanılarak hesaplanmış ve $20 \mu M$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.3 Damalayan cıva elektrotta farklı konsantrasyonlardaki Hg(II) iyonlarının DPP tekniği ile alınan polarogramları

- a) 10 mL pH 10,5 BR tampon;
b) a+ 0,5 mL 1×10^{-3} M Siyanürük asit (CA);
c) b + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II); d)
d) c + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II);
e) d + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II);
f) e + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II);
g) f + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II);
h) g + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II)



Şekil 4.4 DPP tekniği ile 10 mL pH=10,5 BR tamponu ortamındaki 1×10^{-3} M CA'nın ard arda eklenen Hg(II) iyonları ile CA'nin pik akımında meydana gelen azalmadan yararlanılarak elde edilen kalibrasyon grafiği

4.4 Analitik performans

Hg(II) iyonlarının dolaylı tayinine yönelik geliştirilen yöntemin analitik performansını doğrulamak için standart ekleme yöntemi kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki üç sentetik numune analiz edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3'de verilmiştir. Tablodaki değerler önerilen yöntemin oldukça iyi bir hassasiyet, doğruluk ve tekrarlanabilirlik ortaya koyduğunu göstermiştir.

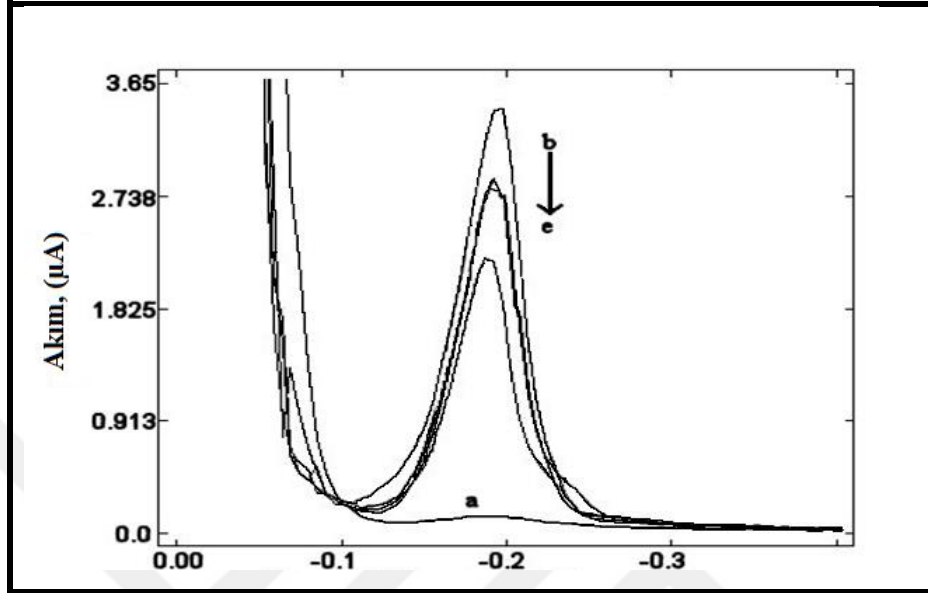
Tablo 4.3 DPP ile belirlenen, sentetik numunelerdeki Hg(II) eldesi

Sayı	[Hg (II)] eklenen (μM)	[Hg (II)] bulunan (μM)	N	%RSD
1	20	18.0 ± 1.0	4	3
2	60	57.2 ± 5.1	4	7
3	120	121.3 ± 7.3	4	5

%90 Güven Aralığı

4.5 Girişim Çalışmaları

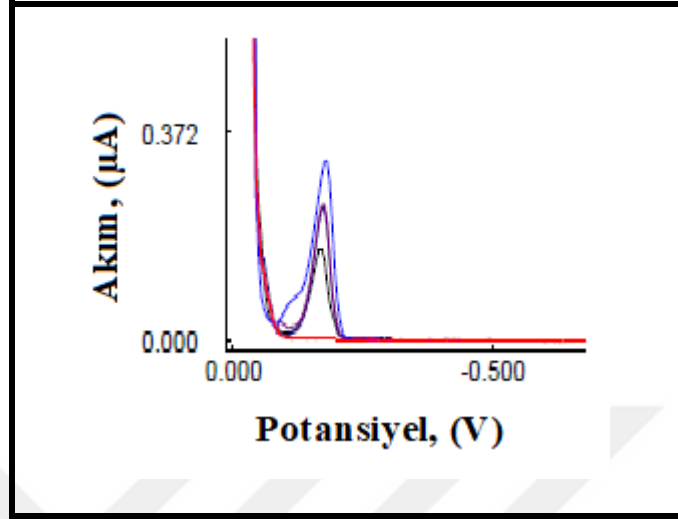
Hg(II)'nin belirlenmesi için önerilen yöntemin seçicilik ve uygulanabilirliği genellikle biyolojik numunelerde olmakta ayrıca bir arada bulunan organik ve inorganik türlerin varlığında da araştırılmıştır. Yöntemin seçiciliği kazanım testleri ile değerlendirilmiştir. Etkileşim yapan türlerin etkileri; türlerin bulunma durumunda ve bulunmama durumuna göre karşılaştırılmıştır. Şekil 4.5 incelendiğinde hücrede bulunan 10 mL pH=10,5 BR tampon çözeltisine 0,7 mL 1×10^{-3} M CA ekledikten sonra kaydedilen polarogramda -1,9 V potansiyelde $3,52 \mu\text{A}$ 'lık bir pik akımı gözlenmiştir. Daha sonra hücreye sırasıyla 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II) ve 0,2 mL 1×10^{-2} M Zn(II) ilaveleri yapıldığında $2,80 \mu\text{A}$ ve $2,81 \mu\text{A}$ 'lık pik akımları kaydedilmiştir. Zn(II) iyonlarının pik potansiyelinde herhangi bir kaymaya sebep olmadığı ve pik akımı değerinde bir değişiklik yapmadığı gözlenmiştir. Ancak hücreye 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II) daha eklendiğinde pik akımının $2,35 \mu\text{A}$ 'e düşerek ortamdaki CA ile etkileşime girmeye devam ettiği görülmüştür.



Şekil 4.5DPP tekniği ile 10 mL pH 10,5 BR tampon ortamında Zn^{+2} iyonlarının Hg(II) iyonlarının tayinine girişim etkisinin incelenmesi

- a) 10 mL pH 10.5 B-R tampon
- b) a+ 0,7 mL 1×10^{-3} M Siyanürük asit (CA);
- c) b + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II);
- d) c + 0,2 mL 10^{-2} M Zn(II);
- e) d + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II)

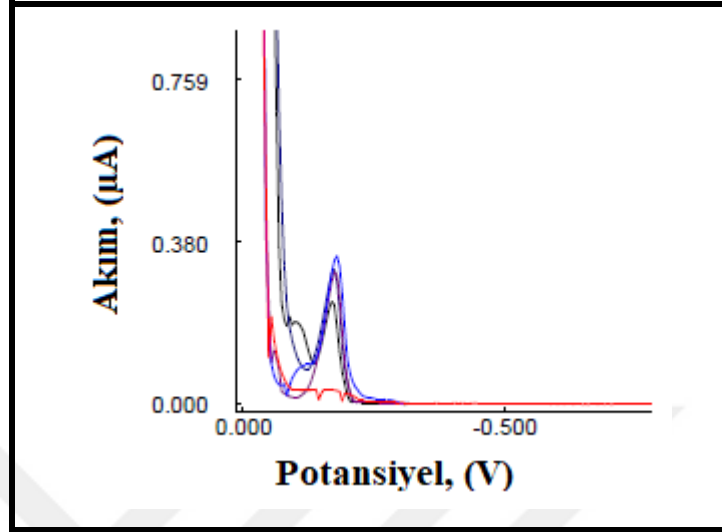
Şekil 4.6. incelendiğinde; 10 mL pH=10,5 BR tampon çözeltisine 0,7 mL 1×10^{-3} M CA ekledikten sonra kaydedilen polarogramda -0.22 V potansiyelde 3,69 μA 'lık bir pik akımı gözlenmiştir Daha sonra polarografi hücresine sırasıyla; 0,2 mL 1×10^{-3} mol/L Hg(II) iyonu ve 0,2 mL 1×10^{-2} mol/L Mn^{2+} ilaveleri yapıldığında 1,50 μA ve 1,51 μA 'lık pik akımları kaydedilmiştir. Mn^{2+} iyonları, pik potansiyelinde kaymaya ve pik akımı değerinde bir değişikliğe sebep olmamış, ancak hücreye 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II) daha eklendiğinde pik akımının 2,50 μA 'e düşerek ortamdaki CA ile etkileşime girmeye devam ettiği gözlenmiştir. CA pikindeki azalmaya bağlı olarak Hg(II) eldesi %108 olarak hesaplanmıştır. (Tablo 4.4).



Şekil 4.6 DPP tekniği ile 10 mL pH 10,5 BR tampon ortamında Mn^{+2} iyonlarının Hg(II) iyonlarının tayinine girişim etkisinin incelenmesi

- a) 10 mL pH 10.5 B-R tampon
- b) a+ 0,7 mL 1×10^{-3} M Siyanürik asit (CA);
- c) b + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II);
- d) c + 0,2 mL 10^{-2} M Mn^{2+} ;
- e) d + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II)

Şekil 4.7’de 10 mL pH 10,5 BR tampon çözeltisine 0,7 mL 1×10^{-3} M CA ekledikten sonra kaydedilen polarogramda -0.22 V potansiyelde 3,69 μA ’lik bir pik akımı gözlenmiştir. Daha sonra hücreye sırası ile 0,2 mL 1×10^{-3} mol/L Hg(II) ardından 0,1 mL 1×10^{-2} mol/L Histamin ilavesiyle 3,57 μA ve 3,56 μA ’lik pik akımları kaydedilmiştir. Histamin iyonları, pik potansiyelinde kaymaya ve pik akımı değerinde bir değişikliğe sebep olmamış, ancak hücreye 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II) daha eklendiğinde pik akımının 2,10 μA ’e düşerek ortamdaki CA ile etkileşime girmeye devam ettiği gözlenmiştir. CA pikindeki azalımına bağlı olarak Hg(II) iyonlarının eldesi %94 olarak hesaplanmıştır. (Tablo 4.4).



Şekil 4.7 DPP tekniği ile 10 mL pH 10,5 BR tampon ortamında Histaminin Hg(II) iyonlarının tayinine girişim etkisinin incelenmesi

- a) 10 mL pH 10.5 B-R tampon
- b) a + 0,7 mL 1×10^{-3} M Siyanürük asit (CA);
- c) b + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II);
- d) c + 0,2 mL 10^{-2} M Histamin;
- e) d + 0,2 mL 1×10^{-3} M Hg(II)

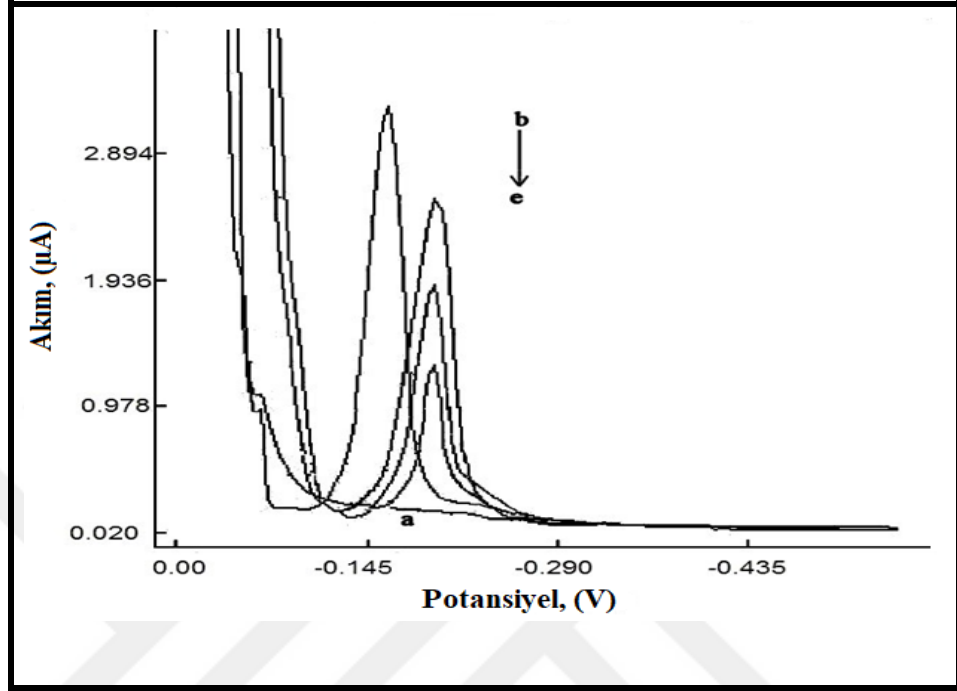
Tablo 4.4 'te Hg(II)'nin diferansiyel puls polarografisi ile belirlenmesinde etkileşime neden olan türler polarografi hücresine CA ve Hg(II) varlığında eklenmiştir. Bu türlerin CA ile etkileşiminde CA pikindeki azalmaya bağlı olarak Hg(II) iyonlarının eldesi % olarak saptanmıştır.

Tablo 4.4 Hg(II)'nin (20 µM) diferansiyel puls polarografisi ile belirlenmesinde etkileşime neden olan türlerin (200 µM) etkisi

Etkileşime neden olan türler (200µM)	Hg (II) eldesi (%)
K ⁺	103
Zn ²⁺	102
Na ⁺	100
NO ₃ ⁻	100
Mn ²⁺	108
SO ₄ ²⁻	108
Co ²⁺	90
Ni ²⁺	106
Cl ⁻	100
Pb ²⁺	96
Mn ²⁺	104
Cd ²⁺	92
Gallik asit	105
Histamin	94

4.6 Analitik Uygulamalar

Önerilen yöntemin analitik potansiyelinin araştırılması için Hg(II) çözeltisi ile sulanan *C. comosum* bitkisine ait kuru yaprak örneklerindeki Hg(II) iyonlarının tayini çalışmaları yapılmıştır. 10 mL pH 10,5 BR tampon elektrolit içeren polarografik hücre sine 0,7 mL 1×10^{-3} M CA eklendikten sonra polarogramı kaydedilmiş (b) ve Şekil 4.8.'de verilmiştir. Hücreye 0,6 mL yaprak numunesi eklendiğinde CA'in pik akımında azalma meydana geldiği gözlenmiştir (c). Son olarak Hg(II) iyonları varlığı standart Hg(II) çözeltilerinin eklemeleri yapılarak saptanmıştır (d,e).



Şekil 4.8Yaprak Numunelerine Hg(II) iyonları eklemeleriyle CA'in pik akımlarındaki değişimin DPP tekniği ile incelenmesi

- a) 10 mL pH 10.5 B-R tampon;
- b) a + 0.7 mL 1×10^{-3} M Siyanürik asit (CA);
- c) b + 0.6 mL numune;
- d) c + 0.2 mL 10^{-3} M Hg (II);
- e) d + 0.2 mL 10^{-3} M Hg (II)

Hg(II) miktarının CA'in indirgenme pik akımındaki azalmasıyla saptanabilmesi ve önerilen elektrokimyasal yöntemin geçerliliğinin doğrulanması ve karşılaştırılması için ICP-MS yöntemi ikinci yöntem olarak uygulanmıştır. Bu amaçla mikrodalga fırında yakılan yaprak numuneleri ICP-MS otomatik numuneleme viyallerine 1:10 oranında seyreltilerek alınmış ICP-MS tekniği ile elde edilen Hg(II) iyonlarının miktarının önerilen elektroanalitik yöntem ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Tablo 4.5' incelendiğinde DPP ve ICP-MS yöntemleri benzer doğruluk ve hassasiyet değerleri ortaya koymuş, böylece önerilen yöntemin yüksek doğrulukla geçerli olduğu ispatlanmıştır.

Tablo 4.5. DPP ve ICP-MS spektrometri yöntemlerinin yaprak numunelerindeki Hg (II)'nin belirlenmesinde uygulanması

Teknik	Numune	N	Bulunan Hg(II) (mg Hg(II)/g kuru numune) $\bar{X} \pm ts / \sqrt{N}$	RSD (%)
DPP	Kuru yapraklar	4	14,9 ±1,2	7
ICP-MS	Kuru yapraklar	4	13,7 ±3,2	9

5 BÖLÜM

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması DPP yöntemi ile CA ve Hg(II) iyonları arasındaki etkileşime dayalı olarak Hg(II) iyonunun dolaylı olarak tayininde *C.Comosum* bitkisinin absorban olarak kullanılabilirliği ve sonuçların güvenilirliği için DPP yönteminin ICP-MS tekniği ile de karşılaştırması çalışmalarını içermektedir.

Destek elektrolit olarak BR tampon çözeltisi (pH=8,5-12,5) ile çalışılmış ve en uygun çalışma ortamı olarak pH=10,5 BR tamponu belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda CA indirgenmesinin pH'ya bağlı olduğu tespit edilmiştir. CA ve Hg(II) iyonlarının etkileşimine dayalı olarak dolaylı yoldan Hg(II) iyonlarının tayininde pH=10,5 BR tampon çözeltisi içerisinde alınan polarogramlarda -130 mV potansiyelde indirgenme piki gözlenmiştir. Standart CA eklemeleriyle pik akımlarında doğrusal bir artış gözlemlendiği ve pik şekillerinde düzgün olmasından dolayı destek elektrolit olarak BR tampon çözeltisi kullanılmıştır.

Hg(II) tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliği ve uygulanabilirliğini belirlemek amacıyla elektroaktif bazı iyonların (SO_4^{2-} , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Cl^-) ve gallik asit, histamin gibi organik türlerin Hg(II) tayinine olası girişim etkileri DPP tekniği ile incelenmiştir. İncelenen iyonların varlığında Hg(II) iyonunun geri kazanımı %92 - %108 aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu durum da Hg(II) iyonunun tayini için geliştirilen yöntemin seçiciliğinin uygun olduğunu göstermektedir.

Hg(II) iyonlarının tayini doğrudan yapılamadığı için CA kullanılarak tayin yapılmıştır. Dolayısı ile reaksiyon mekanizması farklı pH değerlerinde ve farklı CA/Hg(II) derişimlerinde sürdürülmüştür. CA ve Hg(II) iyonları arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak CA pik akımında meydana gelen -130 mV civarındaki azalma kullanılarak Hg(II) iyonu konsantrasyonu hesaplanmıştır. Böylece Hg(II) iyonunun dolaylı olarak belirlenmesi için hızlı, çok hassas ve fazla pahalı olmayan elektroanalitik bir yöntem geliştirilmiş ve geçerliliği doğrulanmıştır.

İyileştirilen DPP yöntemi yüksek hassasiyet, düşük belirleme sınırı, kolay uygulama, basit cihaz kullanımı ve özütleme veya ön işlem olmaksızın analiz etme imkânı sunmakta ve analiz için harcanan süreyi azaltmaktadır. Hg (II)'nin dolaylı olarak belirlenmesi için geliştirilen polarografik yöntem ICP-MS ile karşılaştırılmıştır. Bu iki yöntem elde edilen sonuçlar tutarlılık göstermiştir.



KAYNAKLAR

1. Musarrat, J., Zaidi, A., Khan, MS., Siddiqui MA, Al-Khedhairy AA: “Genotoxicity assessment of heavy metal contaminated soils”, *In: Biomanagement of Metal Contaminated Soils*, s. 323-342, Springer, 2011.
2. Roy, S., “Overview of heavy metals and aquatic environment with notes on their recovery”, *Ecoscan.*, 4(2-3), 235-240, 2010.
3. Tchounwou, PB., Ayensu, WK., Ninashvili, N, Sutton, D., “Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health”, *Environ. Toxicol. Chem.*, 18(3), 149-175, 2003.
4. Dorea JG., Donangelo CM., “ Early (in uterus and infant) exposure to mercury and lead”, *Clin Nutr*, 25(3), 369-376, 2006.
5. Yükseköğül, M., “Rodamin bazlı yeni Schiff bazı türevlerinin sentezi ve metal iyonlarına karşı florometrik ve kolorimetrik özelliklerinin incelenmesi”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2017.
6. Yazdi,AS., Banihashemi, S., Es’Haghi, Z., “Determination of Hg (II) in natural waters by diphenylation by single-drop microextraction”, *GC. Chromatographia.*, 71 (11-12), 1049-1054, 2010.
7. Colak, H., Aydin, A., Nazli, B., Ergun, O., “Detection of presence of cow’s milk in sheep’s cheeses by immunochromatography”, *Food control.*, 17 (11), 905-908, 2006.
8. Zhou, Y., Li Y-S, Meng X-Y., Zhang, Y-Y., Yang, L., Zhang, J-H., Wang, X-R., Lu, S-Y., Ren, H-L., Liu, Z., “Development of an immunochromatographic strip and its application in the simultaneous determination of Hg (II), Cd (II) and Pb (II)”, *Sens Actuators B Chem.*, 183, 303-309, 2013.
9. Shi, L., Li, Y., Liu, Z-P., James, TD., Long, Y-T., “Simultaneous determination of Hg (II) and Zn (II) using a GFP inspired chromophore”, *Talanta*, 100, 401-404, 2012.
10. Chatti, M., Sarkar, S., Mahalingam, V., “Glutathione-modified ultrasmall Ce⁺³ and Tb⁺³ doped SrF₂ nanocrystals for fluorescent determination of Hg(II) and Pb(II) ions”, *Microchimica Acta.*, 183 (1), 133-140, 2016.

11. Parodi, B., Londonio, A., Polla, G., Savio, M., Smichowski, P., “On-line flow injection solid phase extraction using oxidised carbon nanotubes as the substrate for cold vapour-atomic absorption determination of Hg(ii) in different kinds of water”, *J Anal At Spectrom.*, 29 (5), 880-885, 2014.
12. Kelly, WR., Long, SE., Mann, JL., “Determination of mercury in SRM crude oils and refined products by isotope dilution cold vapor ICP-MS using closed-system combustion”, *Anal Bioanal Chem.*, 376 (5), 753-758, 2003.
13. Mahar, M., Tyson, JF., Neubauer, K., Grosser, Z., “High throughput sample introduction system for the analysis of drinking waters and wastewaters by ICP-MS”, *J Anal At Spectrom.*, 23 (9) , 1204-1213, 2008.
14. Panichlertumpi, B., Chanthai, S., “Ultra-trace determination of Hg(ii) in drinking water and local Thai liquors using homogeneous liquid–liquid extraction followed by fluorescence quenching of its ternary complex”, *Analytical Methods.*, 5 (4), 987-997, 2013.
15. Tunçer, E., “Elektrik Ve Elektronik Ekipmanlardan Değerli Metallerin Geri Kazanımı İçin En İyi Yönetim Teknolojisinin Seçimi”, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2014.
16. Gürkan, R., Çepken, T., Ulusoy, Hİ., “Surfactant-sensitized spectrophotometric determination of Hg (II) in water samples using 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol as ligand and cetylpyridinium chloride as cationic surfactant”, *Turk J Chem.*, 36 (1), 159-177, 2012.
17. Han, D., Kim, Y-R., Oh, J-W., Kim, TH., Mahajan, RK., Kim, JS., Kim, H., “A regenerative electrochemical sensor based on oligonucleotide for the selective determination of mercury (II)”, *Analyst.*, 134 (9), 1857-1862, 2009.
18. Domínguez-Renedo, O., Alonso-Lomillo, M., Ferreira-Goncalves, L., Arcos-Martínez, M., “Development of urease based amperometric biosensors for the inhibitive determination of Hg (II)”, *Talanta*, 79 (5), 1306-1310, 2009.
19. Said, NR., Rezayi, M., Narimani, L., Manan, NSA., Alias, Y., “A novel potentiometric self-plasticizing polypyrrole sensor based on a bidentate bis-NHC

- ligand for determination of Hg (II) cation”, *RSC Advances.*, 5 (93), 76263-76274, 2015.
20. Wegner, SV., Okesli, A., Chen, P., He, C., “Design of an emission ratiometric biosensor from MerR family proteins A sensitive and selective sensor for Hg²⁺”, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (12), 3474-3475, 2007.
 21. Chai, F., Wang, T., Li, L., Liu, H., Zhang, L., Su, Z., Wang, C., “Fluorescent gold nanoprobe for the sensitive and selective detection for Hg²⁺”, *Nanoscale res lett.*, 5 (11), 1856, 2010.
 22. Yalvaç, AN., “Karbon pasta elektrotların bitki dokuları ile modifikasyonu ve elektrokataliz özelliklerinin incelenmesi”, *Adnan Menderes Üniversitesi*, 2014.
 23. Gençdağ, K., “Adsorptif sıyırma voltametri ile bazı eser elementlerinin miktar tayini”, *Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2013.
 24. Liu, Z., Puumala, E., Chen, “Sensitive electrochemical detection of Hg (II) via a FeOOH modified nanoporous gold microelectrode”, *Sens Actuators B Chem.*, 287, 517-525, 2019.
 25. Widmann, A., “Electroanalysis PAo: Mercury detection in seawater using a mercaptoacetic acid modified gold microwire electrode”, *Electroanalysis.*, 17 (10), 825-831, 2005.
 26. Kumar, Jena, B., Retna Raj, C., ”Gold nanoelectrode ensembles for the simultaneous electrochemical detection of ultratrace arsenic, mercury, and copper”, *Analytical chemistry.*, 80 (13), 4836-4844, 2008.
 27. Skoog, DA., West DM., Holler JF., Crouch, SR., “Fundamentals of analytical chemistry”, *Thomson-Brooks. Cole, Philadelphia.*, 2004.
 28. Özkan, SA., Uslu, B., Aboul-Enein, HY., ”Analysis of pharmaceuticals and biological fluids using modern electroanalytical techniques”, *Crit rev anal chem.*, 33 (3), 155-181, 2003.
 29. Göver, T., “6-(Ferrosenil) hegzantiyol'ün altın elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal etkisinin ve özelliklerinin incelenmesi”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2011.

30. Skoog, DA., West, DM., Holler, FJ., Crouch, SR., “Fundamentals of analytical chemistry”, *Nelson Education*, 2013.
31. Karabudak, F., Yılmaz, V., “Voltametik Yöntemler ve uygulamaları”.
32. Hasdemir, E., Tabanlıgil., “Dopamin ve Ürik Asitin Birinin Varlığında Diğerinin Kare Dalga Voltametri ile Tayini”, 31 (3), 2011.
33. Kara, H., “Bir grup ftalosiyanın bileşiminin redoks davranışlarının elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal yöntemlerle incelenmesi”, 2013.
34. Berber, E., “Cıva kaplanmış polimer/grafit kompozit elektrotlarla bazı ağır metal iyonlarının tayini”, 2008.
35. Yılmaz, ÜT., Somer, G., “Bazı gıda maddelerinde differansiyel puls polarografisi yöntemiyle Sülfid tayini”.
36. Dündar, E., “Bazı flavonoid türevlerinin susuz ortamda karbon elektrotlar yüzeyine modifikasyonu, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2009.
37. Ozoner, SK., Can, MY., Keskinler, B., Erhan, E., “A novel poly (glutaraldehyde-co-pyrrole)/horseradish peroxidase composite film electrode”, *Analytical Letters.*, 42 (18), 3058-3072, 2009.
38. Şahin, İ., “Voltametri ve ICP-AES yöntemleriyle şalgam suyunda ağır metal tayini”, 2001.
39. Yıldız, G., Oztekin, N., Orbay, A., Senkal, “Voltammetric determination of nitrite in meat products using polyvinylimidazole modified carbon paste electrode”, *Food chemistry.*, 152,245-250, 2014.
40. Giese, M., Bauer-Doranth, U., Langebartels, C., Sandermann, “Detoxification of formaldehyde by the spider plant (*Chlorophytum comosum* L.) and by soybean (*Glycine max* L.)”, *Plant Physiology.*,104 (4), 1301-1309, 1994.
41. Mucina, L., Rutherford, MC., “The vegetation of South Africa, Lesotho and Swaziland: South African”, *National Biodiversity Institute.*, 2006.
42. Elsie, R., “Historical dictionary of Albania, vol. 75” *Scarecrow Press.*, 2010.

43. Wang, Y., Yan, A., Dai, J., Wang, N., & Wu, D., “Accumulation and tolerance characteristics of cadmium in *Chlorophytum comosum*: a popular ornamental plant and potential Cd hyperaccumulator”, *Environ Monit Assess.*, 184 (2), 929-937, 2012.
44. Gawrońska, H., & Bakera, B., “Phytoremediation of particulate matter from indoor air by *Chlorophytum comosum* L. Plants”, *Air Qual, Atmos Health.*, 8 (3), 265-272, 2015.
45. Xu, Z., Wang, L., & Hou, H., “Formaldehyde removal by potted plant–soil systems”, *J Hazard. Mater.*, 192 (1), 314-318 , 2011.
46. Wang, Y., Tao, J., & Dai, J., “Lead tolerance and detoxification mechanism of *Chlorophytum comosum*”, *Afr. J. Biotechnol.*, 10(65), 14516 14521, 2011.
47. Wang, Y. B., Wang, N. N., & Hu, S., “Copper Accumulation and Tolerance of *Chlorophytum comosum*. In Advanced Materials Research”, *Trans Tech Publications.*, 233, 707-711, 2011.
48. Wong, S., Li, X., Zhang, G., Qi, S., Min, “Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta South China”, *Environmental pollution.*, 119 (1), 33-44, 2002.
49. Wang, Y., Shi, J., Wang, H., Lin, Q., Chen, X., Chen, YJE., “The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter”, *Ecotoxicol environ saf.*, 67 (1), 75-81, 2007.
50. Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D., & Aras, S., “Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları”, *Türkiye Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi.*, 69(1), 179-244, 2012.
51. Chibuike, GU., Obiora, SCJA., Science, ES., “Heavy metal polluted soils: effect on plants and bioremediation methods”, *Applied and Environmetail Social Science.*, 2014.
52. Bingham, E., Cohrssen, B., Powell, CH., “Patty's toxicology. Volume 1: toxicology issues, inorganic particulates, dusts, products of biological origin and pathogens”, *John Wiley and Sons.*, 2001.
53. Wang, J., Hong, Y., Lin, Z., Zhu, C., Da, J., Chen, G., Jiang, F., “A novel biological sulfur reduction process for mercury-contaminated wastewater treatment”, *Water research*, 160, 288-295, 2019

54. Niang, CM., Kamath, R., Pati, A., Sharma, A., D'Souza, B., Bhat, SR., Kamath, SJIJoFM., "Toxicology: A Study on the Knowledge and Awareness among Dental Students of Mercury Toxicity and Amalgam Disposal", 13 (2), 108-114, 2019.
55. Dunemann, L., Hajimiragha, H., Begerow, J., "Simultaneous determination of Hg (II) and alkylated Hg, Pb, and Sn species in human body fluids using SPME-GC/MS-MS", *Fresenius J Anal Chem.*, 363 (5-6), 466-468, 1999.
56. Samphao, A., Rerkchai, H., Jitcharoen, J., Nacapricha, D., Kalcher, K., "Indirect determination of mercury by inhibition of glucose oxidase immobilized on a carbon paste electrode", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 1001-1010, 2012.
57. Sharma, V. V., Tonelli, D., Guadagnini, L., Gazzano, M., "Copper-cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode for an indirect electrochemical determination of mercury", *Sens Actuators B Chem.*, 238, 9-15, 2017.
58. Zaib, M., Athar, M. M., Saeed, A., Farooq, U., "Electrochemical determination of inorganic mercury and arsenic a review", *Biosens Bioelectron.*, 74, 895-908, 2015.
59. Yilmaz, UT., Ergun, F., Yilmaz, H., "Determination of the food dye carmine in milk and candy products by differential pulse polarography", *J Food Drug Anal.*, 22 (3), 329-335, 2014.
60. Kaba, A., Aktaş, A., "Çeşitli ligandları kullanarak Fe^{+3} , Al^{+3} ve Cu^{+2} nin bir arada spektrofotometrik tayinleri için yöntem geliştirilmesi ve elde edilen verilerin en küçük kareler kalibrasyon yöntemi (PLS) ve temel bileşen regresyon (PCR) yöntemi ile değerlendirilmesi", *Sakarya Üniversitesi Journal of science*, 18 (1), 1-79, 2014.
61. Yilmaz, ÜT., Yazar, Z., "Determination of cyanuric acid in swimming pool water and milk by differential pulse polarography", *Clean (Weinh.)*, 38 (9), 816-821, 2010.
62. Ianniello, R. M., Lindsay, T. J., & Yacynych, A. M., "Differential pulse voltammetric study of direct electron transfer in glucose oxidase chemically modified graphite electrodes", *Analytical Chemistry.*, 54 (7), 1098-1101, 1982.
63. Liu, YT., Deng, J., Xiao, XL., Ding, L., Yuan, YL., Li, H., Li, XT., Yan, XN., Wang, LLJEA., "Electrochemical sensor based on a poly (para-aminobenzoic acid) film modified glassy carbon electrode for the determination of melamine in milk", *Electrochimica acta.*, 56 (12), 4595-4602, 2011.

64. Huang, CC., Yang, Z., Lee, KH., Chang, HTJACIE., “Synthesis of highly fluorescent gold nanoparticles for sensing mercury (II)”’, *Angew Chem Int.Ed.Engl.*, 46 (36), 6824-6828, 2007.
65. Firooz, AR., Movahedi, M., Ensafi, AAJS., “Selective and sensitive optical chemical sensor for the determination of Hg (II) ions based on tetrathia-12-crown-4 and chromoionophore I”’, *Sens Actuators B Chem.*, 171, 492-498, 2012.
66. Huang, C-C., Chang, H-TJAc., “Selective gold-nanoparticle-based “turn-on” fluorescent sensors for detection of mercury (II) in aqueous solution”’, *Analytical Chemistry.*, 78 (24), 8332-8338, 2006.
67. Du, J., Yin, S., Jiang, L., Ma, B., Chen, XJCC., “A colorimetric logic gate based on free gold nanoparticles and the coordination strategy between melamine and mercury ions”’, *Chemical Communications.*, 49 (39), 4196-4198, 2013.
68. Norkus, E., Stalnionienė, I., Crans, DCJHCAIJOMGE., “Interaction of pyridine- and 4- hydroxypyridine- 2, 6- dicarboxylic acids with heavy metal ions in aqueous solutions”’, *Heteroatom Chem.*, 14 (7), 625-632, 2003.
69. Liu, Z., Hu, J., Tong, S., Cao, Q., Yuan, HJSAPAM., “Spectroscopy B: Colorimetric detection of Hg⁺² ions in aqueous media using CA–Au NPs”’, *Spectrochim Acta A Mol and Biomol Spectrosc.*, 97,737-740,2012.
70. Jiang, B., Yu, L., Li, F., Xie, JJS., “Chemical AB:A dual functional electrochemical “on–off” switch sensor for the detection of mercury (II) and melamine”’, *Sens Actuators B Chem.*, 212, 446-450, 2015.
71. Tanaka, Y., Oda, S., Yamaguchi, H., Kondo, Y., Kojima, C., & Ono, A., “¹⁵N– ¹⁵N J-coupling across HgII: direct observation of HgII-mediated T– T base pairs in a DNA duplex”’, *Journal of the American Chemical Society.*, 129 (2), 244-245, 2007.
72. Xuan, F., Luo, X., Hsing, I-MJAc., “Conformation-dependent exonuclease III activity mediated by metal ions reshuffling on thymine-rich DNA duplexes for an ultrasensitive electrochemical method for Hg⁺² detection”’, *Analytical Chemistry.*, 85 (9), 4586-4593, 2013.

73. Yilmaz, U. T., Kum, G. O., Akman, S. A., & Yilmaz, H., “Rapid and Sensitive Determination of Hg (II) Using Polarographic Technique and Application to Chlorophytum comosum”, *Russ J Electro chem.*, 54 (1), 20-26 , 2018.



ÖZGEÇMİŞ

Fatma Gökür ÖZDEMİR KUM 1988 yılında Samsun'da doğdu. İlk ,orta ve lise eğitimini Aydın/Söke' de tamamladı. 2013 yılında Nevşehir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. 2013 yılında başladığı ve halen çalışmakta olduğu Kapadokya ortak sağlık güvenlik birimleri ltd.şti ünvanlı özel bir iş yerinde İş sağlığı ve güvenliği Uzmanı olarak görevini sürdürmektedir. 2013 yılı sonunda Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisansa başladı.

Adres: 15 Temmuz Mah. 102. Sk No:19/7 Zeytinalı Apt.

Tel: (555) 856 90 98

E-Posta: goknurozdemir@msn.com

Yayınlar

Yılmaz, U. T., Kum, G. O., Akman, S. A., & Yılmaz, H., "Rapid and Sensitive Determination of Hg (II) Using Polarographic Technique and Application to Chlorophytum comosum", *Russ J Electro chem.*, 54 (1), 20-26 , 2018