

**83418**

**ADSORPTİF SIYIRMA  
VOLTAMETRİSİYLE ESER MİKTARDA  
GERMANYUM TAYİNİ İÇİN  
YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ**

**Mehmet YÜKSEL**

**DOKTORA TEZİ**

**83418**

**KÍMYA ANABİLİM DALI  
1999**

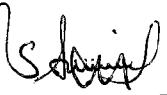
**TC. YÜKSEK ÖĞRETMEN KURULU  
DOKÜMAN İADE KURULU**

Prof. Dr. Ali Osman SOLAK..... danışmanlığında Mehmet YÜKSEL  
tarafından hazırlanan bu çalışma 29 / 06 / 1999 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından  
Kimya..... Anabilim Dalı'nda Doktora..... tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Güler Somer

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Ali Osman Solak

İmza : 

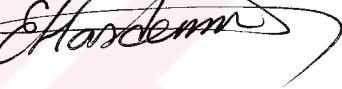
Üye : Prof. Dr. Esma Kılıç

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Orhan Atakol

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Erdoğān Hasdemir

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof. Dr. Esma KILIÇ

Enstitü Müdürü

## ÖZET

### Doktora Tezi

# ADSORPTİF SIYIRMA VOLTAMETRİSİYLE ESER MİKTARDA GERMANYUM TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ

Mehmet YÜKSEL

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ali Osman Solak

Jüri: Prof. Dr. Ali Osman Solak  
Prof. Dr. Esma Kılıç  
Prof. Dr. Güler Somer  
Doç. Dr. Orhan Atakol  
Doç. Dr. Erdoğan Hasdemir

Bu çalışmada, *N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin* Schiff bazı varlığında eser miktardaki germanyumun adsorptif sıyırmaya voltametrisi ile tayini için bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem, germanyum(IV)'ün Schiff bazı ile oluşturduğu ürün asılı duran cıva damla elektrodundan adsorbe olduktan sonra indirgenmesi esasına dayanır. Adsorbe olmuş elektroaktif türe ait indirgenme pikinin akımı, sıyırmaya basamağında kare dalga voltametrisi kullanılarak ölçülmüştür. İndirgenme pikine Schiff bazı ve destek elektrolit konsantrasyonu, biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresinin etkisi incelenmiştir. Geliştirilen metodun çalışma aralığı ve tespit limiti belirlenmiştir. Bazı katyonların muhtemel girişim etkileri incelenmiştir. Bu metodun uygulaması sentetik sphalerit numunesinde yapılmıştır. Ayrıca kullanılan Schiff bazı ve elektroaktif ürün indirgenmesine dayanan elektrot reaksiyonu için bir mekanizma ileri sürülmüştür.

1999, Sayfa : 113

**ANAHTAR KELİMELER :** Germanyum, *N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin*,  
Kare Dalga Adsorptif Sıyırmaya Voltametrisi, Dönüşümlü  
Voltametri, Adsorpsiyon.

## **ABSTRACT**

**Ph. D. Thesis**

### **AN ADSORPTIVE STRIPPING VOLTAMMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF TRACE AMOUNTS OF GERMANIUM**

**Mehmet YÜKSEL**

**Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor : Prof. Dr. Ali Osman Solak**

**Jury: Prof. Dr. Ali Osman Solak**

**Prof. Dr. Esma Kılıç**

**Prof. Dr. Güler Somer**

**Assoc. Prof. Dr. Orhan Atakol**

**Assoc. Prof. Dr. Erdoğan Hasdemir**

In this work, a new method was developed for the determination of trace amount of germanium in the presence of *N-(2-hydroxyphenyl)-3,4-dihydroxybenzaldimine* using adsorptive stripping voltammetry. This method is based on the reduction of adsorbed species formed between germanium(IV) and Schiff base on the surface of hanging mercury drop electrode. The reduction current for the adsorbed species was measured by square-wave voltammetry applied during stripping step. Effects of various parameters such as concentration of Schiff base and supporting electrolyte, accumulation potential and deposition time on the reduction peak were investigated. The working range of the method and limit of detection were investigated. The possible interference effects of some cations were examined. The method was applied for the determination of Ge(IV) in a synthetic sample of sphalerite. Mechanism for the reduction of Schiff bases and the electroactive Ge(IV)-Schiff base species were also proposed.

**1999, Page : 113**

**Key Words : Germanium, *N-(2-hydroxyphenyl)-3,4-dihydroxybenzaldimine*, Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetry, Cyclic Voltammetry, Adsorption.**

## **TEŞEKKÜR**

Bu çalışmanın doktora tezi olarak seçiminde ve çalışmalarım esnasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm sayın hocam Prof.Dr.Ali Osman SOLAK'a ; değerli katkılarından dolayı Analitik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerine ; katkılarından dolayı Faruk GÖKMEŞE'ye teşekkür eder, sevgi ve saygılarımı sunarım.

Mehmet YÜKSEL

Ankara, Haziran 1999

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>5</b>
2.1. Voltametri ve Voltametrik Metotlar.....	5
2.1.1. Polarografi.....	6
2.1.1.1. Difüzyon kontrollü sınır akımı.....	9
2.1.1.2. Artık akım.....	11
2.1.1.3. İyonik göç.....	14
2.1.1.4. Akım - potansiyel ilişkileri.....	15
2.1.1.5. Diğer polarografik metotlar.....	17
2.1.2. Dönüşümlü voltametri ( CV ).....	27
2.1.2.1. Tersinir reaksiyonlar.....	28
2.1.2.2. CV'de elektrokimyasal davranış üzerine elektroaktif türün adsorpsiyonunun etkisi.....	30
2.1.3. Potansiyel Kontrollü Kulometri ( Bulk Elektroliz, BE ) .....	31
2.1.4. Sıyırmalı voltametrisi .....	32
2.1.4.1. Elektrot seçimi .....	34
2.1.4.2. Çözeltinin karıştırılması ve biriktirme süresi .....	35
2.1.4.3. Biriktirme potansiyelinin seçimi .....	37
2.1.4.4. Sıyırmalı basamağı .....	37
2.1.4.5. Anodik sıyırmalı voltametrisi (ASV).....	38
2.1.4.6. Katodik sıyırmalı voltametrisi (KSV).....	40
2.1.4.7. Adsorptif sıyırmalı voltametrisi (AdSV) .....	41
2.2. Kaynak Araştırması .....	44
2.2.1. Schiff bazları hakkında genel bilgiler .....	44

2.2.2. Germanyum hakkında genel bilgiler.....	45
2.2.3. Germanumun çeşitli metotlar ile tayini.....	51
<b>3. MATERİYAL ve METOT.....</b>	<b>60</b>
3.1. Kullanılan Metotlar.....	60
3.2. Kullanılan Cihaz ve Düzenekler .....	61
3.3. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler ( Elektrolitler ) ve Hazırlanışı .....	62
3.3.1. Çalışılan Madde ve Komplekslerin Stok Çözeltilerinin Hazırlanışı.....	62
3.3.2. Teknik Alkolün Saflaştırılması.....	63
3.3.3. Civanın Temizlenmesi .....	63
3.3.4. Azot Gazının Saflaştırılması .....	64
3.4. Deneysel Yöntem .....	64
3.4.1. Kare Dalga Sıyırmaya Voltametrisi (SWSV) Tekniği İçin Deneysel Parametrelerin Seçimi .....	65
3.4.2. Karıştırma ve Elektroaktif Maddenin Elektrot Yüzeyine Biriktirilmesi .....	65
<b>4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA .....</b>	<b>67</b>
4.1. Schiff Bazlarının Bulunduğu Ortamda Ge(IV)'ün Voltametrik Davranışı.....	68
4.1.1 Ortam Şartlarının Bulunması .....	74
4.1.2 Schiff Bazi Konsantrasyonunun Optimizasyonu.....	76
4.1.3 Schiff Bazi Ortamında Ge(IV)'e Ait Pikin Karakteri.....	78
4.2 Ge(IV)'ün Adsorptif Sıyırmaya Metodu ile Tayini İçin Deneysel Şartların Belirlenmesi ve Optimizasyonu .....	81
4.2.1. Biriktirme Potansiyelinin Optimizasyonu .....	81
4.2.2 Biriktirme Süresinin Optimizasyonu .....	83
4.3. Kalibrasyon Grafikleri.....	85
4.4. Girişim Etkileri .....	90
4.5. Jeolojik Numunelerde Kare Dalga Adsorptif Sıyırmaya Tekniği ile Ge(IV) Tayini.	94
4.6. Elektrot Reaksiyonunun Niteliği .....	96
4.6.1. Schiff Bazlarının İndirgenme Mekanizması .....	96
4.6.2. Schiff Bazları Varlığında Ge(IV)'ün İndirgenme Mekanizması.....	99
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>103</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>113</b>

## SİMGELER DİZİNİ

- A: Elektrodun yüzey alanı,  $\text{cm}^2$
- D: Difüzyon katsayısı,  $\text{cm}^2/\text{s}$
- I: Damla ömrü sonundaki akım, (A)
- $I_e$ : Sınır akımı (SCP'de), (A)
- $i_p$ : Pik akımı (DPP'de), (A)
- n: Aktarılan elektron sayısı (eg/mol)
- F: Faraday sabiti (C/eg)
- Q: Devreden geçen yük miktarı (C)
- N: Elektrolizlenen maddenin mol sayısı (mol)
- t: Damla ömrü, s
- C: Ana çözeltideki elektroaktif madde konsantrasyonu, (mol/L)
- $C_{x=0}$ : Elektrot yüzeyindeki elektroaktif madde konsantrasyonu, (mol/L)
- m: Cıvanın akış hızı, g/s
- $i_d$ : Difüzyon akımı (A)
- X: Ana çözeltiyle elektrot yüzeyi arasındaki uzaklık
- $E_m$ : Elektrokapiler maksimum potansiyeli (Volt)
- q: Elektrik miktarı (mikrokulon)
- E: Uygulanan potansiyel (Volt)
- DE: Biriktirme potansiyeli (AdSV'de)
- Dt: Biriktirme süresi (AdSV'de)
- K: Çift Tabakanın birim yüzey için sığası ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )
- $E_p$ : Pik potansiyeli (DPP'de), (Volt)
- $E_{p/2}$ : Yarı pik potansiyeli (DPP'de), (Volt)
- $E_{1/2}$ : Yarı dalga potansiyeli (SCP'de), (Volt)
- $i_C$ : Kapasitif akım (A)
- SMDE: Statik Cıva Damla Elektrodu
- HMDE: Asılı Duran Cıva Elektodu
- $r_{\max}$ : Damlanın yarıçapı (cm)

$t_i$ : Bir iyonun taşıma sayısı

$E_h$ : Hücre potansiyeli ( V )

$\lambda_i$ : Bir iyonun iyonik iletkenliği

#### DPAdsv Diferansiyel Puls Adsorptif Sıvırma Voltametrisi

$C_i$ : Bir iyonun konsantrasyonu

$E^0$ : Standart potansiyel (V)

$R$ : İdeal gaz sabiti (J/K mol)

$T$ : Sıcaklık (K)

$I_f$ : Faradaik akım (A)

$t_m$ : Puls uygulaması ile akım ölçülmesi arasında geçen zaman (s)

$\alpha$ : Elektrot reaksiyonunun transfer katsayısı

$\Gamma_f$ : Katodik reaksiyon sonucunda elektrot yüzeyine adsorbe olan madde miktarı (mol/cm<sup>2</sup>)

$\Gamma_R$ : Anodik reaksiyon sonucunda elektrod yüzeyine adsorbe olan madde miktarı (mol/cm<sup>2</sup>)

$\pi$ : Pi sayısı (3,14)

$p$ : Proton sayısı

$E'_{1/2}$ : Tersinir elektrot reaksiyonunun yarıdalga potansiyeli (V)

$k_f$ : Katodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti (cm/s)

$k_b$ : Anodik elektrot reaksiyonunun hız sabiti (cm/s)

$k_s$ : Elektrot reaksiyonunun standart hız sabiti (cm/s)

$\Delta I$ : Diferansiyel puls akımı (A)

$\Delta E$ : Diferansiyel puls genliği (V)

$E_1$ : Puls uygulamasından önceki  $I_1$  akımının ölçüldüğü potansiyel (V)

$E_2$ : Puls uygulamasından sonraki  $I_2$  akımının ölçüldüğü potansiyel (V)

$\sigma$ : Elektrot yüzey gerilimi (C/cm<sup>2</sup>)

$W_{1/2}$ : DPP de pik yarı genliği (V)

$C^\infty$ : Ana çözeltinin konsantrasyonu (mol/cm<sup>3</sup>)

$C^a$ : Çözeltinin elektrod yüzeyindeki konsantrasyonu (mol/cm<sup>3</sup>)

$S$ : Damla büyüklüğü, small (Küçük)

$L$ : Damla büyüklüğü, Large (Büyük)

**TH, V:** Tarama hızı (V/S)

**$E_p^A$ :** Anodik pik potansiyeli (V)

**$E_p^C$ :** Katodik pik akımı (V)

**$I_p$ :** Akım yoğunluğu ( $A/cm^2$ )

**K:** Kimyasal basamağın denge sabiti

**$i_p^k$ :** Kinetik akım (A)

**$i_p^d$ :** Difüzyon akımı (A)

**$n_{app}$ :** Gözlenen elektron sayısı

**$\bar{X}$ :** Ortalama değer

**$\mu$ :** Doğru değer

**t:** n-1 serbestlik derecesine karşılık gelen değer (İstatistik metot için)

**n:** Deney sayısı, (İstatistik metot için)

**s:** Standart sapma, (İstatistik metot için)

**$\kappa$ :** Çift tabaka sığası ( $\mu F/cm^2$ )

**$E_m$ :** Elektrokapiler maksimum potansiyeli (V)

**PG**  $(S_1)^2 / (S_2)^2$

**$(S_1)^2$ :** Enküçük konsantrasyonlarda okunan akımların varyansı

**$(S_2)^2$ :** Enbüyük konsantrasyonlarda okunan akımların varyansı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polarografi cihazının basit bir şeması .....	7
Şekil 2.2. Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi.....	8
Şekil 2.3. Damla ömrü süresince Faraday ve kapasitif akımın değişmesi, $i_f$ :Faraday akımı, $i_c$ : kapasitif akım.....	18
Şekil 2.4 a) NPP de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi .....	
b) NPP de akım - potansiyel eğrisi .....	19
Şekil 2.5.(a)DPP de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi, .....	
(b)DPP de akım-potansiyel eğrisi,.....	
(c)DC de akım potansiyel eğrisi .....	21
Şekil 2.6. DPP (veya DPV) için potansiyel-zaman dalga-şekli ve akım ölçümü. $\Delta E$ , puls yüksekliği; $t_p$ , puls genişliği; $\tau$ , periyod ve $t_s$ ise akım ölçümünün yapıldığı zaman aralığı.....	23
Şekil 2.7. Barker kare dalga polarografisi (BSWP) için potansiyel-zaman dalga-şekli ..	24
Şekil 2.8. Osteryoung kare dalga voltametrisi (OSWV) için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım ölçümü.....	25
Şekil 2.9. Normalize edilmiş pik yüksekliğinin pik genişliğine oranının $E_{sw}$ ile değişimi. $n\Delta E_s$ (mV)= 2,5 (A), 10 (B), 25 (C).....	27
Şekil 2.10. Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi .....	28
Şekil 2.11. Dönüşümlü voltametrde akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi .....	29
Şekil 2.12. Sıyrma tekniklerinde potansiyel-zaman profili.....	34
Şekil 2.13. AdSV'de önderleştirme ve sıyrma mekanizmaları.....	43
Şekil 3.1. BAS MODEL 100B Elektrokimyasal Analiz Cihazı .....	60
Şekil 4.1 Fosforik asit çözeltisinin, N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazının ve germanyum kompleksinin CV voltamogramları; .....	69
Şekil 4.2 N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazının ve germanyum kompleksinin CV voltamogramları ; .....	70
Şekil 4.3. N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazının ve germanyum kompleksinin CV voltamogramları ; .....	70

Şekil 4.4 Fosforik asit çözeltisinin, N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazının ve germanyum kompleksinin Kare Dalga voltamogramları; .....	72
Şekil 4.5 N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazının ve germanyum kompleksinin Kare Dalga voltamogramları; .....	73
Şekil 4.6 N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazının ve germanyum kompleksinin Kare Dalga voltamogramları; .....	73
Şekil 4.7 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin $H_3PO_4$ konsantrasyonu ile değişimi.....	74
Şekil 4.8 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin $H_3PO_4$ konsantrasyonu ile değişimi.....	75
Şekil 4.9 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin $H_3PO_4$ konsantrasyonu ile değişimi.....	75
Şekil 4.10 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazi konsantrasyonu ile değişimi; .....	76
Şekil 4.11 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazi konsantrasyonu ile değişimi; .....	77
Şekil 4.12 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazi konsantrasyonu ile değişimi; .....	77
Şekil 4.13 Ge(IV)'e ait piklerin $\log I_p$ - $\log v$ grafikleri; .....	78
Şekil 4.14 Ge(IV)'e ait piklerin $\log I_p$ - $\log v$ grafikleri; .....	79
Şekil 4.15 Ge(IV)'e ait piklerin $\log I_p$ - $\log v$ grafikleri; .....	79
Şekil 4.16. Ge(IV)'e ait indirgenme pikinin ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının varlığında akım fonksiyonu-tarama hızı değişimi; .....	80
Şekil 4.17. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeli ile değişimi; .....	82
Şekil 4.18. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeli ile değişimi; .....	82
Şekil 4.19. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeli ile değişimi; .....	83
Şekil 4.20. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin biriktirme süresi ile değişimi; .....	84

Şekil 4.21. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin Ge(IV) konsantrasyonu ile değişimi;.....	85
Şekil 4.22. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin Ge(IV) konsantrasyonu ile değişimi;.....	86
Şekil 4.23. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin Ge(IV) konsantrasyonu ile değişimi;.....	86
Şekil 4.24. Yüzde kazanım fonksiyonun bulunmasında kullanılan grafik. ....	95
Şekil 4.25. Ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının protonlanmış türüne ait dönüşümlü voltametrik piklerinin $\log_{10}$ - $\log V$ grafikleri.....	97
Şekil 4.26. Ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının nötral türüne ait dönüşümlü voltametrik piklerinin $\log_{10}$ - $\log V$ grafikleri.....	98
Şekil 4.27. Ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının protonlanmış türüne ait dönüşümlü voltametrik pikleri için akım fonksiyonu-tarama hızı değişimi;.....	98
Şekil 4.28. Ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının nötral türüne ait dönüşümlü voltametrik pikleri için akım fonksiyonu-tarama hızı değişimi;.....	99

## **ÇİZELGELER DİZİNİ**

Çizelge 2.1. Germanyum Mineralleri.....	46
Çizelge 2.2. Germanyumun Fiziksel Özellikleri .....	47
Çizelge 4.1 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin biriktirme süresi ile değişim; .....	84
Çizelge 4.2. N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin ligandi kullanıldığında germanyum konsantrasyonunun değiştirilmesi ile elde edilen pik akımı değerleri.....	88
Çizelge 4.3 Kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi ile üç farklı Schiff bazı ligandının Ge(IV) tayini için kalibrasyon grafiklerine ait istatistiksel değerlendirme verileri .....	89
Çizelge 4.4 Jeoloik numunelerde germanyum tayininde bozucu etki gösterebilecek olan bazı katyonlar için elde edilen sonuçlar. ....	93
Çizelge 4.5 Jeoloik numunelerde germanyum tayininde bozucu etki gösterebilecek olan bazı katyonlar için elde edilen sonuçlar .....	93
Çizelge 4.6. Sentetik numunenin standart ilave metodu ile analizinde bulunan sonuçlar. 95	

## 1. GİRİŞ

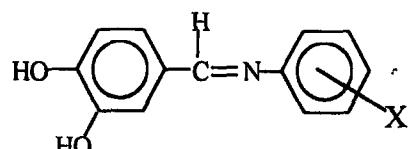
Germanium çok geniş bir alanda ve çok farklı teknolojik uygulamalarda kullanılan önemli bir elementtir. Kullanım alanlarından bazıları; elektronik sanayiinde yarı iletken olarak transistörler ve diodların; hızlı nötronların biyolojik dozlarının sayımında kullanılan germanium dozimetrelerinin; mutlak sıfıra yakın sıcaklıkların ölçümünde kullanılan yüksek hassasiyete sahip termometrelerin; radar sistemlerinde kullanılan infrared dedektörlerinin ve bazı özel alaşımının hazırlanmasında kullanılır. Ayrıca germanium dioksit yüksek kırılma indisine sahip optik camların hazırlanmasında ve bazı yükseltgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Germanium bileşiklerine, tipta anemia ve tüberkuloz tedavisinde kullanılan ilaçların imalatında başvurulmaktadır. Germanium insan vücutu için de oldukça önemli bir elementtir. Vücutta birikmesi ve yetersizliği sonucu çeşitli hastalıklar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca gıda sanayiinde gıdaların tazeliğinin korunmasında kullanılan metalik kapların yüzeyinin çeşitli metaller birlikte kaplanmasıyla yapılan ambalajlarda da kullanılmaktadır.

Bu kadar önemli ve geniş kullanım alanlarına sahip olan germanium, dünyada nadir olarak bulunan bir elementtir. Endüstriyel ve biyolojik öneminden dolayı güvenilir, tekrarlanabilir, hızlı ve duyarlı analiz metodlarına ihtiyaç duyulur. Bu amaca yönelik olarak literatürde UV-spektrofotometri, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi, atomik emisyon spektroskopisi, X-ışınları floresansı методу gibi değişik tayin metodlarına rastlanmaktadır.

Elektroanalitik metodların kolay uygulanabilirliği, ekonomik oluşu ve duyarlığı bu metodları eser element analizlerinde cazip hale getirmiştir. Germanium(IV)'ün tayini için elektroanalitik metodların kullanılması ile ilgili ilk çalışmalar Valenta ve Zuman (1952), das Gupta ve Nair (1953) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucu geliştirilen metodların duyarlığı ve tekrarlanabilirliği düşüktür. Konopik'in (1960) *o*-difenol bileşiklerinin bulunduğu ortamlarda, germanium(IV) 'e ait bir indirgenme dalgası gözlemesinden sonra, germanium tayini için yapılan çalışmalar bu durum dikkate alınmış ve 1960'lı yillardan itibaren çalışmalar bu yönde geliştirilmiştir. Bu amaçla germanium tayini için geliştirilen voltametrik metodlarda çok çeşitli organik maddeler kullanılmıştır. Bu organik maddeler daha çok *orto* pozisyonunda iki veya üç hidroksi

grubu bulunduran aromatik halkalı bileşiklerdir. Örneğin pirokateşol, gallein B, trilon B, alizarin kırmızısı S, pirokateşin, pirogallol, tiron, galleik asit, kloranilik asit, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve fenilfloron denenmiş olan bileşiklerin bazlarıdır. Bu tür bileşiklerin bulunmadığı ortamlarda çok negatif potansiyellerde gözlenen Ge(IV) dalgası, ortama bu bileşikler ilave edildiğinde oldukça pozitif potansiyellere kaymaktadır.

Literatürde *o*-difenol grubu bulunduran Schiff bazlarının kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle Ge(IV)'ün tayini için kare dalga voltametrisi tekniğini kullanarak bir yöntem geliştirilmesi amacını güden bu çalışmada aşağıda yapısı gösterilen üç Schiff bazi kullanılmıştır.



X : OH

I: N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin

II: N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin

III: N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin

Sentezlenen Schiff bazlarının varlığında ve 0,8 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde Ge(IV)'ün voltametrik davranışını incelemek için ilk çalışmalar dönüşümlü voltametri ile yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri teknigi ile önce ligandların voltamogramları alınmış ve her üç ligandin voltamogramında da -C=N- çift bağının indirgenmesine ait ikişer pik gözlenmiştir. Sonra bu Schiff bazlarını içeren 0,8 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ortamına Ge(IV) çözeltisi ilave edilince, Schiff bazına ait birinci pikin kaybolduğu ve ikinci pikten daha pozitif potansiyelde ise yeni bir pikin ortaya çıktığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon özelliğine sahip bu yeni pikin, Ge(IV) konsantrasyonu ile doğrusal olarak arttığı görülmüş ve bu pikten yararlanarak germanyumun kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi ile tayini için metod geliştirilmesi amacıyla optimum şartlar araştırılmıştır.

Ge(IV)'ün adsorptif sıyırmaya metodu ile tayin edilebileceği anlaşıldıktan sonra kare dalga teknigini kullanarak deney parametrelerinin belirlenmesi ve optimizasyonu

çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca kare dalga voltametrisi çalışmalarında cihaz parametreleri de belirlenmiştir.

0,8 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisinde germanyum(IV) konsantrasyonu 1,0x10<sup>-6</sup> M'da sabit tutulmuş ve pik akımlarının Schiff bazi konsantrasyonu ile değişimi incelenerek optimum Schiff bazi konsantrasyonu belirlenmiştir.

Çalışmalarımızda biriktirme işlemi, bütün Schiff bazi türevlerinin kullanıldığı deneylerde sıfır voltta gerçekleştirilmiştir. Biriktirme süresi 0-120 saniye arasında değiştirilmiş ve biriktirme süreleri belirlenmiştir.

Ge(IV)'ün kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi metodu ile tayininde optimize edilen biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresinde kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Geniş bir aralıktaki pik akımı ile Ge(IV) konsantrasyonu ilişkisi incelenerek kalibrasyon grafığının doğrusal olduğu bölge belirlenmiştir. Her üç Schiff bazi ligandının kullanıldığı kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi metodu için regresyon analizi yapılmıştır.

Üç farklı Schiff bazi kullanılarak geliştirilen Ge(IV)'ün kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi ile tayin metodlarından hangisinin daha uygun olduğunu belirlemek için, kalibrasyon grafiklerinin duyarlılık, artık standart sapması, metodun standart sapma ve varyasyon katsayılarından yararlanılmıştır. Ge(IV)'ün kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi ile tayini için geliştirilen metodlardan duyarlılık, kesinlik ve doğrusallık aralığı bakımından en uygun olanının N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazının kullanıldığı metod olduğu sonucuna varılmıştır.

Eser miktardaki germanyumin tayininin önemli olduğu numuneler; doğal sular, bitkiler, gıdalar, canlı dokuları, toprak ve bir germanyum cevheri olan sphalerittir. Bu nedenle bu ortamlarda bulunma ihtimali yüksek olan maddelerin, geliştirilen metodda girişim etkileri incelenmiştir. Çalışmalarımızda geliştirilen metodun uygulaması, Ge(IV) elementinin bol miktarda bulunduğu bir kükürt cevheri olan sphalerite üzerinde standart ilave tekniği kullanılarak denenmiştir. Bunun için sphalerit cevherinde, kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi ile germanyum tayininde sphaleritin bileşiminde bulunan elementlerden çinko, kurşun, bakır, kadmiyum, galyum ve indiyum mutlaka ortamdan uzaklaştırılması gereği sonucuna ulaşılmıştır.

Standart ilave tekniği kullanılarak farklı konsantrasyonlarda yüzde kazanım hesaplanmıştır. Buna göre yüzde kazanım, % 123 olarak hesaplanmıştır. Tespit limitinin

belirlenmesinde IUPAC metodu esas alınmıştır (Long ve Winefordner, 1983) ve  $2,1 \times 10^{-10}$  M olarak bulunmuştur.

Schiff bazlarının ve germanyum(IV) ile oluşturulan elektroaktif maddenin adsorsiyon özellikleri ve indirgenme mekanizması incelenmiştir. Mekanizma çalışmalarında hem Schiff bazlarının hem de germanyum(IV) ile Schiff bazı arasında oluşan elektroaktif türün elektrot yüzeyinde adsorbe olma durumu göz önüne alınmıştır.

## **2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. Voltametri ve Voltametrik Metotlar**

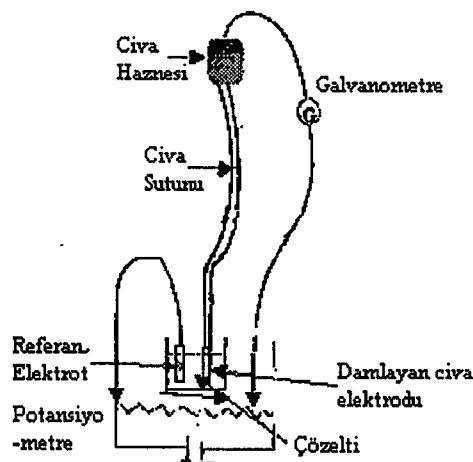
Voltametri, elektrot potansiyelinin değişmesi ile elektrolitik hücreden geçen akımın değişmesine dayanan elektroanalitik metotların genel adıdır. Potansiyeli değişen elektrot, indikatör elektrotlar veya çalışma elektrodu adını alır. Voltametride çok çeşitli tür ve şekilde indikatör elektrot kullanılır. Bunlar cıva, platin, altın, grafit vb. elektrotlardır. Voltametrik metotların bir kısmında potansiyel sabit tutulur veya çeşitli şekillerde değiştirilerek madde miktarına bağlı olarak oluşan akım miktarı incelenir. Bu voltametrik tekniklerle maddelerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılabileceği gibi elektrot reaksiyonlarının mekanizmaları da incelenebilmektedir. Ayrıca maddelerin çözeltilerdeki kararlılıklarını ve çeşitli fizikokimyasal sabitlerinin de tayinini yapmak mümkündür.

Voltametrik sıyırmaya tekniklerine, sulu ve susuz ortamlarda maddelerin eser miktarında tayinlerinde başvurulur. Atomik absorpsiyon, nötron aktivasyon, florometrik ve kromatografik metotlarla birlikte voltametrik sıyırmaya metotları eser analizlerde başvurulan beş önemli metot arasında sayılmaktadır. Bu metotlardan inorganik analizlerde en çok uygulama alanı olan iki metottan biri atomik absorpsiyon, diğeri ise sıyırmaya metotlarıdır. Atomik absorpsiyona yalnız inorganik tayinlerde başvurulduğu halde sıyırmaya teknikleri hem inorganik hem de organik tayinlerde kullanılabilmektedir. Ayrıca atomik absorpsiyon tahripkar bir metot iken, sıyırmaya metotları tahripkar olmayan metotlardandır. Aynı numunenin analizi sıyırmaya tekniklerinde, defalarca tekrarlanabilir. Bir diğer avantaj da sıyırmaya tekniklerinde kullanılan cihazların daha basit ve daha ucuz olmasıdır.

### **2.1.1. Polarografi**

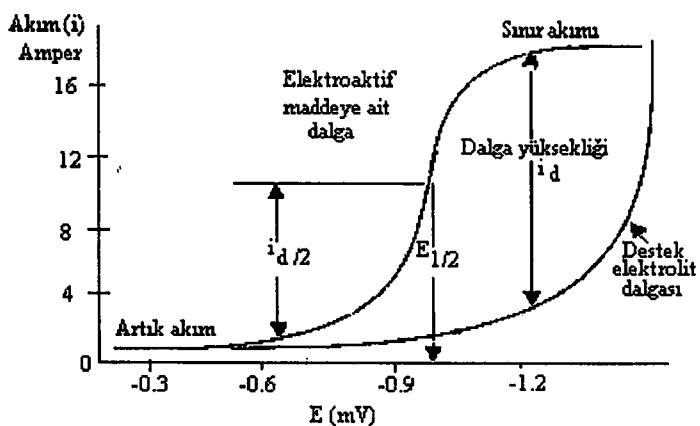
Polarografi, 1927 yılında Çekoslovak bilim adamı Jaroslav Heyrovsky tarafından geliştirilmiş voltametrik bir metottur. DC polarografisi (normal polarografi) ile sınırlı kalan bu metod son gelişmeler ile çok başvurulan duyarlı ve güvenilir bir duruma gelmiştir. Önemli bir eser analiz metodu olan polarografi ile periyodik cetvelde yer alan elementlerin büyük bir kısmı ile organik maddelerin indirgenebilir veya yükseltgenebilir fonksiyonel grup bulunduran büyük bir kısmının doğrudan veya dolaylı analizi yapılabilmektedir.

Polarografide çalışma elektrodu olarak damlayan cıva elektrodu kullanılır. Damlayan cıva elektrodu (DCE) 0,05 - 0,08 mm iç çaplı bir kılcal cam borudur. Bu kılcalın bir ucu 1-50 mL kadar çözelti bulunduran bir hücreye daldırılır, diğer ucu 30-80 cm yüksekliğindeki bir boru yardımıyla cıva haznesine bağlanır. Kılcalın yukarısında bulunan cıva sütununun hidrostatik basıncıyla cıva, çözelti içerisinde damlalar halinde düşer. Damla büyülüğu kılcal borunun iç yarı çapı ve damla süresi ile değişir. Damla süresi 1-8 s/damla civarındadır. Son geliştirilen bir sistemle damla ömrü, mekanik damla düşürücüsü yardımıyla istenildiği şekilde ayarlanabilmektedir. Şekil 2.1'de polarografi cihazının çok basitleştirilmiş bir şekli gösterilmiştir. Damlayan cıva elektrodunun potansiyeli bir referans elektroda karşı değiştirilir. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottür. Damlayan cıva elektodu ile referans elektrot arasına bir potansiyometre yardımıyla potansiyel uygulanır. Hücreden geçen akım bir galvanometre ile ölçülür. Ölçülen akımın uygulanan potansiyele karşı grafiği polarogram adını alır. Şekil 2.2'de normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi görülmektedir (Harris, 1982).



*Şekil 2.1. Polarografi cihazının basit bir şeması*

Polarografide akım, çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir. Katodik akımın işaretini pozitif ve anodik akımın işaretini ise negatif olarak kabul edilmiştir. Şekil 2.2.'deki polarogramdan görüldüğü gibi belli bir potansiyelden sonra akımın sabit kaldığı bir plato bölgesine ulaşılmaktadır. Bu akıma *sınır akımı* adı verilir. Elektrot üzerinde henüz reaksiyon olmadığı zaman küçük de olsa bir akım gözlenir. Bu akıma *artık akım* denir. Sınır akımı ile artık akım arasındaki yükseklik dalga yüksekliğidir. Dalga yüksekliği, elektroaktif maddenin konsantrasyonu ile doğrusal olarak artar. Bu özellik nedeniyle polarografi kantitatif analizlerde kullanılabilmektedir. Akımın, sınır akımı değerinin yarısına eşit olduğu potansiyel *yarı dalga potansiyeli*dir. Yarı dalga potansiyeli  $E_{1/2}$  ile gösterilmektedir.  $E_{1/2}$  değeri genellikle elektroaktif maddenin konsantrasyonuna bağlı değildir ve standart yarı hücre potansiyeli ile yakından ilişkilidir. Yarı dalga potansiyelinin her madde için karakteristik olması özelliğinden dolayı polarografi kantitatif analizlerde de kullanılabilmektedir.

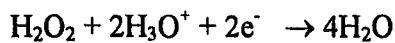
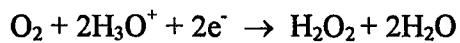


*Şekil 2.2. Normal polarografide gözlenen akım-potansiyel eğrisi*

Damlayan cıva elektrodunun avantajları yanında birtakım dezavantajları da vardır. Bu avantajlar ve dezavantajlar aşağıda özetlenmiştir.

1. Cıva üzerinde  $H^+$  iyonlarının indirgenmesi, kinetik aşırı gerilim nedeniyle diğer metallare göre daha negatif potansiyellere kayar. Bu aşırı gerilimin yüksek olması nedeniyle  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  gibi normalde  $H^+$ dan daha zor indirgenen katyonlar, cıva üzerinde  $H^+$  indirgenmesinden daha pozitif potansiyellerde indirgenirler.
2. Cıvanın sürekli damlatılması nedeniyle her an taze bir elektrot yüzeyi elde edilir. Elektrot yüzeyinin kirlenmesi söz konusu değildir.
3. Cıvanın en büyük dezavantajı  $+0,4$  voltтан daha pozitif potansiyellerde yükseltilmesidir. Dolayısıyla DCE'nin anot olarak kullanılması çok sınırlıdır.
4. Cıvanın diğer bir dezavantajı da toksik oluşudur. Polarografide çok saf cıva kullanılması gereklidir. Bu nedenle destilasyon veya diğer bir metotla temizlenmesi esnasında buharlaşır. cıva buharları ise çok zehirlidir.

Polarografik deneyler oksijensiz ortamlarda gerçekleştirilir. Çünkü çözeltide çözünmüş oksijen molekülü DCE üzerinde indirgenir. Bu indirgenme iki kademelidir. Birincisi  $-0,05$  V'da perokside ikincisi ise  $-0,9$  V'da gözlenen peroksitin suya indirgenme reaksiyonudur. Bu potansiyeller ortamın pH'sı ile değişir. Asidik ortam için bu reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Bu reaksiyonların oluşumu ile polarografide 0 ve -1 volt arası gibi bir çok indirgenme reaksiyonunun gözlendiği bir bölge kapatılmış olur. Bunu önlemek için deney öncesinde çözeltiden azot veya argon gazı gibi inert bir gaz geçirilerek çözünmüş oksijen ortamdan sürüklenecek uzaklaştırılır.

### 2.1.1.1. Difüzyon kontrollü sınır akımı

Elektroliz, karıştırılmayan durgun ortamda ve destek elektrolit eklenerek yapılsa konveksiyon ve iyonik göç önleneceğinden akım yalnız difüzyonla gelen madde miktarına bağlı olur. DCE'ye uygulanan potansiyel, polarogramın sınır akımı bölgesinde ise ve elektron aktarım hızı elektrot yüzeyine gelen depolarizeri (elektroaktif maddeyi) hemen indirgeyecek veya yükseltmeyecek kadar büyük ise, akım elektrot yüzeyine difüzyonla gelen depolarizer miktarı ile belirlenir. Bu durumda akım difüzyon kontrollüdür denilir. Sınır akımı bölgesinde potansiyel uygulanır uygulanmaz elektrot yüzeyindeki iyon veya moleküller hemen elektrolizlenecinden, elektrot yüzeyine çok yakın bir bölgede depolarizer konsantrasyonu sıfır olacaktır. Ana çözelti ve elektrot yüzeyindeki bu konsantrasyon farkı ile depolarizer elektrot yüzeyine doğru difüzlenecektir.

Maddeler daha derişik oldukları bölgeden daha seyreltik oldukları bölgeye Fick kanunlarına göre difüzlenirler. Fick'in I. kanununa göre birim yüzeye difüzlenen madde miktarı aşağıdaki diferansiyel eşitlikle ifade edilir.

$$q(x,t) = D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad (2.1)$$

Fick'in II. kanunu ise :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.2)$$

şeklindedir. Elektrot yüzeyinde oluşan akım, birim yüzeye gelen madde miktarı ile orantılıdır. Akım aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$i = nFAq(0,t) \quad (2.3)$$

Bu eşitlikte,  $q(0,t)$ , elektrodun birim yüzeyine  $t$  anında gelen madde miktarıdır. Fick kanunları olarak ifade edilen diferansiyel denklemlerin genişleyen küresel elektrot için çözülmüş  $q$  değerinin Eşitlik 2.3'de yerine konulmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$i = 0,732 nF (C - C_{x=0}) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikteki terimlerin açıklamaları aşağıdaki gibidir.

i: Damla ömrü sonundaki akım, (A)

n: Aktarılan elektron sayısı ,(eq/mol)

F: Faraday sabiti, (C/mol e)

C: Ana çözeltideki depolarizer konsantrasyonu, mol/L

$C_{x=0}$ : Elektrot yüzeyindeki depolarizer konsantrasyonu, mol/L

D: Difüzyon katsayısı,  $\text{cm}^2/\text{s}$

m: Civanın akış hızı, g/s

t : Damla ömrü, s

Eşitlik 2.4 polarogramın her bölgesinde geçerlidir. Sınır akımı bölgesindeki elektron transfer reaksiyonu çok hızlı olacağından  $C_{x=0} = 0$ 'dır. Bu, Eşitlik 2.4'te yerine konulursa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$i_d = 0,732 nFCD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5 İlkoviç eşitliği olarak bilinir. Bu eşitlikte verilen akım, damla ömrünün sonundaki difüzyon kontrollü akımdır. Damla ömrü ( $t$ ) sabit bir değere sahiptir. Damyanın oluşmaya başlama ve kopma zamanı arasında akım artar. Bu artış  $t^{1/6}$  ile orantılıdır.

Ortalama akım damla ömrü sonundaki maksimum akımın  $6/7$ 'si kadardır. İlkoviç eşitliği ortalama akım için yazılırsa katsayı  $0,627$  olarak değişir.

$$i_d = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad (2.6)$$

Bir polarografik deneyde cıva sütununun yüksekliği ( $h$ ) sabit tutulursa civanın akış hızı ( $m$ ) ve damla ömrü ( $t$ ) de sabit kalır. Deney sabit sıcaklıkta yapılarsa difüzyon katsayısı da sabit olacağından İlkoviç eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$i_d = k \cdot C \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte  $C$  ana çözelti konsantrasyonu olduğu için polarografi kantitatif analizlerde kullanılabilmektedir. Yukarıda verilen Eşitlik 2.7 koordinat sisteminin sıfır noktasından geçen bir doğru denklemidir.

Polarografide kullanılan DCE çok küçük yüzeyli bir elektrottür. Bu tür elektrotlara mikroelektrot adı verilir. Mikroelektrot üzerinde çok az miktarda madde elektrokimyasal değişikliğe uğradığı için aynı çözelti ile deney istenildiği kadar tekrarlanabilir. Yani polarografi tariplik olmayan bir metottur.

Polarografide difüzyon kontrollü sınır akımından başka kinetik ve adsorpsiyon kontrollü akımlara da rastlanır. Kinetik akım, elektroaktif maddenin bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşması ile gözlenir. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu kimyasal reaksiyonunun hızı ile kontrol edildiği için bu akıma kinetik akım adı verilir. Akım, elektrot yüzeyine elektroaktif maddenin, ürünün veya ortamda bulunan diğer maddelerin adsorpsiyonu ile de kontrol edilebilir. Bu akıma da adsorpsiyon akımı adı verilir.

### 2.1.1.2. Artık akım

Bir polarogramın plato bölgesinde ölçülen sınır akımında hem difüzyon akımı hem de artık akım vardır. Dalga yüksekliği sınır akımı ile artık akım arasındaki faktır. Bu akımlar arasındaki fark çözeltideki analizi yapılan maddenin indirgenmesinden veya yükseltgenmesinden dolayı oluşan akımdır.

Cıva damlasının yüzeyine çok yakın bir bölgedeki tabakanın özelliği elektrodun potansiyeline bağlıdır. DCE'ye potansiyel uygulanmadan KCl çözeltisine daldırılırsa, cıva yüzeyine tercihen  $\text{Cl}^-$  anyonları adsorplanır. Bunun sonuncunda cıva negatif yük kazanmış olur.

Yüzeye adsorbe olan  $\text{Cl}^-$  iyonlarını itmek için cıva elektrodunun negatif elektrikle yüklenmesi gereklidir. Yüzeydeki  $\text{Cl}^-$  iyonlarını tamamen itebilecek ve yüzeydeki yük ayrimini bozabilecek potansiyel, elektrokapiler maksimum potansiyeli olarak adlandırılır ve  $E_m$  ile gösterilir.

<u>Cözelti</u>	<u><math>E_m</math> ( Volt )</u>
0,1 F KCl	- 0,461
0,1 F KBr	- 0,535
0,1 F KSCN	- 0,589
0,1 F KI	- 0,693

$E_m$  değerlerinin farklı olmasının nedeni anyonların elektrot yüzeyine farklı şekilde adsorbe olmalarıdır. Yani  $\text{Br}^-$  iyonları  $\text{Cl}^-$  iyonlarından,  $\text{SCN}^-$  iyonları  $\text{Br}^-$  iyonlarından,  $\text{I}^-$  iyonları ise  $\text{SCN}^-$  iyonlarından daha kuvvetle cıva yüzeyine adsorbe olurlar.

Şimdi 0,1 F KCl çözeltisine daldırılan damlayan cıva elektrodunun tuz köprüsü ile bir DKE'ye bağlandığını ve hücreye -0,461 voltlu potansiyel uygulandığını varsayıyalım. Bu potansiyelde DCE negatif elektrottür ve cıva yüzeyine birikmiş  $\text{Cl}^-$  iyonlarını itecek durumdadır. Çünkü :

$$E_h = - 0,461 \text{ V},$$

$$E_h = E_{DCE} - E_{DKE}$$

$$E_{DCE} = E_h + E_{DKE} = - 0,461 + 0,244 = - 0,217 \text{ V}$$

Bu potansiyelde DCE yüzeyine yakın bölgede  $\text{K}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  konsantrasyonları ana çözeltide olduğu gibi birbirine eşittir. Eğer hücreye -1,0 V'luk potansiyel uygulanırsa, yani KCl'ün  $E_m$  değerinden daha negatif potansiyel uygulanırsa; bu sefer elektroda yakın bölgedeki  $\text{Cl}^-$

iyonları itilecek ve  $K^+$  iyonları elektroda doğru çekilecektir. Böylece elektrot yüzeyine yakın bölgede  $K^+$  konsantrasyonu  $Cl^-$  konsantrasyonundan daha fazla olacaktır.

Elektrot yüzeyi negatif ve bu yüzeye yakın bölge pozitif yüklenince bir elektriksel çift tabaka meydana gelecektir. Çift tabakanın elektrot ve elektrolit tarafındaki yük miktarları birbirine eşittir. Yük ayrimı çözeltideki anyon veya katyonların cinsine ve yönlenmesine bağlıdır. E potansiyeli uygulanmış bir çift tabakanın biriktirdiği yük miktarı,

$$q = KA (E_m - E) \quad (2.8)$$

dir. Bu eşitlikte :

$q$  : Elektrik yük miktarı (mikrokulon)

$A$  : Elektrodun yüzey alanı ( $cm^2$ )

$E_m$ : Elektrokapiler maksimum potansiyeli (volt)

$\kappa$ : Çift tabakanın birim yüzey için sığası ( $\mu F/cm^2$ )

Bu eşitlikteki  $\kappa$ , potansiyele bağlıdır.  $HCl$  ve alkali metal halojenürlerinde  $E_m$  potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde  $40 \mu F/cm^2$ ,  $E_m$ 'den daha negatif potansiyellerde ise  $18 \mu F/cm^2$  dir. Yukarıdaki eşitlikten anlaşılabileceği gibi  $E_m$ 'den daha negatif potansiyellerde  $q$  pozitiftir.  $E=E_m$  durumunda  $q=0$  ve  $E_m$  potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde  $q$  negatiftir.

Bir damla ömrü süresince potansiyelin sabit kaldığı kabul edilirse kapasitif akımın ortalama değeri  $q = it$  olduğu göz önüne alınarak,

$$i_C = \frac{1}{t} \kappa A_{max} (E_m - E) \quad (2.9)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte  $A_{max}$ , damyanın maksimum alanıdır.  $A_{max}$ ,  $m$  ve  $t$  cinsinden ifade edilirse; buradan  $r_{max}$  çekilip  $A_{max} = 4 \pi r_{max}^2$  eşitliğinde yerine konulursa ve gerekli işlemler yapılrsa,

$$i_C = 0,00853 \kappa (E_m - E) m^{2/3} t^{2/3} \quad (2.10)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlige göre kapasitif akım potansiyelle doğrusal olarak değişir.  $E_m$ 'den daha pozitif ve daha negatif bölgelerde doğrunun eğimi farklıdır. Çünkü elektrot yüzeyindeki çift tabakanın özelliği her bölgede farklıdır. Başka bir ifadeyle elektriksel çift tabakanın sığası her bölgede farklıdır.

Yukarıdaki eşitlik belli bir çözelti için belli potansiyelde,

$$i_c = (kt^{-1/2}) m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir. Difüzyon akımının da  $m^{2/3} t^{1/6}$  ile orantılı olduğunu İlkoviç eşitliğinden biliyoruz. O halde  $i_d/i_c$  değeri  $t^{1/2}$  ile orantıdır. Yani damla ömrü düştükçe  $i_d/i_c$  oranı düşer ve duyarlılık azalır. Bir damla ömrü süresince kapasitif akımın zamanla değişmesi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$i_c = 0,00569 \kappa (E_m - E) m^{2/3} t^{2/3} \quad (2.12)$$

### 2.1.1.3. İyonik göç

İyonların elektriksel alan etkisiyle hareket etmeleri olayına iyonik göç denilir. Her iyonun elektriksel alandaki hareket hızı diğerinden farklıdır. Akım, çözelti içerisinde iyonlar tarafından taşınır. Akımın bir iyon tarafından taşınan kesri o iyonun mobilitesine (iyonik iletkenliğine) bağlıdır. Bir iyonun konsantrasyonu  $C_j$ , iyonik iletkenliği  $\lambda_j$  ve  $t_j$  ise akımın bu iyon tarafından taşınan kesri taşıma sayısıdır.

$$t_j = \frac{C_j \lambda_j}{\sum C_i \lambda_i} \quad (2.13)$$

Elektroaktif madde yüksüz ise akımın taşınmasına katkısı olmaz. Elektrot katot ve indirgenen madde katyon ise bu madde katodun oluşturduğu elektriksel alan etkisiyle elektroda doğru hareket edecektir. Yani elektroaktif maddenin elektroda taşınması difüzyonun yanında iyonik göç ile de sağlanmış olacaktır. Polarografide iyonik göç

istenmeyen bir olaydır ve en aza indirilmesi gereklidir. Bu işlem maddenin taşıma sayısını küçültmekle yapılır. Elektroaktif maddenin iyonik göçünü engellemek maksadıyla analiz ortamına eklenen KCl gibi çözeltilere destek elektrolit adı verilir.

Destek elektrolit konsantrasyonu arttıkça sınır akımı düşmektedir. Destek elektrolit bulunmadığı zaman karıştırılmayan ortamda ölçülen akım difüzyon ve iyonik göçle elektrot yüzeyine taşınan madde dolayısıyladır.

Destek elektrolit eklenmesinin bir diğer yararı da çözeltinin direncini düşürerek IR potansiyelini azaltmaktadır.

Maddelerin elektroda en kolay şekilde taşınması, çözeltinin mekanik karıştırılmasıyla yapılır. Bu olaya konveksiyon denilir. Konveksiyon, polarografide istenmeyen bir olay olduğu için polarografik deneyler durgun ortamlarda yapılır.

#### 2.1.1.4. Akım - potansiyel ilişkileri

Şekil 2.2'den görüleceği gibi polarogramın plato bölgesinde akım potansiyelden bağımsızdır. Bu bölgede tam bir konsantrasyon polarizasyonu söz konusudur. Polarogramın yükselen kısmında ise akım potansiyelle değişmektedir. Bu değişim ne şekilde olduğunu anlamak için elektrot yüzeyinde



indirgenme reaksiyonunun meydana geldiği ve oluşan akımın difüzyon kontrollü olduğunu kabul edelim. Başlangıçta ortamda yalnız A varsa ve reaksiyon tersinir ise elektrot yüzeyi için Nernst eşitliği yazılabilir.

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(A)_{x=0}}{(B)_{x=0}} \quad (2.15)$$

Eşitlik 2.4, A'nın elektrot yüzeyindeki konsantrasyonuna göre yazılırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$i = i_d - 0,732 nF (A)_{x=0} D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.16)$$

$$(A)_{x=0} = \frac{i_d - i}{0,732nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}} \quad (2.17)$$

Ortamda B oluştuktan sonra ya cıva ile amalgam oluşturarak cıva daması içerisindeye veya çözelti içerisinde difüzlenecektir. Her iki durumda da A için yazılan Eşitlik 2.4'e benzer eşitlik B için de yazılabılır.

$$I = 0,732 nF ([B]_{x=0} - [B]) D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \quad (2.18)$$

Başlangıçta ortamda B bulunmadığından  $[B]=0$ 'dır. Yukarıdaki eşitlikte bu değer yerine konularak  $[B]_{x=0}$  değeri çekilirse ve aynı şekilde Eşitlik 2.17'den  $[B]_{x=0}$  çekilerek Nernst eşitliğinde yerine konulursa ve yeniden düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_B}{D_A} \right)^{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (2.19)$$

$I = i_d/2$  deki potansiyel  $E_{1/2}$  olarak tanımlanır ve yarı dalga potansiyeli olarak adlandırılır.  $E_{1/2}$  aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$E_{1/2} = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_B}{D_A} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

Genellikle A ve B'nin difüzyon katsayıları birbirine çok yakındır ve  $D_A \approx D_B$  olduğundan  $E_{1/2} \approx E^o$  dır. Bu nedenle Eşitlik 2.19 yeniden aşağıdaki gibi yazılabılır.

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d - i}{i} \quad (2.21)$$

Eşitlik 2.21, Heyrovsky - İlkoviç eşitliği olarak bilinir.

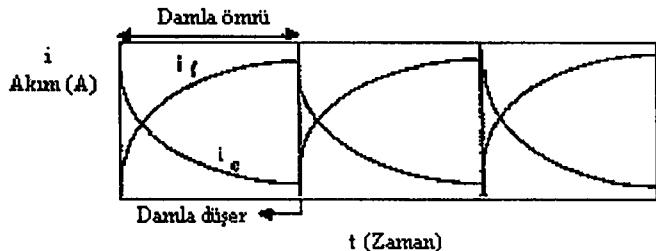
Yarı dalga potansiyeli tersinir reaksiyonlarda madde konsantrasyonuna bağlı değildir. Yarı dalga potansiyelinin her madde için karakteristik bir değeri olduğundan maddelerin polarografik olarak tanınmasında kullanılabilir. Polarografinin kalitatif analizlere uygulanması bu prensibe dayanır. Yarı dalga potansiyeli çeşitli ortam şartlarından etkilenir. Bunlardan biri, ortamda depolarizer katyon ile kompleks yapabilen bir ligandın bulunmasıdır. Bir katyon ligand ile kompleks oluşturunca daha kararlı hale geleceği için indirgenmesi zorlaşır. Dolayısıyla kompleks oluşturmuş bir katyonun yarı dalga potansiyeli daha negatif değerlere kayar. Bu kaymanın miktarından kompleksin yapısı ve oluşma sabiti hesaplanabilir. Yarı dalga potansiyelini etkileyen diğer bir faktör de ortamın pH değeridir. Elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonda  $H^+$  iyonu tüketiliyor veya oluşturuluyorsa  $E_{1/2}$  ortamın pH'sı ile değişir. Mesela kinonun, hidrokinona indirgenmesi ortamın pH'sına bağlıdır. Bu nedenle  $E_{1/2}$  değeri pH ile değişir.

Organik reaksiyonların büyük bir kısmında kinonun indirgenmesinde olduğu gibi  $H^+$  reaksiyonda yer alır. Bu nedenle organik maddelerin polarografik analizinde ortam tamponlanmalıdır.

### 2.1.1.5. Diğer polarografik metotlar

Normal polarografinin kullanımında iki önemli sınırlama vardır. Birincisi kapasitif akımın büyük olması nedeniyle duyarlılığın düşük olması, ikincisi ise adsorpsiyon olayının polarogramı etkileyerek değerlendirilmesini zorlaştırmıştır. Damla ömrü kısaltılarak adsorpsiyon olayı kısmen ortadan kaldırılabilir. Ancak bu mahsur yok edilirken başka bir mahsur ortaya çıkar. Yani Faraday akımının kapasitif akıma oranı düşer ve bu nedenle duyarlılık sınırı azalır.

Bir damla ömrü süresince Faraday akımı zamanla artarken kapasitif akım azalır. Damlanın düşme anında Faraday akımı maksimum, kapasitif akım ise minimumdur. Şekil 2.3'de damla ömrü süresince Faraday akımı ile kapasitif akımın değişimi görülmektedir.



*Şekil 2.3. Damla ömrü süresince Faraday ve kapasitif akımın değişmesi,  $i_f$  :Faraday akımı,  $i_c$  : kapasitif akım*

Akım ölçümleri damla kopmadan çok kısa bir süre önce yapılrsa, toplam akım içerisinde kapasitif akım en aza düşürülmüş olur. Tast veya Strobe polarografisi adı verilen bu metotla duyarlılığın artırılması yanında damla salınımları da yok edilmiş olur.

Bir damla ömrü esnasında gözlenen akımın ortalaması alınarak Tast polarografisinde olduğu gibi damla salınımlarının yok edildiği çizgi şeklinde polarogramlar elde edilir. Akım ortalama DC polarografi adı verilen bu polarografinin Tast polarografiden tek farkı duyarlılığın biraz daha düşük olmasıdır. Elektronik T-filtreleri yardımıyla akım ortalamasının alındığı bu tekniğin fazla uygulaması yoktur.

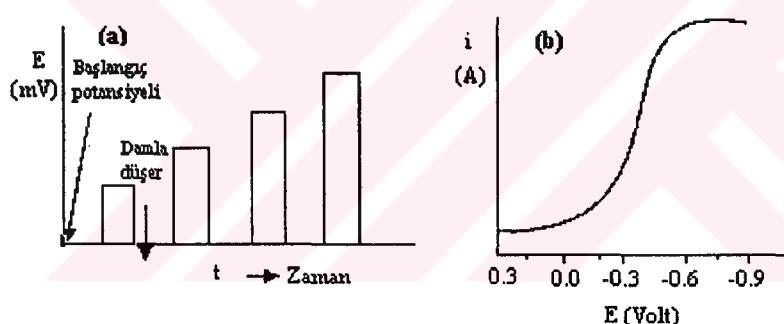
Normal polarografideki  $i-E$  eğrisinin birinci türevi ( $\partial i / \partial E$ ) veya ikinci türevi ( $\partial^2 i / \partial E^2$ ) potansiyele karşı grafiğe geçirilirse hem duyarlılık hem de dalgaların ayrılabilitiği artırılmış olur. Türevsel DC polarografi adı verilen bu polarografide akımın zamana göre türevi alınırken damla salınımları nedeniyle zorluklarla karşılaşılır. Bu zorluk Tast polarografide akım eğrisinin türevi alınmak suretiyle giderilmiş olur. Türevsel DC polarografi hem duyarlılık bakımından hem de ayrılabilitlik bakımından DC polarografiye üstündür. Ayrıca polarogramlar pik şeklinde olduğu için değerlendirilmesi daha kolaydır. Türevsel DC polarografinin fazla uygulaması yoktur. Sadece polarografik metodların geliştirilmesi anlatılırken bir fikir vermek amacıyla söz konusu edilebilecek öneme sahiptir.

Bir başka polarografik teknikte de birinde numune, diğerinde de yalnız destek elektrolit çözeltisi bulunan iki hücre ile paralel çalışır. Subraktive DC polarografisi adı verilen bu teknik çift işin yolu spektrofotometrelerdeki avantajlara sahiptir. Maddenin olmadığı, yalnız destek elektrolitin bulunduğu hücredeki akım, numune hücresindeki akımdan çıkarılır. Böylelikle hem destek elektrolitteki safsızlıklardan gelen artık akım hem de kapasitif akım yok edilmiş olur. Ancak bu tekniğin en zor tarafı her iki damlayan

civa elektrodunun senkronizasyonunu sağlamaktır. Ayrıca diğer deneysel zorluklar nedeniyle bu teknik de fazla kullanılmaz.

### Puls polarografisi

*Normal polarografide* bir cıva damlasının oluşma ve kopma süresi içerisinde uygulanan potansiyel değişimi çok düşük olduğu için (2-3 mV) potansiyel sabit kabul edilir. Puls polarografisinde ise damla ömrü sonuna doğru potansiyel pulsları uygulanır ve oluşan akım ölçülür. Puls uygulaması iki farklı şekilde olabilir. Birincisinde başlangıç potansiyeli temel alınarak her damla ömrü sonunda artan genlikli pulslar uygulanır. Her puls uygulamasından sonra başlangıç potansiyeline geri dönülür. Bu metot *normal puls polarografisi* (NPP) adını alır. Normal puls polarografisinde uygulanan potansiyel ve elde edilen polarogram aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 a) NPP'de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi  
 b) NPP'de akım - potansiyel eğrisi

Normal puls polarografisinde  $A + ne^- \rightarrow B$  şeklindeki tersinir bir reaksiyonun  $I - E$  eğrisi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$I = nFCA \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \left\{ \frac{1}{1+p} \right\} \quad (2.22)$$

Bu eşitlikte  $t_m$ , puls uygulaması ile akım ölçülmesi arasında geçen zamandır.  $p$  ise,

$$p = \exp(nF/RT)(E-E_{1/2}) \quad (2.23)$$

eşitliği ile verilir.  $E_{1/2}$ 'den yeteri kadar uzaktaki negatif potansiyellerde  $p$  sıfıra yaklaşır. Normal Puls Polarografisinde sınır akımı Cottrell eşitliği ile verilir.

$$I_t = nFCA \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \quad (2.24)$$

Cottrell eşitliği DC polarografisindeki İlkoviç eşitliğinin karşılığıdır. Hem tersinir hem de tersinmez sistemler için geçerlidir. Tersinmez bir sistem için normal puls polarografisinde akım - potansiyel eğrisi Heyrovsky - İlkoviç eşitliği gibidir.

$$E = E_{1/2} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_f - i}{i} \quad (2.25)$$

Cottrell eşitliği, İlkoviç eşitliğine bölünürse :

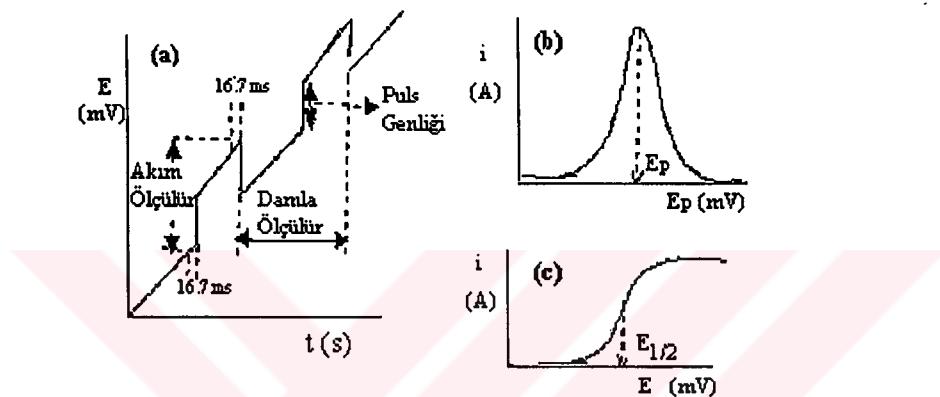
$$\frac{i_l(\text{normal puls})}{i_d(\text{DC polarogr.})} = \frac{t^{1/6}}{\sqrt{\frac{7}{3}} t_m^{1/2}} \quad (2.26)$$

$t$ 'nin ve  $t_m$ 'nin normal değerlerinde  $i_l / i_d$  oranı 6-7 arasındadır. Yani normal puls polarografisi DC polarografisinden 6-7 defa daha duyarlıdır.

Normal puls polarografisinde puls uygulama süresi arttıkça elektrot olayı daha tersinir olarak gözlenir. Tamamen tersinmez durumlarda aşağıdaki eşitlik göz önüne alınmalıdır.

$$E_{1/2} = E'_{1/2} + \frac{2,303RT}{\alpha nF} \log 2,31 k_s \sqrt{\frac{t_m}{D}} \quad (2.27)$$

İkinci puls metodu *Diferansiyel Puls Polarografisidir* (DPP). Bu metotta normal polarografideki artan DC voltajına damla ömrü sonlarına doğru sabit genlikli pulslar bindirilir. Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. İkisi arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçirildiği için polarogram pik şeklinde çıkar. Pikin tepe noktasındaki potansiyel pik potansiyelidir ve  $E_p$  şeklinde gösterilir. Pik potansiyeli  $E_{1/2}$  civarındadır. Diferansiyel puls polarografisinde uygulanan potansiyel ve elde edilen pik Şekil 2.5(a)'da gösterilmiştir. Ayrıca aynı şartlarda çekilen aynı maddenin DPP ve DC polarogramları karşılaştırılmıştır (Şekil 2.5 b,c).



Şekil 2.5.(a)DPP de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi,  
(b)DPP de akım-potansiyel eğrisi,  
(c)DC de akım potansiyel eğrisi

Pik akımı veya maksimum akım aşağıdaki eşitlikte verilir.

$$(\Delta i)_{\max} = nFAC \sqrt{\frac{D}{\pi t_m}} \frac{\sigma - 1}{\sigma + 1} \quad (2.28)$$

Bu eşitlikte  $\sigma = \exp \frac{nF}{RT} \left[ \frac{E_2 - E_1}{2} \right]$  ve  $E_2 - E_1 = \Delta E$  puls genliğidir.  $E_2$ , puls uygulamasından

sonraki  $i_2$  akımının ölçüldüğü potansiyeldir.  $E_1$ , puls uygulamasından önceki  $i_1$  akımının ölçüldüğü potansiyeldir.

$p$  ise,

$$p = \exp \frac{nF}{RT} \left[ \frac{E_1 + E_2}{2} - E_{1/2} \right] \quad (2.29)$$

$-\Delta E/2$  değeri  $RT/nF$ 'den çok büyükse  $(\sigma-1)/(\sigma+1)$  değeri 1'e yaklaşır ve Eşitlik 2.28 Cottrell eşitliği ile aynı olur. Eşitlik 2.28'den görüleceği gibi  $-\Delta E$  ne kadar büyürse  $(\Delta i)_{max}$  da o kadar büyür. Fakat pratik puls genliği arttıkça ayrılabilirliğin azaldığı da bir gerçekktir.

Pik akımının yarı değerindeki pik genişliği yarı pik genişliği olarak bilinir. DPP de yarı pik genişliği ( $W_{1/2}$ ),  $3,52 RT/nF$ 'tir ve  $25^\circ C$ 'de  $90,4/n$  mV'a eşittir. Diferansiyel Puls Polarografisinde  $\Delta E$ 'nin büyük değerleri için  $W_{1/2}$ ,  $-\Delta E$ 'ye yaklaşır. DPP deki  $E_p$  ile  $E_{1/2}$  arasındaki ilişki,

$$E_p = E_{1/2}^r - \frac{\Delta E}{2} \quad (2.30)$$

şeklindedir. Bir indirgenme için puls genliği arttıkça pik potansiyeli pozitif değerlere kayar. İndirgenme için  $\Delta E$  negatiftir.

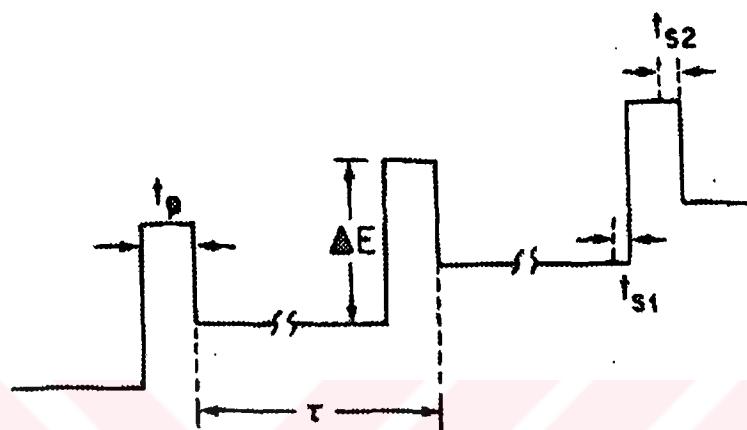
DPP de pik akımının konsantrasyonla doğrusal olarak değiştiği bilinmektedir. DC polarografideki elektrot olayını etkileyen katalitik ve diğer etkiler difüzyon sınır akımını ne şekilde etkilerse normal ve diferansiyel puls polarografisindeki sınır ve pik akımlarını da aynı şekilde etkiler.

Diferansiyel puls polarografisinin teorik esasları normal polarografideki kadar net ve açık değildir. Bu nedenle analitik amaçlı çalışmalar dışında fazla kullanılmaz. Polarografik metodlar içerisinde kantitatif analizlerde en çok kullanılan metod diferansiyel puls polarografisidir.

### Kare Dalga Polarografisi

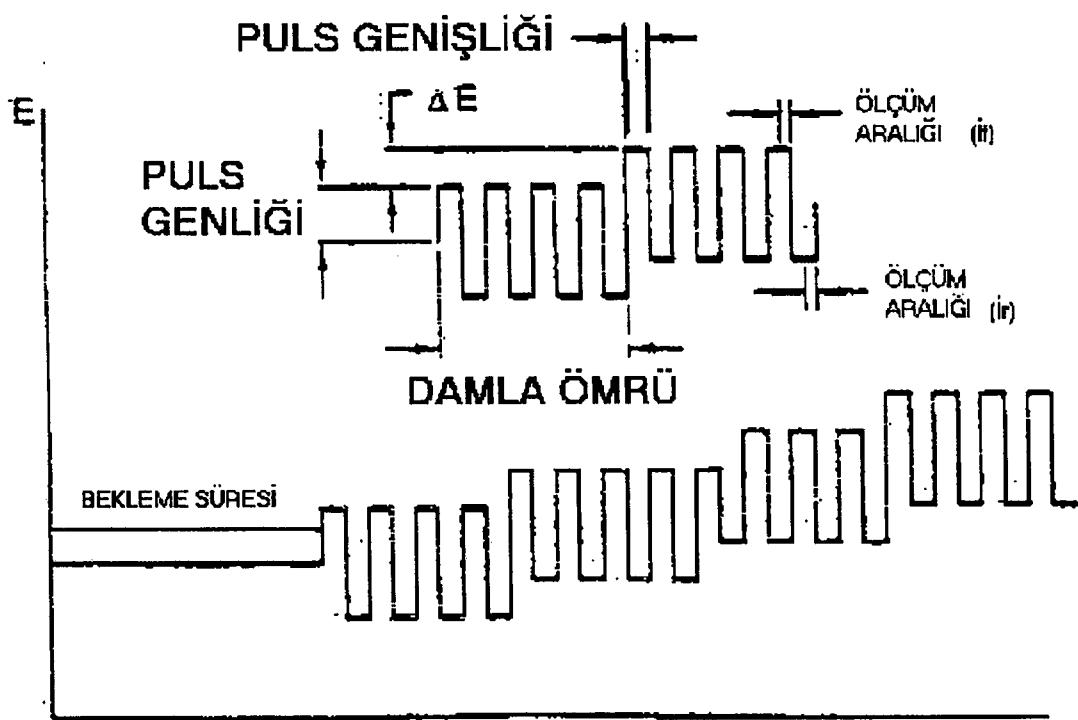
Kare dalga polarografisi, ilk defa Kemula tarafından adsorpsiyon olaylarının incelenmesi için düşünülmüş, ancak analitik kullanımı Fujinaga ve arkadaşları tarafından fark edilmiştir (Bard, 1966). Kare dalga voltametrisine hem teorik hem de cihaz geliştirilmesi bakımından en büyük katkı Barker (1952) tarafından yapılmıştır. Barker'ın

amacı, DCE'deki en büyük problem olan kapasitif akımı en düşük seviyeye indirmekti. Bu amaçla bir cıva damlasına, bir potansiyel pulsu uygulayarak damla sonuna doğru kapasitif akımın minimum olduğunu gözlemiştir. Bu çalışmalar sonucunda diferansiyel puls polarografisi (DPP) tekniği ortaya çıkmıştır. DPP tekniğinin potansiyel-zaman dalga-şekli Şekil 2.6'da görülmektedir.



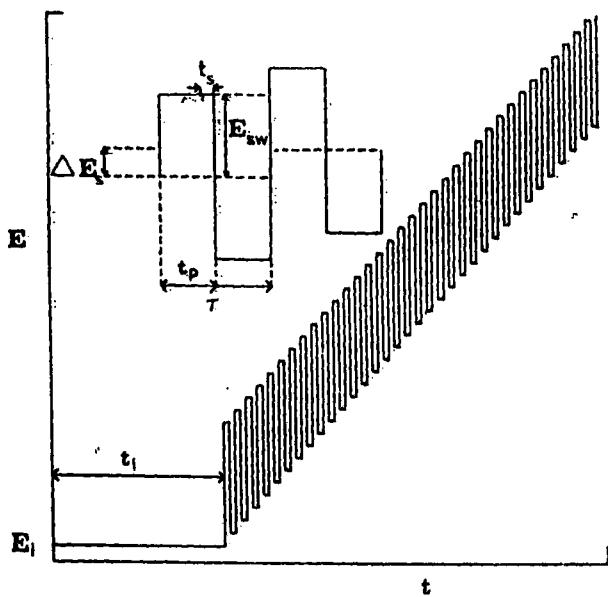
*Şekil 2.6. DPP (veya DPV) için potansiyel-zaman dalga-şekli ve akım ölçümü.  $\Delta E$ , puls yüksekliği;  $t_p$ , puls genişliği;  $\tau$ , periyod ve  $t_s$  ise akım ölçümünün yapıldığı zaman aralığı.*

Barker tarafından başlatılan çalışmalar Ramaley ve Krause (1969)'nin DCE yerine sabit cıva elektroda (SCE) artan potansiyel pulsları uygulamasıyla, elektronikteki gelişmelerden de yararlanılarak devam ettirilmiştir. Barker tarafından geliştirilen kare dalga tekniğinin potansiyel-zaman dalga-şekli Şekil 2.7'de verilmiştir.



*Şekil 2.7. Barker kare dalga polarografisi (BSWP) için potansiyel-zaman dalga-şekli.*

Kare dalga voltametrisinin sabit elektrotlarda teorik ve uygulama bakımından gelişimi Osteryoung tarafından gerçekleştirılmıştır. Barker tarafından geliştirilen kare dalga tekniğinde DCE'de kullanılabilmektedir. Bu durumda teknik kare dalga polarografisi adını alır. Bu teknik durgun-hal, yavaş-taramalı ve düşük genlikli teknikler arasında sayılır. Burada katı elektrotlar veya cıva daması elektrodu ile yapılan Osteryoung tarafından geliştirilmiş hızlı-taramalı ve büyük genlikli kare dalga voltametrisinden (OSWV) bahsedeceğiz. Bundan sonra kare dalga ifadesi bu teknik için kullanılacaktır. Kare dalga voltametrisinin sabit elektrotlarda potansiyel-zaman dalga-şekli Şekil 2.8'de görülmektedir.



*Şekil 2.8. Osteryoung kare dalga voltametrisi (OSWV) için potansiyel-zaman dalga şekli ve akım ölçümü.*

Şekilden görüldüğü gibi dalga-şekli, simetrik kare dalgalarдан oluşan merdiven görünüşündedir. Bir kare dalganın tamamlanma süresi *periyod* adını alır ve  $\tau$  ile gösterilir. Birbirini takip eden kare dalgalar arasındaki yükseklik farkına *basamaklı adım yüksekliği* denir ve  $\Delta E_s$  ile gösterilir. Her bir dalganın alt ve üst noktaları arasındaki farkın yarısı *kare dalga genliği* olarak bilinir ve  $E_{sw}$  şeklinde gösterilir.  $t_p$  ile gösterilen *puls genişliği*dir ve  $\tau/2$ 'ye eşittir. Coğu zaman  $\tau$  yerine  $1/\tau$ 'a eşit olan *frekans* kullanılır ve  $f$  ile gösterilir.

Kare dalga voltametrisinde akım ölçümleri ileri ve geri pulsların sonuna doğru  $t_s$  kadar bir zaman aralığında yapılır. İleri puls için ölçülen akım  $i_f$ , geri puls için ölçülen akım  $i_r$ , olmak üzere her bir kare dalganın *net akımı*  $\Delta i = i_f - i_r$ 'ye eşittir ve *ileri fark akımı* olarak adlandırılır.

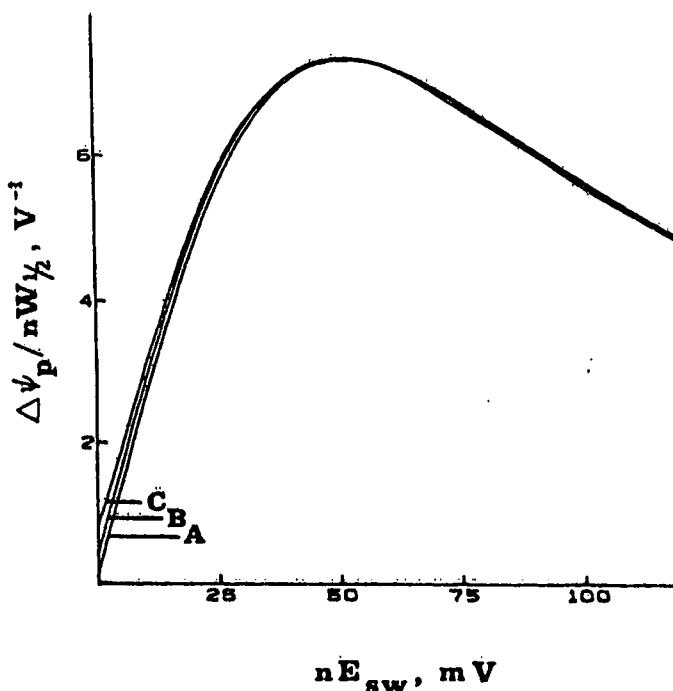
Kare dalga voltametrisinde deneysel parametreler belirli aralıklarda seçilir. Frekansın artması ile veya buna bağlı olarak peryodon azalması ile kare dalga pik akımı ve hassasiyet artar. 1000 Hz den daha yüksek frekanslarda yapılan çalışmalar çok büyük dikkat ve hassasiyet gerektirir. 200 Hz lik frekans hassasiyet ve kararlılık açısından analitik amaçlı çalışmalar için problemsiz bir frekans olarak gözlenmiştir. Sonuç olarak frekans genellikle  $10 \leq f \leq 1000$  Hz veya peryod  $1 \leq \tau \leq 100$  ms aralığında seçilir. Basamaklı

adım yüksekliği ise aktarılan elektron sayısına ( $n$ ) bağlı olarak  $\Delta E_s = 10/n$  mV eşitliğinden seçilir. Kare dalga voltametrisinde tarama hızı, frekans veya peryod ile basamaklı adım yüksekliğine bağlı olarak belirlenir ve *etkin tarama hızı* (E.T.H.) olarak adlandırılır. E.T.H. aşağıdaki eşitlikle belirlenir:

$$E.T.H. = f \times \Delta E_s = 1/\tau \times \Delta E_s$$

$\Delta E_r$  kadar bir potansiyel aralığında tarama yapmak için sadece  $\tau(\Delta E_r / \Delta E_s)$  kadar bir zaman gereklidir. Uygun frekansların seçimi ile deney süreleri çok azaltılabilir. Mesela  $n=1$  iken  $\Delta E_s=10$  mV ve  $f=200$  Hz ( $\tau=1/200$ ) ise E.T.H.= 2 V/s'dir. 500 mV'luk ( $\Delta E_r$ ) bir potansiyel aralığını tarayabilmek için gerekli olan süre sadece 0,25 saniyedir. Bundan dolayı kare dalga voltametrisi hızlı-taramalı teknik olarak tanımlanır.

Ramaley ve Krause (1969)'un belirttiği gibi, net akımın voltamogramının yarı yükseklikteki genişliği ( $W_{1/2}$ ), kare dalga genliğinin çok küçük değerleri için  $90,5/n$  mV'dir. Pik genişliği kare dalga genliğinin artması ile büyümekte ve  $E_{sw}$ 'nin çok büyük değerlerinde  $2E_{sw}$ 'ye yaklaşmaktadır. Bu bağılılık basamaklı adım yüksekliğinin karmaşık bir fonksiyonudur. Ancak, net akımı optimize etmek için analitik işlemlerde çözünürlük ve hassasiyet ile ilişkili olan  $\Delta \Psi_p / nW_{1/2}$  teriminin maksimum değeri uygun görülür. Kare dalga voltametrisinde bu fonksiyonun  $E_{sw}$ 'e bağlılığı, üç farklı  $\Delta E_s$  değeri için Şekil 2.9'da görülmektedir.



*Şekil 2.9. Normalize edilmiş pik yüksekliğinin pik genişliğine oranının  $E_{sw}$  ile değişimi.  
 $n\Delta E_s$  (mV) = 2,5 (A), 10 (B), 25 (C).*

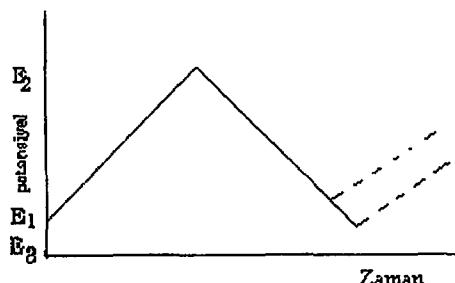
Şekilden görüldüğü gibi  $E_{sw}=50/n$  mV değerinde  $\Delta\Psi_p / nW_{1/2}$  terimi her üç  $\Delta E_s$  değeri için bir maksimum göstermektedir. Bu çalışmanın sonucunda kare dalga genliğinin yine  $n$  değerine bağlı olarak  $E_{sw}=50/n$  mV eşitliğinden belirlenmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.  $n=1$  için kare dalga genliği 50 mV olur ve bundan dolayı da kare dalga voltametrisi büyük genlikli teknikler arasında yer alır.

### 2.1.2. Dönüşümlü voltametri ( CV )

Normal polarografide potansiyel tarama hızı damla ömrüne göre çok yavaştır. Örneğin 5 mV/s tarama hızında damla süresi 1 s ise bir damla ömrü esnasında potansiyeldeki değişim 5 mV kadardır. Tarama hızı bir damla ömrü için 100-200 mV/s civarında tutulursa ve belli bir potansiyelden sonra ilk tarama yönünde tarama yapılrsa bu voltametrik metoda *dönüşümlü voltametri* (CV) denir.

CV'de uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.10'da gösterilmiştir. Potansiyel taraması  $E_1$  ve  $E_2$  arasında yapılrsa metot *doğrusal taramalı*

*voltametri* (LSV) adını alır. Eğer  $E_2$  potansiyeline ulaşıldıkten sonra aynı tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılrsa metodun adı dönüşümlü voltametridir. Ters taramada potansiyel  $E_1$ 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir  $E_3$  potansiyeline de götürülebilir.



*Sekil 2.10. Dönüşümlü voltametride uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi*

Gerek LSV'de gerekse CV'de akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 100 mV/s'den birkaç yüz V/s'ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç bin V/s) çift tabaka yüklenmesi ve IR düşüşü problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelektrot kullanıldığı zaman bu tür problemler en aza indirilir.

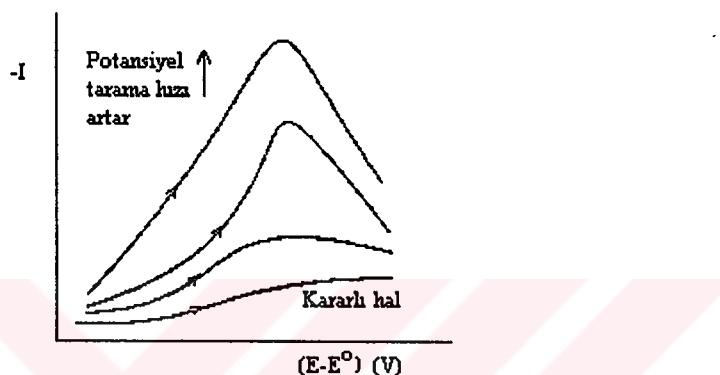
CV'de tarama hızı değiştirilerek pik yüksekliklerinin tarama hızı ile değişmesinden adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olaylarının varlığı ve tabiatı belirlenebilir. Ayrıca ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında fikir edinilebildiği gibi ileri taramadan kinetik veriler de bulunabilir. CV'de genellikle katodik ve anodik yönde tarama hızları eşit alınır. Ancak özellikle hızlı homojen kimyasal reaksiyonların varlığında anodik ve katodik tarama hızları farklı da alınabilir.

### 2.1.2.1. Tersinir reaksiyonlar

Elektrot reaksiyonunun;



şeklinde tersinir indirgenme reaksiyonu olduğunu ve başlangıçta çözeltide yalnız O maddesinin bulunduğu kabul edelim. Potansiyel tarama hızı çok yavaş ise i-E grafiği kararlı halde olduğu gibidir. Yani belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşır ve akım potansiyelden bağımsız hale geçer. Potansiyel tarama hızı artırılınca i-E grafiği pik şeklinde gözlenir ve Şekil 2.11'den görüleceği gibi tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artar. Bunun neden böyle olduğu, O maddesinin konsantrasyon-potansiyel profilinden anlaşılabılır.



*Şekil 2.11. Dönüştümlü voltametride akımın potansiyel tarama hızı ile değişmesi*

CV'de pik akımının değeri ( $I_p$ ) için sınır durumları ve tarama hızı göz önüne alınarak ve  $D_o=D_R=D$  kabul edilerek Fick'in ikinci kanunundan matematiksel olarak aşağıdaki eşitlik türetilir.

$$I_p = -0.4463 nF \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} V^{1/2} \quad (2.32)$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25 °C'de Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki şekilde dönüsür.

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_o^\infty D^{1/2} V^{1/2} \quad (2.33)$$

Bu eşitliklerdeki terimlerin anlamları aşağıdaki şekilde dir:

$I_p$  : Akım yoğunluğu, ( $A/cm^2$ )

$D$  : Difüzyon katsayısi, ( $cm^2/s$ )

$v$  : Tarama hızı,(V/s)

$C_{o^{\infty}}$  : O' nun ana çözelti konsantrasyonu, (mol/cm<sup>3</sup>)

Göründüğü gibi pik akımı elektroaktif maddenin konsantrasyonuyla ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır.

### 2.1.2.2. CV'de elektrokimyasal davranış üzerine elektroaktif türün adsorpsiyonun etkisi

$O + ne^- \rightarrow R$  elektrot reaksiyonunun elektrokimyasal davranışları O veya R'nin adsorpsiyonu tarafından önemli ölçüde etkilendir. Bu durumda teorik inceleme daha karmaşık hale gelir. Çünkü öncelikle bir adsorpsiyon izotermini seçip, buna göre yeni parametreler düşünmek gereklidir. Ayrıca şu kabullenmeler yapılmalıdır. a) Elektrokimyasal deneye başlamadan önce adsorpsiyon dengesine ne derecede ulaşılıp ulaşılmadığına karar verilmelidir. b) Adsorbe olmuş türün elektron transfer hızının çözünmüş türe göre hızının ne olduğuna karar verilmelidir.

İşte bu etkiler voltametrik verilerin değerlendirilmesini çok karmaşık hale sokar. Bu nedenle mekanizmanın ve diğer bilgilerin değerlendirilmesi çok zorlaşır. Sonuç olarak adsorpsiyon elektrokimyasal deneylerde bir sıkıntıdır. Mümkünse adsorpsiyonu engellemek için, çözücüyü veya konsantrasyonu değiştirmek gereklidir. Ancak bazen adsorbe olan türün adsorpsiyonu hızlı elektron transferinden önce meydana gelir. Pratik önemi olan birçok olayda etkisi büyektür. Örneğin oksijen molekülünün indirgenmesi, alifatik hidrokarbonların oksidasyonu, proteinlerin indirgenmesi.

Voltametrik metodlarla ilgili daha önce kullanılan eşitlikler ve ilk sınır değerleri aynıdır. Ancak elektrot yüzeyine olan madde gücü farklıdır. Çünkü elektrot yüzeyinde hem adsorbe olmuş "O" türü hem de difüzlenen "O" türü elektrolizlenir. Oluşan R türü adsorbe olabileceği gibi elektrot yüzeyinden çözeltiye difüzlenebilir.

"O" türünün elektrot yüzeyine difüzlenme hızı ile adsorbe olmuş türün hızı arasındaki fark, R'nin elektrot yüzeyinde difüzyonla uzaklaşmazlığına eşittir. Bu net olarak belli bir akım verir.  $\Gamma_{O(t)}$  ve  $\Gamma_{R(t)}$ , O ve R'nin t anında adsorbe olmuş miktarlardır.

Bu terimlerin işin içine girmesi diğer eşitliklerin de örneğin  $\Gamma$  ve C ilişkisinin bilinmesini gerektirir. Bu ilişki genellikle Langmuir izotermiyle belirlenir.

$$\Gamma_{0(t)} = \frac{\beta_0 \Gamma_{0,s} C_o(0,t)}{1 + \beta_0 C_o(0,t) + \beta_R C_R(0,t)} \quad (2.34)$$

$$\Gamma_{R(t)} = \frac{\beta_R \Gamma_{R,s} C_R(0,t)}{1 + \beta_R C_R(0,t) + \beta_0 C_o(0,t)} \quad (2.35)$$

İlk değerlerde  $t=0$  anında  $\Gamma_0 = \Gamma_0^*$   $\Gamma_R = 0$  ürün yok, başlangıçta adsorbe olmuş konsantrasyon sıfır kabul edilir.

Deneyin başlangıcında hemen dengeye ulaşılmıştır. İlgili elektrokimyasal metodun eşitlikleri ve elektron transfer hızı da göz önüne alınarak problem çözülür (Bard 1980).

### **2.1.3. Potansiyel Kontrollü Kulometri ( Bulk Elektroliz, BE )**

Potansiyel kontrollü kulometri, bir reaksiyonda aktarılan elektron sayısının doğrudan bulunabildiği önemli bir elektroanalitik metoddur. Bu teknik yardımıyla bir reaksiyonda aktarılan elektron sayısı, difüzyon katsayısı gibi bazı önemli elektrokimyasal parametreler bilinmeksızın bulunabilir.

Genellikle  $A + ne \rightarrow B$  şeklindeki basit bir elektron transferi reaksiyonunda aktarılan elektron sayısı tam sayı olarak bulunur. Eğer elektron aktarım basamağına bir kimyasal reaksiyon eşlik ediyorsa n tam sayı değildir.

Bu teknikte önce maddenin indirdiği potansiyel (Sınır akımındaki) diğer elektroanalitik tekniklerle (CV, SCP, DPP gibi) belirlenir.

Sabit potansiyelli kulometride çalışma elektrodunun (civa havuzu) yüzeyi mümkün olduğu kadar geniş tutulur ve elektroliz süresince çözelti karıştırılır.

Bir çözeltide bulunan N mol maddenin elektrolizi sonunda hücreden geçen yük miktarı Q Coulomb ise Faraday kanunuına göre N ile Q arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$N = Q / nF \quad (2.36)$$

Q : Devreden geçen toplam yük miktarı, Coulomb (C)

F : Faraday sabiti, 96485 coulomb / eşdeğer gram ( C / eg )

n : Aktarılan elektron sayısı ( eg / mol )

N : Elektrolizlenen maddenin mol sayısı

Sabit potansiyelli kulometri tekniğinde akımın % 1 'ine indiği anda devreden geçen toplam yük miktarı bulunarak Faraday eşitliğiyle (Eşitlik 2.36) birleştirildiğinde aktarılan elektron sayısı hesaplanır. İkinci bir metod olarak grafik metodu (Greef 1990) kullanılarak ta n (aktarılan elektron sayısı) bulunabilir.

Sabit Potansiyelli Kulometri metoduyla bir reaksiyonda aktarılan elektron sayısı bulunabildiği gibi bir elektrot reaksiyonunun mekanizması ve homojen reaksiyonun hız sabiti de belirlenebilir. Eğer akım zamanla % 1'e düşüyorsa  $A + ne \rightarrow B$  reaksiyonu için elektron transferi, % 1'e düşmüyor ve yüksek bir değerde sabitleşiyorsa kimyasal bir reaksiyon olduğu söylenebilir.

#### 2.1.4. Sıyrma voltametrisi

Çevre ve klinik örneklerdeki eser elementlerin tayini için duyarlı metotlara duyulan ihtiyaç günden güne artmaktadır. Sıyrma voltametrisi bu ihtiyaçtan doğmuş ve son yirmi yılda hızlı bir şekilde gelişmekte olan bir metottur. Karışım analizlerine uygulanabilirliği, cihazların ucuzluğu ve ölçüm kolaylığı sebebiyle analizcilerin dikkatleri bu metot üzerinde yoğunlaşmaktadır. Elektroanalitik metotlar içerisinde en duyarlısı sıyrma metotlarıdır. Sıyrma metotları ile periyodik cetvelde bulunan birçok element doğrudan tayin edilebilmektedir.

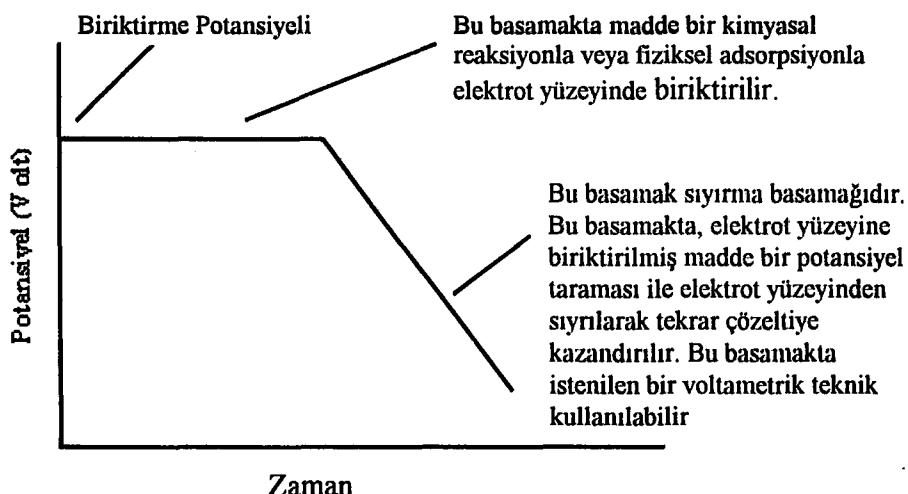
Sıyrma metotları iki farklı şekilde uygulanır. Birincisinde, analizi yapılacak madde seyreltik çözeltiden indirgenme veya yükseltgenme suretiyle alınarak elektrot yüzeyinde biriktirilir. Bu basamakta yapılan, bir elektrokimyasal *önderleştirme* işlemidir. Bu basamak bir çok metotta başvurulan çözücü ekstraksiyonuna karşılık gelen bir işlem olarak

görülebilir. Elektroda uygulanan sabit potansiyelde çözeltideki bir metal iyonu indirgenerek elektrot yüzeyinde çözünmez duruma dönüştürülür. Çokunlukla biriktirilen tür metaldir. Daha sonra elektroda pozitif (anodik) veya negatif (katodik) yönde potansiyel taraması uygulanır. Bu tarama esnasında elektrot yüzeyinde birikmiş madde indirgenme veya yükseltgenme ile elektrot yüzeyinden sıyrılarak tekrar çözeltiye geri kazanılır. Metoda *siyırma voltametrisi* adı verilmesinin sebebi işte bu basamak dolayısıyladır. Bu esnada oluşan akım ölçülüerek madde miktarı tayin edilir (Bard, 1966).

İkinci sıyırmaya tekniği ise *adsorptif sıyırmaya voltametrisi (AdSV)* dir. Bu teknikte çözeltide bulunan madde sabit potansiyelde herhangi bir kimyasal değişikliğe uğratılmadan doğrudan doğruya elektrot yüzeyine fiziksel adsorpsiyonla toplanır. Toplanan bu madde yine bir potansiyel taraması ile indirgenmeye veya yükseltgenmeye uğratılarak oluşan akım ölçülüür. Bu metot ile hem çok duyarlı bir analitik metot elde edilmiş hem de voltametride dezavantaj olarak bilinen adsorpsiyon olayı bir avantaj haline dönüştürülmüştür (Bond, 1980).

Her iki sıyırmaya tekniği de iki işlem basamağından meydana gelir. İlk işlem basamağı *biriktirme basamağıdır*. Her iki durumda da sabit bir potansiyelde bir önderiştirme işlemi yapılır. Ancak bu ön deriştirme işlemi birinde kimyasal bir reaksiyon ile yapılırken, diğerinde fiziksel adsorpsiyonla yapılmaktadır. İkinci işlem olan sıyırmaya basamağında ise her iki teknikte de biriktirilen maddenin özelliğine göre anodik veya katodik yönde bir potansiyel taraması yapılarak madde kimyasal değişiklige uğratılır ve bunun sonucunda akım elde edilir. Potansiyel taraması anodik yönde yapılrsa metot *anodik sıyırmaya voltametrisi (ASV)*, katodik yönde yapılrsa *katodik sıyırmaya voltametrisidir (KSV)*. Sıyırmaya esnasında herhangi bir voltametrik metot kullanılabilir. Yapılan potansiyel taramasına göre metot dc sıyırmaya voltametrisi, doğrusal taramalı sıyırmaya voltametrisi veya diferansiyel puls sıyırmaya voltametrisi vb. gibi adlar alır. Mesela, alüminyumun 8-hidroksikinolinle oluşturduğu kompleksin elektrot yüzeyinde adsorpsiyonu ile biriktirilmesinden sonra sıyırmaya basamağında diferansiyel puls metodu kullanılmışsa bu teknik *diferansiyel puls adsorptive sıyırmaya voltametrisidir (DPAdSV)*.

Her iki teknığın de potansiyel-zaman profili şematik olarak Şekil 2.12'de verilmiş ve her basamakta yapılan işlemler özetlenmiştir.



*Sekil 2.12. Sıırma tekniklerinde potansiyel-zaman profili*

Analizin duyarlılığı, toplama basamağında ürünün elektrot yüzeyindeki konsantrasyonuna bağlıdır. Bu ürün ana çözeltiye tekrar difüzlenir. Elektrot olarak cıva daması elektrodu kullanırsa ürün cıvayla amalgam oluşturarak çözünür. Damlayan cıva elektrot, sıırma voltametrisinde kullanılmaz. Çünkü cıvayla amalgam halindeki metal ürün damla kopması ile çözeltiye geri taşınmış olur. Bunun için sıırma metodlarında sabit bir cıva daması veya bir katı elektrot kullanılır.

Sıırma voltametrisinde hem indirgenme hem de yükseltgenme olduğundan dolayı elektrot reaksiyonlarının tersinir olması gereklidir. Yukarıda anlatıldığı gibi sıırma voltametrisinde iki işlem basamağı vardır. İlk basamakta elektrot yüzeyinde biriktirilen ürünün ikinci basamakta eski haline gelebilmesi durumunda ancak sıırma teknikleri kullanılabilir. Ürünün bozunması halinde veya elektroinaktif bir duruma geçmesi halinde bu teknikleri uygulamak mümkün olmaz.

#### 2.1.4.1. Elektrot seçimi

Sıırma tekniklerinde yaygın olarak kullanılan elektrotlar; asılı duran cıva damla elektodu, cıva film elektodu, camsı karbon elektodu ve diğer katı elektrotlardır (Riley, 1987).

Elektrot olarak cıva kullanılırsa, metal analizlerinde metalik halde toplanan ürün, cıva ile amalgam oluşturarak civada çözünür. Bundan dolayı cıva damla elektrotlarında katı elektrotlara göre, elektrot yüzeyi üzerindeki ürünü geri kazanmak daha kolaydır. Buna ilaveten cıva elektrotlar daha geniş bir negatif potansiyel bölgesinde kullanabilirler. Genelde cıva film elektrodu ile asılı cıva damla elektrottan daha duyarlı ölçümler yapılır. Konsantrasyonu 1 ppb'den yüksek olan çözeltilerin analizinde cıva damla elektrodu; 1 ppb'den daha düşük çözeltilerin analizinde ise cıva film elektrodu tercih edilir (Riley, 1987).

Asılı duran Cıva elektrodun katı elektrotlara göre diğer bir üstünlüğü ise yeni bir elektrot yüzeyi oluşturmanın hızlı ve basit olduğunu göstermektedir. Şelat ve ligandlardan arındırılmış yeni bir elektrot yüzeyi oldukça önemlidir. Yeni bir damla kullanılmadığında bu türlü adsorpsiyonlardan dolayı cıva üzerinde toplamanın etkinliği azalır. Ayrıca analiz sırasında daha önceki işlemde adsorbe olmuş türler yeniden indirgenme veya yükseltgenme gösterirler. Bu nedenlerden dolayı yeni bir damla oluşturarak bu indirgenme ürünlerini uzaklaştırılır. Bununla birlikte indirgenme ürünü elektrottan difüzyonla uzaklaşıyorsa (örneğin U, V, Fe'in adsorptif katodik sıyırmaya voltametrisinde) cıva film elektrot kullanılır.

Grafit elektrot mekanik bakımdan asılı duran cıva elektrodundan (HMDE) den daha kararlıdır. Cıva elektrot cıva iyonlarının sıyırmaya voltametrisiyle belirlenmesinde kullanılmamasına rağmen grafit kullanılır. Grafit, altın ve platinden daha geniş bir katodik çalışma bölgесine sahip iken Hg'den daha geniş anodik çalışma bölgесine sahiptir. Grafit, cıva film elektrodun yapımında cıva filmini tutmak için mükemmel bir substrattır.

#### 2.1.4.2. Çözeltinin karıştırılması ve biriktirme süresi

Biriktirme basamağı sırasında çözeltiyi karıştırmak, analiz edilecek maddenin elektrot yüzeyine ulaşma hızını arttırır. Ancak karıştırmanın kontrol edilen bir hızda olması gereklidir. Çözeltide ve elektrot yüzeyindeki reaksiyonlar tersinir olduğundan dolayı elektrot yüzeyinde biriktirilen maddenin sıyırmaya işleminden sonra tekrar çözeltiye geçmesi gereklidir. Bu ise karıştırma hızı ve biriktirme süresi ile doğrudan orantılıdır. Karıştırma çok yavaş olursa daha az madde birikir ve ürünün geri kazanılma verimi artar.

Ancak bu durum duyarlığın azalmasına ve daha uzun bir zaman harcanmasına yol açar. Sıyırmalı voltametrisinde bazen çözeltiyi hiç karıştırmadan, yalnız difüzyonla madde göçü sağlanarak ta biriktirme yapılabilir.

Biriktirme basamağında karıştırma hızının ve süresinin ayarlanması hem maddenin geri kazanılması hem de duyarlılıkla ilgili parametreler olduğundan bu iki parametrenin optimum değerlerinin seçilmesi gereklidir. Çok hızlı bir karıştırma geri kazanma verimini düşürebilir. Ayrıca karıştırma işleminin homojenliğini bozar. HMDE kullanılıyorsa damlanın kopmasına sebep olabilir. Çözeltinin saçılmasına yol açabilir. Bütün bu sebeplerden dolayı optimum bir karıştırma hızı seçilmelidir.

Cözeltiyi karıştırma yerine hızı kolay bir şekilde ayarlanan dönen elektrotlar da kullanılabilir (Riley, 1987).

Biriktirme süresinin belirlenmesi de sıyırmalı voltametrisinde en önemli parametrelerden birini teşkil eder. Analizin duyarlılığı biriktirme süresi ile doğru orantılıdır. Teorik olarak, elektrot yüzeyinde ne kadar çok madde biriktirilirse duyarlık ta o kadar yüksektir. Çözeltideki maddenin tamamının elektrot yüzeyine toplanması durumunda maksimum duyarlılık elde edilir. Ancak bu, uzun biriktirme süresine yol açabileceği gibi daha başka sakıncaların da ortayamasına neden olur. Uzun biriktirme süresi, yukarıda da açıklandığı gibi elektrot yüzeyine çok madde birikmesine ve bu maddenin geri kazanılmasına engel olur. Bir diğer önemli sakınca uzun bekleme sonucunda elektrot yüzeyinde arzu edilmeyen kimyasal reaksiyonların meydana gelebilmesidir. Ürün kararsız olabilir ve elektroinaktif bir şeke dönüşebilir. Bunlara ilave olarak beklenmeyen başka olaylar da ortaya çıkabilir. Örneğin, adsorptif sıyırmalı tekniklerinde genellikle adsorpsiyon yapma eğilimi yüksek olan büyük moleküllü ligandlarla çalışıldığı için zaman uzarsa polimerleşme meydana gelebilir. Bu ise maddenin geri kazanılmasını önleyebilecegi gibi elektrot yüzeyinin etkinliğini de azaltır.

Eğer duyarlılık yeterli ise çözeltide bulunan maddenin %2'sini elektrot yüzeyinde toplayacak bir *biriktirme süresinin ve karıştırma hızının* seçilmesi yeterlidir.

#### **2.1.4.3. Biriktirme potansiyelinin seçimi**

Biriktirme esnasında elektroda uygulananan potansiyel, pik yüksekliğini etkiler. Bunun için normal sıyırmaya voltametrisi ile analizi yapılacak maddenin yarı dalga potansiyelinden bir kaç yüz milivolt daha büyük bir potansiyelin uygulanması gereklidir. Çünkü normal sıyırmaya voltametrisinde maddeler elektrot yüzeyine bir reaksiyon ile biriktirilir. Adsorptif sıyırmaya voltametrisinde ise uygulanacak potansiyelin herhangi bir kimyasal reaksiyona yol açmayacak değerde tutulması gereklidir. Çünkü AdSV'de maddelerin elektrot yüzeyinde hiç bir değişikliğe uğramadan, çözeltide bulundukları gibi fiziksel adsorpsiyonla birikmeleri istenir. AdSV'de bu potansiyelin, artık akım bölgesinde seçilmesi gerektiği açıklıdır. Her iki teknikte de biriktirme potansiyeli seçilirken DC polarografideki yarı dalga potansiyeli kriter alınır ve normal sıyırmada bu değerin 200 mV plato bölgesi tarafı, AdSV'de ise 200 mV artık akım tarafında bir potansiyel seçilir.

Sıyırmaya tekniklerinde karışılarda bulunan maddelerin aynı anda analizini yapmak mümkün değildir. Biriktirme potansiyeli özellikle karışım analizlerinde önemlidir. Birkaç tane metal iyonu bulunan bir çözeltiden biriktirme yapılrken sıyırmaya esnasında tayin edilecek maddenin pikini kapatacak maddenin biriktirilmesinin engellenmesi gereklidir. Girişim yapacak bileşenlerin bilinip, biriktirme potansiyelinin buna göre seçilmesi lazımdır. Çok sayıda maddenin bulunduğu bir çözeltide ne kadar çok negatif bir biriktirme potansiyeli uygulanırsa girişim yapma ihtiyimali de o kadar artırılmış olur.

#### **2.1.4.4. Sıyırmaya basamağı**

Bu basamakta elektrot yüzeyine bir reaksiyonla veya fiziksel adsorpsiyonla biriktirilmiş madde elektroda uygulanan bir potansiyel ile tekrar çözeltiye geri kazanılır. Potansiyel uygulaması çok çeşitli şekillerde yapılabilir. Sıyırmaya tekniği, bu basamakta uygulanan potansiyel-zaman profiline göre adlandırılır. Örneğin sabit hızla değişen bir doğrusal potansiyel uygulanmışsa değişim hızına bağlı olarak metot DC veya doğrusal taramalı sıyırmaya voltametrisidir. Ayrıca potansiyelin tarama yönüne bağlı olarak da tekniğin adı anodik veya katodik sıyırmaya voltametrisi adını alır.

En basit potansiyel uygulama şekli DC veya doğrusal taramalı voltametridedir. Her ikisinde de doğrusal bir potansiyel taraması yapılır. Burada potansiyelin zamana karşı değişimi sabit ve potansiyel-zaman grafiği bir doğrudur. Örneğin bir çözeltide bulunan metal iyonlarının analizinde bu iyonları metalik hale indirgeyecek bir biriktirme potansiyelinden sonra bu metalleri tekrar yükseltgemek için pozitif yönde (anodik yönde) doğrusal bir sıyırmaya taraması yapılır. Bu tarama esnasında metaller yükseltgenerek elektrot yüzeyinden çözeltiye sıyrılır. Bu metot, *doğrusal taramalı anodik sıyırmaya voltametrisi* (DCASV veya LSASV) adını alır. DCASV veya LSASV'de tarama hızı 50-200 mV/s arasında değişir. Ancak LSASV'de tarama hızı DCASV'den daha yüksektir.

Sıyırmaya basamağında diferansiyel puls polarografisi (DPP) kullanılırsa, metot *Diferansiyel puls sıyırmaya voltametrisi* adını alır (DPSV). Diferansiyel puls sıyırmaya voltametrisinde potansiyel taraması klasik diferansiyel puls polarografisindekine benzer bir taramadır (Şekil 2.5). Bu metotta normal DC polarografisindeki artan DC potansiyeline damla ömrü sonlarına doğru sabit genlikli pulslar bindirilir. Akım, puls uygulamasından önce ve puls uygulamasının sonuna doğru ölçülür. İki arasındaki fark potansiyele karşı grafiğe geçirildiği için polarogram pik şeklinde çıkar. Pik genliğindedeki artma, pik yüksekliğini ve duyarlığını artırır. Ancak pik genişliğine yol açacağı için piklerin çakışmasına ve birbirine yaklaşmasına yol açacaktır. Bu sebeple optimum bir pik genliği uygulanmalıdır. Bir çok çalışmada pik genliği 50 mV olarak alınır. DPSV tekniği DCSV'den çok daha duyarlı bir metottur. Ayrıca elektrot yüzeyine az miktarda madde biriktirilmesi yeterli olduğu için biriktirme süresi de çok kısa tutulabilir. Sıyırmaya basamağında maddenin çözeltiye geri kazanılma oranı da DPSV'de yüksektir. Bu tekniğin duyarlığı çok yüksek olduğu için bazen karıştırılmayan bir çözeltide de ön elektrolize izin verilebilmektedir. Böylece maddenin geri kazanılma oranı %100'ler mertebesine çıkarılabilir. Fakat 50 ppb nin altında olan çok seyreltik çözeltileri karıştırmak gereklidir.

#### 2.1.4.5. Anodik sıyırmaya voltametrisi (ASV)

ASV teknigi metallerin eser miktarda tayinlerinde çok başvurulan bir metottur. Bu metot ile metallerin yaklaşık  $10^{-10}$  M konsantrasyonları tayin edilebilmektedir. Ayrıca

diğer eser element tayin metotlarına göre, karışım analizlerine uygulanabilirliği ve düşük maliyet gibi avantajları da vardır.

Anodik sıyırmaya voltametrisinde biriktirme basamağında birden çok metal iyonu toplanırsa, sıyırmaya basamağında farklı potansiyellerde ayrı ayrı pikler ortaya çıkar. Ama metaller arası bileşiklerin oluşması bir takım problemleri ortaya çıkarır. Örneğin, Cu ve Zn gibi metaller çözeltide bir arada bulunduğu elekrotrot yüzeyinde fazla birikme olduğu zaman Cu-Zn metaller arası bileşigi oluşabilir. Metaller arası bileşiklerin oluşması bir takım problemleri ortaya çıkarır. Metaller arası bileşikler oluştuğunda metal bileşenleri için sıyırmaya piklerinde kaymalar gözlenebilir ve pik küçülmeleri meydana gelebilir. Hatta böyle bir durumda metal pikleri yok olabilir (Riley, 1987). ASV'de bu tür girişim etkileri, biriktirme zamanını iyi ayarlayarak, toplama potansiyelini uygun seçerek veya toplanan madde miktarını azaltarak yok edilebilir. ASV ile metal analizlerinde cıva damlası elektrodu, cıva film elektroduna tercih edilir. Çünkü film elektrotta metal yoğunluğu yüksek olacağından metal-metal bileşiklerinin oluşma ihtiyimali de yüksek olur.

Anodik sıyırmaya voltametrisinde sıyırmaya pik akımı aşağıdaki eşitlikle ifade edilir :

$$i_p = kn^2 Av C_{t_b} u^\alpha \quad (2.37)$$

Bu eşitlikte;

k ve  $\alpha$  sabit sayılardır.

n : Aktarılan elektron sayısıdır.

A : Elektrodun yüzey alanı.

v : Potansiyel tarama hızı.

C : Ana çözeltideki metal iyonu konsantrasyonu.

$t_b$  : Biriktirme zamanı.

u : Çözeltiyi karıştırma hızı.

Eşitlik 2.37'den görüldüğü gibi pik akımı, toplama zamanı, çözelti konsantrasyonu, potansiyel tarama hızı, elektrodun alanı ile doğrusal bir şekilde değişmektedir.

ASV'de yalnızca amalgam oluşturan elementler etkin olarak toplanabilir. Amalgam oluşturmayan veya çok negatif potansiyellerde metalik hale indirgenen

elementler ASV ile tayin edilemezler. İndirgenme potansiyelleri kompleksleşme durumunda daha negatif değerlere kayarlar.

#### 2.1.4.6. Katodik sıyırmaya voltametrisi (KSV)

Katodik sıyırmaya voltametrisiyle anyonlar ve moleküller tayin edilebilmektedir. Halojenürler, sülfatlar ve tiyoüre KSV ile cıva elektrotta tayin edilen maddelere örnek verilebilir. Katodik sıyırmaya voltametrisinde biriktirme basamağında elektrot üzerinde toplama basamağında gerçekleşen anodik reaksiyon, Hg metalinin Hg(I) iyonlarına yükseltgenmesidir. Oluşan Hg(I) iyonları da halojenürlerle çözünmeyen Hg(I) halojenür tuzları halinde elektrot yüzeyi üzerinde çökerler. Gerekli anodik toplama potansiyeli ilgili anyonlara bağlıdır. Elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar genel olarak aşağıdaki gibi yazılabılır.



Katodik sıyırmaya voltametrisi çok sayıda ilaç ve pestisit olarak kullanılan organik bileşigin analizi için uygundur. Bunlar genelde  $\text{S}^{2-}$  anyonu içerirler. Biriktirme basamağında bu anyon ile çözünmeyen bir cıva tuzu oluşur.

$\text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  gibi birkaç metal iyonları karbon veya platin elektrot üzerinde oksitlerinin katodik sıyırmasıyla tayin edilebilir.

Bütün katodik sıyırmaya işlemlerinde, biriktirme basamağında elektrot yüzeyi üzerinde çözünmeyen bir tabaka oluşur. Eğer çok madde toplanırsa sıyırmaya piki bozulur. Bu nedenle KSV, çok seyreltik çözeltilerin analizi için uygun bir metottur (Riley, 1987).

#### **2.1.4.7. Adsorptif sıyırmaya voltametrisi (AdSV)**

AdSV, eser element analizlerinde önemli metotlardan biridir. Bu ilginin nedeni yöntemin mükemmel duyarlılığı, doğruluğu, hızı ve düşük maliyetidir. AdSV, ASV ve KSV ile tayin edilmesi çok zor veya mümkün olmayan eser miktarındaki metallerin tayininde başvurulan bir metottur. Ayrıca bu metot ile hem inorganik hem de organik maddelerin tayini yapılabilmektedir.

AdSV'de biriktirme ve sıyırmaya basamakları üzerinde detaylı çalışmalar yapmıştır. Ön derişirme basamağında eğer metal iyonu  $M^{n+}$ , L ligandıyla  $ML_n^{n+}$  yüzey aktif kompleksini oluşturursa, o zaman  $ML_n^{n+}$  kompleksi aşağıdaki mekanizmaya göre elektrot yüzeyinde toplanabilir (Paneli, 1993).

1) En basit durumda  $M^{n+}$ , çözelti içerisinde L ligandıyla reaksiyona girer. Bu işlem kimyasal basamaktır.



Çözeltide oluşan bu kompleks daha sonra elektrot yüzeyinde adsorblanır.



2) Elektrot yüzeyinde kompleks oluşmadan önce ligand adsorbe olur.

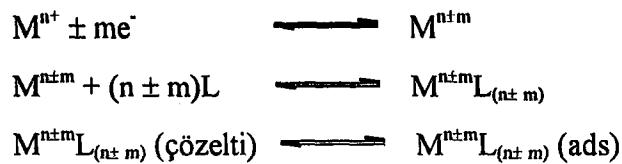


Daha sonra adsorplanmış ligand  $M^{n+}$  ile reaksiyona girer. Bu basamak da kimyasal basamaktır.

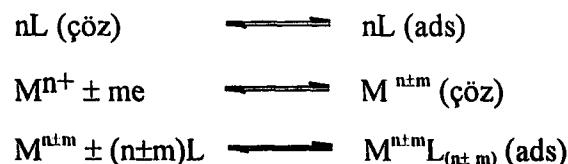


Eğer adsorpsiyon ve kimyasal basamağın hızları aynı dereceden ise, ligandin ve kompleksin adsorpsiyonu aynı anda olur.

3)  $M^{n+}$  iyonu, L ligandıyla bir yüzey aktif kompleks olutturmaz, fakat elektrokimyasal olarak yükseltgenmiş veya indirgenmiş  $M^{n+}$  ürünü böyle bir kompleks oluşturur.



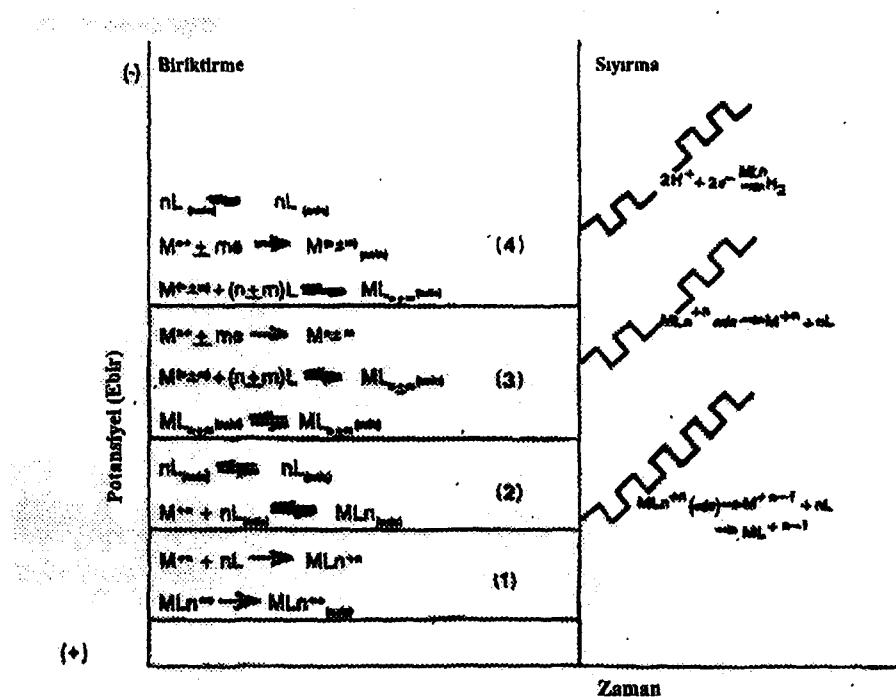
4) Son olarak  $M^{n+}$ ının önderiştilmesi, yukarıda tarif edilen ikinci ve üçüncü mekanizmalara göre olur.



Önderiştirme işleminden sonra, negatif yönde yapılan potansiyel taraması sonucunda elektrot yüzeyine adsorbe olmuş kompleks aşağıdaki üç farklı mekanizmaya göre indirgenebilir (Li and Berg, 1989).

1. Adsorplanmış kompleksteki metalin indirgenmesi.
2. Adsorplanmış kompleksteki ligandın indirgenmesi.
3. Hidrojen iyonlarının katalitik indirgenmesi.

Önderiştirme mekanizmları ve sıırma düzeni Şekil 2.13'de özetlenmiştir.



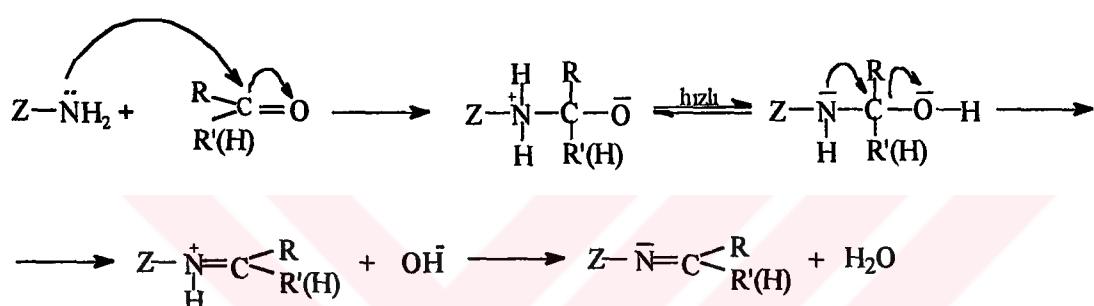
*Şekil 2.13. AdSV'de önderiştirme ve sıyırmaya mekanizmaları*

Son yıllarda kompleks kimyası üzerinde yapılan çalışmalar ve sentezlenen yeni ligandlar sayesinde metallerin AdSV ile tayinlerinde geniş bir ligand serisi elde edilmiştir. AdSV'de çok çeşitli ligandlar kullanılır. Bunlara hidroksiazo boyar maddeler, dimetilglioksim, oksin, dimetiltriamin-pentaasetikasit örnek gösterilebilir. Bu ligandların çoğunda N, O ve S gibi döner atomları bulunur. Genel olarak AdSV de kullanılan ligandlar yüzey aktif özelliği olan veya cıva ile kimyasal olarak etkileşebilen bileşiklerdir. Böyle bir özelliğe sahip bir ligand ancak HMDE üzerinde adsorbe olabilir veya kimyasal olarak bağlanabilir. Adsorpsiyon olayına molekülün elektronları yardım eder. Ligandların bazıları elektrokimyasal olarak aktif iken bazıları inaktiftir. Ligandin aktif olması durumunda ligandin ve metal kompleksinin redoks potansiyelleri yeteri kadar farklı olmalıdır. Bu tür ligandlar metal tayinlerinde oldukça kullanışlıdır. Oluşan kompleks kararlı olmalı ve elektrokimyasal aktivite göstermelidir. Kompleks oluşum hızı ve kompleksin elektrot yüzeyine adsorbe olma hızı yeterince yüksek olmalıdır.

## 2.2. Kaynak Araştırması

### 2.2.1. Schiff bazları hakkında genel bilgiler

Aldehit ve ketonların primer aminlerle kondensasyonu sonucu yapısında imin grubu ( $\text{>C=N-}$ ) içeren maddeler ilk defa H. Schiff tarafından 1869 yılında sentezlenmiştir ve 1937 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır. Schiff bazlarının oluşma mekanizması aşağıda verilmiştir.



Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle, ortamın susuz olması gerekmektedir.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılırlar ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranışabilirler. Ligand yapısında azometin bağına komşu *orto* pozisyonunda OH gibi gruplar içeren Schiff bazları germanyum ile kompleks oluşturur (Nazarenko, 1974).

*Orto* hidroksi grubu içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazlarında fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautometrik form oluştururlar. *Orto* pozisyonunda OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N veya O...H-N) bulunmaktadır. Hidrojen bağıının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı, sübstüte gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehitin türüne bağlıdır (Gavranic and Mestrovic, 1996).

## **2.2.2. Germanyum hakkında genel bilgiler**

Germanyum, 1886 da K. Winkler tarafından “argyrodite” mineralinde keşfedilmiştir (Davydov, 1966). 1940’lı yıllarda yarı iletken teknolojisindeki gelişmelerle önemi artmıştır.

20. Y.Y. da germanum çok geniş alanlarda ve çok farklı teknolojik uygulamalarda büyük bir önem kazanmıştır. En önemli kullanım alanlarından bazıları ; elektronikte yarı iletken olarak transistörler ve diodlar ile pellicular resistörlerin yapımı, hızlı nötronların biyolojik dozlarının sayımında kullanılan germanium dozimetrelerin yapımında, yüksek yansıtılabilir özelliğine sahip yansıtıcıların yapımında film kaplamalarda, mutlak sıfır yakını sıcaklıkların ölçümünde kullanılan yüksek hassasiyete sahip termometrelerin yapımında, radar sistemlerinde kullanılan infrared dedektörlerin yapımında, bazı özel alaşımının ( $Cu-Ge-In$  alaşımı düşük sıcaklıklara dirençli) hazırlanmasında kullanılır. Ayrıca germanium dioksit yüksek kırılma indisine sahip optik camların hazırlanmasında ve bazı yükselgenme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır. (Nazarenko, 1974). Germanium bileşikleri tıpta anemia ve tüberkuloz tedavisinde kullanılan ilaçların yapımında da kullanılır.

Germanium insan vücudu için oldukça önemli bir elementtir. Vücutta birikmesi ve yetersizliği sonucu çeşitli hastalıklar ortaya çıkmaktadır. (Shi, 1995); Germanumun dokularda birikmesinin akut böbrek rahatsızlığına, yetersizliğinin ise kanser oluşumuna sebep olduğunu belirtmiştir(Shi, 1995). Tanaka (1988)'ya göre hazır gıda sanayinde ambalaj olarak kullanılan metalik kapların yüzeyinin Al, Li, Sc, V, Ca, Ge, Sr, Y, Nb, Ce ve Yb gibi elementlerin karışımıyla kaplanan ambalajlarda gıdaların tazeliği korunmuş olur. Ayrıca sebzelerin tazeliğini korumak için organik germanium bileşikleri veya  $GeO_2$  gibi inorganik germanium bileşikleri süper fresh gıdaların yüzeyine sprey halinde püskürtülür (Kakimoto etal., 1986)

Germanium periyodik cetvelde IV-A grubu elementi olup atom numarası 32 dir ve  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$  elektron konfigurasyonuna sahiptir. Germanium, 19 Y.Y.larında (1886) K.Winkler tarafından “argyrodite” mineralinde keşfedilmiş olmasına karşın (Davydov, 1966) 1870 yılında D.I. Mendeleev tarafından ekasilisyum olarak tanımlanmıştır.

Germanyumun  $^{70}\text{Ge}$ , %20,55 ;  $^{72}\text{Ge}$ , %27,37 ;  $^{73}\text{Ge}$ , %7,67 ;  $^{74}\text{Ge}$ , %36,74 ve  $^{76}\text{Ge}$ , %7,67 olmak üzere beş kararlı izotopu, ayrıca yapay 12 tane izotopu da bilinmektedir(Davydov, 1966). Radyokimyasal metodlarla ve ayrıca 9 M HCl ortamında  $\text{CCl}_4$  ekstraksiyonu ile elde edilebilmektedir. Germanyum doğada oldukça dağınık bir halde ( $2 \times 10^{-4}$  veya  $1,5 \pm 0,5$ ) bulunmaktadır. Temel germanium mineralleri sülfürler, ikincil mineraller ise sülfatlar ve germanatlardır( Çizelge 2.1).

*Çizelge 2.1. Germanium Mineralleri*

Mineralin Adı	Mineralin Formülü	Germanyum %
Germanite	$\text{Cu}_3(\text{Fe, Ge})\text{S}_4$	6-10
Renierite	$\text{Cu}_3(\text{Fe, Ge})\text{S}_4$	5,5-7,7
Argyrodite	$\text{Ag}_8(\text{Sn, Ge})\text{S}_6$	3,6-7
Canfieldite	$\text{Ag}_8(\text{Sn, Ge})\text{S}_6$	1,8
Ultrabasite	$\text{Pb}_{28}\text{Ag}_{22}\text{Sb}_4\text{Ge}_3\text{S}_{31}$	2,2
Fleischerite	$\text{Pb}_3\text{Ge}(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6,7
Itoite	$\text{Pb}_3\text{GeO}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$	7,3
Stottite	$\text{FeGe}(\text{OH})_6$	29

Bunlardan en yaygın olanları germanite ve renierite'dir. Germanyum gümüş beyazı renginde olup oldukça sert ve kırılgan olduğundan mekanik olarak kolaylıkla işlenemez. Germanyumun fiziksel özellikleri çizelge 2.2'de verilmiştir.

### *Çizelge 2.2. Germanyumun Fiziksel Özellikleri*

Özellik	Değer
Yoğunluk (25°C) g/cm <sup>3</sup>	5,32
Sertlik (Mohs skalası)	6,25
Kırılma İndisi	4,068-4,143
Erime Noktası, °C	937,2±0,5
Kaynama Noktası, °C	2960
Erime Isısı, cal/g	111,5
Buharlaşma Isısı, cal/g	1200
Spesifik Isısı (25°C), cal/g.°C	0,086
Elektriksel Direnci (25°C), µohm/cm	60x10 <sup>6</sup>

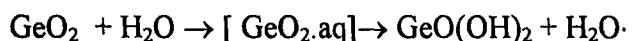
Metalik germanium eridiği zaman hacmi %5,4±0,4 kadar azalır. Oda sıcaklığında metalik germanium atmosferik oksijene karşı kararlı olmayıp yüzeyi koruyucu ince bir oksit film tabakasıyla kaplanır. Su buharının adsorpsiyonu sonucu germanium yüzeyinde oluşan koruyucu ince oksit film tabakası zarar görür.

### **Germanyum Bileşikleri**

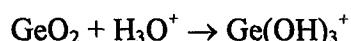
Oksit ve Hidroksitleri, GeO, Ge(OH)<sub>2</sub>'nin azot ortamında 650°C de ısıtılması sonucu elde edilir. Oda sıcaklığında nem ve atmosferik oksijenden etkilenmez.

Ge(OH)<sub>2</sub> sülfürik asit ortamında GeO<sub>2</sub>'in çinko yardımıyla, hidroklorik asit ortamında hipofosforözün indirgenmesiyle elde edilir. Sudaki çözünürlüğü dehidratasyon derecesine bağlı olup [2±(0,5-1)x10<sup>-4</sup>] mol/L dir. Halojen asitlerinde 2 değerlikli halojenür kompleksleri oluşturarak çözünür. GeO<sub>2</sub> zayıf baz özelliği taşıır, fakat hiç bir zaman asidik özellik taşımaz. GeO<sub>2</sub>, dört formda bulunur; hekzagonal "çözünür" form ( $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>), Tetragonal "çözünmeyen" form ( $\beta$ -GeO<sub>2</sub>) , kubik ( $\beta$ -Cristobalite form) ve amorf vitreous form. Çözünür form ( $\alpha$ -GeO<sub>2</sub>) germanium tetrahalojenürlerin veya alkali metal germanatlarının hidrolizi sonucu elde edilir. Çözünmeyen form ( $\beta$ -GeO<sub>2</sub>) çok az miktarda alkali metal tuzları veya hidroksitlerinin 200-500°C ısıtılması sonucu elde edilir.

Kubik form amonyum-germanik zeolitlerinin yaklaşık 300°C'de ısıtılması sonucu elde edilir. Amorf vitreous form ise GeO<sub>2</sub>'in hızlı bir şekilde soğutulması sonucu elde edilir. Çözünür α- GeO<sub>2</sub> formun 25°C de sudaki çözünürlüğü 447 mg/100 mL olup sıcaklığın artmasıyla çözünürlüğü artmaktadır. Germanyum dioksit alkali hidroksitlerde germanatları oluşturarak çözünür. GeO<sub>2</sub>'in sudaki çözünürlüğü



Ortamdaki H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonlarına bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonlar da mümkündür:



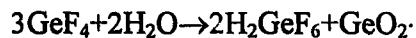
Germanatlar, metagermanatlar Me<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> , ortogermanatlar Me<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>, tetragermanatlar Me<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, pentagermanatlar Me<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub>O<sub>11</sub> ve heptagermanatlar Me<sub>4</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>16</sub> gibi farklı formlarda olabilmektedir. Alkali metal germanatlar suda çözünürken diğer germanatlar ya az çözünürler veya çözünmezler.

Peroksitler, germanium peroksit veya pergermanik asit metalik germanyunun derişik hidrojen peroksit varlığında ısıtılması sonucu elde edilirler.

Sülfürler, Germanium monosülfür (GeS) iki yolla elde edilir. GeS<sub>2</sub> ve metalik germanium karışımının ısıtılması veya GeS<sub>2</sub>'in hidrojen buhar ortamında ısıtılması ya da hidroklorik asit ortamında GeCl<sub>2</sub>'in H<sub>2</sub>S ile çöktürülmesi sonucu elde edilir. Monosülfür kristalleri asit ve alkali ortamında çok az çözünmesine karşın, GeS<sub>2</sub> çökeleği HCl ortamında hidrojen sülfür çıkışıyla çözünür.

Germanium disülfür (GeS<sub>2</sub>) iki form halinde bulunur, kristal formu germanium dioksitin sülfür buharları ortamında ısıtmasıyla ya da H<sub>2</sub>S buharları ortamında ısıtması sonucu elde edilir. Amorf form ise hidroklorik asit ortamında GeO<sub>2</sub>'in H<sub>2</sub>S çözeltisi ile birlikte ısıtılması sonucu elde edilir. Germanium disülfür soğuk suda yavaşça hidrolize uğrarken, ısıtmasıyla hidroliz tamamlanır.

Halojenürler;  $\text{GeF}_4$  germanum tetraflorür renksiz bir gaz olup, çok az miktarının solunumu bile solunum borusunun tahrışine sebeb olur ve nemli ortamda cama etki eder.  $\text{GeF}_4$  suda hekzafloro germanik asit ve jelatinimsi  $\text{GeO}_2$  oluşturarak çözünür.



Ayrıca  $\text{GeF}_4$  hidroflorik asit ortamında hekzafloro germanik asit oluşturarak çözünür. Hidrojen florür konsantrasyonunun artmasıyla  $\text{GeF}_2$ 'in çözünürlüğü azalır. Germanum tetraklorür  $\text{GeO}_2$  ile  $\text{HCl}$  'in etkileşmesi veya klorürün metalik germanum ile etkileşmesinden elde edilir.  $\text{GeCl}_4$ , kloroform, karbon tetraklorür, diklor etan, benzen, alifatik hidrokarbonlar ve alkoller gibi organik çözücülerde kolaylıkla çözünür. Derişik  $\text{HCl}$  ortamında çözünürlüğü oldukça azalır. Sıcaklığın artmasıyla çözünürlüğü azalır.  $\text{GeCl}_4$  derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de ise çözünmez.

Nitrit ve İmid Bileşikleri; Divalent ve tetravalent germanum nitritler ve imitler  $\text{Ge}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ ,  $\text{GeNH}$ ,  $\text{Ge}(\text{NH})_2$  bileşikleri direkt olarak germanum elementinden elde edilemezler. Bu bileşikler oksijen ortamında  $800^\circ\text{C}$  de ısıtıldıkları zaman  $\text{GeO}_2$  elde edilir.

Germanum Hidrürler; Silisyum hidrürlere benzerler. Germanum hidrür bileşikleri kararsız olup kolaylıkla doymamış hidrürlere mesela polimerik mono ve dihidritlere ( $\text{GeH}_x$ ), ( $\text{GeH}_2$ )<sub>x</sub> dönüşürlerken, germanum etilen ( $\text{GeH}_2$ ) ve tetravalent germanum hidrürler oda sıcaklığında kararlıdırlar.  $\text{GeH}_4$  oda sıcaklığında kararlı olup,  $340^\circ\text{C}-360^\circ\text{C}$  arasında metalik ayna oluşturarak elementlerine ayrılır. Ayrıca oksijen ortamında ısıtıldığı zaman  $\text{GeO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  oluşur.

Intermetalik Bileşikler; Farklı metallerle germanumun çeşitli alaşımları elde edilebilmektedir ve bunların bazlarının teknolojide uygulama alanları bulunmaktadır. Bunlardan en önemlisi cıva amalgamı, germanumun analitik kimyasında özellikle eser mikardaki germanumun diğer metallerle cıva elektrodunda polarografik analizinde önemlidir. Germanum cıvada çözünmez, fakat  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ortamında cıva elektrotta %0,17 germanum amalgamı elde edilir. Asidik ortamda  $\text{GeO}_2$ 'in çinko ile muamelesi sonucunda %7 germanum içeren amalgam elde edilir. Ağır metaller ortamında; mesela bakır, kobalt ve nikel ile germanum arasında intermetalik bileşik oluşur (Nazarenko, 1974).

Philogermanatlar;  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Ge}_2\text{O}_4]$ ,  $\text{Ni}_3[(\text{OH})_2\text{Ge}_4\text{O}_{10}]$ ,  $\text{Ni}_6[(\text{OH})_8\text{Ge}_4\text{O}_{10}]$ .

Tekto germanatlar;  $KNa_3(AlGeO_4)$ ,  $K(AlGe_2O_6)$ ,  $Na(AlGe_3O_8)$ ,  $Na(GaGe_3O_8)$ ,  $Ca(Al_2GeSiO_8)$ ,  $Ba(Al_2Ge_2O_8)$ .

Germanyum Selenür ve Tellürler;  $GeSe$ ,  $GeSe_2$ ,  $GeTe$

Halogermanlar;  $HGeCl_3$ ,  $HGeClBr_2$ ,  $HGeCl_2Br$ ,  $HGeBr_3$ ,  $H_2GeCl_2$ .

Karışık kompleks halojenürler;  $GeFCl_3$ ,  $GeF_2Cl_2$ ,  $GeF_3Cl$ ,  $GeClF_3$ ,  $GeCl_3F$ .

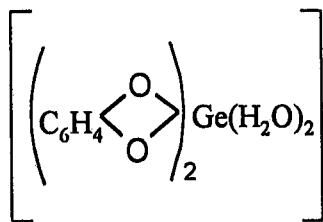
Kompleks Germanyum Bileşikleri, Germanyum metalloid özelliğe gösterdiginden iki tip kompleks oluşturur. Germanyum, silisyuma benzer şekilde oksijen içeren ligandlarla kompleks oluşturur. Fakat diğer taraftan germanyum, kalay gibi sülfür kompleksleri de oluşturur. Germanyum ve kalay, azot içeren ligandlarla, mesela 8-hidroksikinolin ve etilendiamintetraasetik asit (EDTA) kompleks oluştururken, silisyum oluşturmaz. Germanyum silisyumun aksine kalay gibi genellikle katyonik kompleksler oluşturur. Tetravalent germanyumin koordinasyon sayısı 6 ve divalentin ki ise 4'tür.

İnorganik asitlerle verdiği kompleksler; Germanyum dioksidin hidroklorik asit ortamında hipofosforöz asit ile  $Ge(II)$ 'e indirgenmesi esnasında, divalent germanyum halohipofosfit, fosfat ve fosfat kompleksleri çözeltide oluşuyor (Everest, 1953).

Tetravalent germanyumin, perklorik asit, nitrik asit ve bunların tuzları ile kompleks oluşturmadığı Nazarenko (1974) tarafından ifade edilmiştir. Aynı şekilde Germanyum dioksidin 15 M  $H_2SO_4$  çözeltisi içindeki çözünürlük eğrisinin çok küçük bir artışı sülfat kompleksi oluşumuna delil olarak gösterilmektedir.  $GeO_2$ 'in fosforik asit içindeki çözünürlüğü düzenli bir şekilde azalmakda fakat  $H_3PO_4$  konsantrasyonundaki artış germanyum dioksidin çözünürlüğünün artmasına yol açmaktadır. Bu da fosfat kompleksinin oluşumu ile açıklanmaktadır. Fosfat kompleksleri su ile kolaylıkla hidrolize edilirler.

Germanyum (IV)'ün hidrohalojen asitlerle olan kompleksleri oldukça kararlıdır. Komplekslerin kararlığı ve koordinasyon sayısı iyottan flora doğru artar.

Germanyumun *ortho*-difenollerle yaptığı kompleksler analitik kimyada önemli bir rol oynar. Germanyum (IV) sulu ortamda basit *ortho*-difenollerle (pirokateşol, pirogallol, 2,3-dihidroksinaftalen v.b.) iki tip bileşik oluşturur. Birinci tip,  $Ge:L:1:2$  oranındaki bileşik güç çözünen nötral kompleks olup germanyum difenoller olarak tarif edilir. İkinci tip ise asidik ortamda çözünen ve  $Ge:L:1:3$  oranındaki fenolgermanik veya tridifenolgermanik asit olarak tanımlanır.



Germanyum dipirokateşol.

Germanyum difenollerin oluşumu oldukça asidik ortamda gerçekleşir (Nazarenko, 1974) *Orto*-difenol moleküllerindeki asit sübstiyentlerin varlığı tridifenolgermanik asitlerin oluşumuna (2,3-dihidroksinaftalene-6-sulfonik asit, pirokateşol-3,5-disulfonik asit, gallik asit) girişim etkisi yapmaz (Nazarenko, 1974)

Aromatik hidroksialdehitler ve hidroksi ketonlar ile kuvvetli asidik ortamda ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) germanium renksiz kompleksler oluşturur (örneğin, 4-metoksi-2-hidroksi benzaldehit,  $\beta$ -resorsilaldehit ve salisilaldehit v.b.) (Raju and Rao, 1954; 1955)

### 2.2.3. Germanyumun çeşitli metotlar ile tayini

Abel (1960) germanium(IV)'ü hipofosfit ile germanium(II)'ye indirgedikten sonra doğrudan  $\text{KIO}_3$ -KI çözeltisi ile muamele edip iyodun fazlasını nişasta indikatörü kullanarak tiyosülfat çözeltisi ile geri titre etmiştir.

Labbè (1962) germanumu tetrafenil arsonyum germanium molibdat haline dönüştürerek mikrogravimetrik olarak tayin etmiştir.

Cheng ve Goydish (1963) Si-Ge alaşımlarında germanumu, alaşımı HF ve  $\text{HNO}_3$  karışımında çözerek silisyumu  $\text{SiF}_4$  halinde uzaklaştırdıktan sonra gravimetrik olarak  $\text{GeO}_2$  halinde tayin etmişlerdir.

White (1966) germanum bakımından zengin alaşımında analitik amaçlı gravimetrik tayin metodu geliştirmiştir. Germanium sülfat tuzları haline dönüştürülerek  $\text{GeO}_2$  halinde tayin edilmiştir.

Cluley (1951) yaptığı çalışmada 2,3,7-trihidroksi-9-fenil-6-fenilfluoron kullanarak absorsiyon spektroskopisi yöntemi ile germanyumu tayin etmiştir. Girişimleri önlemek için ise hidroklorik asit ile destilasyon yaparak ayırma yapmıştır.

Senise ve Sant'Agostino (1956) spektrofotometrik çalışmalarında önce 7,5 M hidroklorik asit ortamında metilizobutil keton kullanarak germanyumu ekstrakte etmişler ve daha sonra molibden mavisi ile oluşturduğu kompleksten yararlanarak tayin etmişlerdir.

Burton ve Riley (1959) yaptıkları spektrofotometrik çalışmada kompleksleştirci olarak fenilfluoron, girişimleri önlemek için ise etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) kullanmışlardır.

Agrawal ve Bhatt (1986) yaptıkları çalışmada spektrofotometrik olarak Tl(III) ve Ge(IV) tayin etmek için önce N-p-klorofenil-2-furohidroksamik asit (N-p-CPFHA) ekstraksiyonunu takiben fenilfluoron ile oluşan kompleksten yararlanarak tayin yapmışlardır.

Sato ve Tanaka'nın (1989) spektrofotometrik çalışmalarında germanyumin mandelik asit ile verdiği komplekse malehit yeşili ilavesiyle iyon ortaklaşması sağlanarak klorbenzen ile ekstraksiyon yapılmıştır. pH=2,5-3,5'de, oda sıcaklığında ekstraktaki malehit yeşilinin 628 nm'deki absorbansı ölçülerek indirek tayin gerçekleştirilmiştir.

Mirzoyan et al (1981) 12-molibdogermanik asit ve metilen mavisi ile oluşan  $(\text{MB})_4 [\text{Ge}(\text{Mo}_{12}\text{O}_{40})]$  kompleksini kullanarak spektrofotometrik olarak germanyumu tayin etmişler ve yalnızca silisyumun ciddi anlamda girişim yaptığıını ifade etmişlerdir.

Aznarez et al (1985) çalışmalarında toluen ile  $\text{GeCl}_4$  halinde ekstrakte ettikten sonra, N,N-dimetil formamid içinde hazırlanmış fenilfluoron ilave edip oluşan Ge(IV)-fenilfluoron kompleksinin 525 nm'deki maksimum absorbansını ölçerek absorpsiyon spektroskopisi ile germanyumu tayin etmişlerdir.

Harada et al (1988) çalışmalarında Sephadex G-25 jel kolonunda karbonat çözeltisinde ( $\text{pH}=12$ ) germanyumu zenginleştirildikten sonra 0,1 M nitrik asit ile tekrar geriye almışlardır. Daha sonra fenilfluoron ile germanum arasında oluşan kompleksten yararlanarak spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir.

Nashine ve Mishra'nın (1994) çalışmalarında 4,2-4,8 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  içinde hazırlanmış  $\Gamma$  ile Ge(IV) arasında oluşan tetraiyodogermanat(IV) ve N,N'-difenil benzamidin ile

oluşturduğu nötral kompleks kloroform ile ekstrakte edilmiştir. Komplekse ait 395 nm'deki maksimum absorbans ölçülerek spektrofotometrik tayin yapılmıştır.

Sun et al (1995) germanyum ve kalay tayini için geliştirdikleri metotta iyon kromatografisiyle bu iki metali ayırdıktan sonra spektrofotometrik tayin yapmışlardır. Ge(IV) ve Sn(II)'yi ayırmak için kolon dolgu maddesi olarak, Dionex IonPac CS5, eluent olarak 0,15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve spektrofotometrik reaktif olarak fenilfluoron kullanmışlardır.

Khan ve Chow (1990) çalışmalarında germanumu poliüretan köpük üzerine molibdogermanat halinde ekstrakte edip X-ışınları floresans spektroskopisi ile tayin etmişlerdir. Ekstraksiyon için en iyi sonuçların pH=0,5 ile pH=3,7 arasında ve 100 mL sulu çözeltide 7 µg germanuma kadar tayin yapabildiklerini ifade etmişlerdir.

Thompson ve Pahlavanpour (1979) germanum ve kalayı hidrürlerine dönüştürerek ICP atomik emisyon spektroskopisi yöntemi ile tayin etmişlerdir. Hidrürleri oluşturmada sodyumtetrahidroborat(III) kullanmışlardır.

Abbasi (1988) çalışmasında germanum(IV)'ün ekstraksiyonu ve tayini için N-fenil-2-furilakrilohidroksimik asit ve bunun dokuz farklı türevi ile germanumu spektrofotometrik metotla tayin etmiştir. Bu metot için N-p-bromofenil-2-furilakrilohidroksamik asit (BFHA) ve fenilfluoron, seçicilik ve hassasiyet bakımından en iyi kombinasyon olarak bulunmuştur. Aynı çalışmada AAS ile tayin için ise, germanum BFHA ile metil izobütil keton içine ekstrakte edilerek, NO-Asetilen alevinde 265,1 nm'de direk ölçüm yapılmıştır. Her iki metodun da başarıyla toprak, biyolojik materyaller ve doğal sulardaki germanum tayini için uygulandığı belirtilmiştir.

Schleich ve Henze'nin (1990) fenilfluoron ile spektrofotometrik tayin metodunda CCl<sub>4</sub> ile germanum tetraklorür halinde ekstraksiyon yerine metil izobutil keton (MIBK) kullanarak ekstraksiyon yapılmıştır. Atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde de nitrik asit veya nitratlar gibi oksidantlar varlığında elektrotermal atomlaşma gerçekleştirilmiş ve çok iyi hassasiyet elde edilmiştir. Girişimleri önlemek için ise palladyum nitrat ve magnezyum nitrat modifier olarak kullanılmıştır.

Sohrin (1991) sulu çözeltilerdeki organometalik ve inorganik germanumu ICP-atomik emisyon spektrometrisi yöntemi ile tayin etmiştir. Halojen iyonlarının girişimlerini

bastırmak ve çözeltide analitin kararlılığını sağlamak için ise tayini, sodyum hidroksit ortamında gerçekleştirmiştir.

Jin et al (1991) inorganik ve metilenmiş germanium türlerini ppt seviyesinde hidrür sistemi ile kombineli olan ICP-MS yöntemi ile tayin etmişlerdir. Hidrür oluşumu için sodyum tetrahidroborat kullanılmıştır.

Tao ve Fang (1993) eser ve ultra eser miktarda germanium tayini için akış analizi metodу ile hidrürleştirmeyle kombine olarak grafit fırın elektro termal atomizasyon metodunu geliştirmiştirlerdir. Hidrür elde etmede sodyum tetrahidroborat kullanılmıştır. Hassasiyet ve girişim etkilerini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda hidroklorik asit ile çalışılmıştır. Geliştirilen metod garlic, çesme suyu, ginseng ve jeolojik numunelere uygulanmıştır.

Matsusaki et al (1994) germanyumun grafit fırın atomik absorpsiyon spektroskopisi ile tayininde matriks modifier olarak kobalt nitrat ve alüminyum nitrat karışımını kullanmışlardır. Kullanılan metal nitratlarının atomlaşmadan önce fırında termal stabilizatör (ısı düzenleyicisi) olarak davranışlarını ve hassasiyeti, bu metal nitratlarının kullanılmadığı duruma göre 40 kat daha fazla artırdıklarını ifade etmişlerdir. Klorür girişimini önlemek için ise amonyum asetat ve metal karışımının uygun olduğu, sülfat iyonlarının girişimini gidermek için ise askorbik asit-amonyak-EDTA ve metal nitratları kullanılmıştır.

Xiao-Wei ve Xu-Ming (1996) atomik floresans spektroskopisi ile germanium tayini için metod geliştirmiştirlerdir. Germanium tetraklorür elde etmek için derişik hidroklorik asit kullanmışlar ve geliştirilen metodу standart referans maddelere uygulamışlardır.

Murata et al (1987) germanyumun florimetrik tayini için 3-hidroksiflavone' nin hidroksi ve metoksi türevlerinin oldukça asidik ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$  ve  $H_3PO_4$ ) ortamındaki floresans reaksiyonundan yararlanmışlardır.

Gong et al (1994) 2,3,7-trihidroksi-9-(dibromohidroksifenil) fluoron ve asetiltrimetilamonyum bromür'ün asidik ortamda Ge(IV) ile verdiği kompleksten yararlanarak florimetrik querching metodу ile germanium tayini yapmışlardır.

Reed'in (1966) çalışmasında germanium ile manitol'ün potansiyometrik olarak alkali ortamda titrasyonu sonucunda geliştirilen metod, altın-germanium alaşımına

uygulanmıştır. Bazik ortamı sağlamak için NaOH, indikatör olarak da p-nitrofenol ve fenol kırmızısı kullanılmıştır.

Cao et al (1992) Cu-Zn sülfür cevherlerinde germanium tayini için 4,5-dibromofenilfluoron ile germanium(IV) arasında asetiltrimetilamonyum bromür ve tween 80 varlığında oluşan kompleksten spektrofotometrik metod geliştirmiştir.

Valenta ve Zuman (1952, 1954) yapmış oldukları çalışmalarla Ge(IV)'ün  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  tampon ortamında iki dalga verdiğini gözlediklerini belirtmişlerdir. Birinci dalganın -1,4 V civarında difüzyon karakterli, ikinci dalganın ise daha negatif potansiyellerde ve katalitik karakterli olduğunu ifade etmişlerdir.

Das Gupta ve Nair (1953), yaptıkları çalışmada Valenta ve Zuman ile aynı olayları gözlemiştir. Her iki dalganın yüksekliğinin germanium konsantrasyonu ile doğrusal değişmesinden yararlanarak analitik amaçlı olarak kullanılabilceğini belirtmişlerdir. Ge(IV)'e ait birinci ve ikinci polarografik dalgalar Sauvenier ve Duyckaerts (1955) tarafından da gözlenmiştir.

Nicolaescu et al (1962) germanium(IV)'ün 2 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ortamında - 1,55 V'da polarografik dalga verdiğini ve bu dalganın Complexon III ve jelatin kullanılarak analitik olarak kullanılabilecek düzenli bir şeke dönüştürüldüğünü ifade etmişlerdir.

Cozzi ve Vivarelli (1951) germanium (IV)'ü sodyum hipofosfit ile asidik ortamda germanium (II)'ye kimyasal olarak indirgedikten sonra cıva yüzeyinde DC polarografi tekniği ile germanium (IV)'e yükseltgemişler, oluşan dalgayı kullanarak germanumu tayin etmişlerdir.

Everest (1953) germanium (II) iyonlarının hidroklorik asit ve hipofosforöz asit çözeltilerinde polarografik indirgenme ve yükseltgenmelerini çalışmıştır. Germanium (II) iyonlarının  $\text{HCl}$  ve  $\text{H}_3\text{PO}_2$  ile kompleks oluşturduğunu ifade etmişlerdir. Benzer çalışma Sauvenier ve Duyckaerts (1960) tarafından yapılmış, hipofosforöz asite ilave olarak okzalik asit ortamında da denenmiştir.

Dhar (1956) Ge(IV)'ün indirgenmesi üzerine destek elektrolit konsantrasyonu ile  $\text{pH}$ 'nın etkisini incelemiştir ve  $E_{1/2}$  değerlerinin artan pH ile pozitife kaydığını göstermiştir. Ayrıca pH'nın artması ile dalga yüksekliğinin de arttığını belirtmiştir.

Pan ve Chang Fu (1970) Ge(II) iyonlarının cıva elektrotta  $\text{HClO}_4$  ve  $\text{HCl}$  ortamında 2-elektronlu tersinir indirgenmeye uğradığını belirtmişlerdir.

Ge(IV) iyonları ile kompleks oluşturan organik ligandların varlığında polarografik dalganın daha pozitif değerlere kaymasının gözlenmesinden sonra, germanyum tayini için geliştirilen metodlarda bu durum göz önüne alınmış ve 1960'lı yıllarda itibaren çalışmalar bu yönde geliştirilmiştir. Örneğin Konopik (1960, 1961, 1962) o-dihidroksi bileşiklerin (pirocatechol, pirogallol, 2,3-dihidroksinaftalen-6-sülfonik asit, vb.) varlığında (pH 4'ün altında) germanium(IV)'ün 4-elektronlu tersinmez bir polarografik dalga gösterdiğini gözlemiştir.

Pan et al (1961) gallein ligandi varlığında Ge(IV)'ün pH=9,4'de -1,17 V ve -1,54 V'de iki polarografik dalgasını gözlemeşlerdir. Birinci dalganın 2:1 oranında Ge:Gallein kompleksine ait olduğunu belirtmişlerdir.

Trifonov (1961) ve Gregorowicz et al (1959) Complexon III varlığında  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ve asetat tamponu ortamında germanyumun polarografik davranışını incelemiştir.

Stepanova et al (1964) Ge(IV) iyonlarını bulunduran çözeltiye Trilon B ilave ettikten sonra -1,8 V'ta cıva yüzeyinde elektrolizlemişler ve -0,8 V ile -0,2 V arasında anodik yönde tarama yaparak Ge(IV)'ü anodik sıyırmaya metodu ile tayin etmişlerdir.

Tserkovnitskaya ve Epimakhov (1965) Alizarin Kırmızısı S bulunan ortamda Ge(IV)'ün 1:3 Ge-Ligand kompleksi oluşturduğunu gözlemler ve kompleksin polarografik davranışını incelemiştir. Aynı araştırmacılar daha sonra yaptıkları çalışmada (Tserkovnitskaya ve Epimakhov, 1966); Ge(IV)'ün pirokateşin, pirogallol ve gallik asit ile yapmış olduğu komplekslerin polarografik özelliklerini araştırmışlar ve bu komplekslerin osilopolarografik pik akımı ve potansiyeli üzerine ligand, pH, destek elektrolit konsantrasyonu ve tarama hızının etkisini incelemiştir.

Kuleva ve Koponskaya (1971) germanium (IV)'ü pirogallol varlığında  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ortamında normal ve alternatif akım polarografisi ile tayin etmişlerdir.  $E_{1/2}$  ile  $E_p$ 'in asit türüne bağlı olmadığı ve sınır akımı ile  $E_{1/2}$  değerlerinin pirogallol konsantrasyonu ile değişmesinden Ge(IV)-pirogallol kompleksinin olduğu ileri sürülmüştür.

Kalvoda ve Konopik (1969) germanumu osilopolarografik metodla kateşol ve germanik asit varlığında tayin etmişler ve doğrusallık sınırının  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Canham et al (1970) kateşol ortamında germanyumun elektrolizle cıva yüzeyinde birikmesini incelemişler ve indirgenme mekanizmasını aydınlatmaya çalışmışlardır.

Konopik ve Luf (1972) germanik asitin kloranilik asit çözeltisinde oluşturduğu kompleksin cıva yüzeyinde indirgenme reaksiyonunun mekanizmasını çalışmışlar ve akımın kinetik kontrollü olduğunu belirtmişlerdir.

Tur'yan et al (1973) germanyumun pirokateşol ve pirogallol varlığında katalitik indirgenmesini incelemişler ve bir mekanizma ileri sürmüşlerdir.

Odobesku et al (1973) germanyumun gallik asit ortamında polarografik indirgenmesini çalışmışlar ve gallik asit bulunmadığı zaman Ge(IV)'e ait herhangi bir pik gözleyemedikleri halde gallik asit ile tersinir karakterli bir indirgenme dalgası gördüklerini belirtmişlerdir.

Tur'yan et al (1973) pirokateşol ve pirogallol varlığında Ti(IV), Ge(IV) ve Sn(IV)'ün katalitik aktiflik sırasının  $0,2 \text{ M HClO}_4$  te  $\text{Ti} < \text{Ge} < \text{Sn}$  şeklinde,  $3 \text{ M HClO}_4$ 'te ise  $\text{Ti} < \text{Sn} < \text{Ge}$  şeklinde olduğunu ve titanın katalitik aktifliğinin düşük olmasının nedeninin bu ligandlarla daha zayıf kompleks oluşturması ile açıklamışlardır.

Rozhkova et al (1975)  $\text{SCN}^-$  iyonlarını içeren ortamda Ge(IV)'e ait katalitik bir dalga gözlemiştir ve bu dalganın elektrot yüzeyinde oluşan Ge(IV)-tiyosiyana kompleksine ait olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Koponskaya ve Odobesku (1978) pirogallol varlığında germanumu a.c. polarografisi ile tayin etmişler ve pirogallolun adsorpsiyonu zayıfladıkça Ge(IV)'e ait pikin küçüldüğünü gözlemiştir.

Alam et al (1978) gümüş-germanyum alaşımlarında germanumu a.c. ve diferansiyel puls tekniklerini kullanarak tayin etmişler, ayrıca kurşun ve selenyumun girişim etkilerini incelemiştir.

Karpinski et al (1980) anodik sıyırmaya metodu ile asılı duran cıva elektrotta pirogallol varlığında asidik ortamda Ge(IV) için tayin metodu geliştirmiştir. Anodik taramada doğrusal taramalı voltametri tekniğini kullanmışlardır.

Deng et al (1982) germanumu altın film kaplı grafit elektrot yüzeyinde indirmek suretiyle anodik sıyırmaya metodu ile tayin etmişlerdir. Metodun tayin sınırlını  $5 \times 10^{-9} \text{ M}$  olarak belirtmişlerdir.

Wei (1982) pirogallol bulunan ortamda V(IV) kullanarak germanyumun katalitik dalgasına dayanan bir polarografik tayin metodu geliştirmiştir. Metodun tayin sınırını 0,0004 µg/mL olarak belirtmiştir.

McCrory-Joy ve Rosamilia (1982) statik cıva damla elektrodunda diferansiyel puls polarografisi ile kateşol-perklorat ortamında Ge(IV), Sn(IV), As(IV), Sb(V) ve Te(VI) iyonları için tayin metodu geliştirmiştir ve Ge(IV) için tayin sınırını 82 ppb olarak belirtmişlerdir.

Sun et al (1989, 1990) 3,4-dihidroksi benzaldehit ve EDTA bulunduran ortamda V(V)'in katalitik etkisi ile cıva elektrotta germanum tayini için katalitik adsorptif sıyırmaya voltametrik metot geliştirmiştir ve bu metodu su ve zirai ilaç analizinde kullanmışlardır. Aynı araştırma grubu yine 3,4-dihidroksi benzaldehit kullanarak vanadyum bulunmayan ortamda adsorptif sıyırmaya voltametri tekniği ile germanum tayini için bir metot geliştirmiştir.

Hasebe et al (1990) cıva elektrot yüzeyinde kateşol bulunan ortamda diferansiyel puls polarografisi ile germanum tayini için metot geliştirmiştir ve bu metodu Al-Ge合金 numunelerinde denemişlerdir.

Dexiong et al (1991) cıva film kaplı camsı karbon elektrotta Alizarin Kırmızısı S bulunan ortamda germanumu adsorptif sıyırmaya tekniği ile tayin etmişlerdir.

Choi et al (1992) fenilfluoronun germanum(IV) ile oluşturduğu kompleksten yararlanarak UV spektrofotometrisi ve doğrusal taramalı voltametri teknikleri ile maden sularında germanum tayini için metot geliştirmiştir.

Choi ve Lee (1992) germanum(IV) tayini için perklorik asit ortamında 3,4-dihidroksi benzoik asit ve 3,4-dihidroksi benzaldehit gibi kateşol türevleri ve adrenalin varlığında asılı duran cıva elektrot kullanarak metot geliştirmiştir ve bu metodu maden sularının analizinde uygulamışlardır.

Kim et al (1993) kare dalga anodik sıyırmaya voltametrisi ile  $\text{HClO}_4$  ve pirokateşol ortamında germanum tayini için geliştirdikleri metodun hızlı ve duyarlı olduğunu belirtmişlerdir.

Chen ve Li (1994) asetat tamponunda quercetin ve  $\text{KBrO}_3$  varlığında LSV tekniği ile germanum tayini için bir metot geliştirmiştir ve katalitik dalganın adsorptif karakterli olduğunu ifade etmişlerdir.

Yun et al (1995) germanium tayini için geliştirdikleri adsorptif sıyırmaya kare dalga voltametrisi metodunda kurşun, bakır, silisyum, kalay ve galium iyonlarının girişim etkilerini incelemiştir.

Aguilar ve Gyves (1995) pirogallol-sülfürik asit ortamında diferansiyel puls polarografisi tekniği ile kükürt cevheri numunelerinde germanium tayini için bir metod geliştirmiştir.

Sun et al (1995) 3,4-dihidroksi benzaldehit ve pirogallol kullanarak diferansiyel puls adsorptif sıyırmaya voltametrik metodu ile germanumu jeolojik numunelerde tayin etmişlerdir.

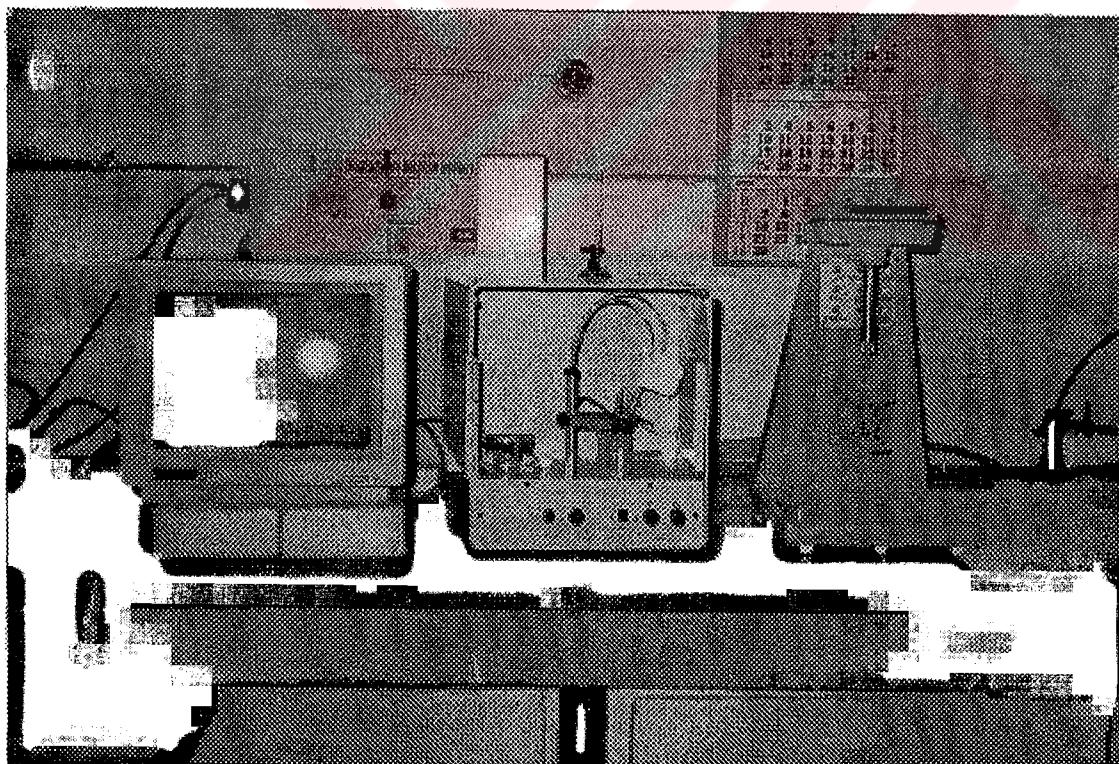
Shi ve Jiao (1995) kateşol-NaBrO<sub>3</sub> bulunan ortamda asetik asit-sodyum asetat tamponunda doğrusal taramalı voltametri metodu ile toprakta ve sebzelerde germanium tayini için metod geliştirmiştir.

### **3. MATERİYAL ve METOT**

#### **3.1. Kullanılan Metotlar**

Polarografik ve elektrokimyasal çalışmalarında Bioanalytical systems (BAS) Model 100 B Electrochemical Analyzer cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1). BAS 100 B cihazıyla aşağıdaki teknikler uygulanmıştır.

1. Asılı Duran Civa Elektrot ile Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry, CV)
2. Kare Dalga Voltametresi (Square Wave Voltammetry, SWV)
3. Osteryoung Kare Dalga Sıyrıma Voltametresi (Osteryoung Square Wave Stripping Voltammetry, OSWSV)



*Şekil 3.1. BAS MODEL 100B Elektrokimyasal Analiz Cihazı*  
T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKUMAN İASYON MERKEZİ

Bu çalışmada, BAS 100B Electrochemical Analyzer cihazı ile birlikte aşağıdaki elektrot, bilgisayar ve diğer aksesuarlar kullanılmıştır.

1. Güç kaynağı
2. BAS Model C2 ve PARC Model 303A SMDE (Static Mercury Drop Electrode) hücre sistemleri
3. EG & G Model 305 Mağnetik karıştırıcı
4. HP Lazerjet 5L printer
5. HP 600 Inkjet printer
6. Panasonic Model KX P1180 dot matrix printer
7. Panasonic Model FPG - 310 Color Plotter
8. Pentium 150 Bilgisayar sistemi
9. PC-486 Bilgisayar

### **3.2. Kullanılan Cihaz ve Düzenekler**

Elektrokimyasal ve polarografik çalışmalar Bioanalytical Systems (BAS) Model 100B Electrochemical Analyzer cihazıyla yapılmıştır (Şekil 3.1). BAS 100 B polarografi cihazı mikroprosesör kontrollüdür ve bir çok elektroanalitik teknikleri kullanabilecek özellikle sahiptir. Hücredeki çözeltinin karıştırılması ve azot gazı geçirilmesi otomatik olarak kontrol edilebilmektedir. Veriler ekranda grafiklendirilip gerekirse built-in floppy diskette saklanabilmektedir.

Polarografi cihazı PC-486 bilgisayara bağlanmış ve çok sayıda veri bilgisayarda saklanarak değerlendirilmiştir.

Polarogramlar ve diğer veriler “Panasonic Model KX P1180 dot matrix , HP 600 Inkjet ve HP Lazerjet 5L printerler” ve “Panasonic Model FPG-310 Color Plotter” yardımıyla alınmıştır. Bilgisayar çıktıları aynı printer ile alınmıştır. Ayrıca “Microsoft Excel” paket program kullanılarak istenilen grafikler çizilmiştir.

Hücre sistemi BAS Model C2 ve PARC Model 303A SMDE (Static Mercury Drop Electrode)'den oluşmaktadır. Deneysel çalışmalarla her iki hücre sisteminde kullanılmıştır.

Çalışmada asılı duran cıva daması elektrodu (çalışma elektodu), platin tel (yardımcı elektrot) ve Ag/AgCl elektrodundan (referans elektrot) oluşan üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır.

Polarografik çalışmalarında kullanılan kılcal, EG&G PARC Model G 0199 Capillary dir.

### **3.3. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Çözeltiler ( Elektrolitler ) ve Hazırlanışı**

#### **3.3.1. Çalışılan Madde ve Komplekslerin Stok Çözeltilerinin Hazırlanışı**

Bu çalışmada 3,4-Dihidroksibenzaldehit [Aldrich, *N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin, N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin* ligandlarının sentezinde kullanılmıştır] , 2-, 3-, 4-Aminofenol (Merck, yukarıda adı geçen ligandların sentezinde kullanılmışlardır), adı geçen ligandlar yukarıda bahsedilen aldehit ve aminofenoller kullanılarak sentezlenmiştir (Atakol 1986). Sentezlenen ligandların stok çözeltileri konsantrasyonları  $1,0 \times 10^{-2}$  M olacak şekilde, kalsiyum oksit üzerinden elde edilen bidestile etil alkol'de hazırlanmıştır. Genellikle 25'er mL'lik stok çözeltiler kullanılmıştır. GeO<sub>2</sub> ( %99,999saf, Aldrich, standart Ge(IV) stok çözeltisi  $2,0 \times 10^{-3}$  M konsantrasyonda hazırlanmıştır), NaOH (Merck,  $2,0 \times 10^{-3}$  M Ge(IV)'ün %2 lik NaOH'te stok çözeltisinin hazırlanmasında kullanılmıştır), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Merck, destek elektrolit olarak kullanılmıştır) maddeleri kullanılmıştır. Hazırlanan sulu stok çözeltilerinde ve bütün seyreltme işlemlerinde damitilmiş ve deiyonize edilmiş su kullanılmıştır. Bu su ELGASTAT PRIMA 2 ve ELGASTAT MAXIMA UF cihazları ile elde edilmiştir.

### **3.3.2. Teknik Alkolün Saflaştırılması**

Saf kalsiyum oksit bir elektrik fırınında 6 saat süreyle ısıtılır, havayla temas ettirilmeden soğutulur. Bu işlem alkolü damıtmadan hemen önce yapılmalıdır. 1 L ticari alkol 2 L'lik yuvarlak pyrex balona konur. 250 g yeni hazırlanmış kalsiyum oksit ilave edilir. Balona bir geri soğutucu takılır, su banyosu üzerinde 6 saat yavaşça kaynatılır. Bir gece dinlenmeye bırakılır. Dinlendirildikten sonra damıtılıarak saflaştırılır (Perrin, 1966).

### **3.3.3. Cıvanın Temizlenmesi**

Cıva içerisindeki kirliliklerin elektrot reaksiyonunu engellemesi ve hidrojen iyonu aşırı gerilimini azaltması gibi sakıncası vardır. Bu nedenle kullanılan cıvanın çok saf olması gerekmektedir.

Literatürde çok çeşitli cıva temizleme yöntemine rastlanmakta ise de bunlardan aşağıda anlatılan yöntem, amacımıza en uygun olduğu için seçilmiştir.

Kirli cıva su trompu ile bir hafta çeşme suyunda çalkalandıktan sonra 0,2 M NaOH eklenir ve siyahlanma olmayıncaya kadar çalkalamaya devam edilir. NaOH ile siyahlaşma vermeyen cıva saf su ile 3-4 kez yıkınır. Üzerine 0,2 M HNO<sub>3</sub> ilave edilip su trompu ile yine bir hafta çalkalanır. Bu işlem bittikten sonra boyu bir metreye yakın üst boğum yerinde süzme hunisi olan, içi 0,2 M HNO<sub>3</sub> dolu kolondan geçirilir. Kolon deionize su ile doldurularak cıva bu kolondan elek veya iğne ucu ile delik açılmış bir süzgeç kağıdından küçük zerrecekler halinde geçirilir. Cıva içinde homojen olarak dağılmış olan su da vakum pompasıyla alınır. Bu işlemden sonra iğne ucu delikli süzgeç kağıdı bir kantitatif huniye yerleştirilir. Cıvanın huniden yavaşça akması sağlanırken su süzgeç kağıdına emdirilir. Bu şekilde kurutulan cıva azot atmosferinde saklanır (Gordon, 1957).

### **3.3.4. Azot Gazının Saflaştırılması**

Vanadyum klorür çözeltisi, azot gazı içinde bulunabilecek safsızlık mertebesindeki  $O_2$  gazını tutmak için kullanılmıştır. Çözelti bir yıkama şişesine konarak azot gazı hücreye gönderilmeden önce bu çözeltiden geçirilmiştir. Vanadyum klorür çözeltisi amonyum metavanadattan aşağıdaki gibi hazırlanmıştır.

2 g  $NH_4VO_3$  (Amonyum metavanadat) 25 mL derişik HCl'de kaynatılıp 250 mL'ye destile su ile tamamlanır. Oluşan çözeltinin rengi mavi veya yeşildir. Bu şekilde hazırlanan çözelti bir yıkama şişesine konur ve üzerine 10-15 g çinko amalgamı eklenir. Oluşan menekşe renk vanadyum II klorürü gösterir.

Çinko amalgamı hazırlanışı : 10-15 g Zn tozu bir behere konur. Üzerini kapatacak kadar deionize su (veya saf su), birkaç damla derişik HCl ilave edilir. Üzerine metalik cıva ilave edildiğinde amalgam (Zn - Hg) oluşur.

Vanadyum klorür çözeltisinin ( $V^{2+}$ ) menekşe rengi, yeşile dönerse ( $V^{3+}$ ) çözeltiye çinko amalgamı ve derişik HCl ilave edilir. Böylece çözelti rejenere edilmiş olur.

Hazırlanan bu çözelti uzun bir süre bozulmadan kullanılabilir. (SMDE Instruction Manual, 1984-1991) Vanadyum klorür çözeltisinden geçirilen azot gazı son olarak içinde su+talkol karışımı bulunan bir tuzaktan geçirilerek hücreye gönderilir.

Bütün polarografik deneyler azot atmosferinde yapılmıştır. Deneylerde çözeltilerden azot geçirme süresi 10 dakika olarak alınmıştır.

SMDE hücre sisteminde damla büyülüğu (dropsize) büyük (large, L)'de çalışılmıştır.

### **3.4. Deneysel Yöntem**

Bu çalışmada Kare Dalga Sıvırma Voltametrisi (SWSV) tekniği için optimum şartlar araştırılmıştır.

### **3.4.1. Kare Dalga Sıyırmalı Voltametrisi (SWSV) Tekniği İçin Deneysel Parametrelerin Seçimi**

Kare dalga teknlığında tersinir bir reaksiyon için kare dalga puls genliği (K.D.Genliği) aktarılan elektron sayısına göre  $50 \text{ mV/n}$  ilişkisiyle belirlenir. Ayrıca  $\Delta E_s$  (Adım) parametresi de  $n\Delta E_s=10 \text{ mV}$  eşitliğiyle belirlenir (Osteryoung, 1985). Aynı literatürde 200 Hz'lik frekansa kadar olan frekansların problemsiz olduğu belirtilmiştir. Esasında frekans hız belirleyen bir faktör olarak istege bağlı olarak seçilebilir. Çalışmalarımızda 85 Hz'lik bir frekans tercih edilmiştir. Bütün bu teorik bilgiler ve pik yüksekliğinin kararlılığı, şekli ve kompleksin pikinin ligandın pikinden ayrılabilirliği gözönüne alınarak kare dalga için aşağıdaki spesifik parametreler seçilmiştir.

**K.D. Genliği : 50 mV**

**Frekans : 85 Hz**

**Adım ( $\Delta E_s$ ) : 3 mV**

### **3.4.2. Karıştırma ve Elektroaktif Maddenin Elektrot Yüzeyine Biriktirilmesi**

SWSV modunda toplama süresi uygulandığında cihaz otomatik olarak biriktirme süresi boyunca azot gazı geçişini başlatıp bitirmektedir. Dolayısıyla karıştırma işlemi cihaz tarafından kontrol edilmiş ve azot gazı geçişyle karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu karıştırma şekli yeterli görülmüştür.

Çalışmalarımız boyunca iki tür biriktirme şekli uygulanmıştır. Bunlardan birincisi cihaza belirli bir biriktirme süresi kodlanarak yapılmıştır. Bu şekilde yapılan elektrot yüzeyine madde biriktirme işlemi azot karıştırmalı olarak gerçekleştirmektedir. Bu tip biriktirmede otomatik olarak cihaz bir biriktirme potansiyeli uygulamaktadır. Bu yüzden bu tür biriktirme şekli biriktirme potansiyeli optimizasyonu gerçekleştirildikten sonra uygulanmıştır. Yani biriktirme süresinin etkisi ve  $i_p-C$  ilişkilerinin araştırılmasında kullanılmıştır.

İkinci tip biriktirme herhangi bir biriktirme süresi; herhangi bir biriktirme potansiyeli uygulamaksızın biriktirmenin yapıldığı durgun çözelti ortamında yapılan biriktirmedir. Bu tür biriktirme zamanı da bilgisayar kontrollü ve otomatik olarak uygulanabilmektedir. Çalışmalarımızda biriktirme potansiyeli optimizasyonuna kadar bu tür bir biriktirme gerçekleştirilmiştir.

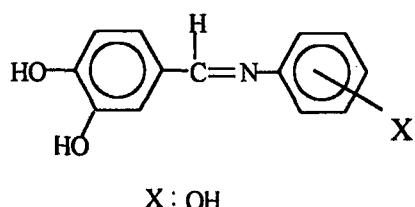


#### **4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA**

Germanium(IV)'ün çeşitli ortamlarda tayini için elektroanalitik metodların kullanılması ile ilgili ilk çalışmalar Valenta ve Zuman (1952), das Gupta ve Nair (1953) tarafından yapılmıştır. Her iki çalışma da Ge(IV)'ün sulu ortamda normal polarografi ile tayin edilmesi amacıyla yöneliktir. Bu çalışmalar sonucunda, cıva yüzeyinde sulu ortamda Ge(IV)'ün oldukça negatif potansiyellerde (-1,4 V) indirgendiği ve bu indirgenme reaksiyonunun tersinmez olduğu gözlenmiştir. Hidrojen iyonunun indirgenme dalgasına çok yakın olan bu dalganın her ne kadar Ge(IV)'ün tayini için kullanılabileceği ifade edilmiş ise de duyarlık ve tekrarlanabilirlik açısından diğer elektroanalitik tayin metodları ile karşılaşıldığında tercih edilebilecek bir metot olmadığı görülmektedir.

Konopik'in (1960) *o*-difenol bileşiklerinin bulunduğu ortamlarda, germanium(IV)'e ait -0,65 V'de dört elektronlu bir indirgenme dalgası gözlemeden sonra, germanium tayini için yapılan çalışmalarla bu durum dikkate alınmış ve 1960'lı yillardan itibaren çalışmalar bu yönde geliştirilmiştir. Bu amaçla germanium tayini için geliştirilen voltametrik metodlarda çok çeşitli organik ligandların kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır. Bu ligandlar daha çok *ortho* pozisyonunda iki veya üç hidroksi grubu bulunduran aromatik halkalı organik bileşiklerdir. Örneğin pirokateşol, gallein B, trilon B, alizarin kırmızısı S, pirokateşin, pirogallol, tiron, galleik asit, kloranilik asit, 3,4-dihidroksibenzoaldehit ve fenilfluoron denenmiş olan ligandların bazalarıdır. Bu tür ligandların bulunmadığı ortamlarda çok negatif potansiyellerdeki Ge(IV) dalgası, ortama bu ligandlar ilave edildiğinde oldukça pozitif potansiyellere kaymaktadır. Kullanılan ligandın türüne ve ortam pH'sına göre değişen bu potansiyeller -0,4 V ile -0,6 V arasında değişmektedir. Ayrıca bu dalga, organik ligandların bulunmadığı ortamlarda gözlenen dalgaya göre daha simetrik ve daha kolay değerlendirilebilir özellikleştir. Bu bakımdan analitik amaçlar için kullanımı duyarlık ve tekrarlanabilirlik açısından daha uyundur.

Literatürde *o*-difenol grubu bulunduran Schiff bazlarının kullanıldığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Schiff bazları, sentezlenmesi kolay ve Ge(IV) ile kompleks verdiği bilinen maddelerdir (Nazarenko, 1974). Bu nedenle Ge(IV)'ün tayini için kare dalga voltametrisi tekniğini kullanarak bir yöntem geliştirilmesi amacını güden bu çalışmada aşağıda yapısı gösterilen üç Schiff bazı kullanılmıştır.



X: 2-OH (I); 3-OH (II); 4-OH (III)

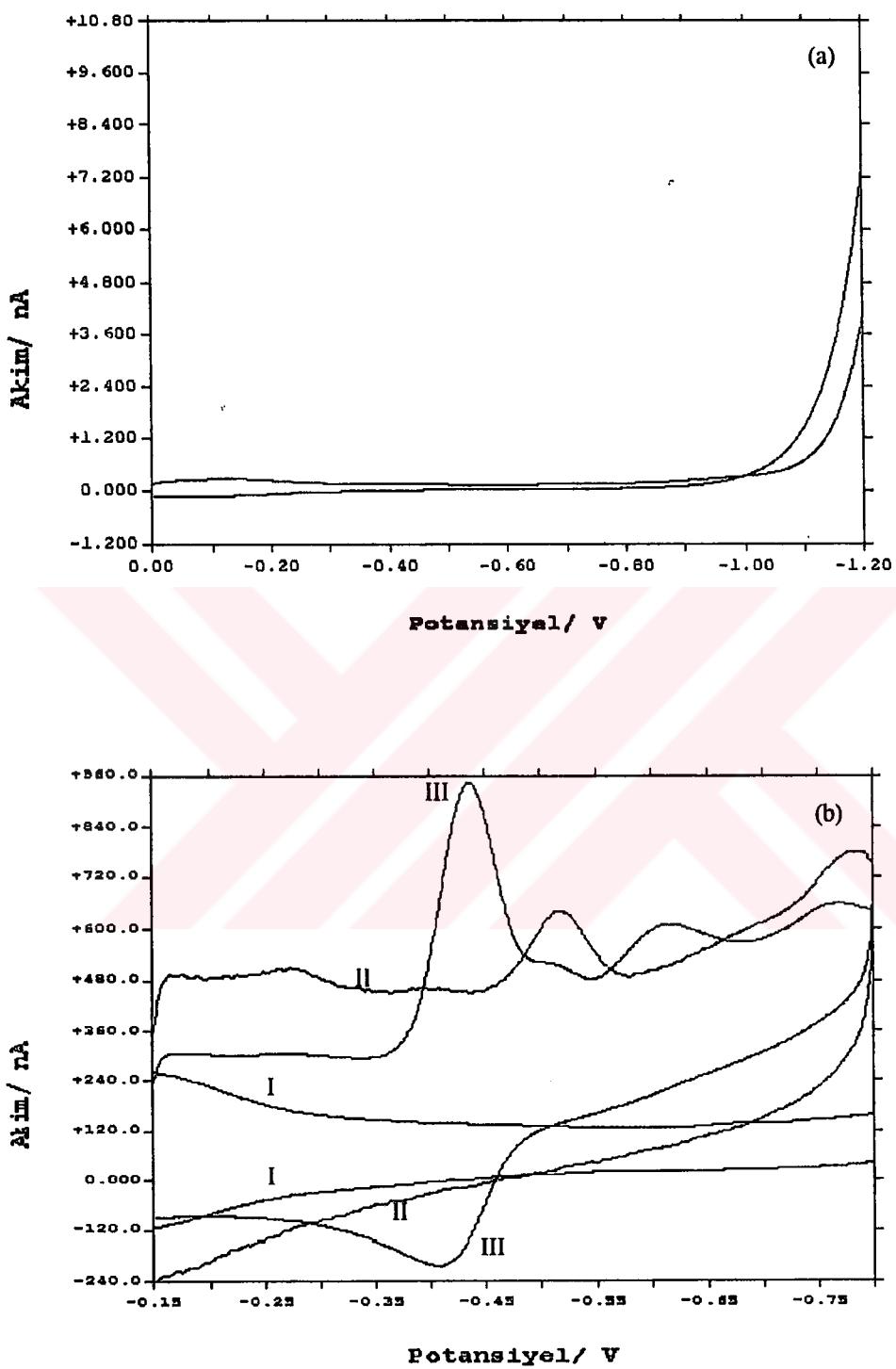
- I: N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin
- II: N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin
- III: N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin

Bu maddeler seçilirken aromatik halkanın birinde orta pozisyonunda iki hidroksil grubu olmasına ve diğer taraftaki aromatik halkanın farklı pozisyonlarda -OH grubu bulundurmasına dikkat edilmiştir. Bu grubun voltametrik davranışları etkileyebileceği düşünülerek geliştirilecek metotta ne tür etkiler yapabileceğinin araştırılması amaçlanmıştır.

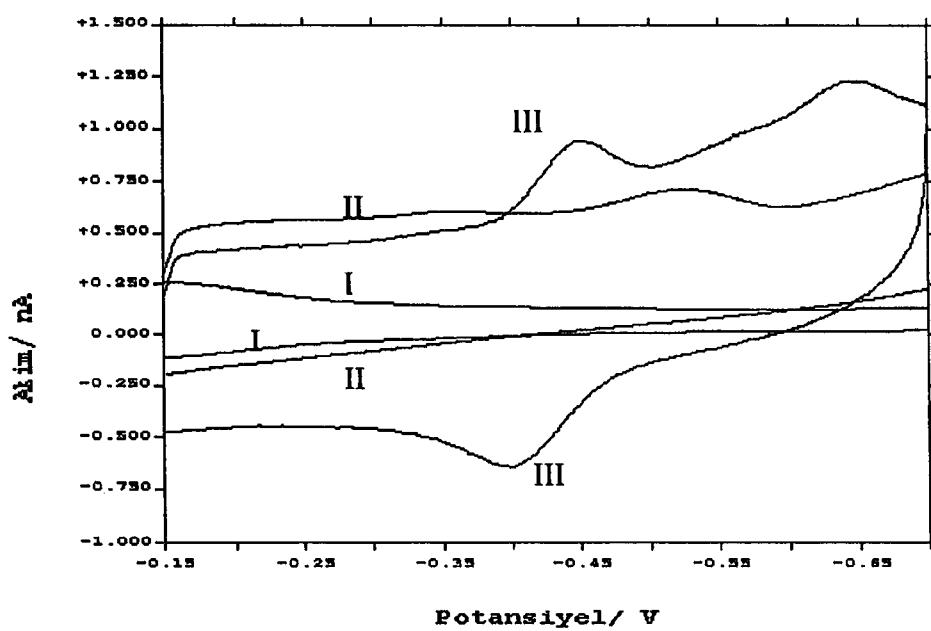
Voltametrik teknik olarak kare dalga voltametrisinin kullanılmasının nedenlerinden biri bu tekniğin çok hızlı ve duyarlı olmasıdır. İkincisi ise kare dalga voltametrisinin kullanıldığı Ge(IV) tayini çalışmalarının yetersiz oluşudur.

#### **4.1. Schiff Bazlarının Bulunduğu Ortamda Ge(IV)'ün Voltametrik Davranışı**

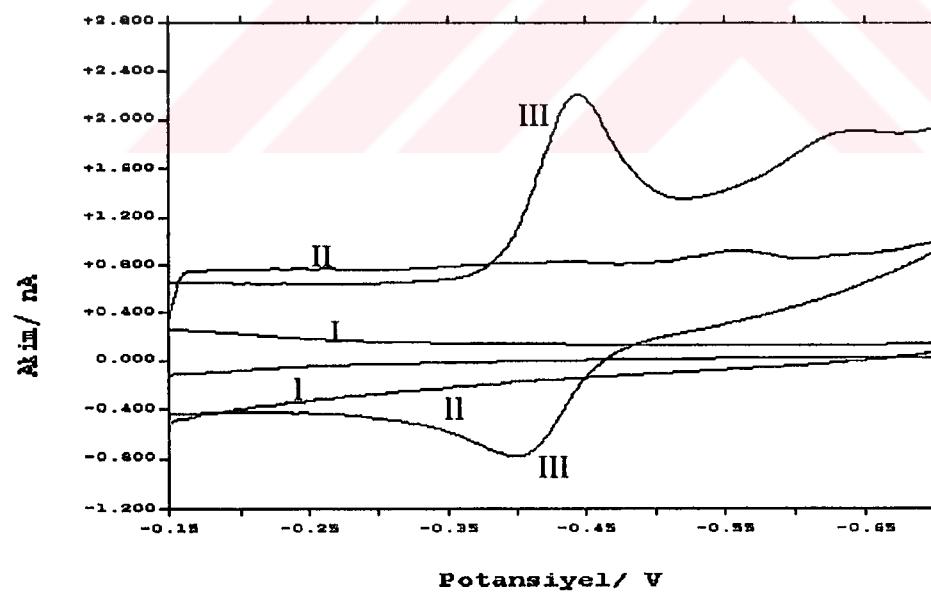
Sentezlenen ligandların varlığında ve 0,8 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde, Ge(IV)'ün voltametrik davranışını incelemek için dönüşümlü voltametri ile çalışmalar yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği ile  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{Ge(IV)}$  ve ligandların voltamogramları alınmış ve her üç ligandın voltamogramında da birincisi yaklaşık -300 mV, ikincisi yaklaşık -550 mV civarında ikişer pik gözlenmiştir. Şekil 4.1 - Şekil 4-3'de gösterilen bu pikler tersinmez karakterli -C=N- çift bağıının indirgenmesine ait piklerdir.



*Şekil 4.1 Fosforik asit çözeltisinin, N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazının ve germanyum kompleksinin CV voltamogramları; (a)  $0,8 \text{ M } H_3PO_4$ ; (b) I)  $0,8 \text{ M } H_3PO_4 + 1,0 \times 10^{-6} \text{ M } Ge(IV)$ , II)  $0,8 \text{ M } H_3PO_4 + 1,0 \times 10^{-3} \text{ M }$  Ligand; III) II +  $1 \times 10^{-6} \text{ M } Ge(IV)$ .  $v=200 \text{ mV/s}$ ;  $QT=2 \text{ s}$*



*Şekil 4.2 N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazinin ve germanyum kompleksinin CV voltamogramları ; I) 0,8 M  $H_3PO_4$  +  $1,0 \times 10^{-6}$  M Ge(IV), II) 0,8 M  $H_3PO_4$  +  $1,0 \times 10^{-3}$  M Ligand; III) II +  $1 \times 10^{-6}$  M Ge(IV). v = 200 mV/s; QT=2 s*



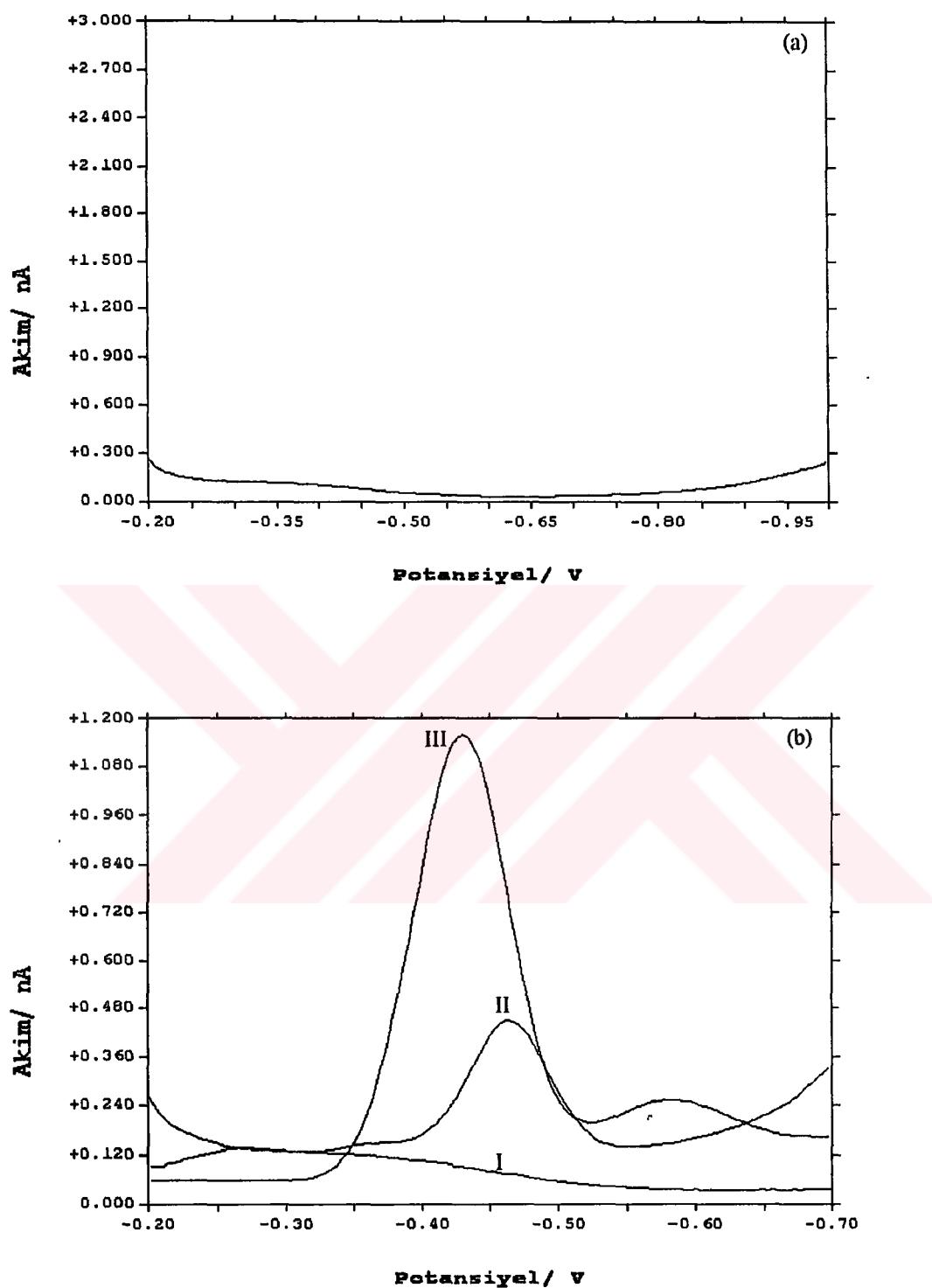
*Şekil 4.3. N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazinin ve germanyum kompleksinin CV voltamogramları ; I) 0,8 M  $H_3PO_4$  +  $1,0 \times 10^{-6}$  M Ge(IV), II) 0,8 M  $H_3PO_4$  +  $1,0 \times 10^{-3}$  M Ligand; III) II +  $1 \times 10^{-6}$  M Ge(IV). v = 200 mV/s; QT=2 s*

Schiff bazları geniş bir pH aralığında polarografik olarak indirgenebilen -C=N-grubu içeren bileşiklerdir (Patai 1970, Lund 1959). Ancak bu bileşikler hem asidik hem de bazik çözeltilerde kolayca hidrolizlendikleri için sulu ortamda polarografik davranışlarının incelenmesi zordur (Patai, 1970). Schiff bazlarının sulu ortamlarda ikişer elektronlu iki indirgenme dalgası verdiği bilinmektedir (Lund, 1959). Aromatik aldehit grubu ihtiva eden Schiff bazlarının polarografik indirgenmesi için asidik ortamın daha uygun olduğu bilinmektedir (Nazarenko, 1974).

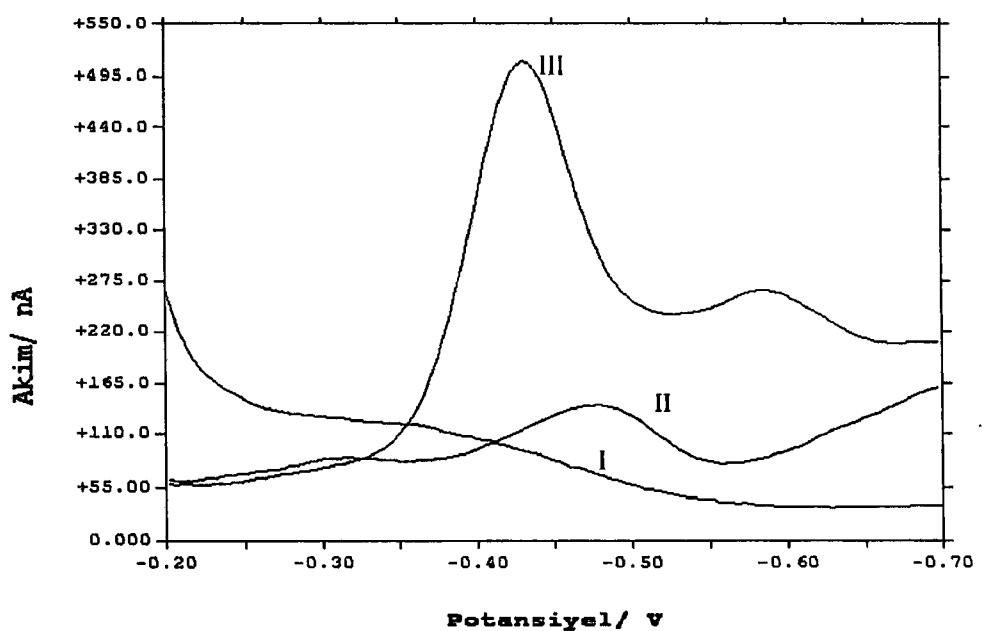
Susuz ortamlarda ise birer elektronlu iki indirgenme piki bulunmaktadır. Birinci indirgenme sonucunda radikal oluşmaktadır. Bu radikal tekrar indirgenerek aminleri oluşturabileceği gibi, dimerleşmeye de uğrayabilmektedir (Patai, 1970).

Schiff bazı bulunan 0,8 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ortamına Ge(IV) çözeltisi ilave edilince, Schiff bazına ait birinci pik kaybolmakta ve ikinci pikten daha pozitif potansiyelde yaklaşık - 450 mV civarında yeni bir pik ortaya çıkmaktadır. Bu durum her üç Schiff bazı için Şekil 4.1-Şekil 4-3'de dönüşümlü voltamogramlarda gösterilmiştir. Adsorpsyon özelliğine sahip bu yeni pik Ge(IV) konsantrasyonu ile doğrusal olarak artmaktadır.

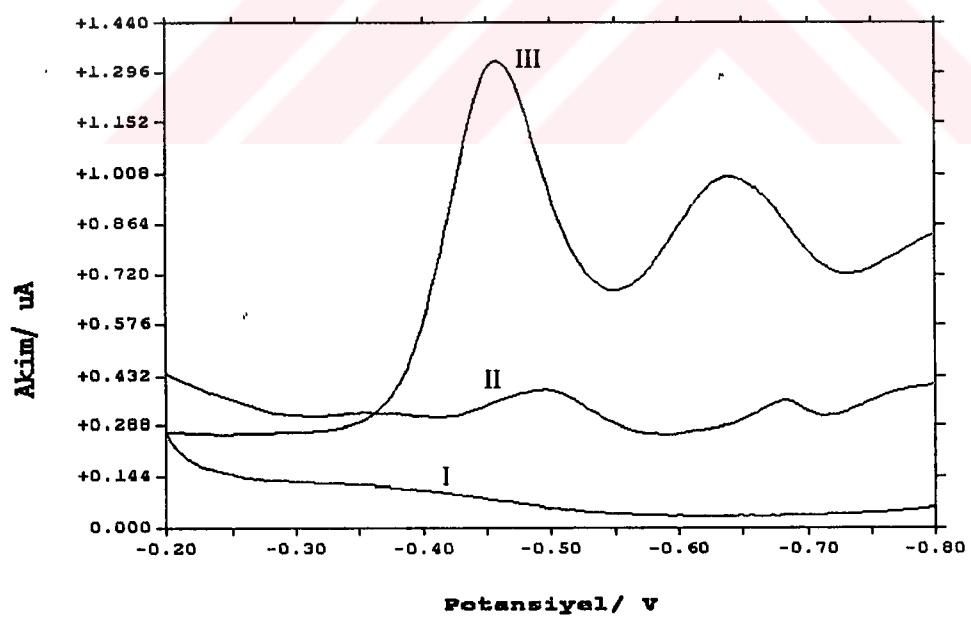
Bu pikten yararlanarak germanyumun kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi ile tayini için metod geliştirilmesi amacıyla optimum şartlar araştırılmıştır. Yalnız Schiff bazlarının bulunduğu ortamlarda ve Ge(IV) ilave edildikten sonra alınan kare dalga voltamogramları Şekil 4.4-4.6'da görülmektedir. Gerek Schiff bazlarının gerekse germanium(IV) bulunan ortamdaki kare dalga voltamogramları ile dönüşümlü voltamogramları aynı özellikleri göstermektedir. Her iki voltamogramda da Schiff bazına ait birincisi yaklaşık - 300 mV ve ikincisi yaklaşık - 500 mV civarında iki pik ve ortama germanium(IV) ilave edildikten sonra ise ikinci pikten daha pozitif potansiyelde yaklaşık - 450 mV civarında yeni bir pik ortaya çıkmaktadır. Kare dalga voltamogramındaki bu pik, dönüşümlü voltamogramdakine göre daha keskin, simetrik ve kantitatif amaçlı çalışmalar için daha uygun özelliklere sahiptir.



*Şekil 4.4 Fosforik asit çözeltisinin, N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazının ve germanyum kompleksinin Kare Dalga voltamogramları; (a) 0,8 M  $H_3PO_4$ ; (b) I) 0,8 M  $H_3PO_4$  +  $1,0 \times 10^{-6}$  M Ge(IV), II) 0,8 M  $H_3PO_4$  +  $1,0 \times 10^{-3}$  M Ligand; III) II +  $1 \times 10^{-6}$  M Ge(IV). K.D. Genliği=50 mV; Frekans=85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV.*



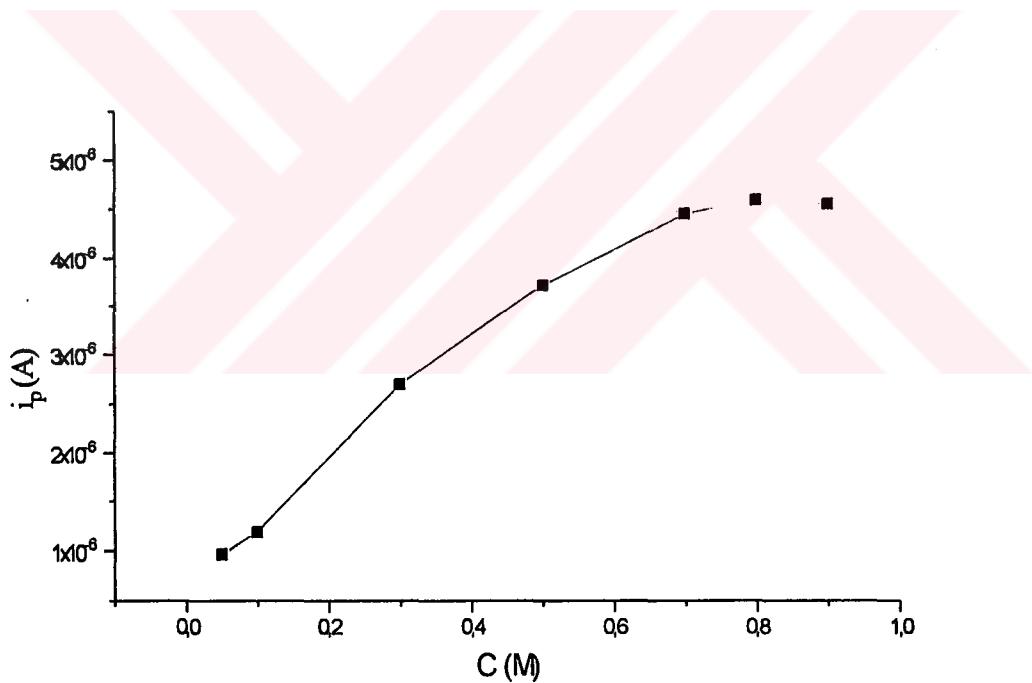
*Sekil 4.5 N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazinin ve germanyum kompleksinin Kare Dalga voltamogramları.; I)  $0,8 \text{ M } H_3PO_4 + 1,0 \times 10^{-6} \text{ M Ge(IV)}$ , II)  $0,8 \text{ M } H_3PO_4 + 1,0 \times 10^{-3} \text{ M Ligand}$ ; III) II +  $1 \times 10^{-6} \text{ M Ge(IV)}$ . K.D. Genliği=50 mV; Frekans=85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV.*



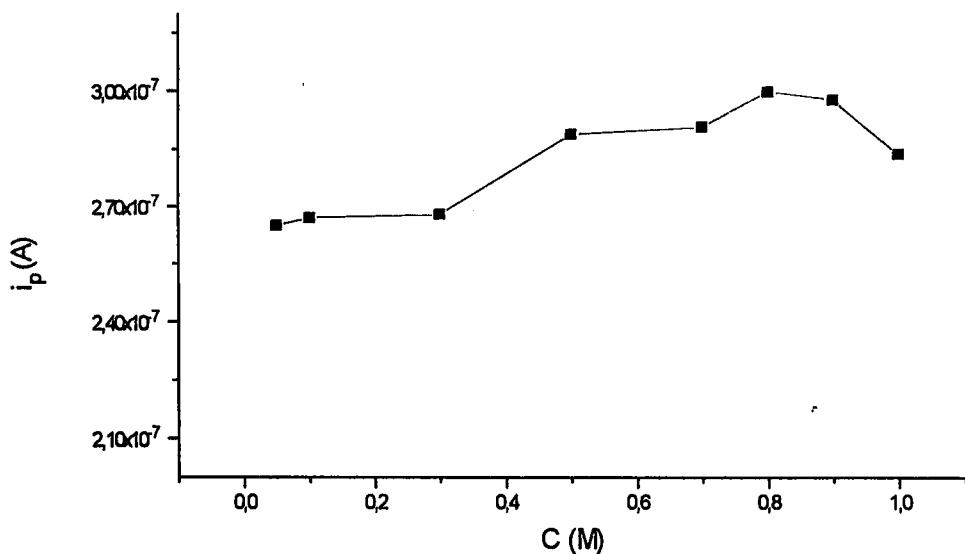
*Sekil 4.6 N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazinin ve germanyum kompleksinin Kare Dalga voltamogramları.; I)  $0,8 \text{ M } H_3PO_4 + 1,0 \times 10^{-6} \text{ M Ge(IV)}$ , II)  $0,8 \text{ M } H_3PO_4 + 1,0 \times 10^{-3} \text{ M Ligand}$ ; III) I +  $1 \times 10^{-6} \text{ M Ge(IV)}$ . K.D. Genliği=50 mV; Frekans=85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV.*

#### 4.1.1 Ortam Şartlarının Bulunması

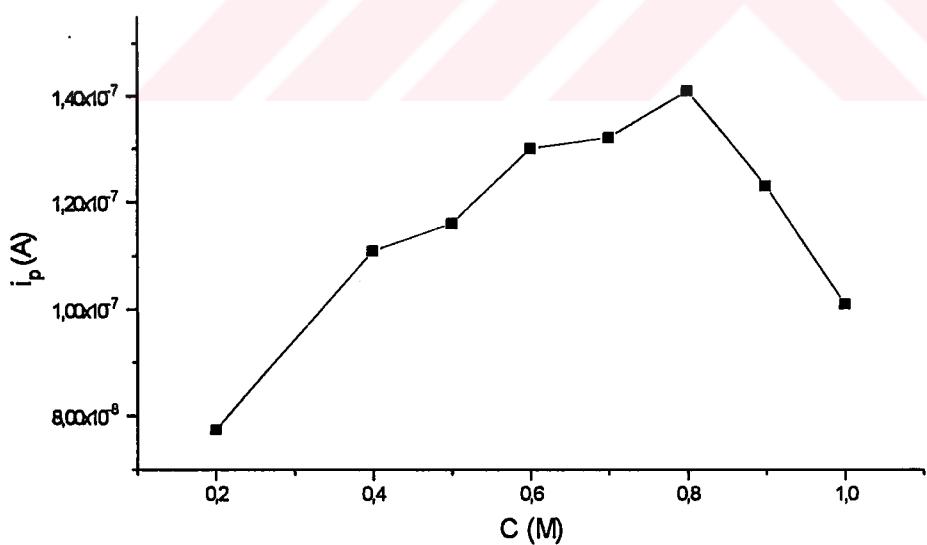
Germanium (IV) iyonlarının Schiff bazları ve *o*-difenoller ile kompleks oluşturması asitliği yüksek ortamlarda gerçekleşmektedir (Nazarenko, 1974). Bu nedenle kare dalga voltametrisi ile yapılan çalışmalarda asidik ortam tercih edilmiştir.  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$  ve  $H_3PO_4$  asitlerinin kullanıldığı ortamlarda Ge(IV)'e ait pik yükseklikleri ve Schiff bazlarının ikinci indirgenme pikine uzaklıklarını bakımından karşılaştırılmıştır. Bu asitler içerisinde en uygununun  $H_3PO_4$  olduğu sonucuna varılmıştır. Fosforik asitin optimum konsantrasyonu için yapılan çalışmada germaniuma ait pik yüksekliğinin her üç Schiff bazının varlığında da önce  $H_3PO_4$  konsantrasyonu ile arttığı ve belirli bir konsantrasyondan sonra sabitleştiği görülmüştür (Şekil 4.7-Şekil 4.9).



Şekil 4.7 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin  $H_3PO_4$  konsantrasyonu ile değişimi ( $1,0 \times 10^{-3} M$  N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenz-aldimin +  $1,0 \times 10^{-6} M$  Ge(IV)). K.D. Genliği=50 mV; Frekans= 85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV.



Şekil 4.8 Kare dalga voltametrisinde  $\text{Ge(IV)}$ 'ün pik yüksekliğinin  $\text{H}_3\text{PO}_4$  konsantrasyonu ile değişimi ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$   $N$ -(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenz-aldimin +  $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$   $\text{Ge(IV)}$ ). K.D. Genliği=50 mV; Frekans= 85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV.

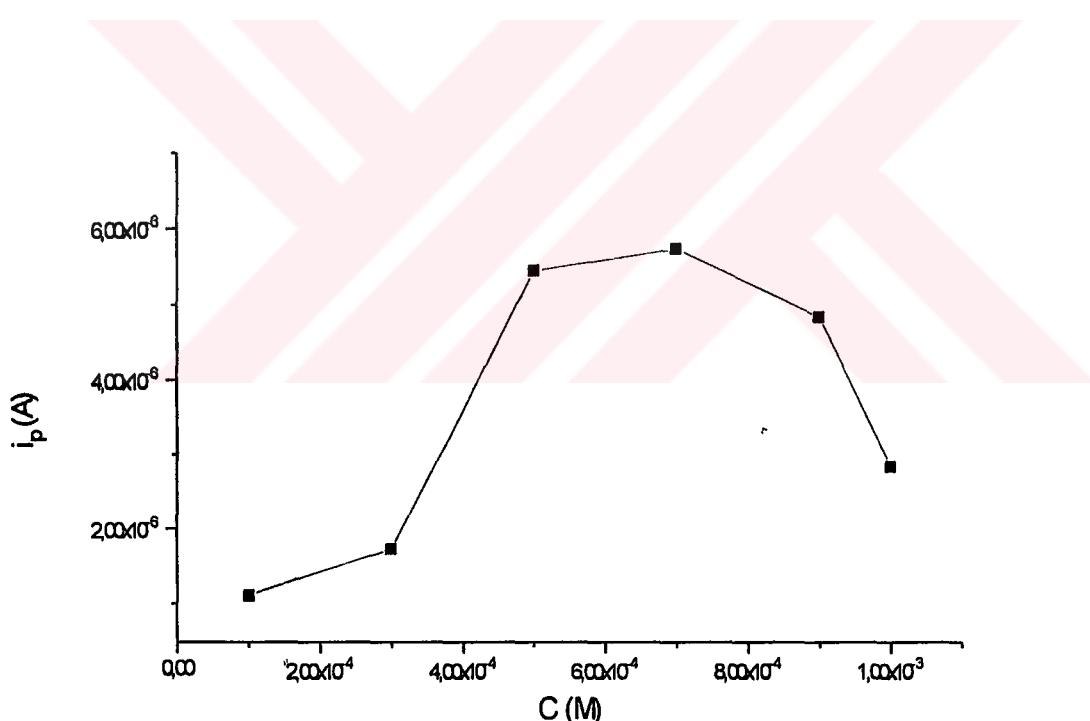


Şekil 4.9 Kare dalga voltametrisinde  $\text{Ge(IV)}$ 'ün pik yüksekliğinin  $\text{H}_3\text{PO}_4$  konsantrasyonu ile değişimi ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$   $N$ -(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenz-aldimin +  $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$   $\text{Ge(IV)}$ ). K.D. Genliği=50 mV; Frekans= 85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV.

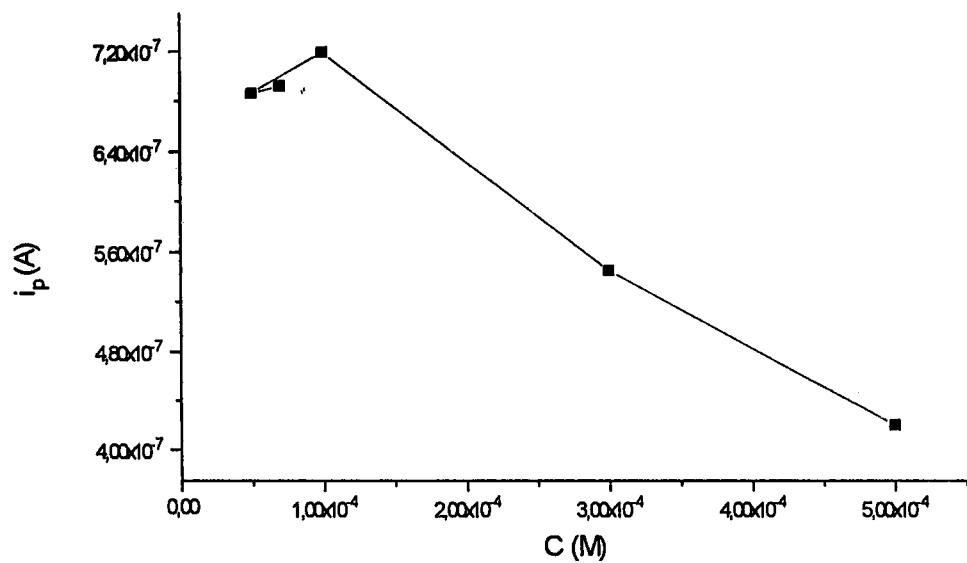
Bu nedenle voltametrik çalışmalar  $0,8 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu çözeltinin kullanıldığı farklı Ge(IV) ve Schiff bazı konsantrasyonlarında ortamın pH'sı yaklaşık 1,65 civarında tutulmuştur.

#### 4.1.2 Schiff Bazı Konsantrasyonunun Optimizasyonu

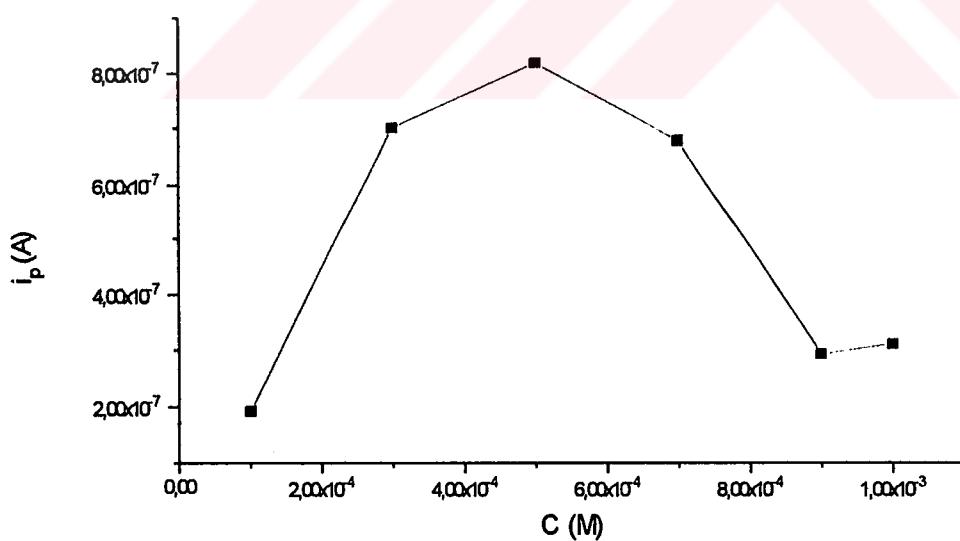
$0,8 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  çözeltisinde germanium(IV) konsantrasyonu  $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 'da sabit tutulup Schiff bazı konsantrasyonu değiştirilerek pik akımına etkisi incelenmiştir. Schiff bazı konsantrasyonu arttıkça pik akımı önce artmış ve belirli bir konsantrasyondan sonra azalmaya başlamıştır. Her üç ligand için kare dalga voltametrisi ile ölçülen pik akımlarının Schiff bazı konsantrasyonu ile değişimi Şekil 4.10 - Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.10 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazı konsantrasyonu ile değişimi;  $1 \times 10^{-6} \text{ M Ge(IV)}$ ;  $0,8 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ ; K.D. Genliği =  $50 \text{ mV}$ ; Frekans =  $85 \text{ MHz}$ ; QT =  $5 \text{ s}$ ; Adım =  $3 \text{ mV}$ ;



*Şekil 4.11 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazi konsantrasyonu ile değişimi;  $1 \times 10^{-6} M$  Ge(IV);  $0,8 M H_3PO_4$ ; K.D. Genliği=50 mV; Frekans=85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV*

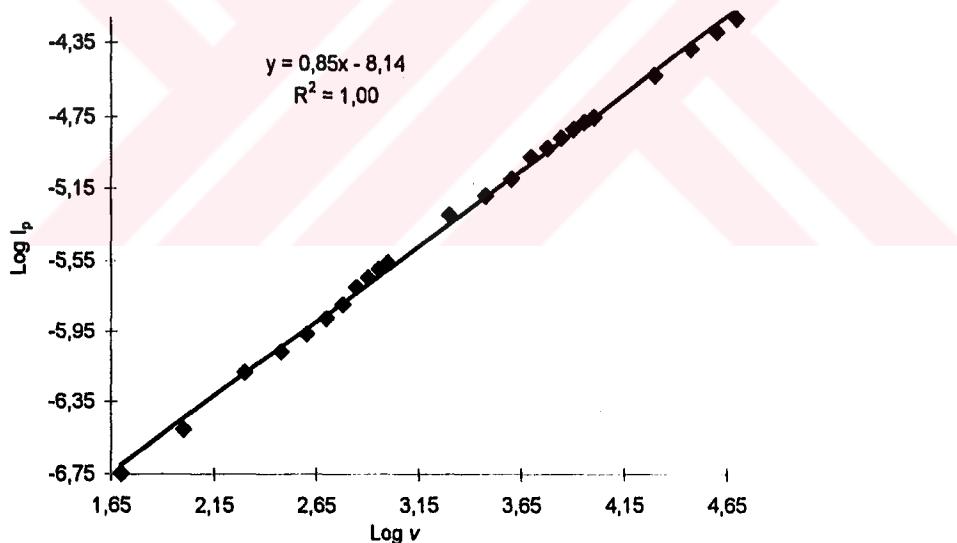


*Şekil 4.12 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazi konsantrasyonu ile değişimi;  $1 \times 10^{-6} M$  Ge(IV);  $0,8 M H_3PO_4$ ; K.D. Genliği=50 mV; Frekans=85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV*

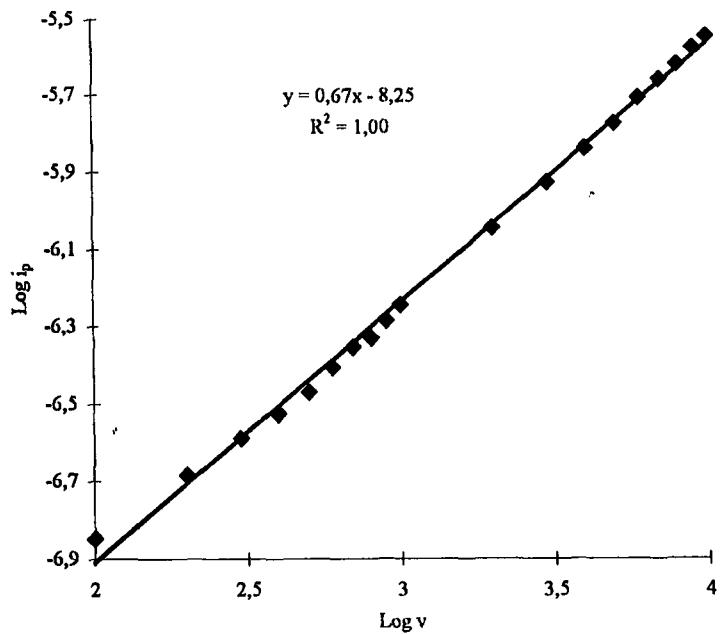
Şekillerden görüldüğü gibi germaniuma ait kare dalga pik akımlarının maksimum olduğu ligand konsantrasyonları her ligand için birbirinden farklıdır. Optimum ligand konsantrasyonları 2-hidroksi türevi için  $7,0 \times 10^{-4}$  M, 3- hidroksi için  $1,0 \times 10^{-4}$  M ve 4-hidroksi için  $5,0 \times 10^{-4}$  M'dır. Ancak bütün ligandlarda ligand konsantrasyonu  $10^{-4}$  M mertebesindedir.

#### 4.1.3 Schiff Bazı Ortamında Ge(IV)'e Ait Pikin Karakteri

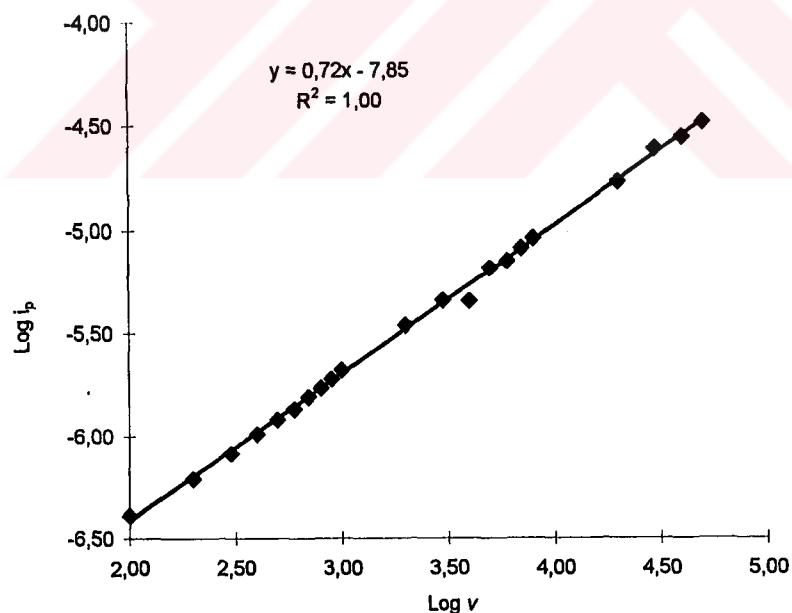
Ortama Ge(IV) iyonları ilave edilince ortaya çıkan yeni pikin karakteri, dönüşümlü voltametri ile test edilmiştir. Dönüşümlü voltametride pik yüksekliğinin logaritması, tarama hızının logaritmasına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.13). Difüzyon kontrollü olaylarda bu grafiğin doğrusal ve eğimin 0,5 olması gereklidir. Şekillerden görüldüğü gibi  $\log i_p$ - $\log v$  grafiklerinin eğimi 0,5'den büyüktür.



Şekil 4.13 Ge(IV)'e ait piklerin  $\log i_p$ - $\log v$  grafikleri;  $1,0 \times 10^{-6}$  M Ge(IV) +  $1 \times 10^{-3}$  M N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin +  $0,8$  M  $H_3PO_4$ ;  $v=200$  mV;  $QT=2$  s.

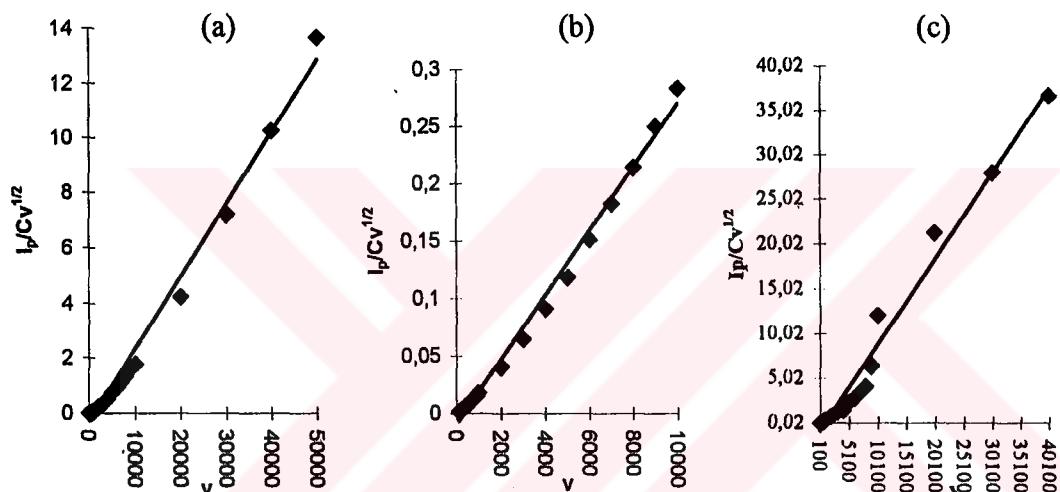


*Sekil 4.14 Ge(IV)'e ait piklerin log I<sub>p</sub>-log v grafikleri 1,0x10<sup>-6</sup> M Ge(IV)+ 1x10<sup>-3</sup> M N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroxibenzaldimin + 0,8 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; v=200 mV; QT=2 s.*



*Sekil 4.15 Ge(IV)'e ait piklerin log I<sub>p</sub>-log v grafikleri 1,0x10<sup>-6</sup> M Ge(IV)+ 1x10<sup>-3</sup> M N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroxibenzaldimin + 0,8 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; v=200 mV; QT≈2 s.*

Eğimler Ge(IV) varlığında 2-OH türevi Schiff bazı ligandı için 0,85; 3-OH türevi için 0,67; 4-OH türevi için 0,72 olarak bulunmuştur. Her üç Schiff bazının bulunduğu ortama Ge(IV) ilave edildiği zaman oluşan piklerin difüzyon karakterli olup olmadığı ve CV'de  $\log i_p - \log v$  grafiklerinin eğimlerinin 0,5'den büyük olması bu piklerin adsorbe olmuş türlere ait olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun varlığının ikinci bir deneysel kanıtı da yine dönüşümlü voltametrik ölçümle bulunan akım fonksiyonunun ( $i_p^c/Cv^{1/2}$ ) tarama hızı ile değişme şeklidir.  $i_p^c/Cv^{1/2}$  fonksiyonunun tarama hızı ile artması adsorpsiyonun önemli bir göstergesidir ( Wopschall and Shain , 1967; Bard ve Faulkner, 1980). Bu durum Şekil 4.16'da görülmektedir.



*Şekil 4.16. Ge(IV) e ait indirgenme pikinin ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının varlığında akım fonksiyonu-tarama hızı değişimi; (a) N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin; (b) N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin; (c) N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin*

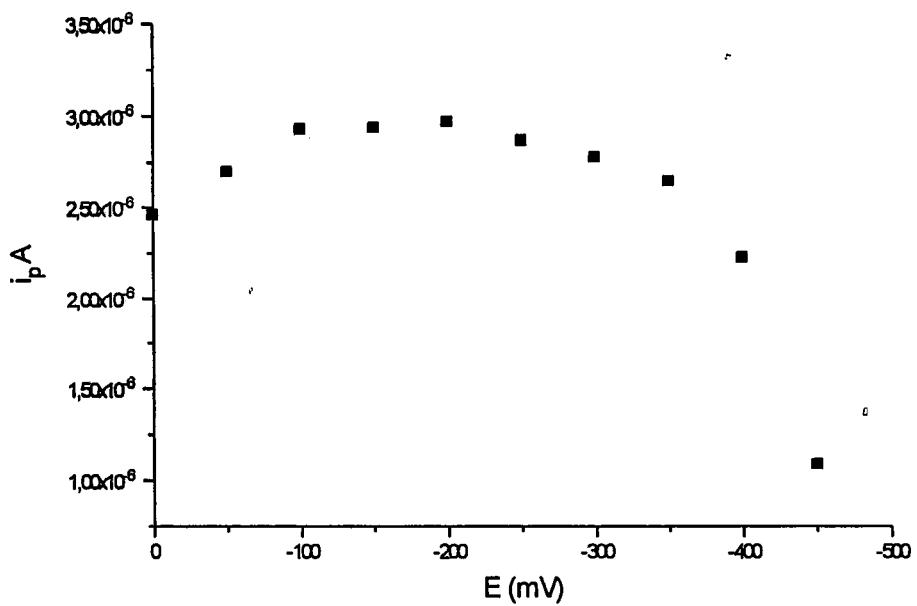
Ge(IV)'e ait pikin adsorptif karakterli olması, germanyumun bu pik yardımıyla tayini için Adsorptif Siyırma Tekniği kullanılarak bir metot geliştirilebileceğini göstermektedir. Bu nedenle kare dalga voltametrisi kullanılarak adsorptif siyırma metodu ile Ge(IV) tayini için metot geliştirilmesi çalışmaları yapılmıştır.

## **4.2 Ge(IV)'ün Adsorptif Sıyırmá Metodu ile Tayini İçin Deneysel Şartların Belirlenmesi ve Optimizasyonu**

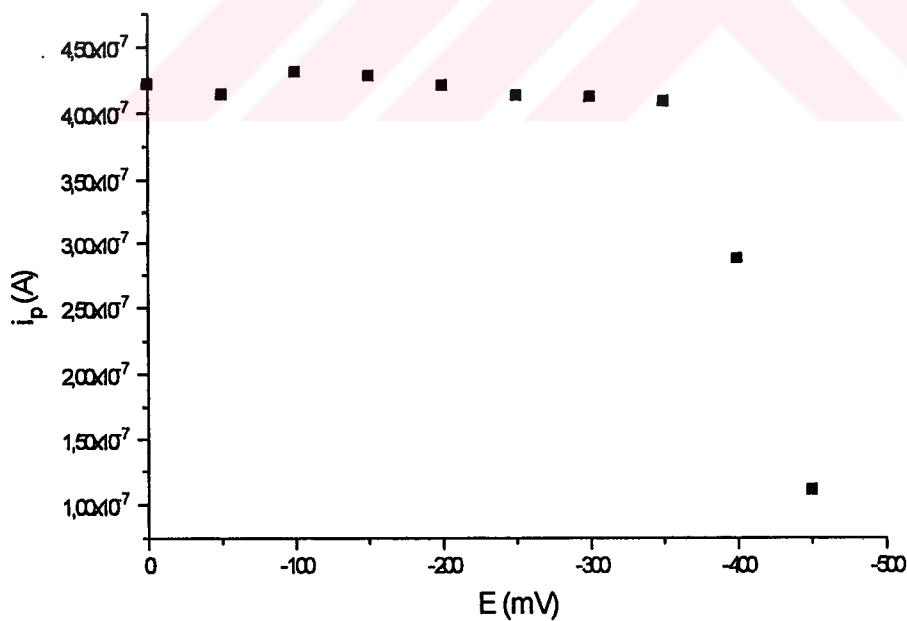
Ge(IV)'ün adsorptif sıyırmá metodu ile tayin edilebileceği anlaşıldıktan sonra kare dalga tekniğini kullanarak deney parametrelerinin belirlenmesi ve optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca kare dalga voltametrisi çalışmalarında cihaz parametreleri de belirlenmiştir.

### **4.2.1. Biriktirme Potansiyelinin Optimizasyonu**

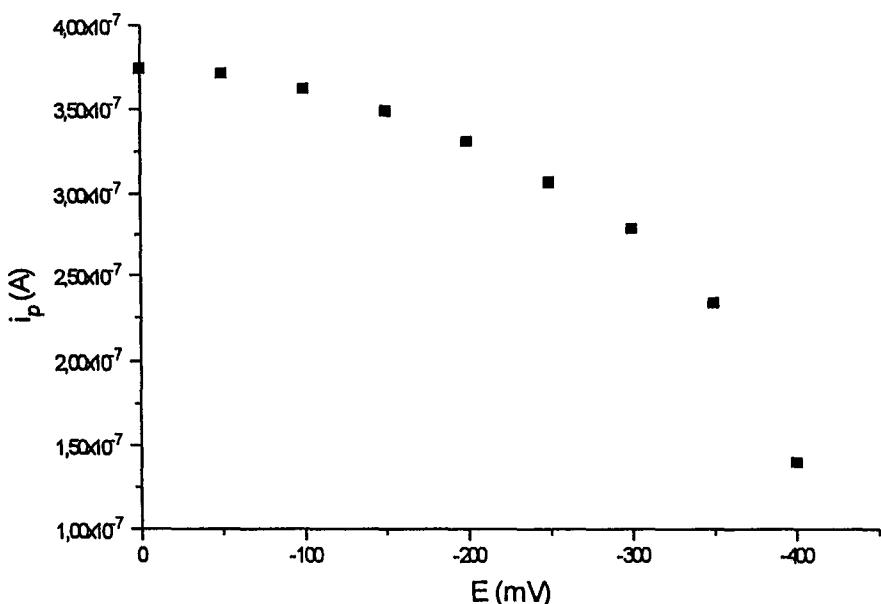
Elektrot yüzeyinde adsorbe olarak biriken madde miktarı adsorptif sıyırmá tekniğinde önemli bir parametredir ve bu miktar potansiyel ve zamana bağlı olarak değişir. Potansiyel, elektrot yüzeyinde oluşan çift tabakanın özelliğini değiştirdiği için yüzeyde adsorbe olan madde miktarı da değişir. Bu bakımdan biriktirme potansiyelini seçerken adsorbe olan madde miktarının en fazla olmasına dikkat edilir ve ayrıca biriktirme potansiyelinde elektrot yüzeyine adsorplanan maddenin elektrokimyasal değişiklige uğramaması gereklidir (Vanýsek, 1996). Bu nedenle biriktirme potansiyelinin belirlenmesinde, germanium(IV)'e ait pikin potansiyelinden daha pozitif potansiyeller uygulanmıştır. Uygulanan potansiyel ile pik akımındaki değişme her üç ligand için Şekil 4.17-Şekil 4.19'da verilmiştir.



*Şekil 4.17. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)’ün pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeli ile değişimi;  $1 \times 10^{-6} M$  Ge(IV) +  $0,8 M$   $H_3PO_4$  +  $7 \times 10^{-4} M$  N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin; K.D. Genliği=50 mV; Frekans=85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV.*



*Şekil 4.18. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)’ün pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeli ile değişimi;  $1 \times 10^{-6} M$  Ge(IV) +  $0,8 M$   $H_3PO_4$  +  $7 \times 10^{-4} M$  N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin; K.D. Genliği=50 mV; Frekans=85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV.*



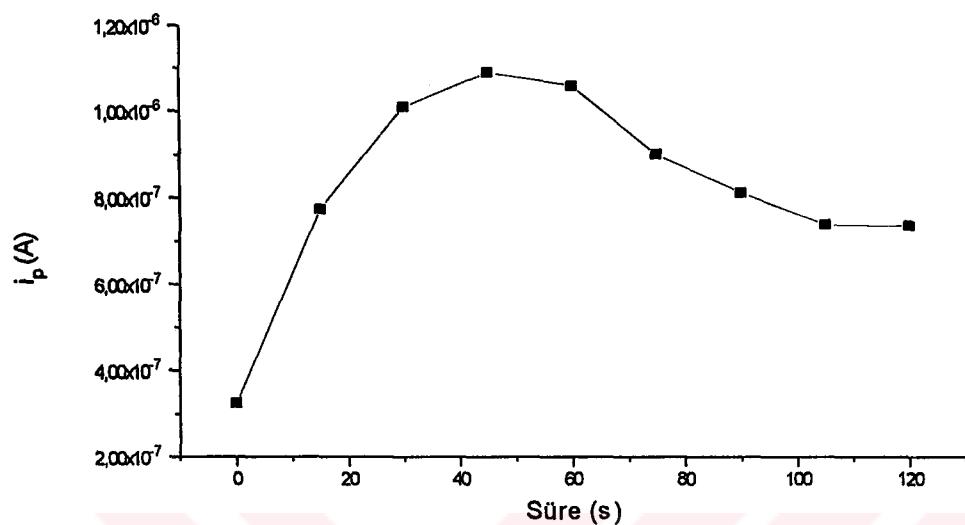
*Şekil 4.19. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin biriktirme potansiyeli ile değişimi;  $1 \times 10^{-6} M$  Ge(IV) +  $0,8 M$   $H_3PO_4$  +  $7 \times 10^{-4} M$  N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin; K.D. Genliği: 50 mV; Frekans = 85 MHz; QT = 5 s; Adım = 3 mV.*

Şekillerden görüldüğü gibi biriktirme potansiyeli Ge(IV)'e ait pik potansiyeline yaklaşıkça akım azalmaktadır. Biriktirme potansiyeli 0 mV ile -200 mV arasında iken pik akımı hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu nedenle biriktirme işlemi bu aralıkta herhangi bir potansiyelde yapılabilir. Çalışmalarımızda biriktirme işlemi, bütün Schiff bazı türevlerinin kullanıldığı deneylerde sıfır volta gerçekleştirilmiştir. Bu potansiyelde ortamda bulunabilecek safsızlıkların ve çözünmüş oksijenin indirgenmesi önlenmiş olacağı için daha negatif potansiyel değerleri uygulanmamıştır.

#### 4.2.2 Biriktirme Süresinin Optimizasyonu

Her üç ligandın kullanıldığı Ge(IV) tayininde biriktirme potansiyeli sıfır volt olarak belirlendikten sonra, bu potansiyelde biriktirme süreleri değiştirilerek pik yüksekliğinin zamanla değişmesi takip edilmiştir. Biriktirme süresi 0-120 saniye arasında değiştirilmiş ve kare dalga tekniği ile negatif yönde yapılan tarama sonucu elde edilen pik

akımlarına karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu değişim Şekil 4.20 ve Çizelge 4.1'de görülmektedir.



*Şekil 4.20. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin biriktirme süresi ile değişimi;  $0,8 \text{ M } H_3PO_4$ ;  $1 \times 10^{-9} \text{ M } Ge$ ;  $7 \times 10^{-4} \text{ M } N\text{-}(2\text{-hidroksifenil)\text{-}3,4-dihidroksibenzaldimin ligandi}$ ; K.D. Genliği=50 mV; Frekans=85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV.*

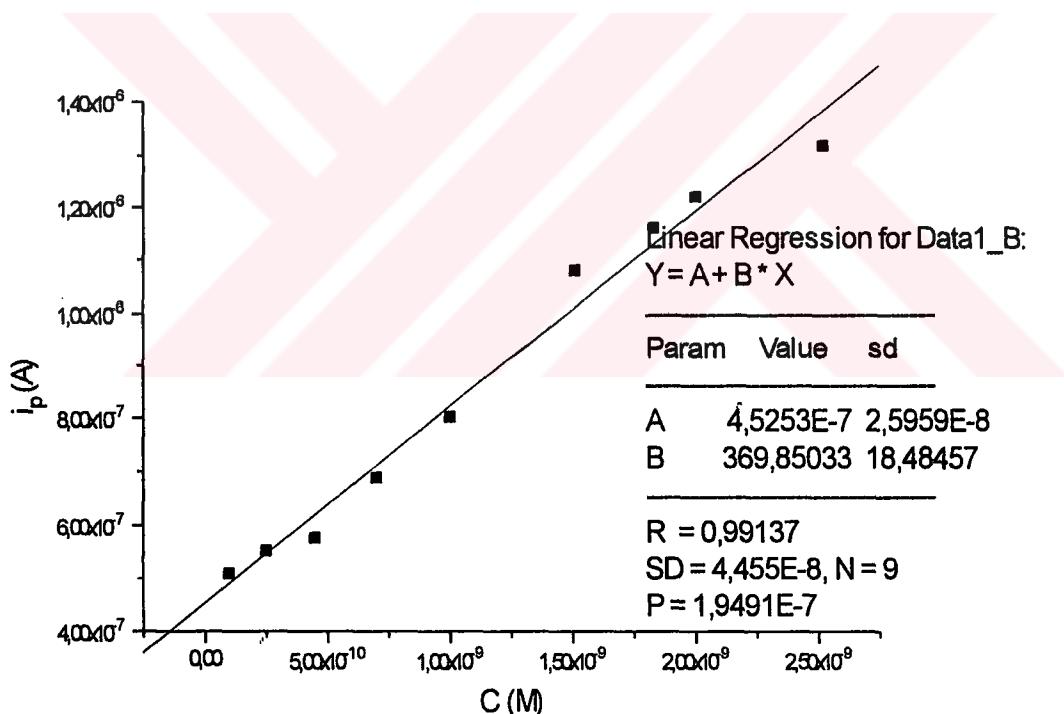
*Çizelge 4.1 Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin biriktirme süresi ile değişimi;  $0,8 \text{ M } H_3PO_4$ ;  $1 \times 10^{-9} \text{ M } Ge$ ;  $7 \times 10^{-4} \text{ M } N\text{-}(2\text{-hidroksifenil)\text{-}3,4-dihidroksibenzaldimin ligandi}$ ; K.D. Genliği=50 mV; Frekans=85 MHz; QT=5 s; Adım=3 mV.*

Süre(s)	$I_p$ (A)
0	$3,25 \times 10^{-7}$
15	$7,75 \times 10^{-7}$
30	$1,01 \times 10^{-6}$
45	$9,89 \times 10^{-7}$
60	$1,06 \times 10^{-6}$
75	$9,02 \times 10^{-7}$
90	$8,13 \times 10^{-7}$
105	$7,40 \times 10^{-7}$
120	$7,37 \times 10^{-7}$

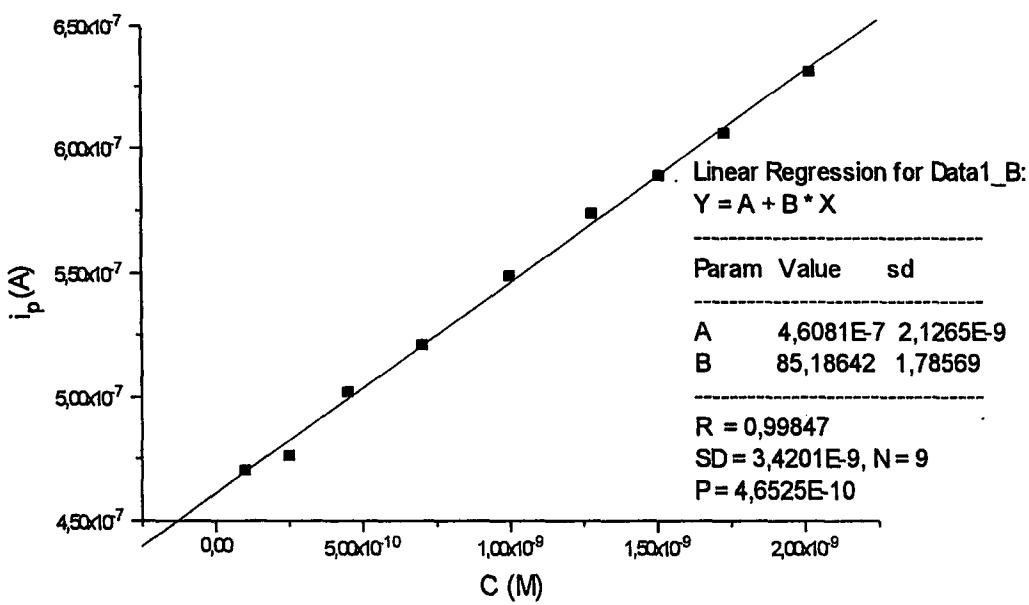
Şekilden görüldüğü gibi 30 s -90 s biriktirme süresi arasında pik akımı fazla değişiklik göstermemektedir. Bu nedenle biriktirme süresi 60 s olarak belirlenmiştir. Diğer iki ligand için de pik akımının biriktirme süresi ile değişimi benzer şekilde gözlenmiş; biriktirme süresi 3-OH türevinde 90 s ve 4-OH türevinde 45 s olarak belirlenmiştir.

#### 4.3. Kalibrasyon Grafikleri

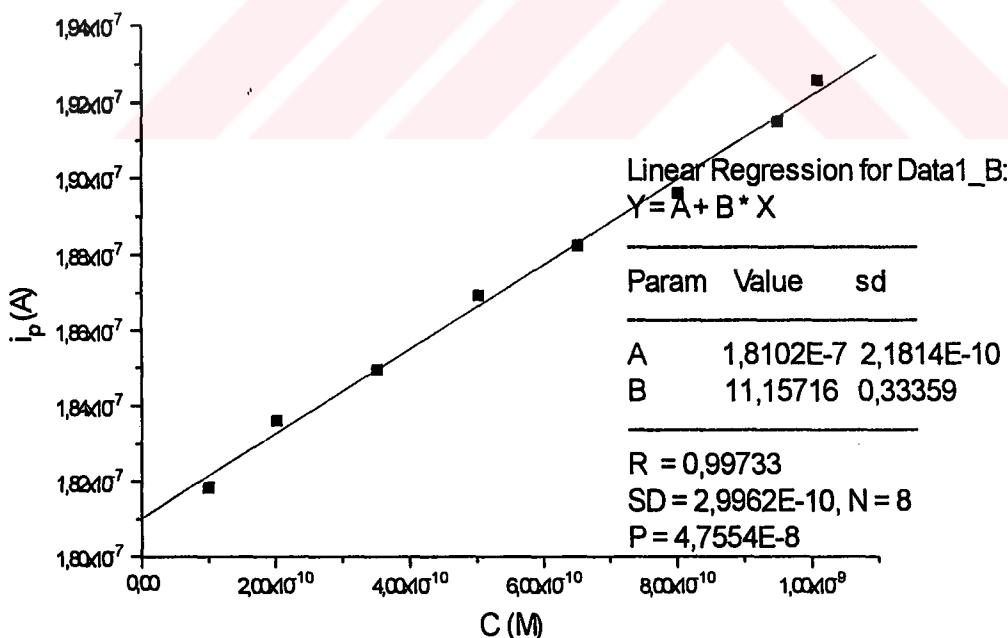
Ge(IV)'ün kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi metodu ile tayininde optimize edilen biriktirme potansiyeli ve biriktirme süresinde çizilen kalibrasyon grafikleri Şekil 4.21 – Şekil 4.23'de görülmektedir.



*Şekil 4.21. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin Ge(IV) konsantrasyonu ile değişimi. 0,8 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>;+ 7x10<sup>-4</sup> M N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin ligandi; K.D. Genliği=50 mV; Frekans: 85 MHz; BP=0 mV; QT=5 s; Adım=3 mV.; BS=60 s.*



*Sekil 4.22. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin Ge(IV) konsantrasyonu ile değişimi. 0,8 M  $H_3PO_4$ ;  $1 \times 10^{-4}$  M+ N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin ligandi; BS=90 s K.D. Genliği=50 mV; Frekans=85 MHz; BP=0 mV; QT=5 s; Adım=3 mV.*



*Sekil 4.23. Kare dalga voltametrisinde Ge(IV)'ün pik yüksekliğinin Ge(IV) konsantrasyonu ile değişimi. 0,8 M  $H_3PO_4$ +  $5 \times 10^{-4}$  M N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin ligandi; BS=45 s.; K.D. Genliği=50 mV; Frekans=85 MHz; BP=0 mV; QT=5 s; Adım=3 mV.*

Şekillerden de görüldüğü gibi 2-OH türevi için  $i_p$ -C grafiğinin doğrusal gözüktüğü bölge  $1,0 \times 10^{-10}$  M -  $2,5 \times 10^{-9}$  M aralığıdır. Çizelge 4.2'de gösterilen deneysel değerleri temsil eden en iyi doğru da grafikte gösterilmiştir. Benzer şekilde 3-OH ve 4-OH türevlerinin doğrusal gözüktüğü bölgeler sırasıyla  $1,0 \times 10^{-10}$  M -  $2,0 \times 10^{-9}$  M ve  $1,0 \times 10^{-10}$  M -  $1,0 \times 10^{-9}$  M aralığındadır. Bu türevler için elde edilen deneysel değerler ve bu değerlerin grafikleri ile en iyi doğruları da Şekil 4.21 - Şekil 4.23'de gösterilmiştir.

Kalibrasyon grafiklerinin çizilmesi için yapılan deneylerde hücre içerisindeki çözeltinin toplam hacmi bütün ölçümlerde 10 mL olarak alınmıştır. Bu hacim içerisinde ilave edilen standart çözeltilerin hacmi en fazla 100  $\mu$ L olduğu için ortamin iyon şiddetinin değişmediği kabul edilmiştir.

Geniş bir aralıkta pik akımı ile Ge(IV) konsantrasyonu ilişkisi incelenerek kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu bölge belirlenmeye çalışılmıştır. İlk gözlemler pik akımının Ge(IV) konsantrasyonu ile önce arttığı ve daha sonra belirli bir değerde sabitleştiği şeklindedir. Pik akımının arttığı aralık incelenmiş ve artışın doğrusal olduğu konsantrasyon aralığında Çizelge 4.2'deki veriler kullanılarak Şekil 4.21'deki 2-OH türevine ait kalibrasyon grafiği, 3-OH ve 4-OH türevleri için de aynı işlem gerçekleştirilerek Şekil 4.22 ve 4.23'de görülen kalibrasyon grafikleri çizilmiştir.

Kalibrasyon grafiklerinin tahmin edilen doğrusal aralığında homojenlik testi ve daha sonra doğrusallık testi yapılarak çalışma aralığının belirlenmesi gereklidir (ISO 8466-1; Franke and Zeeuw, 1978). Bu amaçla tahmini doğrusal bölgede en düşük ve en yüksek konsantrasyonlarda okunan pik akımlarının varyanslarının homojen olup olmadıklarını test etmek için F-testi yapılmıştır.

**Çizelge 4.2.** *N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin ligandi kullanıldığında germanyum konsantrasyonunun değiştirilmesi ile elde edilen pik akımı değerleri.*

i	x <sub>i</sub>	y <sub>i1</sub>	y <sub>i2</sub>	y <sub>i3</sub>	y <sub>i4</sub>	y <sub>i5</sub>	y <sub>i6</sub>	y <sub>i7</sub>	y <sub>i8</sub>	y <sub>i9</sub>	y <sub>i10</sub>
1	$1,01 \times 10^{-10}$	$4,92 \times 10^{-7}$	$4,89 \times 10^{-7}$	$4,98 \times 10^{-7}$	$5,01 \times 10^{-7}$	$5,09 \times 10^{-7}$	$5,13 \times 10^{-7}$	$5,19 \times 10^{-7}$	$5,20 \times 10^{-7}$	$5,20 \times 10^{-7}$	$5,23 \times 10^{-7}$
2	$2,52 \times 10^{-10}$	$5,47 \times 10^{-7}$									
3	$4,52 \times 10^{-10}$	$5,69 \times 10^{-7}$									
4	$7,02 \times 10^{-10}$	$6,87 \times 10^{-7}$									
5	$1,00 \times 10^{-9}$	$7,74 \times 10^{-7}$									
6	$1,26 \times 10^{-9}$	$8,24 \times 10^{-7}$									
7	$1,51 \times 10^{-9}$	$1,09 \times 10^{-6}$									
8	$1,81 \times 10^{-9}$	$1,16 \times 10^{-6}$									
9	$2,10 \times 10^{-9}$	$1,23 \times 10^{-6}$									
10	$2,52 \times 10^{-9}$	$1,33 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-6}$	$1,33 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-6}$	$1,31 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-6}$	$1,31 \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-6}$

N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin ligandının kullanıldığı kalibrasyon grafiğinin doğrusallık kontrolü için yapılan homojenlik testinde Çizelge 4.2'deki veriler kullanılmıştır. Tahmini doğrusal bölgenin en küçük ve en büyük konsantrasyon değerleri için okunan pik akımı değerlerinin (10 değer) varyansları hesaplanmıştır. En küçük konsantrasyonda okunan pik akımlarının varyansı ( $S_1^2$ )  $1,56 \times 10^{-16}$  ve en büyük konsantrasyon için ise varyansı ( $S_{10}^2$ )  $7,65 \times 10^{-17}$  olarak bulunmuştur. Bu varyanslar için hesaplanan  $PG = 1,56 \times 10^{-16} / 7,65 \times 10^{-17} = 2,03$ 'tür. Her iki varyansın serbestlik dereceleri 9 olarak alındığında F değeri %99 güvenle 5,35 bulunmuştur. F'in bu tablo değeri deneysel olarak bulunan PG değerinden büyük olduğundan, tahmini kalibrasyon grafiğinin alt ve üst konsantrasyon sınırlarında ölçülen pik akım değerlerinin kesinliklerinin birbirinden farklı olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle kalibrasyon grafiği ölçümlerinin kesinlik bakımından homojen olduğu anlaşılmış ve doğrusallık testi yapılmıştır. Kalibrasyon grafiğinin doğrusal olduğu kabul edilerek bulunan artık standart sapması ( $S_{Y1}$ )  $6,19 \times 10^{-18}$  ile doğrusal olmadığı kabul edilerek bulunan artık standart sapması ( $S_{Y2}$ )  $6,57 \times 10^{-8}$  değerleri kullanılarak doğrusal ve doğrusal olmayan kalibrasyon grafiklerinin varyansları farkı olan  $DS^2$  aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$DS^2 = (N-2) S_{Y1}^2 - (N-3) S_{Y2}^2$$

Doğrusal ve doğrusal olmayan kalibrasyon grafiklerinin varyansları farkı ( $DS^2$ ) ile doğrusal olmayan kalibrasyon grafiklerinin varyansı ( $S_{Y_2}^2$ ) kullanılarak bulunan PG değeri ile tablo F değeri karşılaştırılmıştır.  $PG = DS^2 / S_{Y_2}^2 = 3,84 \times 10^{-16} / 4,32 \times 10^{-15} = 0,0089$  değeri  $F(1,9; \%99)$  tablo değeri 10,56 değerinden çok küçük olduğundan dolayı tahmini kalibrasyon grafiğinin  $1,01 \times 10^{-10}$  M ile  $2,52 \times 10^{-9}$  M arasında doğrusal olduğu sonucuna varılmıştır.

Aynı şekilde 3-OH ve 4-OH Schiff bazı türevlerinin kullanılmasıyla elde edilen tahmini kalibrasyon grafiklerinin de homojenlik testi yapılarak doğrusallık sınırları belirlenmiştir. 3-OH türevi için doğrusallık sınırları  $1,01 \times 10^{-10}$  M -  $2,02 \times 10^{-9}$  M Ge(IV) iken 4-OH türevi için  $1,01 \times 10^{-10}$  M -  $1,099 \times 10^{-9}$  M olarak bulunmuştur.

Her üç Schiff bazı ligandının kullanıldığı kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi metodu için regresyon analizi yapılmış ve en iyi doğru denklemleri ile kalibrasyon grafiklerinin eğimleri ve kesim noktalarının standart sapmaları, artık standart sapmaları ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

*Çizelge 4.3 Kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi ile üç farklı Schiff bazı ligandının Ge(IV) tayini için kalibrasyon grafiklerine ait istatistiksel değerlendirme verileri*

	eğim (A/mol.L <sup>-1</sup> )	eğimin standart sapması	Kesim nok. (A)	Kesim noktasının standart Sapması	Artık standart sapma	Korelasyon katsayısı	$S_{ox}$ metodun standart sapması	$V_{ox}$ metodun varyasyon katsayısı
2-OH türevi	369,85	18,48	$4,52 \times 10^{-7}$	$2,60 \times 10^{-8}$	$4,46 \times 10^{-8}$	0,9914	$1,20 \times 10^{-10}$	4,83
3-OH türevi	85,19	1,79	$4,61 \times 10^{-7}$	$2,13 \times 10^{-9}$	$3,42 \times 10^{-9}$	0,9985	$4,01 \times 10^{-11}$	25,10
4-OH türevi	11,16	0,33	$1,81 \times 10^{-7}$	$2,18 \times 10^{-10}$	$2,9 \times 10^{-10}$	0,9973	$2,68 \times 10^{-11}$	21,70

Üç farklı Schiff bazı kullanılarak geliştirilen Ge(IV)'ün kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi ile tayin metodlarından hangisinin daha uygun olduğunu belirlemek için, kalibrasyon grafiklerinin duyarlık ve artık standart sapmalarından yararlanarak metodların standart sapmaları hesaplanmıştır. Metotları yalnız duyarlık ve artık standart sapmaları bakımından karşılaştırmak yeterli değildir. Duyarlığın büyük ve artık standart sapmanın ise küçük olması tercih edilir. Her iki parametreye bağlı olan metot için önemli bir parametre metodun standart sapmasıdır. Metodun standart sapması, artık standart

sapmanın duyarlığa oranıdır. Çizelge 4.3'ün 8. sütununda gösterilen değerlere göre standart sapması en küçük kalibrasyon grafiği, 4-OH ligandına ait olanıdır. Halbuki duyarlık bakımından en düşük olan kalibrasyon grafiği de budur. Metotların standart sapmalarını karşılaştırmak yerine varyasyon katsayılarını karşılaştırmak ve metotlar arasında bu parametreye göre tercihte bulunmak daha uygundur. Çünkü  $V_{ox} = \frac{S_{ox}}{\bar{x}} \times 100$  formülünden hesaplanan metodun varyasyon katsayısı kesinlik yanında doğrusallık aralığını da kapsamaktadır (Bu eşitlikte  $\bar{x}$ , kalibrasyon grafiğinde konsantrasyon değerlerinin ortalamasıdır). Çizelge 4.3'ün 9. sütunundaki varyasyon katsayıları arasında en küçük değere sahip olan kalibrasyon grafiğinin, N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazı kullanılarak geliştirilen metoda ait olduğu görülmektedir.

Ge(IV)'ün kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi ile tayini için geliştirilen metotlardan duyarlık, kesinlik ve doğrusallık aralığı bakımından en uygun olanı N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin Schiff bazının ligand olarak kullanıldığı metottur. Bundan sonraki girişim etkilerinin incelendiği çalışmalar ve gerçek numune analizlerinde bu Schiff bazı ligand olarak kullanılmıştır.

#### 4.4. Girişim Etkileri

Eser miktarda germanium tayinlerinin önemli olduğu numuneler doğal sular, bitkiler, gıdalar, canlı dokuları, toprak ve bir germanium cevheri olan sphalerittir. Bu nedenle bu ortamlarda bulunma ihtimali yüksek olan maddelerin, geliştirilen metotta girişim etkilerinin incelenmesi önemlidir.

Germaniumun voltametrik metotlarla tayini ile ilgili literatürlerde bulunan çalışmaların incelenmesi sonucunda girişim etkisi olan maddeler ve bu girişim etkilerinin giderilme yolları aşağıda özetlenmiştir.

Valenta ve Zuman (1952) DC polarografisi ile germanium tayininde SiO<sub>2</sub>'in girişim etkisi yaptığı ve bu etkinin 10<sup>-4</sup> M fuchsin ilave edilerek giderilebileceğini belirtmişlerdir.

Nicolaescu et. al (1962) ise DC polarografisi ile yapılan çalışmalarda  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{SiO}_2$ 'nin girişim etkisi yapmadığını, ancak  $\text{As}^{3+}$ 'nın girişiminin önemli olduğunu ifade ederek bu etkinin 0,1 M  $\text{I}_2$  çözeltisi ile giderilebileceğini belirtmişlerdir.

Bir ligandın bulunduğu ortamda yapılan germanum tayininde girişim etkileri ilk defa Konopik (1960) tarafından incelenmiş ve ligand olarak *o*-dihidroksi bileşiklerinin kullanıldığı tayinlerde silisik asitin girişim yapmadığı ancak  $\text{As}^{3+}$ 'nın girişim etkisi gösterdiği ve bunun giderilebileceği ifade edilmiştir.

Pirogallol bulunan ortamda yapılan tayinlerde (Kuleva ve Kopanskaya, 1971) arsenikin polarografik olarak inaktif olduğu,  $\text{Cd}^{2+}$ 'nın ise germanumdan daha negatif potansiyellerde indirgendiği için girişim yapmadıklarını belirtmişlerdir.

Alam et.al (1979) tarafından germanum-gümüş合金alarında 3,4-dihidroksi benzaldehit kullanılarak AC ve DPP teknikleriyle yapılan çalışmalarda çinko, tellür, arsenik, antimon, kadmiyum, bakır ve gümüşün girişim etkisinin bulunmadığı, ancak kurşun ve selenyumun ciddi girişim etkisi yaptığı ifade edilmiştir. Bu araştırmacılar kurşunun girişim etkisinin ortama EDTA ilave edilerek, selenyumun ise KI ile metalik hale indirgenerek giderilebileceğini belirtmişlerdir.

Scleich ve Hense (1990) kateşol bulunan ortamda adsorptif sıyırmaya metodu ile bitkilerde germanum tayininde girişim yapan iyonların konsantrasyonları ile germanum konsantrasyonu arasındaki oranın  $\text{Sn(II)}$  ve  $\text{Sb(IV)}$  için 100 kat,  $\text{Cd(II)}$  ve  $\text{Pb(II)}$  için 1000 kat;  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$  ve  $\text{Se(IV)}$  için 10000 kat olduğunu, pirogallol bulunan ortamda ise  $\text{Cd(II)}$  ve  $\text{Sn(IV)}$  için 1000 kat;  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Sn(II)}$  ve  $\text{Se(IV)}$  için 10000 kat olduğunu belirtmişlerdir.

Hasebe et.al (1980) ise Al-Ge合金 numunelerinde kateşol ortamında DPP teknigi ile adsorptif sıyırmaya çalışmasında  $\text{Al}^{3+}$ 'nın 1000 kat fazlasının,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$ 'nın 100 kat fazlasının girişim etkisi yaptığı,  $\text{As}^{3+}$  ve  $\text{Sn}^{2+}$  iyonlarının piklerinin germanum pikine çok yakın olduğu ve bu iyonların 10 kat fazlasının ciddi girişim etkisi yaptığını gözlemeşlerdir.

Alizarin kırmızısı S ortamında sarmıskta adsorptif sıyırmaya tekniği ile germanum tayininde  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  ve  $\text{Cu(II)}$ 'nın 10 kat fazlasının;  $\text{Te(III)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  ve  $\text{Se(IV)}$ 'ün ise 100 kat fazlasının girişime yol açtığını Dexiang et.al (1991) ifade etmişlerdir.

Aguilar ve Gyves (1995) germanyumun pyropallol ortamında DPP adsorptif sıyırmaya tekniği ile geliştirdikleri metodu sphalerite ve kükürt cevherine uygulamışlardır. Bu numunelerde Zn(II), In(II) ve Ga(II)'nin girişim yapmadığını, ancak Cd(II) ile Pb(II)'nin önemli girişim etkisinin olduğunu belirtmişlerdir.

Sun et. al (1995) ise 3,4-dihidroksibenzaldehit ortamında katalitik katodik sıyırmaya voltametresi ile jeolojik numunelerde yaptıkları germanum tayininde  $Hg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ 'ün 1000 kat fazlasının;  $Cd^{2+}$ 'nin 700 kat fazlasının,  $Mn^{2+}$ 'nın 500 kat fazlasının ve  $Sn^{4+}$ 'nın 5 kat fazlasının girişim yaptığını gözlemiştir.

Shi (1995) toprak ve sebze numunelerinde kateşol ortamında LSV adsorptif sıyırmaya metodu ile tayininde  $Al(III)$ 'ün 5000 kat;  $Ca(II)$  ve  $Ni(II)$ 'nın 1000 kat;  $Fe(III)$ ,  $Cu(II)$  ve  $Mn(II)$ 'nın 500 kat fazlasının;  $Mg(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Pb(II)$  ve  $Cu(II)$ 'nın 100 kat fazlasının girişim etkisi yaptığı belirtmiştir.

Çalışmalarımızda geliştirilen metodun gerçek numunelere uygulanması, Ge(IV) elementinin bol miktarda bulunduğu bir kükürt cevheri olan sphalerit üzerinde denenmiştir. Sphaleritin sentetik numunesinin analizi literatürde verilen çözme ve ekstraksiyon metodlarına göre yapılmıştır(Halicz,1985). Bu nedenle bu numunelerde bulunma ihtimali yüksek olan  $Co^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  ve  $Sn^{4+}$  gibi iyonların girişim etkileri incelenmiştir.

Girişim etkileri incelenirken germanum konsantrasyonu kalibrasyon grafiğinin alt sınırı olan  $1,0 \times 10^{-10} M$ 'de tutulmuş ve girişim etkisi incelenen her katyon germanum(IV) çözeltisine artan oranlarda ilave edilmiştir. Girişim etkisi incelenen katyonun en düşük konsantrasyonu, germanum konsantrasyonuna eşit alınmıştır. Yani  $[M^{n+}]/[Ge^{4+}]$  oranının en düşük değeri 1'e eşit tutulmuştur.  $[M^{n+}]/[Ge^{4+}]$  oranı her katyon için farklı değerlere kadar artırılmıştır. Bu oranın en büyük değeri katyonun girişim etkisine bağlı olarak farklı değerlerde alınmıştır. Girişim etkisinin en uygun göstergesi  $[M^{n+}]/[Ge^{4+}]$  oranının değişmesiyle germanum pik akımındaki değişmedir. Pik akımındaki değişme, katyon ilavesinden sonra ölçülen akımın, katyon yokken ölçülen akıma oranının 1 değerinden sapması şeklinde izlenmiştir. Bu sapma miktarları her katyon için Çizelge 4.4-4.5'de verilmiştir.

*Çizelge 4.4 Jeoloik numunelerde germanyum tayininde bozucu etki gösterebilecek olan bazı katyonlar için elde edilen sonuçlar.*

	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>
<b>Akim Oranı</b>						
<b>C<sub>M</sub><sup>n+</sup>/C<sub>Ge</sub><sup>4+</sup></b>						
0	1	1	1	1	1	1
1	0,84	0,979	1,218	1,086	0,907	0,968
10	0,692	0,903	1,763	1,172	0,847	0,974
100	0,657	0,757	1,989	1,195	0,805	0,961
1000	0,599	-	2,272	1,12	0,542	1,026

*Çizelge 4.5 Jeoloik numunelerde germanyum tayininde bozucu etki gösterebilecek olan bazı katyonlar için elde edilen sonuçlar*

	Fe <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
<b>Akim Oranı</b>							
<b>C<sub>M</sub><sup>n+</sup>/C<sub>Ge</sub><sup>4+</sup></b>							
0	1	1	1	1	1	1	1
1	0,99	0,969	1,005	1,006	0,998	1,095	
4	0,998	0,945	0,984	0,993	0,989	1,095	
14	0,987	0,941	1,007	1,019	0,959	1,102	1,022
44	0,979	0,894	1,014	1,032	0,916	1,082	
115	0,979	0,886	1	1,056	0,991	1,076	1,101
408	0,976	0,939	0,993	1,019	0,959	1,038	
1384	0,976	0,951	0,982	1,007	0,979	1,025	1,047

Konsantrasyonu germanyum(IV)'e göre 1000 kat fazla olduğu zaman girişim yüzdesi Al<sup>3+</sup> için %1; Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> için %2, Ca<sup>2+</sup> ve Sn<sup>4+</sup> için %3; Zn<sup>2+</sup> ve Co<sup>2+</sup> ve için %5' dir. Girişim etkisi daha fazla olan katyonlar ise Ga<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, In<sup>3+</sup> ve Pb<sup>2+</sup> dir. Bu katyonların konsantrasyonu Ge(IV)'e göre 1000 kat fazla olduğu zaman girişim yüzdeleri; Ga<sup>2+</sup> için %12; Cd<sup>2+</sup> için %34, Cu<sup>2+</sup> için %40, In<sup>3+</sup> için %46 ve Pb<sup>2+</sup> için %127'dir.

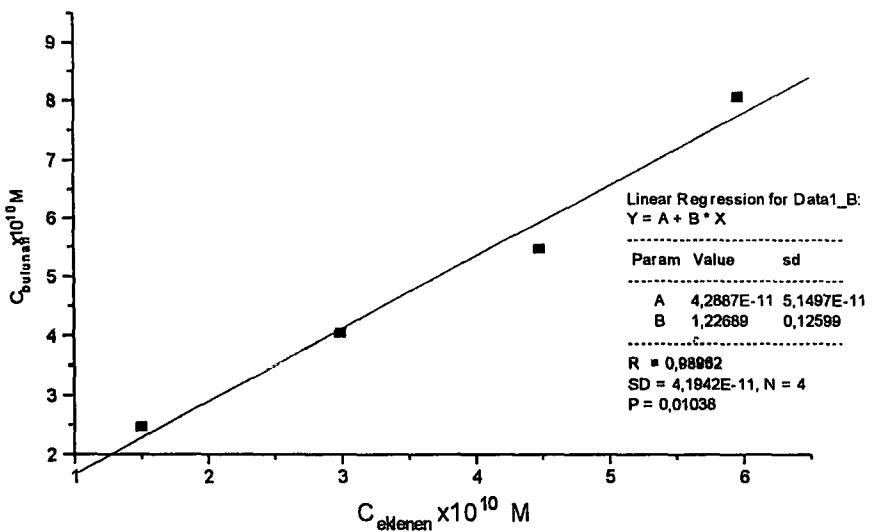
Sphaleritin bileşiminde kütlece %59,4 çinko; %32,6 kükürt; %0,16 kurşun; %4,4 demir; %0,17 bakır; %0,34 kadmiyum; %0,32 germanyum; %0,009 galyum ve %0,04 indiyum bulunmaktadır (Aguilar ve Gyves, 1995). Bu elementlerin sphalerit cevherinde germanyuma göre yaklaşık mol oranları ise çinko için 2000; kurşun için 2; demir için 200; bakır için 6; kadmiyum için 7; galyum için 0,3 ve indiyum için 0,1'dir. Buna göre

sphalerit cevherinde kare dalga adsorptif sıyırmaya voltametrisi ile germanyum tayininde sphaleritin bileşiminde bulunan elementlerden çinko, kurşun, bakır, kadmiyum, galyum ve indiyum mutlaka ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Germanyumin atomik absorpsiyon metodu ile tayininde olduğu gibi, çeşitli ligandların kullanılmasıyla adsorptif sıyırmaya tekniği ile tayininde de, sphaleritin asitte çözünmesinden sonra germanyum, karbon tetraklorür kullanılarak ekstrakte edilir (Halicz, 1985) ve sonra tayini yapılır.

#### **4.5. Jeolojik Numunelerde Kare Dalga Adsorptif Sıyırmaya Tekniği ile Ge(IV) Tayini**

Geliştirilen kare dalga adsorptif sıyırmaya metodu ile sentetik sphalerit numunelerinde Ge(IV) tayini standart ilave teknigi kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan sentetik numunenin bileşimi mümkün olduğu kadar doğal sphalerit cevherinin bileşimine benzetilmeye çalışılmıştır. Sentetik numune 0,0043 g GeO<sub>2</sub>, 0,0113 g Ga, 0,0447 g In, 0,1990 g CdO ve 4,7531 g ZnS ‘ün karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Hazırlanan numune HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asitleri karışımında çözüldükten sonra Ge(IV)’ü almak için karbon tetra klorür ile HCl ortamında ekstrakte edilmiştir. Karbon tetraklorür fazındaki germanyum, su ile tekrar ektrakte edilerek geri alınmıştır. Bu çözeltideki Ge(IV) konsantrasyonu, kalibrasyon grafiğinin doğrusallık sınırları içerisinde olacak şekilde seyretilme işlemlerine tabi tutulmuştur (Halicz, 1985). Bu çözeltiden belli hacimde alınan kısımlar 0,8 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve  $7,0 \times 10^{-4}$  M N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin bulunan voltametri hücresına konduktan sonra standart ilave teknigi ile konsantrasyonu bulunmuştur. Standart ilave teknigi kullanılarak farklı konsantrasyonlarda yüzde kazanım hesaplanmıştır. Yüzde kazanım hesaplanırken doğal jeolojik numunelerde germanyum miktarının değiştiği göz önüne alınarak tek konsantrasyon değerleri yerine doğrusallık sınırları içerisinde farklı konsantrasyon değerlerinde yüzde kazanım hesaplanmıştır.

Farklı konsantrasyonlardaki yüzde kazanımın hesaplanabilmesi için kalibrasyon grafiğinden ve standart ilave metodundan bulunan değerler grafiğe geçirilmiştir. Bu grafik Şekil 4.24’de görülmektedir.



*Şekil 4.24. Yüzde kazanım fonksiyonun bulunmasında kullanılan grafik.*

Şekil 4.24' deki yüzde kazanım fonksiyonu regresyon analizi ile

$$C_{\text{bulunan}} = 1,22689 C_{\text{eklenen}} - 4,2887 \times 10^{-11}$$

olarak bulunmaktadır. Buna göre yüzde kazanım, yukarıdaki fonksiyonun eğiminden % 123 olarak hesaplanmıştır.

Tespit limitinin belirlenmesinde IUPAC metodu esas alınmıştır (Long ve Winefordner, 1983). Bu metoda göre tespit limiti ( $C_L$ ), tanık deneylerin sinyal ortalamasının ( $X_B$ ) standart sapmasının ( $S_B$ ) üç katının eğime bölünmesi ile bulunmaktadır. Ancak tanık deneylerde sinyal gözlenemediğinden kalibrasyon grafiğindeki kesim noktasının standart sapması aynı amaçla kullanılmıştır.

$$C_L = \frac{3S_B}{b}$$

Bu eşitlikte  $b$ , kalibrasyon grafiğinin eğimi ve  $S_B$ , kalibrasyon grafiğinin kesim noktasının standart sapmasıdır. Standart ilave metodunda bulunan sonuçlar Çizelge 4.6'da gösterilmiştir.

*Çizelge 4.6. Sentetik numunenin standart ilave metodu ile analizinde bulunan sonuçlar.*

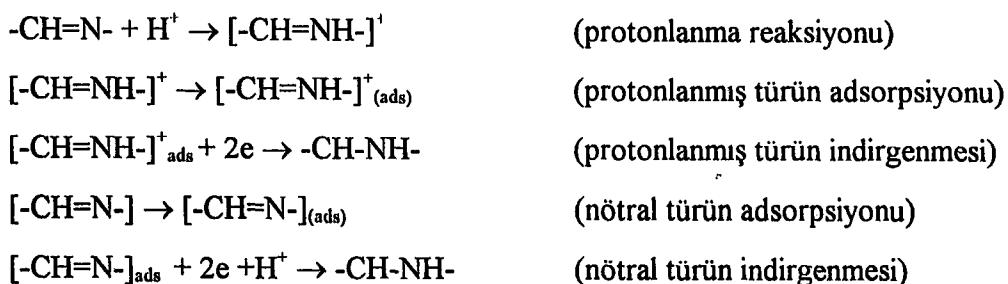
% Geri Kazanım	Tespit Limiti (M)	Numunedeki Ge(IV) Miktarı (M)
123±13	$2,1 \times 10^{-10}$	$1,3 \times 10^{-9}$

## **4.6. Elektrot Reaksiyonunun Niteliği**

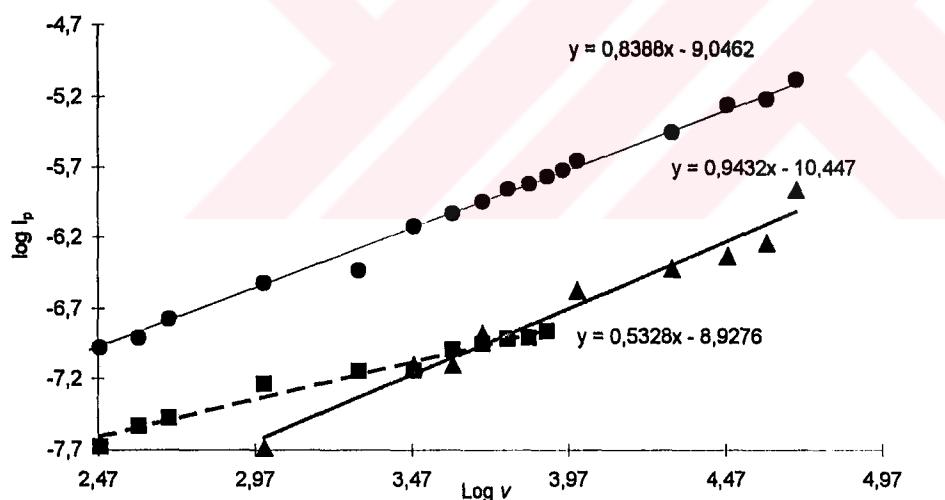
### **4.6.1. Schiff Bazlarının İndirgenme Mekanizması**

Schiff bazlarının sulu ortamda asidik pH' larda 2 elektronlu iki indirgenme piki bulunduğu bilinmektedir (Patai, 1970; Lund, 1959; Nazarenko, 1974). Şekil 4.1-4.6'da gösterilen bu piklerin birincisi (daha pozitif potansiyeldeki) protonlanmış türe, ikincisi ise (daha negatif potansiyeldeki) nötral türe ait indirgenme pikidir. Her iki pik de  $-C=N-$  çift bağının indirgenmesine aittir ve tersinir değildir. Bu piklerin tersinmez özellikleri akım örnekli polarografi ve dönüşümlü voltametri ile yapılan ölçümler sonucunda belirlenmiştir. Schiff bazları hem asidik hem de bazik ortamlarda kolayca bozundukları için elektrokimyasal davranışlarının çalışılması oldukça zordur. Bu nedenle Schiff bazlarının indirgenme mekanizmaları konusunda literatürde kesin bir mekanizma önerisine rastlanmamıştır.

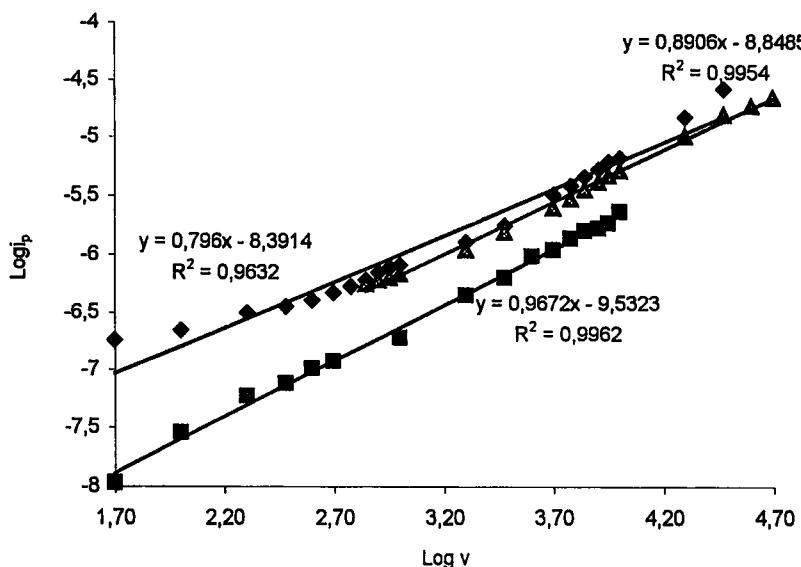
Schiff bazları bazik karakterli maddelerdir ve asidik ortamlarda kısmen protonlanarak sulu çözeltilerinde protonlanmış ve nötral türler oluşur. Bu türlerin her ikisi de elektroaktiftir ve protonlanmış türün indirgenmesi daha kolaydır. Protonlanmış türün indirgenme hızı, başka bir ifadeyle pik yüksekliği hem protonlanma hızı hem de protonlanmış türün konsantrasyonuyla ilişkilidir. Protonlanma hızı çözelti içerisinde genellikle yüksektir. Ancak elektrot yüzeyine adsorbe olmuş türlerde  $-C=N-$  çift bağının yapı değişikliğine uğraması nedeniyle protonlanma hızının düşüğü ve deprotonasyon hızının arttığı bilinmektedir (Lund, 1959). Nitekim çözeltinin pH'sı arttıkça birinci pikin yüksekliğinin azalması hem protonlanma hızının düşmesi hem de protonlanmış türün konsantrasyonunun azalması nedeniyledir. Ayrıca aşağıda tartışılabileceği gibi ortamda Ge(IV) iyonları bulunduğu zaman birinci pikin ortadan kalkması da bu durumu açıklayıcı deneysel bir göstergedir. Buna göre Schiff bazlarının indirgenme mekanizması aşağıdaki gibi özetlenebilir.



Schiff bazlarının hem protonlanmış hem de nötral türünün elektrot yüzeyine adsorbe olup olmadığı dönüşümlü voltametri ile anlaşılabılır. Difüzyon kontrollü olaylarda tarama hızının logaritmasının, pik akımının logaritmasına karşı grafiği 0,5 iken, adsorpsiyon olayının varlığında bu eğim 0,5'den büyütür ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça bu değer 1'e yaklaşır. Şekil 4.25'de görüldüğü gibi her üç Schiff bazı ligandının protonlanmış türü için log ip-logv grafiklerinin eğimi 0,5 den büyütür. Bu değerler 2-OH türevi için 0,84, 3-OH türevi için 0,54 ve 4-OH türevi için ise 0,93'tür. Şekil 4.26'da görüldüğü gibi benzer durum her üç Schiff bazı ligandının nötral türü içinde geçerlidir. 2-OH türevi için 0,80; 3-OH türevi için 0,97 ve 4-OH türevi için 0,90 dır.

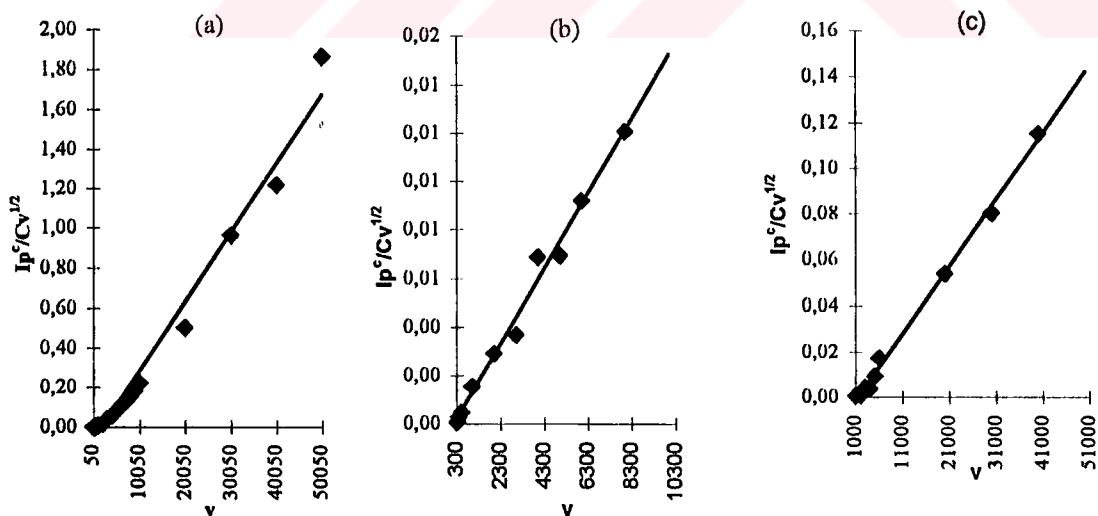


Şekil 4.25. Ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının protonlanmış türüne ait dönüşümlü voltametrik piklerinin  $\log i_p$ - $\log v$  grafikleri.

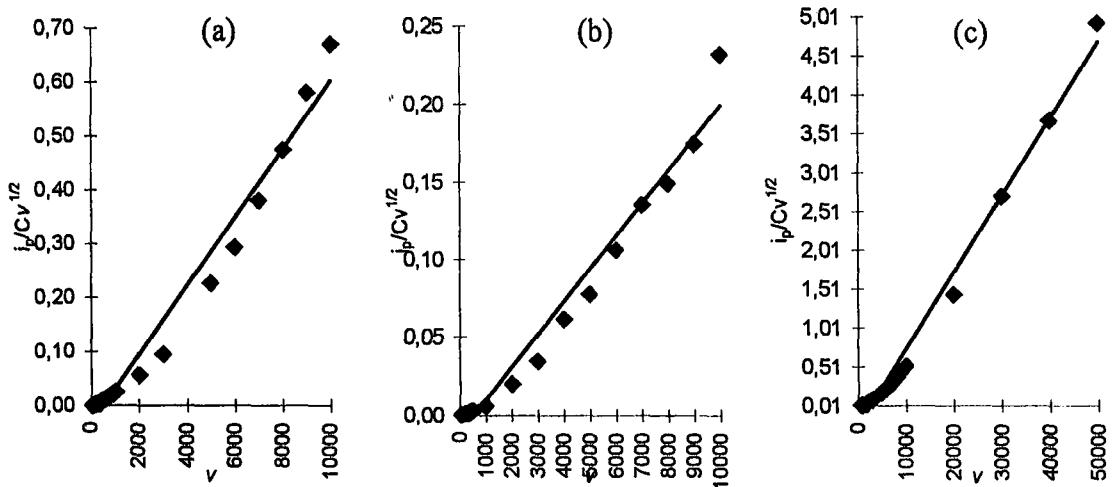


*Şekil 4.26. Ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının nötral türüne ait dönüşümlü voltametrik piklerinin  $\log i_p$ - $\log v$  grafikleri.*

Şekil 4.27-4.28'de ligand olarak kullanılan her üç Schiff bazının hem protonlanmış hemde nötral türlerine ait dönüşümlü voltametrik piklerinin akım fonksiyonlarının tarama hızı ile artması bu türlerin adsorbe olduğunu ikinci bir kanıtıdır (Wopschall and Shain , 1967; Bard ve Faulkner, 1980).



*Şekil 4.27. Ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının protonlanmış türüne ait dönüşümlü voltametrik pikleri için akım fonksiyonu-tarama hızı değişimi; (a) N-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin; (b) N-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin; (c) N-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin.*



**Şekil 4.28.** Ligand olarak kullanılan Schiff bazlarının nötral türüne ait dönüştümlü voltametrik pikleri için akım fonksiyonu-tarama hızı değişimi; (a) *N*-(2-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin; (b) *N*-(3-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin; (c) *N*-(4-hidroksifenil)-3,4-dihidroksibenzaldimin.

Muhtemelen hem Schiff bazlarının kendileri hem de indirgenme ürünleri adsorplanmaktadır. Dönüşümlü voltametride her iki indirgenme pikinin de anodik pikleri bulunmadığı için reaktant veya üründen hangisinin diğerine göre daha kuvvetle adsorbe olduğunu anlamak mümkün olmamıştır. Ancak indirgenme sonucunda oluşan ürünün molekül yapısının, Schiff bazlarının yapısından çok fazla farklı olmayı nedeniyle her iki türün de yaklaşık aynı derecede adsorplandığı söylenebilir.

#### 4.6.2. Schiff Bazları Varlığında Ge(IV)'ün İndirgenme Mekanizması

Schiff bazlarının bulunduğu ortama Ge(IV) çözeltisi ilave edilince, liganda ait birinci pikin kaybolduğu ve ikinci pikten daha pozitif potansiyellerde ise yeni piklerin ortaya çıktığı yukarıda ifade edilmiştir (Şekil 4.1-4.6). Adsorpsiyon karakterli bu pikten yararlanarak Ge(IV) tayininin yapılabileceği de tartışılmıştır.

Adsorpsiyon kontrollü olaylarda tarama hızının logaritmasının, pik akımının logaritmasına karşı grafiği eğimi 0,5'den büyktür ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça bu değer 1'e yaklaşır. Şekil 4.13-Şekil 4.15'de görüldüğü gibi her üç ligandın kullanıldığı

ortamda Ge(IV)'e ait piklerin  $\log i_p - \log v$  grafiklerinin eğimi 0,5 den büyüktür. Bu değerler 2-OH türevi için 0,85, 3-OH türevi için 0,67 ve 4-OH türevi için ise 0,72'dir.

Gerek Schiff bazına ait gerekse germanium(IV)'e ait piklerin adsorpsiyon karakterli olduğu dönüşümlü voltametri verilerinden anlaşılmaktadır. Adsorpsiyonun varlığının ikinci bir deneysel kanıtı da yine dönüşümlü voltametrik ölçümle bulunan akım fonksiyonunun ( $i_p^{\circ}/Cv^{1/2}$ ) tarama hızı ile değişme şeklidir.  $i_p^{\circ}/Cv^{1/2}$  fonksiyonunun tarama hızı ile artması adsorpsiyonun önemli bir göstergesidir ( Wopschall and Shain , 1967; Bard ve Faulkner, 1980). Bu durum Şekil 4.16'de görülmektedir.

Ortamda Ge(IV) bulunduğu zaman birinci pikin kaybolması protonlanmış türlerin elektrot yüzeyinde adsorbe olmuş halde bulunmadığını göstermektedir. Muhtemelen elektrot yüzeyine adsorbe olan protonlanmış Schiff bazı, germanium(IV) ile kompleks oluşturuktan sonra protonunu kaybetmektedir. Bu beklenen bir durumdur. Çünkü orta pozisyonundaki -OH gruplarına bağlanmış olan +4 yüklü pozitif germanium iyonu,  $[-CH=NH-]^+$  merkezindeki elektron yoğunluğunu azaltarak bağlı protonun kaybedilmesine yol açmaktadır. Ayrıca adsorbe olmuş türdeki  $-CH=N-$  grubunun geometrik yapısının değişikliğe uğraması da protonasyon hızını düşürmekte, deprotonasyon hızını ise artttırmaktadır. Elektrot yüzeyine adsorbe olmuş tür, germanium(IV)'ün nötral Schiff bazı ile yapmış olduğu kompleksten ibarettir. Bu kompleksteki bağlı Ge(IV) iyonunun indirgenmesi katalizlenmektedir. Ayrıca ligand olarak bağlı olan Schiff bazı da indirgenmektedir. Beklendiği gibi bu bağlı ligandın indirgenmesi serbest liganda göre daha zordur. Nitekim ikinci pikin daha negatif potansiyellere kayması bu durumu açık bir şekilde göstermektedir.

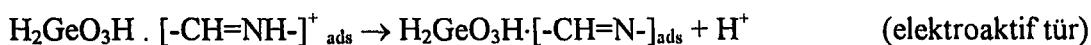
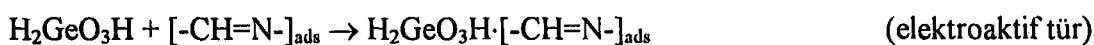
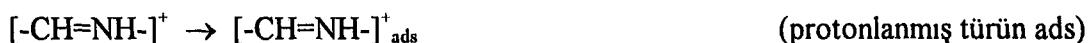
Ortodifenollerin bulunduğu sulu ortamlarda Ge(IV)'ün elektrokimyasal indirgenmesinin katalizlendiği bilinmektedir. Ancak bu indirgenmenin mekanizması üzerinde farklı görüşler ileri sürülmüştür. Bazı araştırmalar çözelti ortamında oluşan Ge(IV)-Ligand komplekslerinin elektrot yüzeyine adsorbe olduktan sonra indirgendigini ileri sürerken,(Aguilar and Gyves;1995;Dexiong et al,1991) diğerleri elektrot yüzeyine adsorbe olan ligandın germanium(IV) ile oluşturduğu kompleksin elektroaktif olduğunu belirtmektedirler (Kopenskaya and Odobesku,1978;McCrory-Joy and Rosamilia,1982).

Germanium(IV)'ün ilavesi ile ortaya çıkan pik, adsorpsiyon karakterli ve  $4e^-$  transferi ile gerçekleşen bir indirgenme pikidir. Germanium(IV)'ün elektrot yüzeyinde

adsorbe olmuş Schiff bazları ile oluşturduğu kompleksin sulu çözeltideki ile yapı bakımından aynı olup olmadığı hususunda literatürde herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Ancak elektrot yüzeyinde oluşan türün elektroaktif olduğu ve germanium(IV)'ün indirgenmesini katalizlediği açıktır. Bu yapıda bulunan Ge(IV)'ün indirgenmesi katalizlenirken, Schiff bazının indirgenmesinin ise daha da zorlaştığı Schiff bazına ait ikinci indirgenme pikinin negatif potansiyellere kaymasından anlaşılmaktadır. Elektrokimyasal veriler elektrot yüzeyinde Ge(IV) ile Schiff bazları arasında bir etkileşme meydana geldiğini, ancak bu etkileşme sonucunda nasıl bir yapı oluştuğu hususunda bir bilgi vermemektedir. Ayrıca bu yapı ile çözelti içerisindeki yapı arasında bir benzerlik veya ayniyet olup olmadığı konusunda da voltametrik metodlarla bir veri elde edilememiştir. Bu konuda literatürde de herhangi bir veriye rastlanmamıştır. Esasında analitik amaçlı çalışmalarda bu hususlar fazla önem taşımadığından dolayı araştırmacılar yalnız spekulatif mahiyette fikirler ileri sürmektedirler.

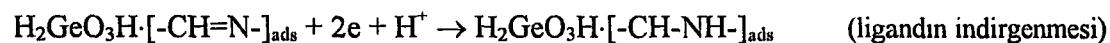
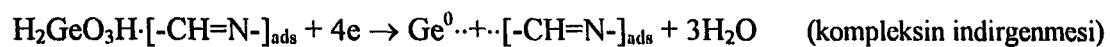
Çalışmalarımızda elde edilen veriler ışığında elektrot yüzeyinde meydana gelen etkileşmeler ve elektrot reaksiyonu ile ilgili olarak aşağıdaki mekanizma ileri sürülebilir.

1. Öncelikle Schiff bazları nötür veya protonlanmış olarak elektrot yüzeyine adsorbe olmaktadır:



Ortamda germanium(IV) yokken iki pik gözlenmesi, iki farklı elektroaktif tür olduğunu göstermektedir. Bunlardan biri kolay indirgenen protonlanmış tür, diğer ise daha zor indirgenen nötral türdür. Bu piklerin her ikisi de adsorpsiyon özelliğini göstermektedir.

2. Adsorbe olmuş elektroaktif türün indirgenmesi:



Ortamda germanium(IV) varken gözlenen birinci pik germanium(IV)'ün katalizlenmiş dört elektronlu indirgenmesine aittir. Germanyuma ait tek pik gözlenmesi ortamda germanium içeren yalnız bir elektroaktif tür olduğunu göstermektedir. İkinci pik ise biraz daha negatif potansiyele kaymış olan bağlı Schiff bazı ligandının indirgenmesi dolayısıyladır.

Ortodifenol bulunduran çeşitli organik moleküllerin varlığında yapılan polarografik ve voltametrik çalışmalarda da benzer mekanizmalar öne sürülmüştür (Hasebe et.al, 1989; Fonseca ve Arredondo, 1983; Tur'yan 1973).

## KAYNAKLAR

- ABBASI, S.A.** 1988. Atomic Absorption Spectrometric and Spectrophotometric Trace Analysis of Germanium in Environmental Samples with N-p-Bromophenyl-2-Furylacylohydroxamic Acid and phenylfluorone. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 33(2), 149-160.
- ABEL, Jr., GEORGE, J.** 1960. Volumetric Determination of Germanium. Anal. Chem., 32(13), 1886-1887.
- AGRAWAL, Y.K., and BHATT, V.J.** 1986. Study of chlorosubstituted Hydroxamic Acids for the Extraction-Spectrophotometric Determination of Thallium(III) and Germanium(IV). Analyst, 111, 761-765.
- AGUILAR, J.C., and GYVES, J.** 1995. Determination of germanium(IV) in sulphide ores by differential pulse polarography in pyrogallol-sulfuric acid media. Anal. Chim. Acta, 306, 243.
- ALAM, A.M. SHAFIQUL, VITTORI, O., and PORTHAULT, M.,** 1978. Determination of Germanium(IV) in Perchloric Acid Solution by A.C. Polarography and Differential Pulse Polarography in The Presence of 3,4-Dihydroxybenzaldehyde. Anal. Chim. Acta, 102; 113-118.
- ATAKOL, O.** 1986. Doktora Tezi, A.Ü.Fen Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- AZNAREZ, J., MONEO, P., VIDAD, J.C., and PALACIOS, F.** 1985. Extraction-Spectrophotometric Determination of Germanium with phenylfluorone in N,N-Dimethylformamide. Analyst, 110, 747-749.
- BARD, A.J.,** 1966. Electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker, New York and Basel.
- BARD, A.J., and FULKNER, L.R.** 1980. Electrochemical Methods, John Wiley and Sons. Inc.
- BARKER, G.C., and JENKINS, I.L.** 1952. Square Wave Polarography. Analyst, 77, 685.
- BOND, A.M.** 1980. Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, Marcel Dekker Inc. New York.

- BURTON, J.D., and RILEY, J.P., 1959.** The Spectrophotometric Determination of Germanium with Phenylfluorone. *Micro Chim. Acta*, 4; 586-91.
- CANHAM, R.G., AIKENS, D.A., WINOGRAD, N., and MAZEPA, G. 1970.** Mechanism of Polarographic Reduction of Germanium(IV) in Acidic Catechol Medium. *J. Phys. Chem.* 74(5); 1082-7.
- CAO, X., LI, X., and ZHANG, Q. 1992.** Photometric Determination of Germanium with 4,5-DBPF in The Presence of Mixed Surfactants. *Lihua Ji anyan, Huaxue Fence.* 28(1); 28-9. CA: 117; 393149(1992).
- CHEN, J., and Li, N. 1994.** Polarographic Adsorption Catalytic Wave of Ge(IV)-quercetin-KBrO<sub>3</sub> system. *Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexuebau*, 30(2), 142-6 (Ch.). C.A. 121:124224n (1994).
- CHENG, K.L., and GOYDISH, B.L., 1963.** Gravimetric Determination of Germanium in Silicon-Germanium Alloys. *Anal. Chem.*, 35(9); 1273-1275.
- CHOI, W.H., and LEE, J.M. 1992.** Determination of Trace Germanium by Anodic Stripping Polarography. *Anal. Sci. Technol.*, 5(1), 17-24 (Korean), C.A., 117:244720k.
- CHOI, W.H., LEE, J.S., KIM, J.S., and KIM, D.H. 1992.** The Determination of Germanium(IV) by Linear Sweep Voltammetry and UV-Visible Spectrophotometry. *Anal. Sci. Technol.*, 5(1), 7-15 (Korean), C.A., 117:244719s (1992).
- CLULEY, H.J. 1951.** Absorptiometric Determination with Phenylfluorone, *Analyst*, 76; 523-530.
- COZZI, D., and VIVARELLI, S. 1951.** Die Oxydation des Germaniums(2) an der Quicksilbertropfelektrode und Ihre Analytische Anwendung. *Microchim. Acta*, 36/37; 594-600.
- DAS GUPTA, A.K., and NAIR, C.K., 1953.** Polarographic Reduction of Germanium. *Anal. Chim. Acta*, 9; 287-291.
- DAVYDOV, V.I. 1966.** Germanium. Gordon and Breach, Science Publishers, New York.
- DENG, J., ZHANG, Q., and ZHAIZHANG, W., 1982.** Study of Anodic Stripping Voltammetry of Trace Germanium on Gold Film Electrode. *Huaxue Xuebao*. 40(2); 151-6.

- DEXIONG, F., PEIHUI, Y., and ZHAOLIANG, Y., 1991.** Determination of Germanium by Potentiometric Stripping Analysis. *Talanta*, 38(12); 1493-1498.
- DHAR, S.K., 1956.** Polarography of Tetravalent Germanium. *Anal.Chim.Acta*, 15; 91-6
- E CANOMOU, A, FIELDEN, P.R. 1993.** Square Wave Adsorptive Stripping Voltammetry on Mercury Film Electrodes. *Anal.Chim.Acta*, 273, 27-34.
- EVEREST, D.A., 1953.** The Chemistry of Bivalent Germanium Compounds. Part III. The Polarographic Behaviour of Bivalent Germanium. *J. Chem. Soc.*, 660-662.
- FONSECA, J.M.L. and ARREDONDO, M.C. 1983.** Polarographic Determination of Adrenaline from the Catalysed Wave of Germanium (IV). *Analyst*. 108, 847-850
- FRANKE, J.P. and de ZEEUW, R:A: 1978.** Evaluation and Optimization of the Standard Addition Method for Absorption Spectrometry and Anodic Stripping Voltammetry. *Anal.Chem.* 50 (9) 1374-1380.
- GAVRANIC , M., KAITNER B. and MESTROVIC, E. 1996.** Intramolecular N-H...O hydrogen bonding quinoid effect and partial  $\Pi$ - electron delocalization in N-aryl Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde: the crystal structures of planar N- (  $\alpha$ - naphthyl ) and N- (  $\beta$ -naphthyl ) - 2 - oxy - 1 - naphthylamidine. *J.of Chem. Crystallography*, (26) , 1.
- GONG, G., LI, L., and WANG, H., 1994.** Fluorescence Quenching Method for Determination of Trace Germanium with 2,3,7-trihydroxy-9-(dibromohydroxyphenyl)fluorone and etyltrimethyl ammonium bromide. *Yejin Fenxi.*, 14(1); 6-8. C.A. 121: 262175y (1994).
- GORDON, C.L., WICHERS ANNALS, N.Y. 1957.** Cleaning of Mercury, Wickers Annals N.Y. Acat. Sci. Vol. 65, 369.
- GREEF, R. PEAT, R., PETER, L.M., PLETCHER, D., and ROBINSON, J. 1990.** Instrumental Methods in Electrochemistry., Ellis Horwood Limited.
- GREGOROWICZ, Z., MAZONSKA, D., and PRAISNA, D., 1959.** Polarographic Determination of Germanium after Extraction. *Hutnik*, 26; 407-9. C.A. 60: 4779g.

- HALICZ, L.** 1985. Determination of Germanium in Silicate Rocks and Sulphide Ores by Hydride Generation and Flame Atomic - Absorption Spectrophotometry. *Analyst*. 110, 943-946.
- HARADA, A., TARUTANI, T., and YOSHIMURA, K.** 1988. Spectrophotometric Determination of Germanium in Rocks after Selective Adsorption on Sephadex gel. *Anal. Chim. Acta*, 209; 333-338.
- HARRIS, D.C.** 1982. Quantitative Chemical Analysis, W.H.Freeman and Company San Francisco.
- HASEBE, K., HIKIMA, S., KAKIZAKI, T. IWASHIMIZU, T., and AOKI, K.** 1990. Trace Determination of Germanium by Means of Adsorption Waves in Differential-Pulse Polarography. *Analyst*, 115; 413-416.
- HASEBE, K., HIKIMA, S., KAKIZAKI, T., and YOSHIDA, H.** 1989. Electroanalytical Aspects of Pulse Polarography for Determination of Germanium(IV). *Analytical Science*, 5, 225.
- ISO8466-1** 1990. Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function.
- JIN, K., SHIBATA, Y., and MORITA, M.**, 1991. Determination of Germanium Species by Hydride Generation-Inductively Coupled Argon Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 63; 986-989.
- KAKIMOTO, N., SAKAI, T., and SASAKI, Y.** 1986. Increasing the Germanium Content in Vegetables for Maintaining Freshness. Germax Co., Ltd.; Naigai Foods K.K. PCT Int. Appl. WO 86 05, 354. C.A.: 106;4048b.
- KALVODA, R., and KONOPIK, N.** 1969. Oscillopolarographische Mikrobestimmung Von Germanium. *Z. Anal. Chem.*, 244; 30-358.
- KALVODA, R., KOPANICA, M.** 1989. Adsorptive Stripping Voltammetry in Trace Analysis. *Pure Appl. Chem.*, 61(1), 97.
- KARPINSKI, Z.J., POLOSAK, A., and KUBLIK, Z.** 1980. Anodic Stripping Voltammetry of Germanium at The Hanging Mercury Drop Electrode. *Anal. Chim. Acta*, 120; 55-64.

- KHAN, A.S. and CHOW, A.** 1990. X-ray Fluorescence Spectrometric Determination of Germanium after Extraction with Polyurethane foam. *Anal. Chim. Acta.*, 238; 423-426.
- KIM, S. K., CHUN, H. J., JEONG, S. I., PARK, S. W., YOU, J. H.,** 1993. Determination of Trace Level Germanium(IV) by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry. *J.Korean Chem. Soc.*, 37(11), 943-50. C.A. 120: 44734t (1994).
- KONOPIK, N.** 1962. The Polarographic Determination of Germanium. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 34;157-65. C.A. 58: 7358h.
- KONOPIK, N.,** 1960. Polarographic Estimation of Germanium as Pyrocatechol Germanic Acid. *Monatsh. Chem.*, 91; 717-28. C.A. 55: 14169b.
- KONOPIK, N.,** 1961. Polarography of o,o'-biphenol-germanic Acid Complexes. *Monatsh. Chem.*, 92; 8-21. C.A. 55: 25547g.
- KONOPIK, N., and LUF, W.,** 1972. Polarographic Investigation of The Reaction between Germanic Acid and 1,2,4,5-tetrahydroxy-3,6-dichlorobenzene. *Monatsh. Chem.*, 103(1); 355-66. C.A. 77: 108753b (1972).
- KOPANSKAYA, L.S., and ODOBESCU, N.S.,** 1978. Effect of Pyrogallol Adsorption on The Sensitivity of The Polarographic Determination of Germanium. *Zh. Anal. Khim.*, 33(9); 1774-8 (Russ). C.A., 90:33443h (1979).
- KULEVA, Z.P., and KOPANSKAYA, L.S.** 1971. Polarographic Behavior of Germanium(IV) in Acid Supporting Electrolytes in The Presence of Pyrogallol. *Zh. Anal. Khim.*, 26(9); 1770-5. C.A., 75: 157908y (1971).
- LABBÈ, J.R.,** 1962. Dosage Gravimétrique du Germanium à l'état de Germanimolybdate de tètraphénylarsonium. *Mikrochim. Acta*, 1-2; 283-288.
- LI, H., and Van Den BERG, C.M.G.** 1989. Determination of the Titanium in Sea Water Using Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 221; 269-277.
- LONG, G.L., WINEFORDNER, J.D.** 1983. Limit of Detection. *Anal.Chem.*, 55, 713A.

- LUND, H.** 1959. Electroorganic Preparations. VI. Reduction of Compounds Containing the Azomethine group. *Acta Chem. Scand.* 13, 249-257.
- MATSUSAKI, K., OKADA, K., OISHI, T., and SABA, T.** 1994. Matrix Modification with Metal Nitrates and Organic Compounds for The Determination of Germanium by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Sci.*, 10; 281-85.
- MCCRORY-JOY, C., ROSAMILIA, J.M.** 1982. Differential Pulse Polarography of Germanium(IV), Tin(IV), Arsenic(V), Antimony(V), Selenium(IV) and Tellurium(VI) at The Static Mercury Drop Electrode in Catechol-Perchlorate Media. *Anal. Chim. Acta*, 142; 231-238.
- MIRZOYAN, F.V., TARAYAN, V.M., and HAIRYAN, E.KH,** 1981. Sensitive Spectrophotometric Determination of Germanium As Methylene Blue 12-Molybdoermanate. *Anal. Chim. Acta*, 124; 185-192.
- MURATA, A., SUGIYAMA, N., and SUZUKI, T.,** 1987. Fluorometric Determination of Germanium with 3,7-dihydroxyfluorone. *Bunseki Kagaku*. 36(1); 27-32. C.A. 106, 130845x (1987).
- NASHINE, N., and MISHRA, R.K.,** 1994. Selective Extractive Spectrophotometric Determination of Germanium with N-hydroxy-N,N'-diphenylbenzamidine and Iodide. *Anal. Chim. Acta*, 285; 365-368.
- NAZARENKO, V.A.** 1974. Analytical Chemistry of Germanium, J. Wiley, New York.
- NICOLAESCU, V., BINIG, L., LUNGUREANU, V., and UDRESCU, F.,** 1962. Polarographic Determination of Germanium. *Rev. Chim.,(Bucharest)*, 13, 431-2. C.A. 58. 2836f.
- ODOBESKU, N.S., KOPANSKAYA, L.S., and ZHDANOV, L.S.,** 1973. Mechanism of the Reduction of A Complex of Germanium(IV) with Gallic Acid on A Dropping Mercury Electrode. *Zh. Anal. Khim.*, 28(11); 2171-2175. C.A. 80-90337u.
- OSTERYOUNG, J.G., OSTERYOUNG, R.A.** 1985. Square Wave Voltammetry. *Anal. Chem.*, 57, 1, 101A.
- PAN, K., and CHANG FU, Y.,** 1970. Polarographic Studies of Bivalent Germanium in Perchloric and Hydrochloric Acids. *J. Electrochem. Soc.*, 117(1); 26-28.

- PAN, K., SUN, P.J., and WONG, W.K., 1961.** Polarographic Determination of Germanium. J. Chinese Chem. Soc., 8; 320-6. C.A. 58-7358h.
- PANELI, G.M., and VOULGAROPOULOS,A. 1993.** Application of Adsorptive Stripping Voltammetry in The Determination of Trace and Ultratrace Metals. *Electroanalysis* 5, 355.
- PATAI,S. 1970** The Chemistry of The Carbon - Nitrogen Double Bond. The Hebrew University. Jerusalem, Israel, Interscience Publishers a division of John Wiley & Sons.London - N.York.
- PERRIN, D.D., ARMAREGO, W.L.F. 1966.** Purification Laboratory Chemicals, Bergomon Pres, New York.
- RAJU APPALA, N., and RAO GOPALA, G. 1954.** Fluorometric Detection and Estimation of Germanium. *Nature*, 174, 400.
- RAJU APPALA, N., and RAO GOPALA, G. 1955.** Benzoin as a Fluorescent Reagent for the Detection of Germanium. *Nature*, 175, 167.
- RAMALEY, L., and KRAUSE, JR.M.S., 1969.** Theory of Square Wave Voltammetry. *Anal. Chem.*, 41(11), 1362.
- REED, J.F.,1966.** Alkali Titration of Germanium. *Anal. Chem.*, 38(8); 1085-6.
- RILEY, T., WATSON, A., JAMES, A.M. 1987.** Polarography and other voltammetric Methods, London.
- ROZHKOVA, T.E., TUR'YAN, YA. I., and KUDINOV, P.I., 1975.** Polarographic Catalytic Current of Thiocyanate Complexes of Germanium(IV). Nov. Polyarogr., Tezisy Dokl. Vses. Soveshch. Polyarogr., 6<sup>th</sup>. 197. C.A. 86-10032b. .
- SATO, S., and TANAKA, H. 1989.** Extraction-Spectrophotometric Determination of Germanium(IV) with Mandeleic Acid and Malachite Green. *Talanta*, 36(3); 391-4..
- SAUVENIER, G.H., and DUYCKAERTS, G. 1955.** Etude du comportement Polarographique de Ge(IV). *Anal. Chim. Acta*, 13, 396-403.
- SAUVENIER, G.H., and DUYCKAERTS, G. 1960.** Etude Polarographique du Germanium Bivalent. *Anal. Chim. Acta*, 23, 569-574..

- SCLEICH, C., and HENZE, G.** 1990. Some New Aspects for The Determination by Extraction-Specdtrophotometry and Atomic Absorption Spectrometry. Fresenius' J.Anal. Chem. 338, 140-44.
- SENISE, P., and SANT'AGOSTINO, L.,** 1956. Determination of Germanium After Extraction by Methyl Isobutyl Ketone. Microchim. Acta, 10; 1445-55.
- SHI, J.,and JIAO, K.,** 1995. Adsorptive Complex Catalytic Polarographic Determination of Germanium in Soils and Vegetables. Anal.Chim. Acta, 309; 103-109.
- SMDE Instruction Manuel 1984-1991**
- SOHRIN, Y.,** 1991. Determination of Organometallic and Inorganic Germanium by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Anal.Chim. Acta, 247; 1-6.
- STEPANOVA, O.S., ZAKHAROV, M.S., and TRUSHINA, L.F.,** 1964. Determination of Germanium in High-Purity Indium by the Method of Amalgam Polarography with Accumulation. Zavodsk. Lab., 30(10); 1180-1. C.A. 62-12431h.
- SUN, C. GAO, Q., and XI, J.,** 1990. Study on The Adsorption Voltammetry of Germanium-3,4-dihydroxybenzaldehyde (DHB) system. Fenxi Shiyanshi, 9(5); 32-3. C.A. 114-114243j (1991).
- SUN, C. GAO, Q., XI, J., and XU, H.,** 1989. Determination of Trace Germanium by Adsorptive Stripping Catalytic Voltammetry. Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 10(11); 1142-3 (Ch.). C.A., 112-210144g (1990).
- SUN, C., GAO, Q., XI, J., and XU, H.,** 1995. Detrmination of Germanium(IV) by Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry. Anal. Chim. Acta, 309; 89-93.
- SUN, Q., WANG, H., and MOU, S.,** 1995. Rapid Determination of Germanium and Tin by Ion Chromatography. J. Chromatogr., A708; 99-104.
- SUN, Q.S., GAO, Q., and LIU, L.,** 1995. Adsorptive Stripping Measurements of Germanium(IV) in the precence of Pyrogallol. Talanta, 42; 881-884.

- SYROESHKINA, T.V., and SARIEVA, L.S., 1978.** Nature of Polarographic Waves of Germanium(II) and Germanium(IV). Tezisy Dokl. Vses. Soveshch. Polyarogr. 7th., 97-8. C.A. 92-223261m.
- TANAKA, T. 1988.** Metallic Food Containers with a Mixture of Metallic Elements and Binder for Preservation of Freshness. Tanaka Shoki Chubo Co., Ltd. Fujita, Fujio. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP, 63, 218, 074. C.A.: 111; 114040d.
- TAO, G., and FANG, Z., 1993.** Determination of Trace and Ultra-trace Amaunts of Germanium in Enviromental Samples by Preconcentration in A Graphite Furnace Using A Flow Injection Hydride Generation Technique. J.A.A.S. 8; 577-584.
- THOMPSON, M., and PAHLAVANPOUR, B., 1979.** Reduction of Tin and Germanium To Hydrides for Determination by Inductively-Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Anal.Chim. Acta, 109; 251-58.
- TRIFONOV, As., 1961.** Polarographic Determination of Germanium in Solutions Containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Godishnik. Khim.-Teknol. Inst., 8(1); 159-64. C.A. 59- 9308h (1963).
- TSERKOVNITSKAYA, I.A., and EPIMAKHOV, V.N. 1965.** Polarographic Behavior of Germanium in The Presence of Alizarine Red S. Zh. Analit. Khim., 20(6); 688-93. C.A. 63-15858h.
- TSERKOVNITSKAYA, I.A., and EPIMAKHOV, V.N. 1966.** Polaropgraphic Behavior of Complexes of Ge with Some Polyphenols. Vop. Anal. Khim. Miner. Veshchestv, Leningrad Gos. Univ., 5-14. C.A. 6672143j.
- TUR'YAN, Ya.I., IL'ina, L.F.,and KUDINOV, P.I., 1973.** Comparison of The Catalytic Effect of Polyphenols During The Polarographic Reduction of Titanium(IV), Germanium(IV), and Tin(IV) Ions. Electrokhimiya, 9(11); 1662-5. C.A. 80-55282a.
- TUR'YAN, Ya.I., IL'ina, L.F.,and KUDINOV, P.I., 1973.** Mechanism of Polarographic Catalytic Currents of Germanium(IV) in The Presence of Polyphenols. Electrokhimiya, 9(8); 1219-23. C.A. 79-132260a (1973).

- VALENTA, P., and ZUMAN, P., 1952.** Use of Complexones in Chemical Analysis.  
XXXI. The Polarography of Germanium. Chem. Listy, 46; 478-9, C.A.  
46 - 10953f.
- VALENTA, P., and ZUMAN, P., 1954.** A Note to The Article "Polarographic Reduction of Germanium" by A.K. Das Gupta and C.K.N. Nair. Anal. Chim. Acta, 10; 591-3.
- VANÝSEK, P. 1996** Modern Techniques in Electroanalysis. A Wiley - Interscience Publication John Wiley & sons, Inc. N.York.
- WEI, X., 1982.** Polarographic Catalytic Wave of Germanium and Its Application in Ore Analysis. Fenxi Huaxue, 10(4), 193-6. C.A. 97- 192424p (1982).
- WHITE, W.W., 1966.** Gravimetric Determination of Germanium in Germanium-Rich Alloys. Anal. Chem., 38(3); 512-514.
- WOPSCHALL, R.H., and SHAIN, I. 1967.** Effects of Adsorption of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography. Anal. Chem., 39(3); 1514-1527.
- XIAO-WEI, G., and XU-MING, G., 1996.** Interference-free Atomic Spectrometric Method for Determination of Trace Amounts of Germanium by Utilizing The Vaporization of Germanium Tetrachloride. Anal. Chim. Acta, 330; 237-243.
- YUN, Y.J., JEONG, D., and NAMGUNG, M.O., 1995.** The Study of Germanium Analysis by Adsorption Stripping Voltammetry. Anal. Sci. Technol., 8(2); 171-9. C.A. 123-357804h (1995).

TC-YÜKSEK ÖĞRETMEN KURULU  
DOĞU MARMARA ÜNİVERSİTESİ

## **ÖZGEÇMİŞ**

1964 yılında Keban'da doğdu. İlk öğrenimini Keban'da, Lise öğrenimini Ankara Kimya Meslek Lisesinde tamamladı. 1981 yılında girdiği Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünden 1985 yılında mezun oldu. 1990-1993 yılları arasında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimi yaptı. Halen Milli Eğitim Bakanlığında Öğretmen olarak çalışmaktadır.

