



**GÜMÜŞÜN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ İÇİN YÖNTEM
GELİŞTİRİLMESİ**

Gulnara MAMMADOVA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2020

Gulnara MAMMADOVA tarafından hazırlanan “GÜMÜŞÜN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Danışman: Doç. Dr. Halit ARSLAN
Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Prof. Dr. Erdoğan HASDEMİR
Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Uğur ŞAHİN
Kimya Ana Bilim Dalı, Erciyes Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 25/09/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Cevriye GENCER
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Gulnara MAMMADOVA

25/09/2020

GÜMÜŞÜN ELEKTROKİMYASAL TAYİNİ İÇİN YÖNTEM GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Gulnara MAMMADOVA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2020

ÖZET

Bu çalışmada, kalem grafit elektrot (PGE) kullanılarak gümüşün kare dalga anodik sıyırma voltametri (SWASV) ile doğrudan tayini için hızlı, seçici, basit ve hassas bir yöntem geliştirilmiştir. Bu çalışma için, destek elektrolit olarak pH=4,0, 0,1 M Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisi, çalışma elektrotu olarak PGE, biriktirme potansiyeli -0,2 V ve biriktirme süresi 120 s bulunmuştur. Doğrusal çalışma aralığı $7,575 \times 10^{-10}$ M – $1,00 \times 10^{-4}$ M olarak bulundu. Gözlenebilme sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ), sırasıyla $2,273 \times 10^{-10}$ M, $7,575 \times 10^{-10}$ M olarak bulundu. Farklı iyonların (Ba^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) gümüş iyonlarının tayinine etkileri incelendiğinde sadece Co^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} nın 10^{-4} M'dan, Cu^{2+} nin ise 10^{-6} M dan daha düşük olması durumunda girişim yaptıkları gözlenmiştir. Bu yöntem sentetik örneklerle uygulandığında, örneklerde içerisinde bulunan gümüş en çok % 15,44 bağıl hata ile tayin edildi. Bu sonuç; metodun yüksek duyarlılığı, seçiciliği ve kararlılığı ile gümüş'ün basit, hızlı ve ekonomik bir şekilde tayini için kullanılabileceğini göstermiştir.

Bilim Kodu : 20102
Anahtar Kelimeler : Kare dalga anodik sıyırma voltametri, kalem grafit elektrot, gümüş, doğrudan tayin
Sayfa Adedi : 59
Danışman : Doç. Dr. Halit ARSLAN

DEVELOPMENT OF METHOD FOR ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF SILVER

(Ms. C. Thesis)

Gulnara MAMMADOVA

GAZI UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

September 2020

ABSTRACT

In this study, a selective, simple, rapid and sensitive method was developed using pencil graphite electrodes (PGE) for direct determination of trace Silver by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV). For this study, 0.1 M Britton-Robinson BR buffer solution with pH 4 as the support electrolyte, PGE as working electrode, accumulation potential -0.2 V and the accumulation time was found 120 s. The linear working range was 7.575×10^{-10} M- 1.00×10^{-4} M. Limit of detection (LOD) and limit of quantity (LOQ) were 2.273×10^{-10} M, 7.575×10^{-10} M respectively. When interference effects of different cations (Ba^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) on current response of silver ions were investigated only Co^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} are more concentrated than 10^{-4} M, Cu^{2+} is more concentrated than 10^{-6} M were observed to interfere. When this method was applied to synthetic samples, the silver contained in the samples was determined with a relative error of 15.44% at most. This result; showed that the method can be used for the simple, rapid and economic determination of silver with its high sensitivity, selectivity and stability.

Science Code : 20102
Key Words : Square wave anodic stripping voltammetry, pencil graphite electrode, direct determination
Page Number : 59
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Halit ARSLAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, tecrübeleri ile bana her zaman yol göstererek destek olan, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle yardımcı olan saygıdeğer danışman hocam Doç. Dr. Halit ARSLAN' a en içten dileklerimle teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her konuda gösterdikleri fedakârlık, güven ve destek için sevgili babam Eyvaz YEKAYEV'a ve annem Nargiz YEKAYEVA'ya, canım kardeşlerime ve bu tezin başlangıcından sonuna kadar bana her türlü desteği veren değerli eşim Rashad MAMEDOV'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Gümüşün Özellikleri	3
2.2. Gümüşün Kullanım Alanları	4
2.3. Gümüşün Bileşikleri.....	5
3. ELEKTROANALİTİK KİMYA	7
3.1 Elektro Analitik Yöntemler	7
3.2. Voltametri.....	8
3.3. Dönüşümlü Voltametri (CV).....	11
3.4. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)	12
3.5. Kare Dalga voltametri (SWV).....	13
3.6. Sıyırma Voltametrisi (SV)	14
3.6.1. Anodik sıyırma voltametrisi (ASV).....	15
3.6.2. Katodik sıyırma voltametrisi (CSV)	15
3.6.3. Adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV).....	16
3.6.4. Potansiyometrik sıyırma voltametrisi (PSV).....	16
3.7. Kalem Grafit Elektrot	16

	Sayfa
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	17
4.1. Gümüşün Spektroskopik Olarak Tayinleri.....	17
4.2. Gümüşün Elektrokimyasal Tayinleri	20
5. MATERYAL VE YÖNTEM	25
5.1. Kullanılan Cihazlar	25
5.2. Elektrokimyasal Hücre ve Kullanılan Elektrotlar	25
5.3. Kullanılan Yazılımlar	26
5.4. Deiyonize Su	26
5.5. Çözeltilerin Hazırlanması.....	26
5.5.1. Britton-Robinson (BR) tamponu.....	26
5.5.2. Amonyak amonyum klorür tamponu	27
5.5.3. NaNO ₃	27
5.5.4. HNO ₃	27
5.5.5. Asetik asit/Asetat tamponu	27
5.5.7. 1×10 ⁻¹ M Ag ⁺ çözeltisi	27
5.5.8. 1×10 ⁻³ M Ag ⁺ çözeltisi	28
5.5.9. 1×10 ⁻⁴ M Ag ⁺ çözeltisi	28
5.5.10. 1×10 ⁻⁵ M Ag ⁺ çözeltisi	28
5.5.11. 1×10 ⁻⁶ M Ag ⁺ çözeltisi	28
6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	29
6.1. Gümüşün Kalitatif Tayini	29
6.2. Destek Elektrolitin Belirlenmesi	30
6.3. Çalışma pH'sının Belirlenmesi	30
6.4. Biriktirme Potansiyelinin Belirlenmesi.....	31
6.5. Biriktirme Süresinin Belirlenmesi	32
6.6. Gümüşün Kantitatif Tayini	33

	Sayfa
6.7. Girişim Çalışması.....	42
6.8. Sentetik Numune Analizi	43
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	59



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.1. Geniş aralıkta kalibrasyon grafiği çizmek için hazırlanan standart $[Ag^+]$ ve bu standartlarla alınan kare dalga anodik sıyırma sıyırma voltametrisi sonuçları.....	34
Çizelge 6.2. Geniş aralıkta kalibrasyon grafiği çizmek için hazırlanan standart $[Ag^+]$ ve bu standartlarla alınan kare dalga anodik sıyırma sıyırma voltametrisi sonuçları.....	35
Çizelge 6.3. Hazırlanan sentetik numunelerin bileşimi	44
Çizelge 6.4. Geliştirilen voltametrik yöntemle elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirmesi.	48

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 3.1. Yaygın elektro analitik yöntemlerin şematik gösterimi	7
Şekil 3.2. Voltametrik yöntemlerin şematik gösterimi	11
Şekil 3.3. Dönüşümlü voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi ve akım potansiyel eğrisi (voltamogram).....	12
Şekil 3.4. Diferansiyel puls voltametri için potansiyel-zaman değişimi	13
Şekil 3.5. Kare dalga voltametrde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli.	13
Şekil 5.1. Ag/AgCl (Doygun KCl) referans elektrot	25
Şekil 5.2. Platin tel karşıt elektrot.....	26
Şekil 6.1. Gümüşün elektrokimyasal olarak kantitatif tayini için yapılan çalışmalar ..	29
Şekil 6.2. Gümüşün farklı destek elektrolitlerde alınan voltamogramları.....	30
Şekil 6.3. pH'nın BR tamponunda $9,90 \times 10^{-8}$ M Ag^+ Anodik pikine etkisi	31
Şekil 6.4. 10 mL pH = 4 BR tamponunda, hücre içerisinde $9,901 \times 10^{-8}$ M Ag^+ ün farklı biriktirme potansiyelerinde, SWASV ile alınan voltamogramları.....	32
Şekil 6.5. 10 mL pH 4,0 BR destek elektrolitinde içerisinde $9,901 \times 10^{-8}$ M Ag^+ ün farklı biriktirme sürelerinde SWAS Voltamogramları	33
Şekil 6.6. Çizelge 6.2'den elde edilen kalibrasyon grafiği çalışması	34
Şekil 6.7. Çizelge 6.2'den elde edilen kalibrasyon grafiği çalışması	34
Şekil 6.8. Çizelge 6.3'den elde edilen kalibrasyon grafiği çalışması	35
Şekil 6.9. Çizelge 6.3'den elde edilen kalibrasyon grafiği çalışması	36
Şekil 6.10. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-4}$ M standart Ag^+ iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması	36
Şekil 6.11. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-4}$ M standart Ag^+ iyonu ile yapılan çalışma sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği	37
Şekil 6.12. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-5}$ M standart Ag^+ iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması	37
Şekil 6.13. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-5}$ M standart Ag^+ iyonu ile yapılan çalışma sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği	38

Şekil	Sayfa
Şekil 6.14. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile, 10^{-6} M standart Ag^+ iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması	38
Şekil 6.15. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-6}$ M standart Ag^+ iyonu ile yapılan çalışma sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği	39
Şekil 6.16. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile yapılan standart ekleme grafiği çalışması örneği	40
Şekil 6.17. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile yapılan standart ekleme grafiği çalışması	40
Şekil 6.18. Hücre içerisinde kalmış gümüş bulaşığı için yapılan standart ekleme metodu	41
Şekil 6.19. Hücre içerisinde kalmış gümüş bulaşığı + hücre içerisinde $0,9990 \mu\text{M}$ gümüş için yapılan standart ekleme metodu	41
Şekil 6.20. SWASV ile yapılan girişim çalışması	42
Şekil 6.21. SWASV ile yapılan girişim çalışması	43
Şekil 6.22. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile yapılan standart eklem grafiği çalışması	45
Şekil 6.23. Örnek 1. için yapılan SWASV çalışmasından elde edilen standart ekleme grafiği.	45
Şekil 6.24. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile yapılan standart eklem grafiği çalışması	46
Şekil 6.25. Örnek 2. için yapılan SWASV çalışmasından elde edilen standart ekleme grafiği	46
Şekil 6.26. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile yapılan standart eklem grafiği çalışması	47
Şekil 6.27. Örnek 3. için yapılan SWASV çalışmasından elde edilen standart ekleme grafiği	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

E^0	Standart elektrot potansiyeli
E_p	Pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
E_{pk}	Katodik pik potansiyeli
i_{pa}	Anodik pik akımı
i_{pk}	Katodik pik akımı

Kısaltmalar

Açıklamalar

AdSV	Adsorptif sıyırma voltametrisi
ASV	Anodik sıyırma voltametrisi
CSV	Katodik sıyırma voltametrisi
CV	Dönüşümlü voltametri
DPV	Diferansiyel puls voltametrisi
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı
PGE	Kalem grafit elektrod
PSV	Potansiyometrik sıyırma voltametrisi
SV	Sıyırma voltametrisi
SWV	Kare dalga voltametrisi
SWASV	Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Gümüş, birçok biyolojik sistem için hem hayati hem de toksiktir. Gümüş ve gümüş iyonlarının kullanım yerleri olarak, fotoğraf endüstrisi, elektronik endüstrisi, tıp, dişçilik, ayna-süs eşyası, kuyumculuk, antiseptik özellikleri nedeniyle yüzme havuzu ve içme suyunun suyunu arıtmak için filtrelerde, yiyecek, içecek, ilaç, giyim, bazı temizlik maddelerinin imalatı, sayılabilir. Gümüşün endüstride ve tıpta artan kullanımı ile çevresel numunelerdeki içeriği artmaktadır [1].

Gümüş/gümüş oksit partikülleri insan vücudunda çeşitli bulaşıcı hastalıklara neden olan ve çevreye zararlı etkileri olan organizmaları öldürdüğü tespit edilmiştir [2]. Bakterinin içine difüze olan Gümüş iyonları burada bakterinin enzimiyle reaksiyona girer. Reaksiyon sonucu enzime bağlanarak bakterilerin büyümesi ve çoğalmasının karşısını alır [3].

Endüstride giysilerde kötü kokuyu önlemek için ürünlere gümüş nanopartikülleri katılıyor. Araştırmacılar bu gümüş nanopartiküllerin birazının giysiler yıkanınca suya karıştığını buldular. Bu gümüş nanopartikülleri birçok su mikroorganizmaları için zehirli olabilir ve bakteriyel prosess ile atık su arıtımı yapan tesislerin verimliliğini etkileyebilir [4].

Bazı araştırmacılar, gümüş nanoparçacıkların hücreler üzerinde toksik bir etkiye sahip olduğunu, hücresel büyümeyi ve çoğalmayı baskıladığını, konsantrasyon ve maruz kalma süresine bağlı olarak hücre ölümüne neden olduğunu buldular [5]. Vücutta gümüş ve gümüş tuzlarının birikimi deriyi mavi-gri renge dönüştüren Argyria hastalığına, nörolojik rahatsızlıklara, keskin baş ağrılarına, böbreklerde hasara, yorgunluğa, midenin bozulmasına, sebep olur [6].

Meslek Güvenliği ve Sağlığı Yönetimi (OSHA) günlük 8 saatlik çalışma ortamındaki hava için gümüş miktarının sınır değerini $0,01 \text{ mg/m}^3$ olarak sabitlemiştir. Bu sebeple gümüşün havadaki miktarının belirlenmesi de önemlidir [7]. Ayrıca endüstriyel operasyonlardan atmosfere salınan gümüşün yaklaşık %50'si 100 km'den fazla taşınır [6].

Genel olarak gümüşün antiseptik kullanımı için derişimi $15\text{--}50 \text{ ngL}^{-1}$, bakteriyostatik (bakterilerin gelişmesini önleyen ve durduran) kullanımı için derişimi 100 ngL^{-1} , dezenfektan kullanımı için derişimi 150 mgL^{-1} olmalıdır. Dünya sağlık örgütü (WHO)

gümüşün insan için toksik sınırını $0,1 \text{ mg L}^{-1}$, Çevre koruma kurumu (EPA) ise $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ maksimum derişim sınırı olarak tavsiye etmiştir [8].

Çok fazla kullanımı olan gümüşün doğru ve kesin olarak belirlenmesi için oldukça duyarlı yöntemlere ihtiyaç vardır. Gümüş iyonlarının tayini için atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) [9], elektro termal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) [10], indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) [11], indüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometrisi yaygın yöntemlerdir (ICPAES) [12]. Floresans spektrometresi [13], iyon kromatografisi [14] ve farklı elektrokimyasal yöntemler de [15-17] gümüş tayini için kullanılan diğer yöntemlerdendir. Gümüş tayini yapılan önceki voltammetrik çalışmalar incelendiğinde, çoğu çalışmada elektrotun kaplama vb. yöntemler ile modifiye edildiği yani bir ön işleme tabi tutulduğu görülmektedir.

Bu çalışmada pH 4,0 olan BR tamponu içerisinde, kalem grafit çalışma elektrodu, Ag/AgCl, referans elektrotu ve karşıt elektrot olarak Platin telden oluşan üç elektrotlu sistem kullanılarak, gümüşün kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) ile tayini yapılmıştır. Çalışmamızın diğer çalışmalardan farkı gümüşün doğrudan (elektrot modifikasyonu vb. gibi ön işlemler olmadan), yüksek hassasiyetli, düşük maliyetli ve çok kısa sürede tayininin yapılabilmesidir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Gümüşün Özellikleri

Latince adı argentum, ingilizce adı silver olan gümüşün periyodik tabloda simgesi Ag'dir. Beyaz renkte, ışığı çok iyi yansıtan, parlak, ısı ve elektriği iyi ileten, dövülebilen, ince tel olarak uzatılabilen, esnek bir metaldir. Gümüş, yer kabuğunda daha çok bileşikler halinde bulunur. Gümüş çevrede doğal olarak ve sülfür, klorür, oksit bileşikleri halinde bulunur. Argenit (Ag_2S) ve gümüş klorür (AgCl) en çok rastlanan gümüş filizlerindendir. Arsenik veya Antimonla karışmış sülfür filizleri de mevcuttur [18]. Gümüş 107 ve 109 akb'lik kararlı iki izotopa sahiptir. Gümüşün toplamda yarılanma ömürleri 5 saniye ile 253 gün arasında değişen 25 radyoaktif izotopu vardır [19].

Çizelge 2.1. Gümüşün fiziksel özellikleri

Sembol	Ag
Atom numarası	47
Atom ağırlığı	107,8682 g/mol
Ergime noktası	961,78 °C
Kaynama noktası	2162 °C (1 atm)
Kristal yapısı	Yüzey-merkezli kübik
Buharlaşma ısısı	258 kJ/mol
Maddenin hali	Katı
Element serisi	Geçiş metalleri
Ergime ısısı	11,28 kJ/mol

Standart hidrojen elektroda göre, Gümüşün standart indirgenme elektrot potansiyeli (E°) + 0,7978 V olarak belirtilmektedir. Bu potansiyele göre gümüşün birçok maddeden daha inert olduğunu söylenebilir. Diğer metallerle karşılaştırıldığında, gümüş en beyaz, en iyi elektrik ve ısı iletkenliğine sahip metaldir. Gümüşün bir diğer özelliği bazı dalga boylarında optik yansıtma özelliğinin yüksek olmasıdır [20].

2.2. Gümüşün Kullanım Alanları

Gümüş bir veya daha fazla metalle alaşım halinde birçok alanlarda kullanılır. Çok eski zamanlardan beri madeni para basımında bakır ve altınla beraber gümüşten yararlanılmıştır. Gümüşün yüksek elektrik ve ısı iletkenliği özelliklerine göre elektrik ve elektronik alanında özel bir kullanım alanına sahiptir. Örneğin röle, kontaktör ve açma kapama anahtarlarının temas (kontak) noktalarında ve bazen de çok iyi iletkenlik gereken yerlerde özel tel olarak kullanım alanı bulur. Gümüş bazı elektrik sigortalarında, tıbbi aletlerde, gümüş oksit ve gümüş çinko alaşımları kullanan pillerde kullanımı da söz konusudur. Bu hafif, yüksek kapasiteli piller yüksek sıcaklıklarda diğer pillere göre daha iyi performans gösterir. Gümüş oksit, kameralara ve saatlere güç sağlayan düğme pillerin yanı sıra havacılık ve savunma uygulamalarında da kullanılır. Gümüş çinko piller, dizüstü bilgisayarlar ve elektrikli otomobillerde kullanılan lityum pillere bir alternatiftir [21].

Meteoroloji alanında 1947'de Bernard Vonnegut, gümüş iyodürü bulut tohumlama işleminde kullandı. Gümüş iyodür, buz kristaline benzer bir kristal yapısına sahip olduğu için -4°C ve daha düşük sıcaklıklarda etkili bir buz çekirdeği olarak hizmet eder. Güneş panellerinin yapılmasında, nükleer enerjide genellikle nötronları yakalamak ve nükleer reaktörlerdeki füzyon oranını yavaşlatmak için kontrol çubuklarında kullanılır. Antibakteriyel özelliklerden dolayı tıpta sterilizasyon maksadıyla da kullanılmaktadır [22]. Bundan başka takı ve süs eşyası olarak ve fotoğrafçılıkta çok geniş olarak kullanılan gümüşün Çizelge 2.2'de başlıca kullanım alanları verilmiştir [23].

Gümüş altından sonraki ikinci değerli metal olduğu için, yarışmalarda, olimpiyatlarda Gümüş madalya verilir. Gümüş ayrıca onur, cesaret ve başarıyı da sembolize eder, bu nedenle birçok askeri kuruluş, işveren, kulüp ve dernek, üyelerine onurlandırmak ve katkılarından dolayı gümüş veya gümüş renkli ödüller verilir [24].

Yara bantlarında gümüş kullanılması ile bakterilerin çoğalması önlenerek iyileşme süreci hızlandırılır. Aynı zamanda; hücrelerin yenilenmesi prosesini de hızlandırır. Örnek olarak gümüş sülfadiazin, yanık yaralarının tedavisinde sıvı veya krem şeklinde kullanılmaktadır. Gümüş nitratın %1'lik çözeltisi, bebeklerde göz antiseptiği olarak, gümüş emdirilmiş pansuman malzemeleri, damar içi alet ve kataterler bakteriyel kolonizasyon ve enfeksiyonlara karşı kullanılmaktadır [25].

Çizelge 2.2. Gümüşün başlıca kullanım alanları

Sektör	Uygulama Alanı
Günlük Yaşamda	PC klavyeleri, cep telefonları, araba endüstrisi, koku önleyici, antibakteriyel yaşam alanları
Tekstil	Kıyafetler (çorap, gömlek, çalışma elbiseleri, anti-alerjik elbiseler), maskeler, eldivenler, mendiller, halılar vb.
Tıpta	İmplantlar, sondalar, yara bantları, hijyenik polimer malzemeler vb.
Ev Elektrik Aletleri	Hava temizleyiciler, hava nemlendiriciler, klima filtreleri, soğuma fanları, hava temizleyiciler, çamaşır makineleri, elektrik süpürgesi, bulaşık makinesi, buzdolabı, fırın
Spor Ürünleri	Spor kıyafetleri ve ayakkabıları, kasketler, spor aletleri, eldivenler
Kozmetik	Sabun, losyonlar, akne ürünleri, antiseptik merhemler, spreiler vb.
Oyuncak Endüstrisi	Oyuncak bloklar ve bebekler, doldurulmuş hayvanlar, pazılar vb.
Yer&Duvar Kaplama	Antibakteriyel polimerik ve tekstil yer kaplamaları, duvar kağıtları

Gümüş bir gıda katkı maddesi / renklendirici olarak sadece yüzey kaplamak için kullanılır ve E numarası E174 verilir [26].

2.3. Gümüşün Bileşikleri

Gümüşün önemli bileşikleri aşağıdadır [29-31]:

Gümüş nitrat (AgNO_3): İyi çözünen, renksiz, deride leke bırakabilen, vücutta zehirleyici etkisi olan, kolayca metalik gümüşe indirgenebilen en önemli gümüş tuzlarından biridir. Siğil tedavisinde çok iyidir. En esas kullanım alanı fotoğrafçılık, mürekkepler, saç boyalarının yapımında ve gümüş kaplamacılığıdır.

Gümüş oksit (Ag_2O): Kahverengi-siyah kristal formda, suda neredeyse hiç çözünmez. Fazla dayanıklı olmayan Ag_2O 300 °C'nin üzerinde tamamen gümüşe dönüşür. Camların renklendirilmesinde ve parlatılmasında, katalizör, pil, boya yapımında ve suyun bakteriyel temizlenmesinde, tıpta kullanılır.

Gümüş sülfür (Ag_2S): Bütün gümüş tuzları içerisinde en az çözünendir. Gümüş tuzunun çözeltisi üzerinden hidrojen sülfür geçirmekle elde edilir. Kararlı bir bileşiktir. Elektrik kontak noktalarında kısa tel ve şerit olarak kullanılır.



Gümüş halojenürler: Gümüş nitrat çözeltisine halojen tuzları ilave edilmekle gümüş halojenürler elde edilirler. Gümüş halojenürler ışığa karşı hassastır ve fotoğrafçılık endüstrisinde önemli yerleri vardır.

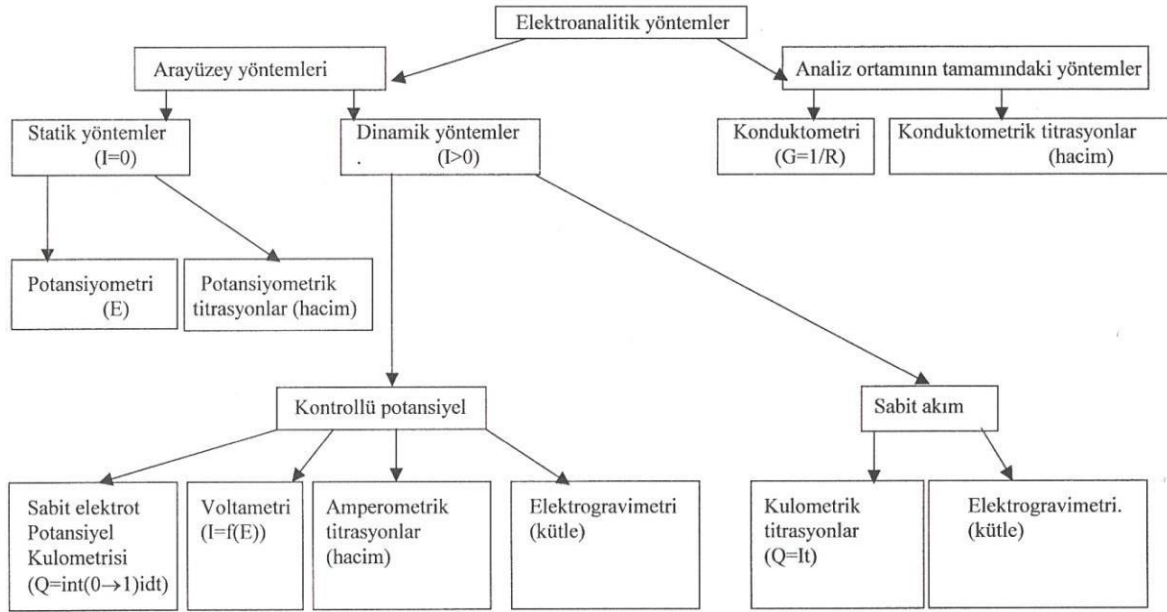


3. ELEKTROANALİTİK KİMYA

Elektroanalitik kimya, maddelerin elektriksel özelliklerinin ölçülerek, nitel ve nicel analizlerinin yapılması için kullanılan teknikleri içeren bilim dalıdır. Elektroanalitik kimyanın temellerini ve modern tekniklerinin (voltametri, potansiyometri, kulometri ve kondüktometri) iyi bilinmesi, anlaşılması ve uygulanmasıyla istenilen analizleri doğru, güvenilir, hassas ve kolay bir şekilde gerçekleştirmek mümkündür [32].

3.1 Elektro Analitik Yöntemler

Çeşitli elektro analitik yöntemler geliştirilmiş olmakla birlikte, bunlardan en yaygın kullanılan yöntemler Şekil 3.1’de gösterilmektedir [33].



Şekil 3.1. Yaygın elektro analitik yöntemlerin şematik gösterimi

Ara yüzeylerde gerçekleştirilen yöntemler tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemlere göre daha geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu yöntemler elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan elektriksel çift tabaka arasındaki ara yüzeyde oluşan olaylara dayanmaktadır. Analiz ortamının tamamındaki yöntemler ise çözeltide oluşan olaylara dayalıdır. Ara yüzey yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerde akım bulunup bulunmamasına göre dinamik ve statik olmak üzere iki kategoriye ayrılırlar. Potansiyometrik ölçümleri içeren statik yöntemler hızları ve seçicilikleri nedeniyle ayrı bir öneme sahiptir [32].

Elektrokimyasal hücrelerdeki akımların önemli rol oynadığı dinamik ara yüzey yöntemlerinin üç tanesinde değişkenlerin ölçümleri yapılırken diğer yöntemlerde hücrenin potansiyeli kontrol edilmektedir. Genellikle bu yöntemler duyarlı olup oldukça geniş çalışma aralığına sahiptir (10^{-3} - 10^{-8} M). Ayrıca bu analizlerin çoğu çok küçük numune miktarlarıyla gerçekleştirilebilmekte ve gözlenebilme sınırları pikomol seviyesinde olabilmektedir. Sabit akımlı dinamik yöntemlerde veriler toplanırken hücredeki akım sabit tutulur elektrokimyasal yöntemlerden voltametrik yöntemler diğer elektro analitik yöntemlere göre basit alet düzeni gerektirmesi, koşulların değiştirilerek ölçülebilmesi, yüksek hassasiyet, yüksek seçicilik, yüksek sinyal/gürültü oranı bakımından avantaj sağlamaktadır [33].

3.2. Voltametri

XX. yy'ın ilk yarısında, Jaroslav Heyrovsky tarafından polarografi tekniği temel alınarak voltametri tekniği geliştirilmiştir. Bu buluşla 1959 yılında Kimya Nobel Ödülünü kazanmıştır. Voltametri, polarizasyon şartları altında, çalışma elektrotuna uygulanan potansiyele karşı devreden geçen akımın grafiğe geçirilmesiyle yapılan elektroanalitik bir metoddur. Çizelge 3.2'de voltametrik tekniklerin sınıflandırılması görülmektedir. Voltametri, voltamogram olarak adlandırılan bu potansiyel akım eğrilerin yorumlanması sonucu kalitatif ve kantitatif tayinlerin yapıldığı elektro analitik metotların genel adıdır. Bu voltamogramların yorumlanmasından aşağıdaki bilgilere ulaşabiliriz.

Kalitatif ve kantitatif tayinler,
Yüzey modifikasyonu,
Elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi,
Çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması,
Adsorpsiyon/difüzyon olaylarının incelenmesi,
Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi
Kompleks yapıların belirlenmesi vb. [34].

Voltametrde deneyler üçlü elektrot sistemiyle gerçekleştirilmektedir. Bu sistemdeki elektrotlardan birincisi zamanla potansiyeli doğrusal olarak değiştirilen çalışma elektrodudur. Voltametrde çalışma elektrodu olarak, civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot (grafit, karbon pasta elektrot, camsı karbon) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Sonraki elektrot, potansiyeli deney süresince değişmeyen referans

elektrottur. Genellikle referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılır. Kalomel elektrot da referans elektrot olarak kullanılabilir, fakat hazırlanmasının zor olması ve yapısında cıva kullanılması nedeni ile çok fazla tercih edilmez. Elektrot sistemindeki sonuncu elektrot ise karşıt elektrottur. Pt tel gibi inert metaller genellikle karşıt elektrot olarak kullanılır [35].

Çalışma elektrotu; incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrotu üzerinde maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma anodik akım denir. Bu elektrotlar amaca bağlı olarak soy (inert) veya soy olmayan metallerden seçilebilir. Çalışma elektrotu; iletken ve çalışılan potansiyel aralığında hem kimyasal olarak hem de elektrokimyasal olarak inert olmalıdır [36].

Voltametrde kullanılan referans elektrot potansiyeli sabit kalan elektrottur. Referans elektrotlar üzerlerinden küçük akım geçişlerinden etkilenmezler. Kalomel ve Ag/AgCl elektrotları en yaygın olarak kullanılan referans elektrotlardır. Bu elektrotlardan anodik akım geçtiğinde metaller yükseltgenir, elektrot yüzeyindeki derişimleri değişmez ve potansiyelleri akımdan bağımsız olur. Elektrotlardan katodik akım geçtiğinde ise çözünürlükten gelen metal iyonları indirgenir, aynı denge düzeyinde metal iyonu oluşturur potansiyel ise değişmeden kalır.

Örneğin, Ag/AgCl (doğun KCl) elektrot için elektrot reaksiyonunu yazarsak

$\text{AgCl (k)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag (k)} + \text{Cl}^- \text{ (doğun)}$ Nerns eşitliğini yazarsak

$$E_{\text{hücre}} = E^{\circ}_{\text{hücre}} - \frac{0,059}{n} \log[\text{Cl}^-]^2 \quad (3.1)$$

Cl^- derişimi doğun çözeltide sabit olacağından potansiyelde sabit olacaktır.

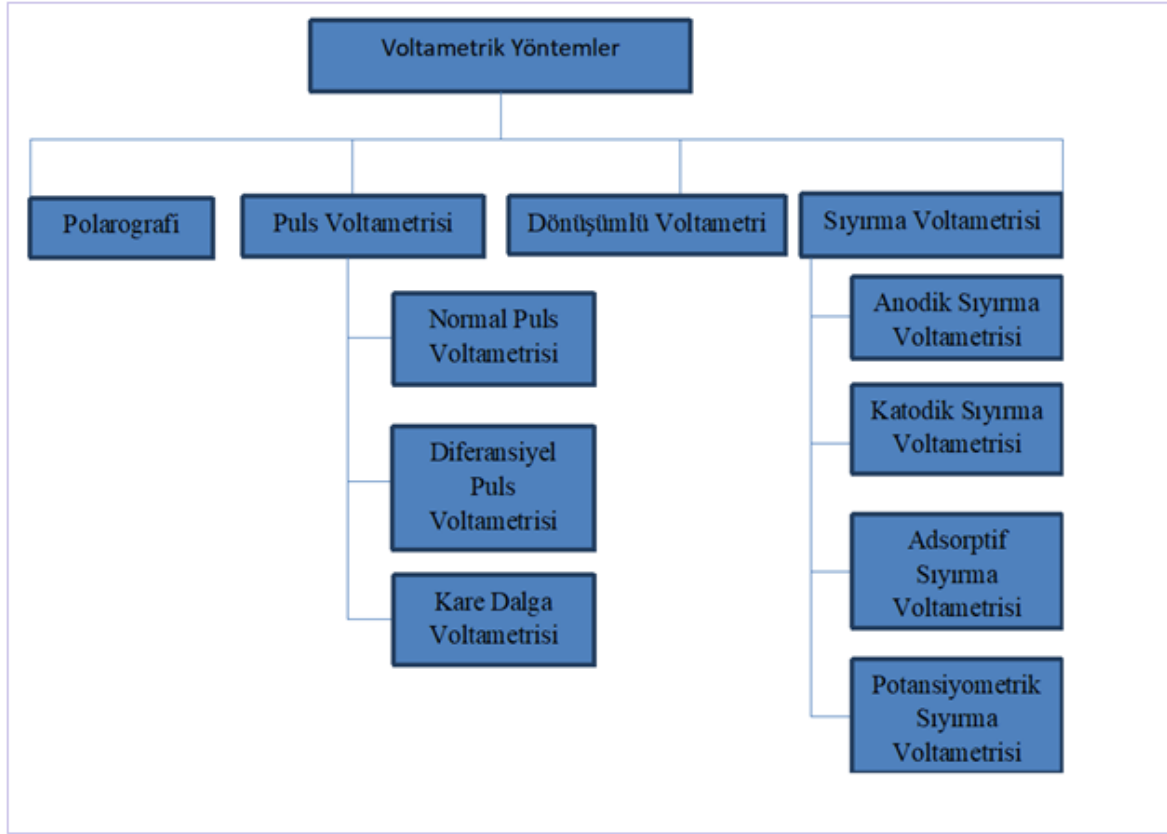
İyi bir referans elektrottan beklenen özellikler ise;

- Tersinir olmalı ve Nernst eşitliğine uymalıdır,
- Sabit bir potansiyel vermelidir
- Üzerinden az miktarda akım geçişinden sonra potansiyeli değişmemeli veya eski haline kısa sürede dönmelidir,
- Sıcaklık değişimlerinden çok fazla etkilenmemelidir [34].

Voltametrizde referans elektrodun görevi çalışma elektrodunun potansiyelini sürekli olarak okumak ve potansiyostata bilgi vermektir. Voltamogramda kullanılan çalışma elektrodunun potansiyeli, referans elektrot ile çalışma elektrodu arasından okunan potansiyeldir [35].

Karşı elektrot olarak genellikle soy metaller kullanılmakta ve en çok platin tel tercih edilmektedir. Karşı elektrot üzerinde genellikle elektrokimyasal olarak su bozunarak çalışma elektroduna karşı bir redoks çifti oluşur. Voltametrizde kullanılan karşı elektrot, sadece akımın taşınması sağlamak ve kimyasal reaksiyona girmemektedir [37].

Amaca uygun elektrotlar içeren bir elektrokimyasal hücrenin kullanıldığı voltametri tekniğinde, çalışma elektrodunun potansiyeli zamanla doğrusal olarak değiştirilirken, akım ölçülmektedir. Çalışma elektroduna uygulanan ve zamanla doğrusal olarak artan potansiyelin şekline göre voltametri çeşitli isimler alır. Voltametrizde çalışma elektroduna en çok uygulanan potansiyel, sinüzoidal, puls, kare dalga ve üçgen dalga şeklindedir. Uyarma sinyallerinin en basiti, çalışma elektrodunun potansiyelinin zamanla doğrusal olarak değiştiği doğrusal taramadır [38]. Doğrusal taramaya örnek olarak doğrusal taramalı voltametri (DC voltametri), DC polarografi ve hidrokinamik voltametri teknikleri verilebilir. Kare dalga voltametrisi ve diferansiyel puls voltametri tekniklerinde uyarma sinyali puls tipidir. Voltametri çalışmalarında sıklıkla kullanılan ve uygulanan potansiyele karşı akımın değişiminin incelendiği dönüşümlü voltametri tekniğine ait uyarma sinyali ise üçgen şeklinde olup, dalga iki potansiyel değeri arasında doğrusal olarak değişmektedir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniğe kronoamperometri tekniği adı verilmektedir. Kronokulometri tekniğinde ise, elektrot yüzeyindeki yük miktarı ile zaman ilişkisi incelenmektedir. Elde edilen akım zamana karşı grafiğe geçirildiğinde oluşan eğrinin altında kalan alanın integrali alınır, elektrot yüzeyindeki toplam yük miktarı hesaplanabilir [39].



Şekil 3.2.Voltametrik yöntemlerin şematik gösterimi

3.3. Dönüşümlü Voltametri (CV)

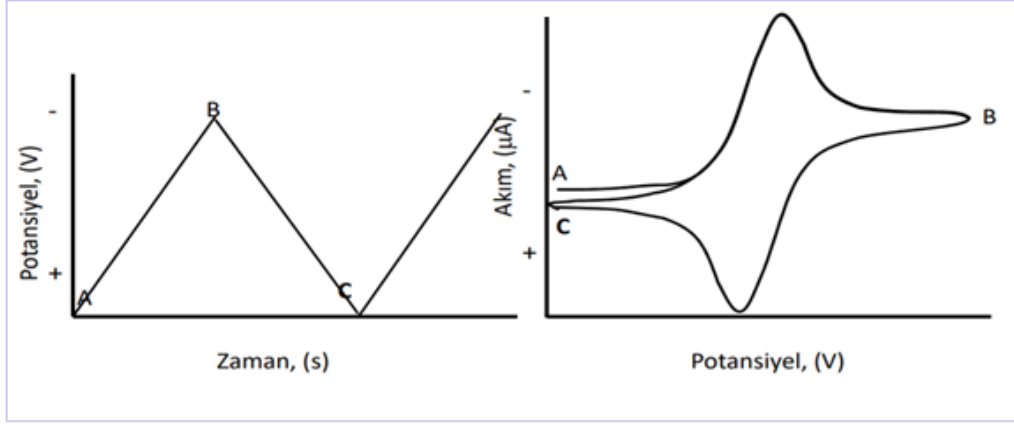
Voltametrik teknikler içerisinde en yaygın kullanılan tekniklerden biri dönüşümlü voltametridir. Dönüşümlü voltametrde belli bir potansiyel aralığında doğrusal olarak tarama yapılır, sonra tarama yönü ters çevrilir ve potansiyel orjinal değerine getirilir. CV’ de uygulanan potansiyelin zamanla değişimi ve akım potansiyel grafiği aşağıda verilmiştir (Şekil 3.1) [40]. Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığında potansiyelin standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaştığında madde indirgenmeye başlar. Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. İleri taramada indirgenme olmuşsa ters taramada yükseltgenme meydana gelir [41].

CV’de elde edilen pik akımının büyüklüğünü aşağıdaki faktörler etkiler:

1. V’de elde edilen pik akımının büyüklüğü.
2. Elektroaktif maddenin konsantrasyonu.
3. Aktarılan elektron sayısı.

4. Elektrot yüzey alanı

5. Difüzyon katsayısı ile değişir.



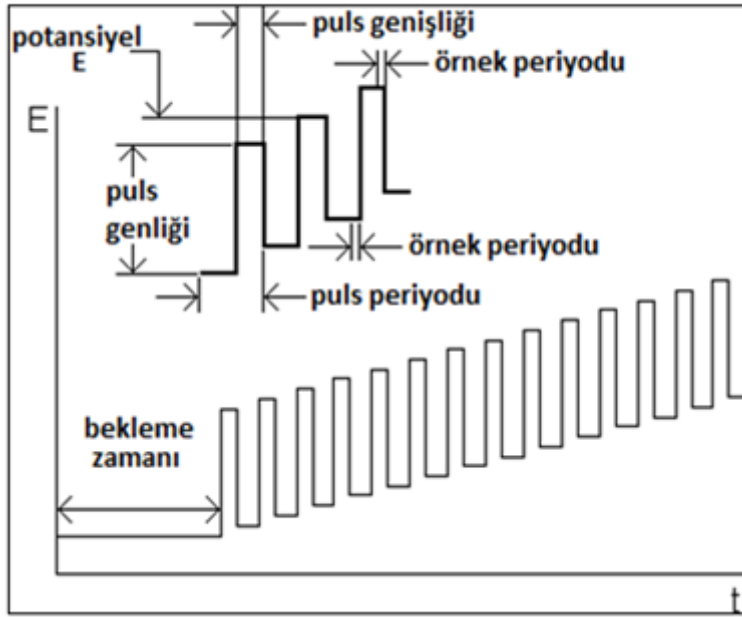
Şekil 3.3. Dönüşümlü voltametride uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi ve akım potansiyel eğrisi (voltamogram)

CV tekniği daha çok elektrot mekanizmalarının incelenmesinde, adsorpsiyon olayının araştırılmasında ve kinetik çalışmalarda kullanılır [42].

3.4. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)

Birçok organik ve inorganik elektroaktif türlerin eser miktarlarda tayininde diferansiyel puls voltametrisi kullanılır. DPV’de yavaşça yükselen bir doğrusal akım sinyali üzerine yükseklikleri sabit voltaj pulslarının üst üste bindirilmesiyle oluşan uyarıcı sinyal kullanılmaktadır. Akım ölçümleri puls uygulamasından az önce ve uygulamanın sonunda yapılarak ikisinin farkı alınır (Şekil 3.3) [38].

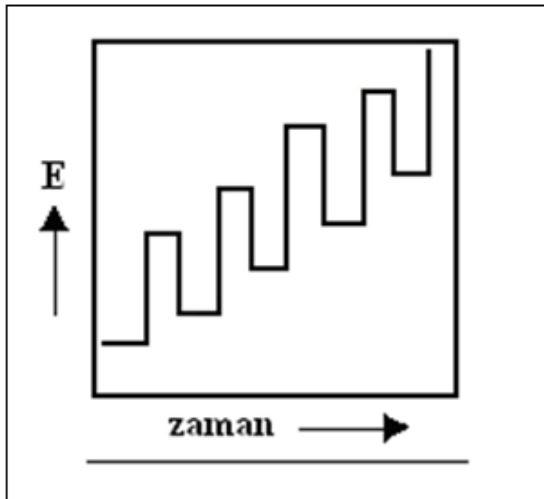
Puls genliğinin artması ile pik akımı artarken, aynı zamanda pik genişliği de artar. Bu nedenle pratikte genliği 25 – 30 mV düzeyinde olan puls akımı ve tarama hızı 5 mV/s olan doğru akım kullanılır. DPV’nin duyarlılığı 10^{-7} - 10^{-8} M düzeyinde olup, seçiciliği de yüksektir [39].



Şekil 3.4. Diferansiyel puls voltametri için potansiyel-zaman değişimi

3.5. Kare Dalga voltametri (SWV)

Şekil 3.3’de kare dalga voltametrisinde elde edilen basamaklı sinyal görülmektedir. Basamaklı sinyalde her basamağın boy ve puls periyodu eşit olup bu yaklaşık 5 ms civarındadır.



Şekil 3.5. Kare dalga voltametrde puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

SWV’nin en büyük üstünlüğü oldukça hızlı bir teknik olmasıdır. Etkin tarama hızı, kare dalganın frekansı (f) ve basamak yüksekliği (E_s) değiştirilerek belirlenir. SWV’de 1 V/s’lik

tarama hızına kolaylıkla ulaşılabilir ve böylece, birkaç saniye içinde voltamogramlar kaydedilebilmektedir [43]. DPV voltamogramlarının tamamlanmasında gereken ortalama 2-3 dakika süre ile karşılaştırıldığında, SWV'nin analiz süresini önemli ölçüde kısalttığı görülmektedir SWV yönteminin bir başka önemli üstünlüğü de kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkılarının minimuma indirilmiş olmasıdır [44]. SWV'de net akım hem ileri hem de geri puls akımlarından daha büyüktür. Bu nedenle, voltametrik pik genellikle oldukça kolay okunur. Bu da, yöntemin doğruluğunu artırır aynı zamanda diferansiyel puls voltametrisinden daha yüksek duyarlılığın elde edilmesini sağlamaktadır. Böylece, çok düşük tayin sınırlarına inilebilmektedir [45].

3.6. Sıyırma Voltametrisi (SV)

Sıyırma yöntemi çok basit olarak şöyle tanımlanabilir. Bir ön deriştirme basamağında elektrot üzerinde biriktirilen türün, sonra uygun bir voltametrik teknikle sıyrılarak tekrar çözeltiye gönderilmesi işlemidir. Sıyırma voltametrisi üç basamaklı bir işlem olup elektrot yüzeyinde birikebilen bir çok türe uygundur.

Sıyırma voltametrisinde birinci basamakta analit uygun bir potansiyelde elektroliz edilerek elektrot yüzeyinde biriktirilir. Bu basamak aynı zamanda bir zenginleştirme basamağıdır. Çünkü birkaç mL hacimdeki analit, bir mikro elektrot üzerinde belli bir süre biriktirilerek küçük bir hacimde toplanmış olur. Bu basamakta daha çok analiti elektrot yüzeyinde toplamak için, çözelti elektroliz süresi boyunca karıştırılır. Karıştırma işlemi bir manyetik karıştırıcı ve çözelti içerisinde bulunan mini bir balıkla yapılır. Buna ilave olarak çözeltilen belli bir basınçta inert bir gaz da geçirilebilir. Burada biriktirme potansiyeli ve karıştırma süresi çok önemlidir. Tekrarlanabilen sonuçlar elde edebilmek için her tekrar deneyinde aynı biriktirme potansiyeli ve süresi kullanılmak zorundadır.

Sıyırma voltametrisinde ikinci basamak durulma basamağıdır. Elektroliz işlemi sona erdikten sonra çözeltildeki iyon hareketlerinin sona ermesi için bir süre (yaklaşık 5-10 saniye) beklenerek çözeltilenin durulması sağlanır.

Üçüncü basamak ise tekrar sıyırma basamağıdır. Bu basamakta elektrot yüzeyinde biriktirilen analit uygun bir voltametrik yöntemle tekrar çözeltiye sıyrılır. Sıyırma voltametrisi adını bu basamaktan alır. Örneğin Cu (II) tayini yapmış olalım ve son basamakta kare dalga voltametrisi

yapmış olalım, elektrot yüzeyindeki analiti anodik yöntemle tekrar yükseltgediğimiz için metodun adı, “Kare dalga anodik sıyırma voltameterisi” olur.

Sıyırma voltameterisini: 1. Anodik, 2. Katodik, 3. Potansiyometrik, 4. Adsorptif sıyırma yöntemleri olarak dört grupta inceleyebiliriz [40].

3.6.1. Anodik sıyırma voltameterisi (ASV)

Anodik sıyırma voltameterisi, sıyırma teknikleri arasında en yaygın kullanım alanına sahip olan tekniktir. Anodik sıyırma voltameterisi, metal iyonlarının çalışma elektrodu yüzeyinde önderiştirilmesi yapılır. Bu adımda elektrodun potansiyeli, analizi yapılacak olan metalin indirgenme potansiyelinden daha katodik bir potansiyelde, belli bir süre (t) tutulur. Sonuçların doğru elde edilmesi için çözeltinin karıştırma hızı, biriktirme süresi ve sıcaklık analiz boyunca değişmemesi gerekir [41]. Sıyırma analizinde biriktirme adımının ardından karıştırma durdurularak bir süre beklenir. Bu durulma süresinde madde derişimi çözelti içinde homojen şekilde dağılma fırsatını bulur ve bundan sonra okunacak olan akımın difüzyon akımı olması sağlanır [42].

Sıyırma adımımda, elektrot potansiyeli anodik yönde ilerlerken elektrotta birikmiş olan madde, yükseltgenme potansiyeline ulaştığında bir akım oluşturur. Sıyırma akımı, Maddenin elektrottaki ve çözeltideki derişimi sıyırma akımını doğru orantı ile etkiler [43]. Anodik sıyırma voltameterisinde anodik yönde potansiyel taraması yapılırken katodik sıyırma voltameterisinde ise biriktirme anodik yönde, sıyırma ise katodik yönde yapılmaktadır [44].

3.6.2. Katodik sıyırma voltameterisi (CSV)

Katodik sıyırma voltameterisi yöntemine, anodik sıyırma voltameterisinin ayna görüntüsü denilebilir. Bu yöntem ile anyonlar ve moleküller tayin edilebilir. CSV organik ve inorganik bileşenlerin geniş bir kısmının tayini için, civa ile çözünmeyen bir tuzoluşturur, daha sonra negatif yöne doğru potansiyel taramasıyla sıyırma işlemi yapılır. Oluşan indirgenme pik akımlarından yararlanılarak analitin tayini gerçekleştirilir [45]. Eğer elektrot yüzeyinde çok madde toplanırsa sıyırma piki bozulabilir. Bu nedenle KSV çok seyreltik çözeltilerin analizinde uygun yöntem olarak kabul edilir [46].

3.6.3. Adsorptif sıyırma voltametrisi (AdSV)

Adsorptif sıyırma voltametrisi, adsorpsiyon mekanizmasına ve elektrot reaksiyonuna bakılmaksızın, analitin yüzeyde birikmesine ve bazı voltametrik yöntemlerle analitin indirgenmesine veya yükseltgenmesine dayanır [47]. AdSV’de ön deriştirme elektrolitik yolla değil fiziksel olarak maddenin adsorpsiyonu ile sağlanır. AdSV birçok mikromolar ve nanomolar türlerin analizinde kullanılır [48].

3.6.4. Potansiyometrik sıyırma voltametrisi (PSV)

Sıyırma voltametresinin ilk aşaması olan ön deriştirme aşaması ASV’ne benzer şekilde yani metal iyonları negatif potansiyel altında önderiştirilir. Potansiyometrik sıyırma voltametresinin, anodik sıyırma voltametresinden ve diğer sıyırma voltametrelerinden farkı sıyırma aşamasında elektrot yüzeyinde ön deriştirilen metallerin çözündürülmesi kimyasal yolla sağlanır [50].

3.7. Kalem Grafit Elektrot

Karbon esaslı elektrotlardan voltametrik sensör olarak karbon pasta, camsı karbon, pirolitik grafit, karbon fiber, grafit kompozit elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Kalem grafit (kalem ucu) elektrotlar (pencil graphite electrode, PGE) 1990’lı yılların sonundan başlayarak camsı karbon elektrot (GCE) ve karbon pasta elektrotlara (CPE) karşı, tek kullanımlık olmaları ve çok düşük maliyetlerinden dolayı alternatif oluşturmaktadırlar [58]. Kalem uçları, doğal grafitin kil ve balmumu karışımı içerisine dağılması ve ardından ısıtıl işlem uygulanması ile üretilmektedir. PGE’lar, karbon pasta ve pirolitik karbon kadar kırılğan ve camsı karbon elektrotlar kadar da sert değildir [59]. En büyük avantajlarından biri de kalem grafit elektrotlar tek kullanımlık oldukları için yüzey yenileme, parlatma gibi zaman alıcı işlemlere gerek yoktur. Dolayısıyla yeni bir elektrot yüzeyi yaratmak çok basit ve hızlı olup tekrar edilebilirlik yüksektir. Aynı zamanda PGE kullanılan materyalin azlığı ve kullanımdan sonra atılmak üzere kolay biriktirilmesi nedeniyle çevre duyarlılığı açısından çok cazip elektrotlardır [60].

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

4.1. Gümüşün Spektroskopik Olarak Tayinleri

Urbanova ve arkadaşları (2013); Ekstraktlarda gümüş tayini için bir kimyasal değiştirici olarak sitrik asitli Palladiumu kullanmışlardır. Çalışmalarında ulaştıkları tayin sınırı 5 ng g^{-1} olmuştur. Yöntemin doğruluğu altı farklı referans maddesi ile kanıtlamışlardır. Yöntemi toprak, sediman ve kanalizasyon çamuru örneklerinde Ag tayinine uygulamışlardır [61].

Li ve arkadaşları (2017); Azot katkılı karbon noktalarının (N-CD) Ag^+ tayini için uygun bir flüoresan probu olduğunu göstermişler. Hidrotermal yoluyla öncül olarak Salecan ve disiyandiamid kullanılarak mavi yayan N-CD'ler üretmişlerdir. Bu çalışmada elde ettikleri tayin sınırı $1,12 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ olmuştur [62].

Kocurova ve arkadaşları (2011); Geliştirdikleri yöntemde AgI_2^- ve bisindokarbosiyanin klorür (BDIC) reaktifinin iyon birleşimi oluşumunu, ardından oluşan iyon birleştiricinin dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonunu (DLLME) ve ardından UV-Vis spektrofotometrik saptamasını temel almışlardır. Yöntemde $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ tayin sınırına ulaşılmıştır. Yöntemi yarı iletken ince filmler gibi gerçek numunelerde gümüş tayinine uygulamışlardır [63].

Firooz ve arkadaşları (2015); Çalışmalarında optik sensör sentezlemişler. Sensör, 7-(1H-indol-3-ilmetil)-5,6,7,8,9,10-heksahidro-2H-1,13,4,7,10-benzodioksatriaza siklopentadekin 3,11(4H,12H) –dioniyonofor ve PVC membranında kromoiyonofor olarak ETH-5294 kullanılarak sentezlenmiştir. Optik sensörün hazırlanması ve Ag(I) 'in belirlenmesinde çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiş ve optimize ettikten sonra $2,27 \times 10^{-11}$ - $1,13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ aralığında doğrusal çalışma aralığını elde etmişler ve gümüşün tayin sınırı 9.5 pmol L^{-1} gözlemlemişlerdir [64].

Manzoori ve arkadaşları (2007); Elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ile gümüşün ön konsantrasyonu için bir bulut noktası ekstraksiyonu (CPE) metodolojisi yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri yöntem kenetleme maddesi eklemekten iyonik olmayan yüzey aktif madde polietilen glikol mono-p-nonilfenil (PONPE 7,5) kullanılarak pH 9 da gümüş ekstraksiyonuna dayanmaktadır. Geliştirdikleri yöntemde tayin sınırını $1,2 \text{ ng l}^{-1}$ elde etmişlerdir ve yöntemle suda gümüşün tayini yapılmıştır [65].

Ghaedi ve arkadaşları (2019); Yaptıkları çalışmanın analitik prosedürü, bis ((1H-benzo [d] imidazol-2il) etil) sülfan (BIES) ile kompleks halinde olan ve santrifüjlemeden sonra oktilfenoksi-polietoksietanol (Triton X-114) açısından zengin faza kantitatif olarak ekstrakte edilmiş alt metallerin oluşumunu içermiştir. Alfa atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile analiz edilmeden önce yüzey aktif madde açısından zengin faza 1 mol L⁻¹ HNO₃ ile asitleştirilmiş metanol eklemiştir. Deney için optimum koşullar sağladıktan sonra gümüşün tayin sınırı 1,4 ng mL⁻¹ elde etmişlerdir [66].

Tuzen ve arkadaşları (2009); Bu çalışmada Bacillusphaericus yüklü Chromosorb 106 (BSL 106) üzerindeki nikel (II) ve gümüş (I) 'in ön konsantrasyonun ayrılması için bir biyosorpsiyon prosedürü sunmuşlar. Gümüş için tayin sınırı 1,05 µg L⁻¹ elde edilmiştir. Geliştirilen prosedürün doğruluğu, NIST SRM 2711 Montana toprağı ve GBW 07310 Stream sediment sertifikalı referans materyalleri analiz edilerek test edilmiştir [67].

Soylak ve arkadaşları (2007); Alev atomik absorpsiyon spektrometrik tayinlerinden önce eser miktarlarda Ag (I) ve Pb (II) için bir zenginleştirme yöntemi belirlemişler. Ön-konsantrasyon / ayırma prosedürü, Ag (I) ve Pb (II) 'nin amonyum pirolidinditiyokarbamat (APDC) ile şelat oluşumuna ve şelatların selüloz nitrat membran filtresi üzerinde tutulmasına dayanmıştır. Çalışma için tüm optimum koşullar sağlanmış ve gümüşün tayin sınırı 4,6 µg L⁻¹ olarak elde edilmiştir [68].

Herce-Sesa ve arkadaşları (2019); Çalışmalarında, deniz sularında organik gümüşten, deniz suyunda çalışan iyonik triheksiltetradesilfosfonyum klorür (Cyphos® 101) kullanılarak iki fazlı bir solvent çubuğu mikro ekstraksiyon yöntemi uygulamışlar. Sistemi doğrudan gerçek deniz suyuna uygulamışlar. Yöntem için tayin sınırı 0,4 ng L⁻¹ tayin edilmiştir [69].

Tunceli ve A. R. Türker (2000); Gümüşü Amberlite XAD-16 ile kolon ön konsantrasyon yöntemi kullanarak ve elüsyondan sonra Alev AAS ile belirlemesini önermişlerdir. Çalışmalarının asidik ortamda ve Fe, Cu, Ni, Na, K, Ca, Mg gibi yüksek miktarda yabancı katyonlarından varlığında gerçekleştirilmiştir ve tayin sınırı 0,047 mg L⁻¹ elde edilmiştir. Yöntem alaşımdaki gümüş tayini için önerilmiştir [70].

Lopez-Lopez ve arkadaşları (2016); Solvent bar mikro ekstraksiyonu (SBME), Ag'nin iyonik sıvı Aliquat 336®'ın mikro-hacminde kerosen çözeltisinde ön konsantrasyonuna izin

verirliyinden yararlanarak yöntem geliştirmişlerdir. Sintetik deniz suyu kullanılarak yöntem için optimal koşulları belirlemişlerdir. Bu yöntemle elde ettikleri tayin sınırı $0,009 \text{ ng L}^{-1}$ olmuştur [71].

Sayed ve arkadaşları (2016); Alev atomik absorpsiyon spektrometrisi ile tayin edilmesinde gümüşün ön konsantrasyonu için yeni ligandsız dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücüler olarak karbon tetraklorür ve etanol kullanmışlardır. Optimum koşullar sağlandıktan sonra yaptıkları çalışma için tayin sınırını $1,2 \text{ ng mL}^{-1}$ elde etmişlerdir [72].

Firooz ve arkadaşları (2012); Gümüş iyonlarının tayini için yeni optik sensör üretmişlerdir. Ag^+ belirlenmesi için çeşitli parametrelerin etkisini incelemiş ve optimize etmişlerdir. Optimum koşullar sağlandıktan sonra kullanılan spektroskopik yöntemle tayin sınırı $2,8 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ elde etmişlerdir. Son olarak sensorü gerçek numunelerde gümüşün tayini için uygulamışlardır [73].

Gao ve arkadaşları (2010); Önerdikleri prosedürde, tek adımlı ekstraksiyon elde etmek için DDTC yerine Ni-DDTC kompleksi kullanmışlardır. $8000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, $4000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Co}^{2+}$, $4000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ ve $5000 \text{ mg L}^{-1} \text{ Al}^{3+}$ 'nın $80 \text{ g L}^{-1} \text{ Ag}$ tayini üzerinde belirgin girişim etkisi olmadığını göstermişlerdir. Ag için LOD değeri $1,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ tayin etmişlerdir. Önerdikleri yöntemin doğruluğunu referans materyallerle (GBW 07405, GBW 07311 ve GBW 07260) doğrulamışlardır [74].

Katarina ve arkadaşları (2006); Baz materyal olarak kitosan, etilendiamin tipi kitosan kullanan yeni bir kenetleme reçinesi geliştirmişlerdir. Önerilen yöntem, 50 kat zenginleştirme faktörü için $0,7 \text{ pg mL}^{-1}$ tayin sınırını vermiş ve musluk, nehir ve deniz suyu örneklerinde gümüş tayinine uygulamışlardır [75].

Manzoori ve arkadaşları (2003); Ditizon (difeniltiyokarbazon), ilk kez bulut noktası ekstraksiyonunda kompleks yapıcı bir madde olarak kullanılmış ve gümüşün seçici ön konsantrasyonu için uygulanmıştır. $3\text{--}200 \text{ ng mL}^{-1}$ aralığında doğrusal çalışma aralığı ve $0,56 \text{ ng mL}^{-1}$ tayin sınırı elde etmişlerdir. Son olarak su numunelerinde gümüş tayini yapmışlardır [76].

Yang ve arkadaşları (2017); Alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile sudaki gümüş eser seviyelerinin belirlenmesinden önce bir konsantrasyon öncesi strateji olarak bir bulut noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemi kullanmışlardır. Ön zenginleştirme, iyonik olmayan sürfaktantriton X-114'ün, ikincisinin oluşturduğu bir misel fazda çözünür olduğu Ag (I) / dietilitiyokarbamat (DDTC) kompleksleri ile bulanıklaşan fenomenlerine dayanmaktadır. Geliştirilen yöntem için LOD değeri $0,3 \text{ ng mL}^{-1}$ olarak elde etmişlerdir. En son olarak yöntemi, nehir suyu ve musluk suyu gibi su örneklerinde gümüş eser seviyelerinin tespiti için uygulamışlardır [77].

Rastegarzadeh ve arkadaşları (2015); Alev atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile gümüş tayini için dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri yöntem Ag (I) 'in 2-merkaptobenzimidazol ile kompleks oluşumu ile gümüşün ön konsantre edilmesine dayanır ve ekstraksiyon için karbon tetraklorit ve dağıtıcı çözücü olarak aseton kullanılarak DLLME prosedürü ile ekstre edilmesine dayanmıştır ve $0,41 \text{ ng mL}^{-1}$ tayin sınırı elde edilmiştir [78].

Ashkenani ve arkadaşları (2012); N- (4- {4- [(anilinocarbothioyl) kullanarak çeşitli ortamlarda Au (III) ve Ag (I) 'in hızlı ve eş zamanlı olarak ayrılması ve önceden konsantre edilmesi için yeni ve yeşil renkli bir sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon prosedürü önermişlerdir. Yaptıkları çalışmada Ag için LOD değeri $2,6 \text{ ng L}^{-1}$ elde edilmiştir. Yöntemi doğal su ve saç örneklerinde Au ve Ag tayini için uygulamışlardır [79].

4.2. Gümüşün Elektrokimyasal Tayinleri

Sadok ve arkadaşları (2018); Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile Ag (I) tayini için elektrodepozitli kurşun nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş, tiyol-fonksiyonelleştirilmiş, polisiloksan filmi ile kaplanmış camı karbon elektrotu kullanmışlardır. 90 s biriktirme süresinden sonra tayin sınırını $1,2 \text{ pmol L}^{-1}$ ve $4,1 \text{ pmol L}^{-1}$ elde etmişlerdir. Geliştirdikleri yöntemi suda gümüş tayini için uygulamışlardır [80].

Zhiani ve arkadaşları (2016); Yaptıkları çalışmanın Elektrokimyasal prosedürü, nano boyutlu gümüş ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) ile modifiye karbon pasta elektrotunun (MCPE) yüzeyindeki gümüş iyonlarının birikmesine dayanıyor. Çalışma için

optimal koşulları sağlandıktan sonra gümüş için LOD değeri $1,2 \times 10^{-10}$ tayin etmişlerdir. Çalışmanın doğruluğunu referans materyallerle kanıtlamışlardır [81].

El-Mai ve arkadaşları (2016); Sulu ortamlarda gümüş tayini için diferansiyel puls anodik sıyırma voltametrisi (DPASV) ile modifiye karbon pasta elektrotu (MCPE) kullanılarak yöntem geliştirmişlerdir. Modifiye prosesi, 2-hidroksibenzaldehit benzoilhidrazonun (2-HBBH) karbon pastası elektroduna modifiye olunmasıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma için optimum koşullar sağlanmış ve LOD değeri $1,1 \text{ ng L}^{-1}$ elde etmişlerdir. Sonuçlar endüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) ile karşılaştırmışlardır [82].

Staden ve arkadaşları (2010); Elmas pasta elektrodu kullanarak, DPV yöntemiyle gümüş tayini yapmışlardır. Çalışma için optimum koşullar sağlandıktan sonra doğal elmasta tayin sınırı $10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ elde etmişlerdir [83].

Afkhami ve arkadaşları (2015); Gümüş (I) iyon miktarının tespiti için yeni bir nanografen karbon kompozit potansiyometrik sensör üretmişlerdir. Sensörün tayin sınırı $4,17 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ elde edilmiştir. Geliştirilen sensör gümüş radyolojik film, çevre ve ilaç örneklerinin belirlenmesinde kullanılmışlardır [84].

Rohani ve arkadaşları (2010); Çalışma elektrodu olarak 4- (2-piridizo) -resorsinol (PAR) ile modifiye edilmiş karbon seramik elektrot (CCE) kullanmışlardır. Bu çalışma için DPV yöntemi kullanmışlardır. Gümüşün tayin sınırı $0,123 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ elde etmişlerdir. Prosedür, X-ışını fotografik filmlerinde ve süper alaşımlı numunelerde gümüşü (I) belirlemek için uygulamışlardır [85].

Liu ve arkadaşları (2010); Ag^+ miktar tespiti için P-tolüensülfonik asit (PTSA) ile katkılı polianilin (PAn) içeren Langmuir-Blodgett filmi (LB) ile kaplanmış, camı karbon elektrodundan (GCE) yapılmış elektrokimyasal sensör (LB/PAn-PTSA/GCE) geliştirmişlerdir. LB/PAn-PTSA/GCE sensörünün elektrokimyasal özelliklerini elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve dönüşümlü voltametri kullanarak incelemişlerdir. Geliştirdikleri LB/PAn-PTSA/GCE sensörünü sıyırma voltammetrisi kullanılarak pH 5,0'da Ag^+ miktarını belirlemişlerdir. Çalışma için elde ettikleri tayin sınırı $4,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ olmuştur [86].

Shamsipur ve arkadaşları (2014); Çapraz bağlama maddesi olarak etilenglikol dimetakrilat ve 1,10-fenantrolin alt ünitesini içeren bir azo-tiyoeter kronu kullanarak etilen kopolimerizasyonu yoluyla yeni nano boyutlu gümüş (I) iyon baskılı polimer (IIP) hazırlamışlar. Çalışmada elde ettikleri LOD değeri $2,2 \times 10^{-8}$ M olmuştur [87].

Yang ve arkadaşları (2013); Ag^+ iyonlarının sulu çözeltilerde tespiti için $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ nanopartiküllerin yüzeyindeki seçici birikimine dayanarak, Ag^+ nın tespiti için manyetik elektrokimyasal yöntem gösterilmiştir. Optimum şartlar sağlandıktan sonra doğrusal çalışma aralığı 0,117-17,7 $\mu\text{mol/L}$ ve tayin sınırı 59 nmol/L elde etmişlerdir [88].

Radulescu ve arkadaşları (2010); Ag (I) 'in belirlenmesi için sentezlenmiş bir N- (2-aminoetil)-4,4'-bipiridin (ABP) esas alınarak modifiye camı karbon elektrodu geliştirmişler ve yöntem olarak DPV kullanmışlardır. Çalışma için tayin sınırı 0,025 μM elde etmişlerdir. Geliştirilen sensör, standart ekleme yöntemi kullanılarak su örneklerinde Ag (I) tayinine uygulamışlardır [89].

Li ve arkadaşları (2005); Alizarin menekşe modifiye karbon pasta elektrodu kullanarak Ag(I) tayini için yöntem geliştirilmiştir. Çalışmalarını adsorptif sıyırma voltametrisi ile gerçekleştirmişler. 180s biriktirme süresinden sonra tayin sınırı $1,0 \times 10^{-10}$ mol/L ve doğrusal çalışma aralığı $3,0 \times 10^{-10}$ - $1,2 \times 10^{-7}$ mol/L elde etmişlerdir. Geliştirdikleri yöntem atık su ve çinko alaşımı örneklerinde gümüş tayini için kullanmışlardır [90].

Mikelova ve arkadaşları (2007); Elektrokimyasal dedektörle (HPLC-ED) birleştirilmiş sıvı kromatografi kullanmışlardır. Temel kromatografik parametrelerin optimizasyonu yapıldıktan sonra elde ettikleri tayin sınırı 20 nmol/dm³ olmuştur [91].

Javanbakhat ve arkadaşları (2009); Feniltiyo-nanoporoz silika jeli ile kimyasal olarak modifiye edilmiş bir karbon pasta elektrotunda (CPE) gümüş iyon tayini için anodik sıyırma voltammetrik (ASV) yöntemini sunmuşlardır. Çalışma için biriktirme potansiyeli -200 mV ve biriktirme süresini 300s belirlemişlerdir. Geliştirdikleri sensör için tayin sınırı 5 pmol/L elde olunmuştur. Çalışmanın doğruluğu, geri kazanım deneyleri ve grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometrisi ile analizler yoluyla değerlendirmişlerdir [92].

Mohadesi ve arkadaşları (2007); 3-amino-2-merkaptokinazolin-4 (3H) ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotunda gümüşün tayini için diferansiyel puls anodik sıyırma voltammetrik yöntemi geliştirmişlerdir. Analiz 12 dk karıştırılmakla biriktirme süresinden sonra tayin sınırı $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ elde etmişlerdir. Son olarak rosedürü, X ışını fotografik filmlerinde ve doğal sularda gümüş (I) tayinine uygulamışlardır [93].

Labar ve arkadaşları (1997); Gümüş (I) ve bakırın (II) eşzamanlı olarak belirlenmesi için karbon pastası elektrodunda (CPE) anodik sıyırma voltammetrisi (ASV) ile çalışma yapmışlardır. Optimum koşullar asidik çözeltilerden (pH 0,1) nötr ve bazik (pH 9,7) ortamlara kadar değişen 14 farklı destek elektrolitinde incelenmekle ve elektro-çökeltme ve sıyırma aşamalarını düzenleyen parametreler, her ortam için, sözde voltamogramların kullanımıyla karakterize edilmiştir. Gümüş için doğrusal çalışma aralığı $0,05-150 \mu\text{g L}^{-1}$ elde etmişlerdir [94].

Zejli ve arkadaşları (2007); Gümüşün sıyırma voltammetrisi ile tayini için modifiye platin elektrodu kullanmışlardır. Monomertiyofenin elektropolimerizasyonuna dayanan filmlerin biriktirilmesi, potansiyelin 0 ila 1,6 V arasında pozitif değerlere çevrilmesiyle gerçekleştirmişlerdir. Gümüş için tayin sınırı $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ elde etmişlerdir [95].



5. MATERİYAL VE YÖNTEM

5.1. Kullanılan Cihazlar

Voltametre cihazı

SWASV tekniği ile yapılan çalışmalarda CH instrument firmasına polarografik mod ilave ettirilen CHI 1230B Electrochemical Workstation cihazı kullanılmıştır.

pH metre

Çalışmalarda Thermo Orion firmasının 5 Star modeli olan pH metre kullanılmıştır.

5.2. Elektrokimyasal Hücre ve Kullanılan Elektrotlar

Çalışmalarda üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma hücresi olarak kendimiz tarafından imal edilen bir çalışma standı kullanıldı. Referans elektrot olarak sulu ortamda Ag/AgCl (KCl doygun) kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak kalem grafit elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır.



Şekil 5.1. Ag/AgCl (Doygun KCl) referans elektrot



Şekil 5.2. Platin tel karşıt elektrot

5.3. Kullanılan Yazılımlar

Deneylerde CH-Instruments firmasının CHI 1230B modeli olan Elektro analitik ölçüm cihazı ile birlikte gelen orijinal yazılım kullanılmıştır.

5.4. Deiyonize Su

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan ultra saf su, Millipore Milli Q A-10 cihazından temin edilmiştir. Ultra saf suyun direnci, 18,2 MΩ' dur.

5.5. Çözeltilerin Hazırlanması

Tüm deneysel çalışmalar boyunca kullanılan kimyasal ve sarf malzemeler, Merck ve Sigma Aldrich'den temin edilmiş ve analitik saflıkta olup hiç biri için saflaştırma yoluna gidilmemiştir. Çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. 10^{-3} M'dan daha seyreltik çözeltiler günlük hazırlanmıştır.

5.5.1. Britton-Robinson (BR) tamponu

Britton-Robinson (BR) tampon çözeltisinin hazırlanması için 0,5725 mL mutlak (glasiyal) asetik asit, % 85'lik 0,6725 mL fosforik asit ve 0,618 g borik asit karıştırılarak, saf su ile hacmi 250 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan BR tamponundan 50 mL'lik kısımlar alınıp üzerine uygun

hacimlerde 0,2 M NaOH veya 0,2 M HCl çözeltisinden damla damla ilave edilerek pH'sı istenilen değerlere ayarlandı. Bu yöntemle pH 2,0 ile pH 10,0 arasında olan BR tampon çözeltileri hazırlandı.

5.5.2. Amonyak amonyum klorür tamponu

Amonyak-amonyum klorür tamponu: $d=0,8$ g/mL olan % 25'lik amonyak (merck) çözeltisinden 57 mL ile 6,75 gr saf amonyum klorür (merck) tuzu kullanılarak hazırlanmış ve hacmi 100 mL'ye tamamlanmıştır.

5.5.3. NaNO_3

0,850 gr NaNO_3 tartılarak 100 mL'lik ölçülü balona alındı. Önce az miktar saf suda çözüldü, daha sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

5.5.4. HNO_3

Nitrik asitten otomatik pipetle % 65'lik 7,15 mL 100 mL'lik ölçülü balona alındı. Önce az miktar saf suda çözüldü, daha sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

5.5.5. Asetik asit/Asetat tamponu

1,400 gr civarında sodyum asetat tartıldı ve 100 mL'lik ölçülü balona alınarak saf suda çözüldü, daha sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

5.5.6. KCl çözeltisi

0,746 gr KCl tartılarak 100 mL'lik ölçülü balona alındı. Önce az miktar saf suda çözüldü, daha sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

5.5.7. 1×10^{-1} M Ag^+ çözeltisi

0,425 gr gümüş nitrat tartılarak 25 mL'lik ölçülü balona alındı. Önce az miktar saf suda çözüldü, daha sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı. Gümüş çözeltisi günlük olarak hazırlandı.

5.5.8. 1×10^{-3} M Ag^+ çözeltisi

1×10^{-1} M gümüş çözeltisinden 100 μL 'lik kısım, 10 mL'lik ölçülü balona alındı. Önce az miktar saf suda çözöldü, daha sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

5.5.9. 1×10^{-4} M Ag^+ çözeltisi

1×10^{-1} M gümüş çözeltisinden 10 μL 'lik kısım, 10 mL'lik ölçölü balona alındı. Önce az miktar saf suda çözöldü, daha sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

5.5.10. 1×10^{-5} M Ag^+ çözeltisi

1×10^{-3} M gümüş çözeltisinden 100 μL 'lik kısım, 10 mL'lik ölçölü balona alındı. Önce az miktar saf suda çözöldü, daha sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

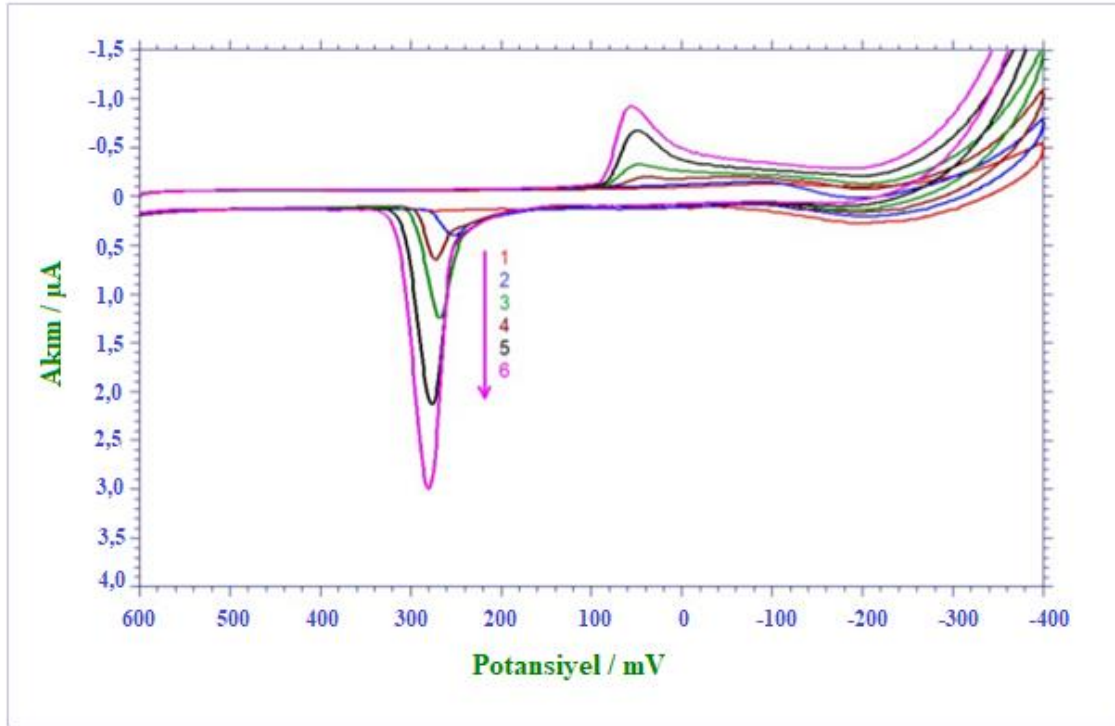
5.5.11. 1×10^{-6} M Ag^+ çözeltisi

1×10^{-3} M gümüş çözeltisinden 10 μL 'lik kısım, 10 mL'lik ölçölü balona alındı. Önce az miktar saf suda çözöldü, daha sonra hacim saf su ile işaret çizgisine kadar tamamlandı.

6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Gümüşün Kalitatif Tayini

Gümüşün kalitatif tayini amacıyla 5 mL BR tamponu içeren elektro kimyasal hücre içerisine alınan 0,050 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Ag^+ 'nın dönüşümlü voltamogramı alındığında katodik yönde Ag^+ (suda) + $e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ (k) indirgenmesine ve anodik yönde; Ag (k) $\rightleftharpoons \text{Ag}^+$ (suda) + e^- yükseltgenmesine ait birer tane pik verdiği gözlemlendi. Üzerine yapılan Ag^+ ilavelerinde de bu piklerin düzenli olarak büyüdüğü görüldü (Şekil 6.1).



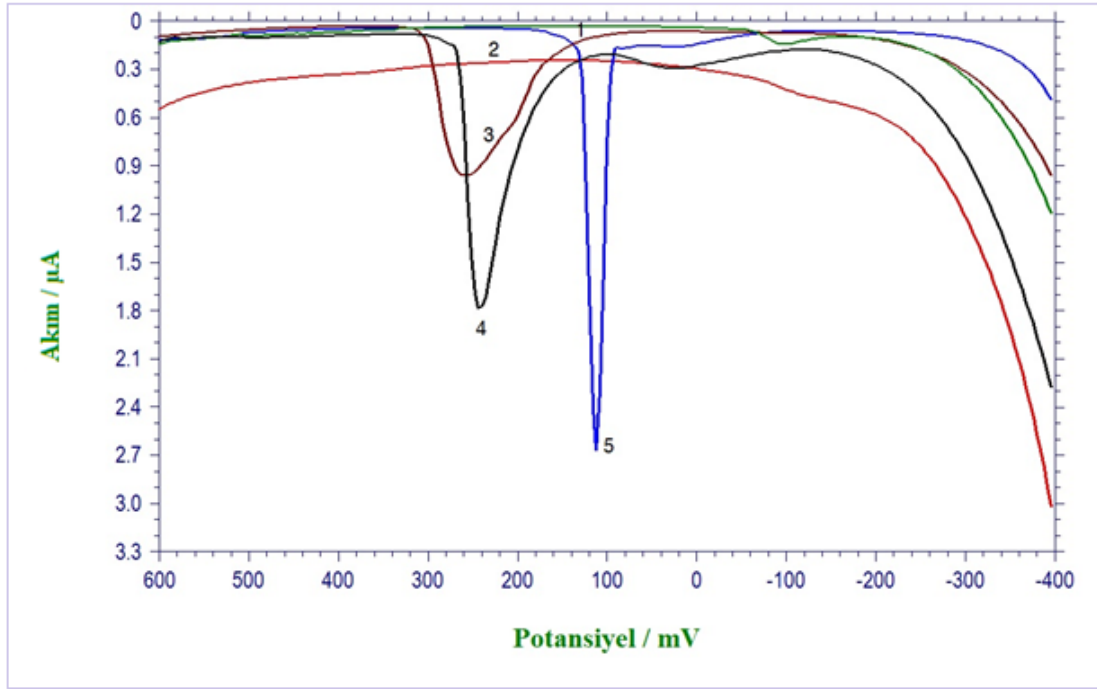
Şekil 6.1. Gümüşün elektrokimyasal olarak kantitatif tayini için yapılan çalışmalar

1. 5 mL pH =4 BR Tamponu,
2. $9,90 \times 10^{-6}$ M Ag^+
3. $1,94 \times 10^{-5}$ M Ag^+
4. $2,83 \times 10^{-5}$ M Ag^+
5. $3,63 \times 10^{-5}$ M Ag^+
6. $4,35 \times 10^{-5}$ M Ag^+

Voltamogramdan da görüldüğü gibi anodik pik katodik pikten daha büyüktür.

6.2. Destek Elektrolitin Belirlenmesi

Gümüşün farklı destek elektrolitlerle alınan voltamogramlarında Britton-Robinson (BR) tamponunda en iyi piki verdiği görülmüştür. Gümüş kalitatif tayini için; Asetik asit/Asetat tamponu, HNO_3 , NaNO_3 , BR tamponu ve $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ tamponu destek elektrolit olarak kullanıldı. Alınan kare dalga voltamogramları aşağıda verilmiştir (Şekil6.2)

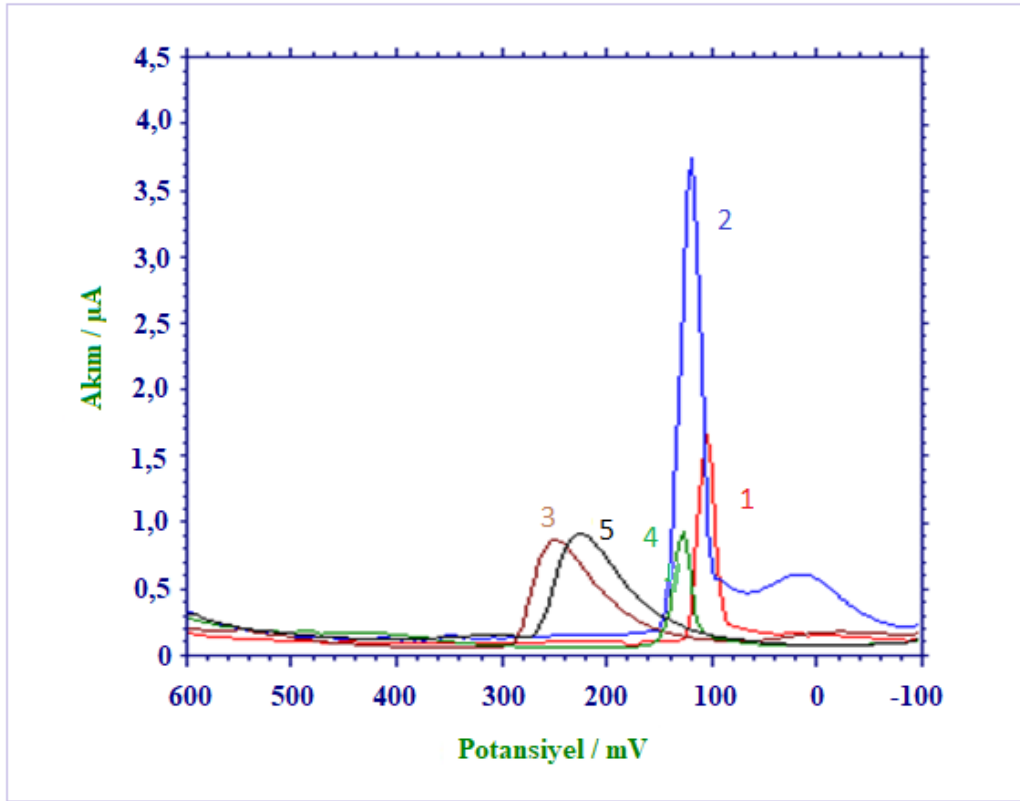


Şekil 6.2. Gümüşün farklı destek elektrolitlerde alınan voltamogramları

1. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$
2. $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCH}_3\text{COO}$ tamponu,
3. NaNO_3 ,
4. HNO_3 ,
5. BR tamponu,

6.3. Çalışma pH'sının Belirlenmesi

BR tamponunda gümüşün tayini için en uygun pH'nın belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalardan alınan voltamogramlarında, en uygun pH'nın 4,0 olduğu görülmüştür (Şekil 6.3.).



Şekil 6.3. pH'nın BR tamponunda $9,90 \times 10^{-8}$ M Ag^+ Anodik pikine etkisi

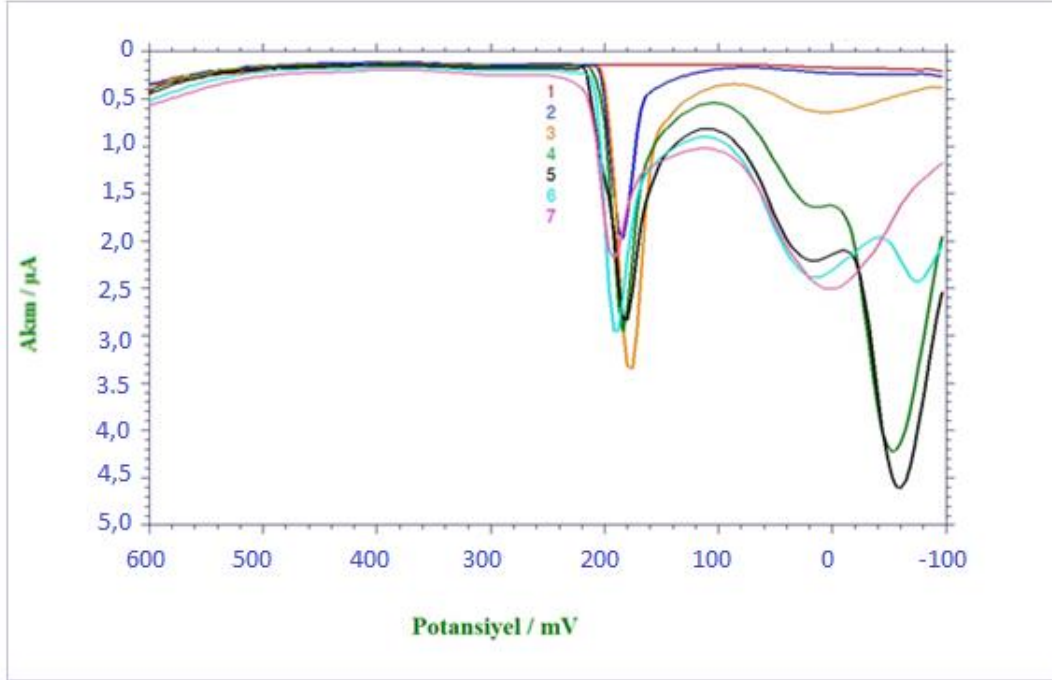
1. pH 2 BR tamponu,
2. pH 4 BR tamponu,
3. pH 6 BR tamponu,
4. pH 8 BR tamponu,
5. pH 10 BR tamponu

Şekilden görüldüğü gibi en yüksek pik BR pH 4 tamponunda gözlemlenmiştir. Sonraki tüm çalışmalarda BR pH 4 tamponu kullanılmıştır.

6.4. Biriktirme Potansiyelinin Belirlenmesi

Gümüşün kalitatif tayini için yapılan çalışmalardan anodik pikin katodik pikten çok daha büyük olduğu görülmüştü (Şekil 6.1). Buradan yola çıkarak gümüşün anodik sıyırma voltametri ile yapılacak tayinlerde daha düşük tayin sınırlarına ulaşılabilceği düşünüldü ve kare dalga anodik sıyırma voltametri ile devam etmeye karar verildi.

Biriktirme potansiyelinin belirlenmesi amacıyla hücre içerisine $9,901 \times 10^{-8}$ M Ag^{+} alındı. -0,1 V ile -0,6 V aralığında farklı biriktirme potansiyellerinde kare dalga anodik sıyırma voltamogramları alındığında en uygun biriktirme potansiyelinin -0,2 V olduğu görüldü (Şekil 6.4).



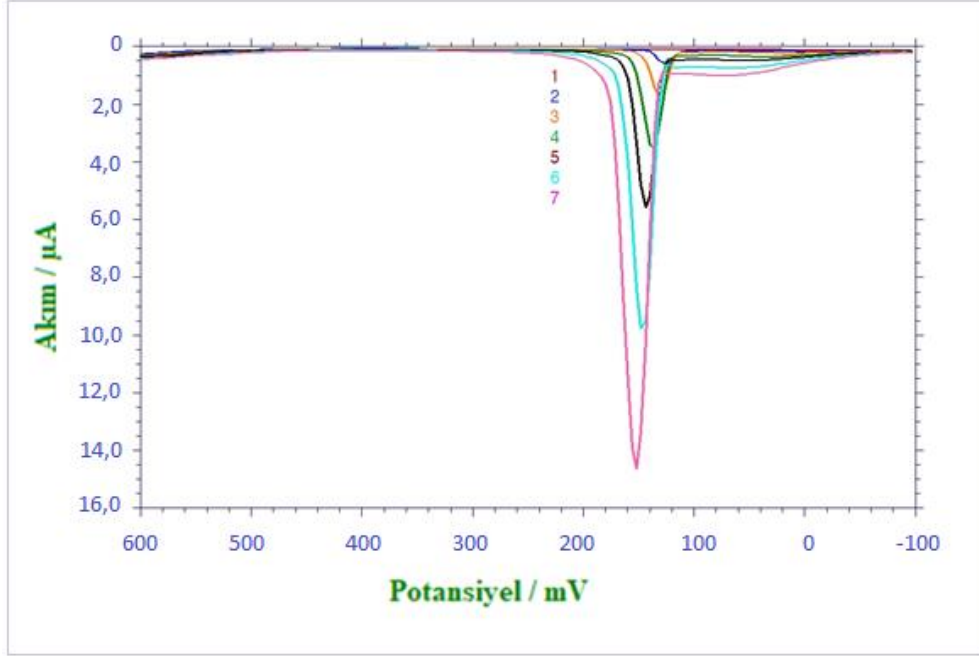
Şekil 6.4. 10 mL pH = 4 BR tamponunda, hücre içerisinde $9,901 \times 10^{-8}$ M Ag^{+} ün farklı biriktirme potansiyellerinde, SWASV ile alınan voltamogramları

1. 10 mL pH = 4 BR tamponu,
2. -0,1 V,
3. -0,2 V,
4. -0,3 V,
5. -0,4 V,
6. -0,5 V,
7. -0,6 V

6.5. Biriktirme Süresinin Belirlenmesi

Gümüşün kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile tayininde, biriktirme süresinin etkisinin belirlenmesi amacı ile hücre içerisine $9,901 \times 10^{-8}$ M gümüş iyonu alındı. 0 - 360 s arasında

değişen biriktirme sürelerinde voltamogramlar alındı. Süreyi artırdıkça piklerin daha da büyüdüğü gözlemlendi (Şekil 6.5).



Şekil 6.5. 10 mL pH 4,0 BR destek elektrolitinde içerisinde $9,901 \times 10^{-8}$ M Ag^+ 'ün farklı biriktirme sürelerinde SWAS Voltamogramları

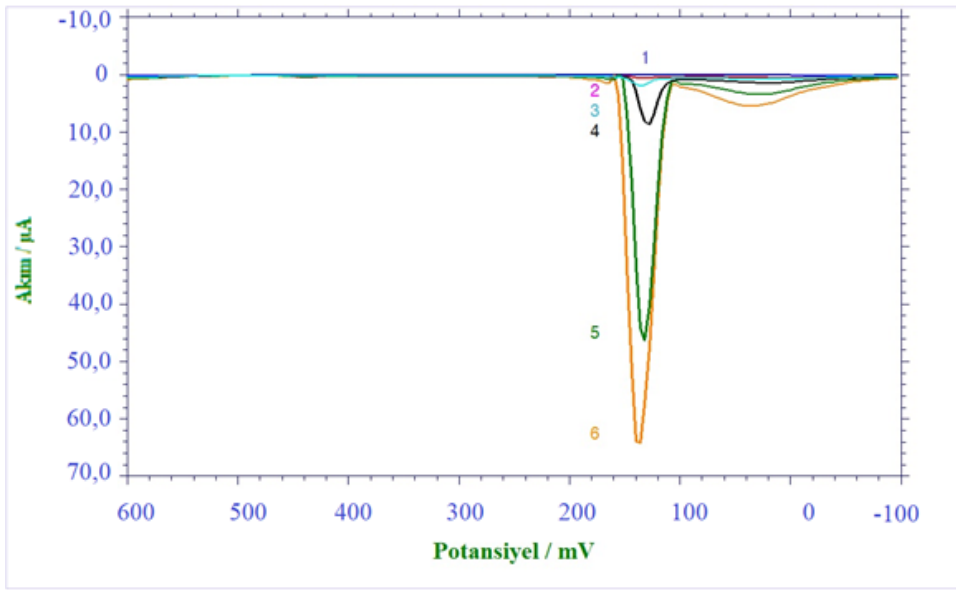
1. 1:10 mL pH 4 BR tamponu,
2. 60 s,
3. 120 s,
4. 180 s,
5. 240 s,
6. 300 s,
7. 360 s

6.6. Gümüşün Kantitatif Tayini

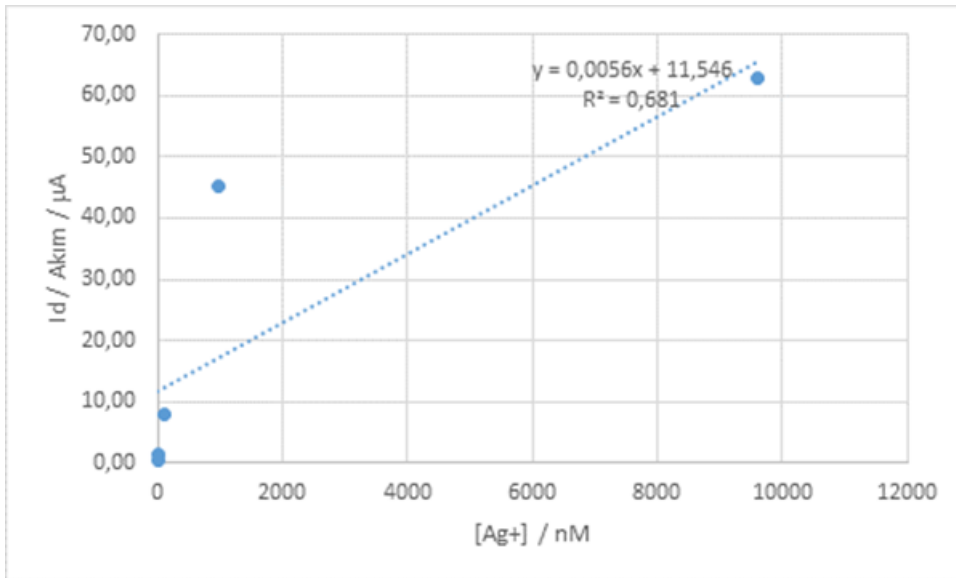
En uygun şartlar belirlendikten sonra Gümüşün kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile kantitatif tayinine geçildi. Bunun için standart gümüş çözeltileri hazırlandı. SWASV ile voltamogramları alındı. Sonuçlar Çizelge 6.1. de görülmektedir. Standart derişimine karşı pik akımları grafiğe geçirildi. Çalışma hücresi içerisine 10^{-3} M ve 10^{-6} M'lık standart gümüş iyonlarından ilave edilerek çok geniş bir aralıkta kalibrasyon grafiği çizildi. Sonuçlar beklendiği gibi doğrusallıktan saptı (Çizelge 6.2, Şekil 6.7 - 6.8).

Çizelge 6.1. Geniş aralıkta kalibrasyon grafiği çizmek için hazırlanan standart $[Ag^+]$ ve bu standartlarla alınan kare dalga anodik sıyırma sıyırma voltametri sonuçları

Standart						
No:	Hacmi (mL)	Derişimi	Hücre içi derişim	nM	Difüzyon akımı	mA
1	0,01	1,00E-06	9,99001E-10	1,00	3,70E-07	0,37
2	0,1	1,00E-06	9,8912E-09	9,89	1,53E-06	1,53
3	0,1	1,00E-05	9,79432E-08	97,94	8,02E-06	8,02
4	0,1	1,00E-04	9,69932E-07	969,93	4,51E-05	45,12
5	0,1	1,00E-03	9,60615E-06	9606,15	6,28E-05	62,75



Şekil 6.6. Çizelge 6.2'den elde edilen kalibrasyon grafiği çalışması

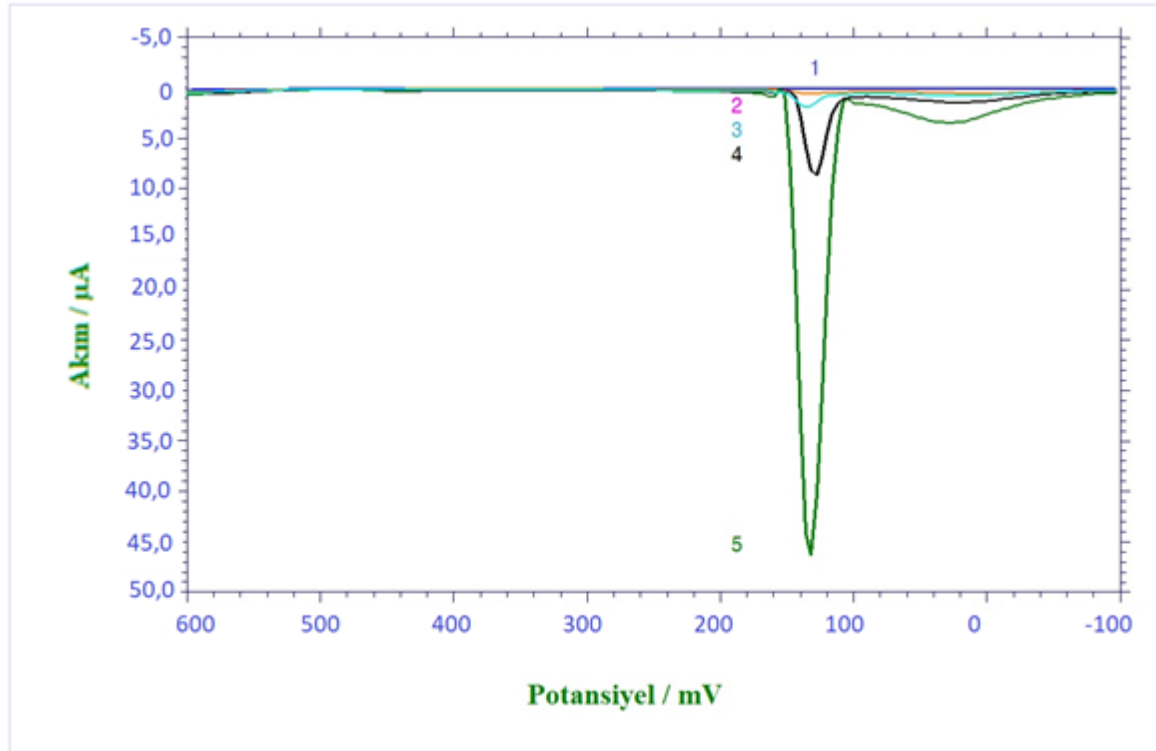


Şekil 6.7. Çizelge 6.2'den elde edilen kalibrasyon grafiği çalışması

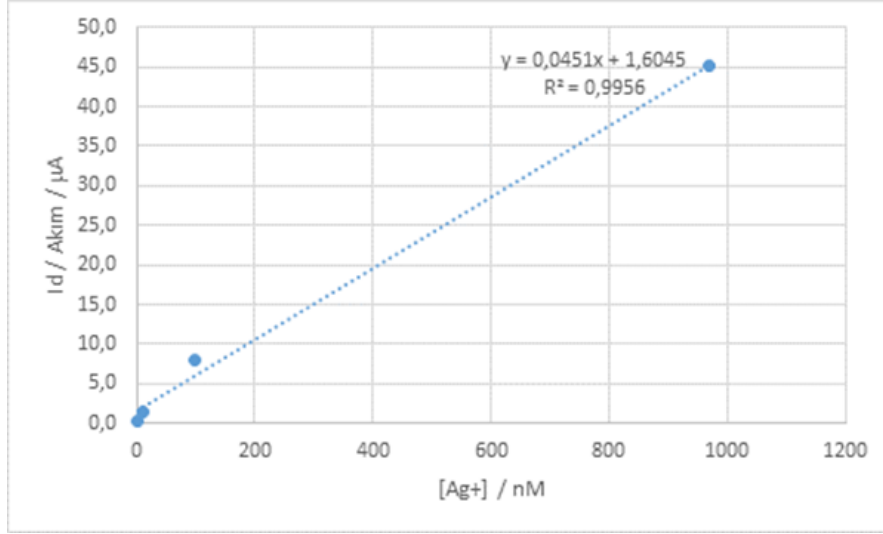
Çok geniş aralıkta yapılan kalibrasyon grafiği çalışmasında derişim arttıkça grafiğin doğrusallıktan saptığı görülmektedir. Kalibrasyon grafiği 10^{-4} M ve 10^{-6} M standart $[Ag^+]$ ile tekrar çizildi Çizelge 6.3, Şekil 6.9-6.10). Şekilden de görüldüğü gibi 10^{-3} M lık standartı çıkarıldığında doğrusallığı yüksek bir eğri elde edildi.

Çizelge 6.2. Geniş aralıkta kalibrasyon grafiği çizmek için hazırlanan standart $[Ag^+]$ ve bu standartlarla alınan kare dalga anodik sıyırma sıyırma voltametrisi sonuçları

Standart						
No:	Hacmi (mL)	Derişimi	Hücre içi derişim	nM	Difüzyon akımı	mA
1	0,01	1,00E-06	9,99001E-10	1,00	3,70E-07	0,37
2	0,1	1,00E-06	9,8912E-09	9,89	1,53E-06	1,53
3	0,1	1,00E-05	9,79432E-08	97,94	8,02E-06	8,02
4	0,1	1,00E-04	9,69932E-07	969,93	4,51E-05	45,12

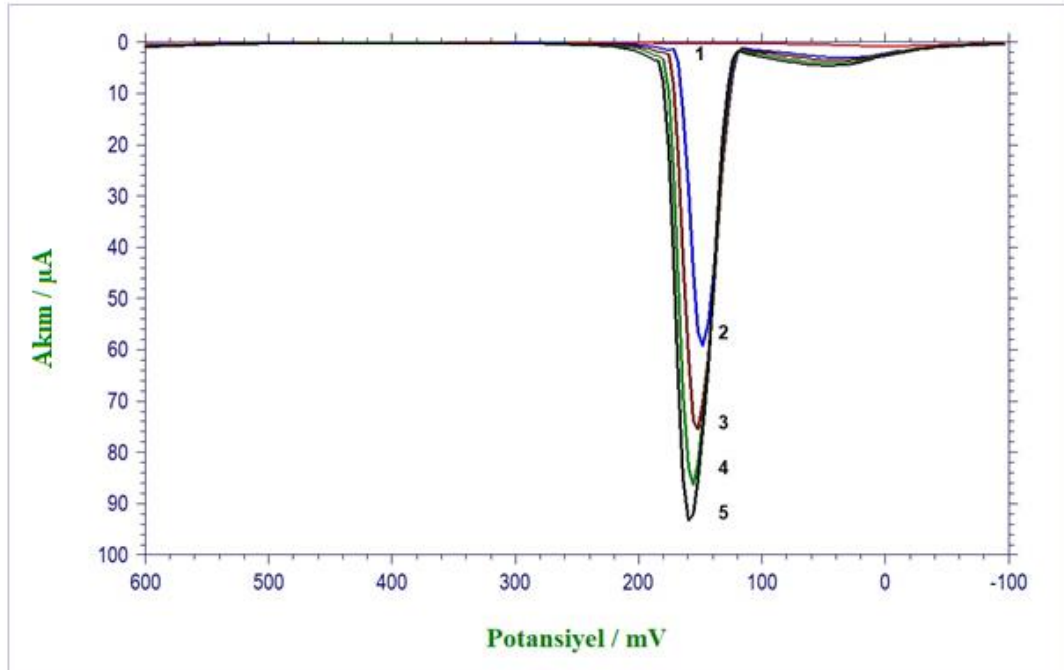


Şekil 6.8. Çizelge 6.3'den elde edilen kalibrasyon grafiği çalışması



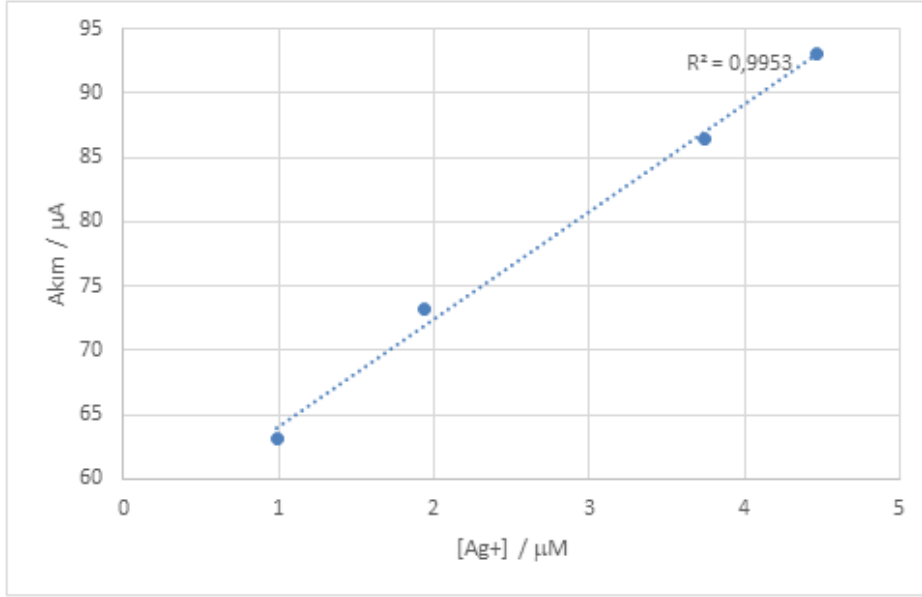
Şekil 6.9. Çizelge 6.3'den elde edilen kalibrasyon grafiği çalışması

Bu çalışmadan da görüldüğü gibi bulunan yöntem $1,0 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-9}$ M'luk derişim aralığında oldukça doğrusaldır ($R^2 = 0,9956$). Daha dar aralıklarda da kalibrasyon grafikleri çizildi. Bu amaçla $1,0 \times 10^{-4}$ M; $1,0 \times 10^{-5}$ M ve $1,0 \times 10^{-6}$ M'luk standartlarla ayrı ayrı kare dalga anodik sıyırma voltamogramları alınarak üç ayrı kalibrasyon grafiği çizildi. Yapılan çalışmalar Şekil 6.11 – 6.16 de görülmektedir.

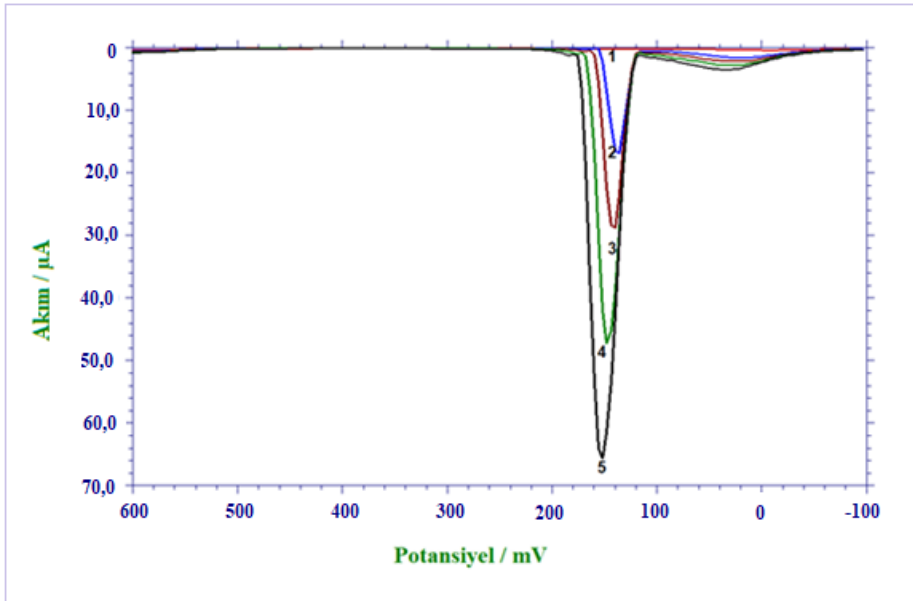


Şekil 6.10. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-4}$ M standart Ag^+ iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması

1. 10 mL pH =4,0 BR tamponu
2. 1 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Ag^+
3. 2 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Ag^+
4. 3 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Ag^+
5. 4 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Ag^+

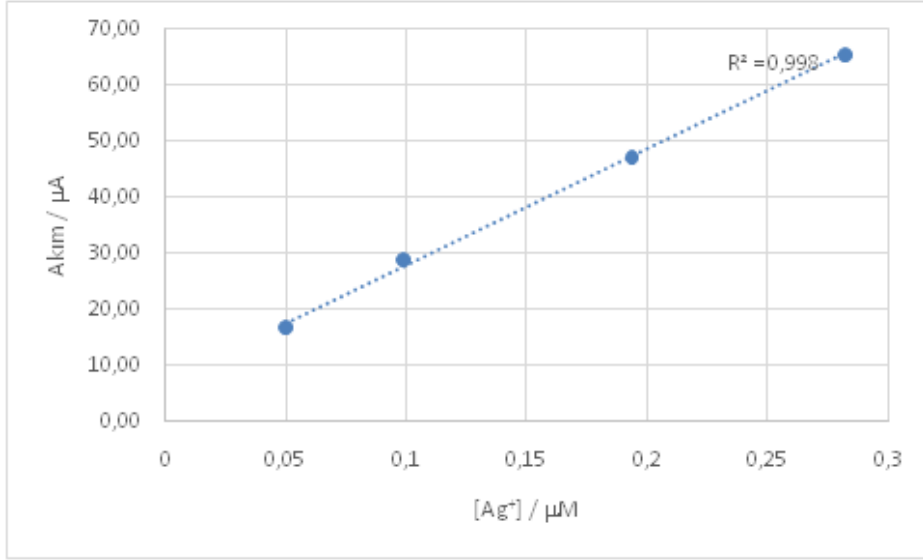


Şekil 6.11. Kare dalga anodik sıyrma voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-4}$ M standart Ag^+ iyonu ile yapılan çalışma sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği

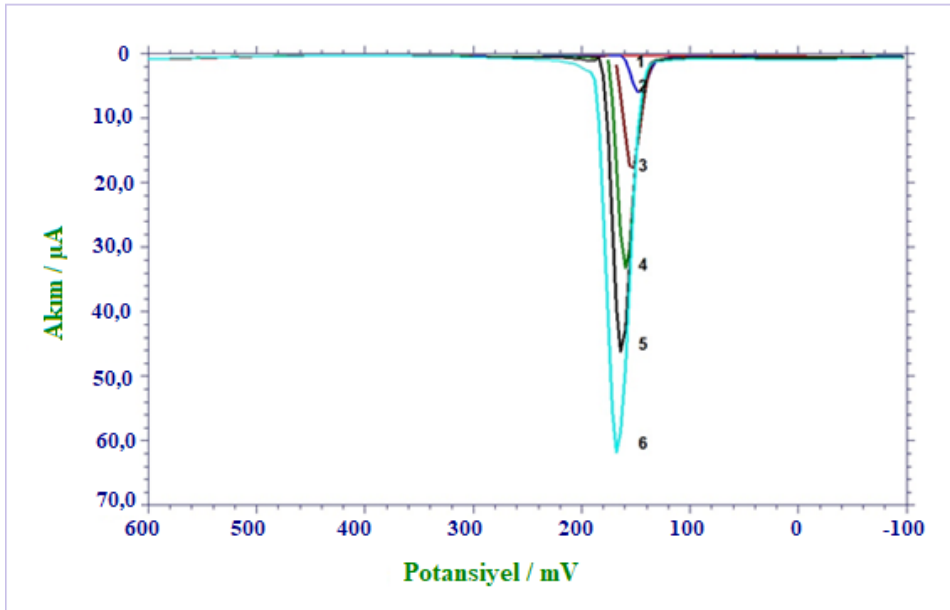


Şekil 6.12. Kare dalga anodik sıyrma voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-5}$ M standart Ag^+ iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması

1. 10 mL pH=4,0 BR tamponu
2. 1 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-5}$ M Ag^+
3. 2 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-5}$ M Ag^+
4. 3 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-5}$ M Ag^+
5. 4 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-5}$ M Ag^+

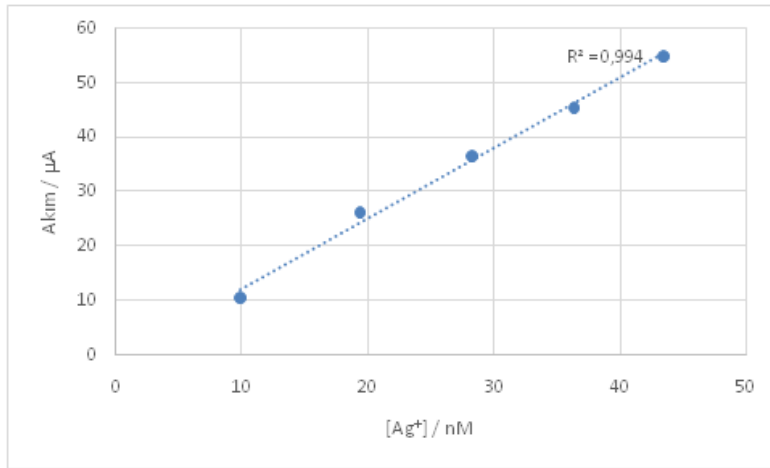


Şekil 6.13. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-5}$ M standart Ag^+ iyonu ile yapılan çalışma sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği



Şekil 6.14. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile, 10^{-6} M standart Ag^+ iyonu ile yapılan kalibrasyon grafiği çalışması

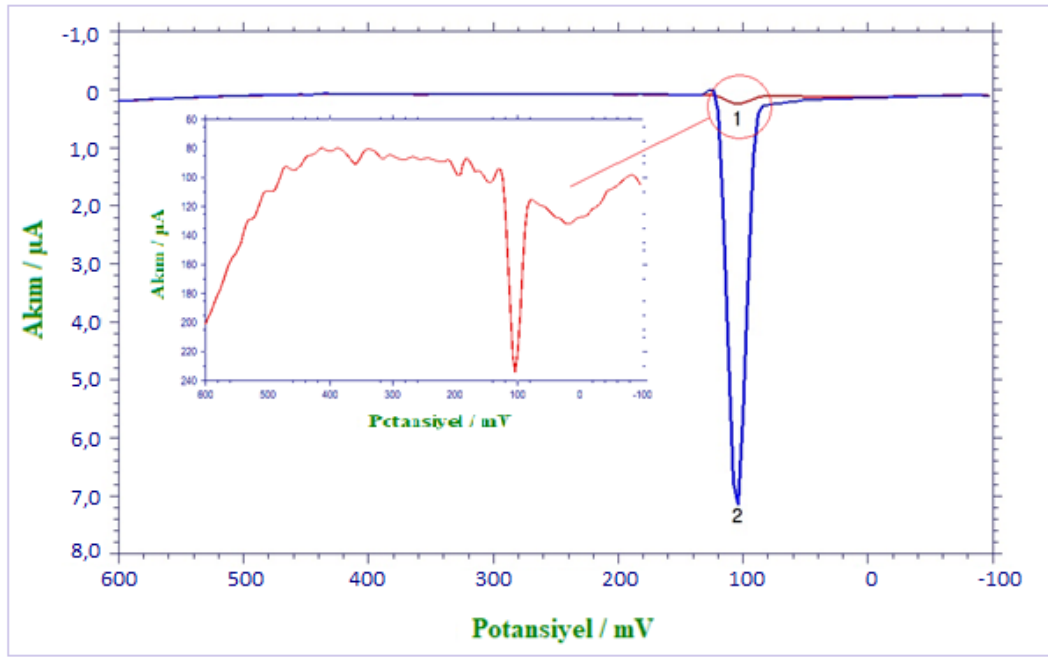
1. 10 mL pH =4,0 BR tamponu
2. 1 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+
3. 2 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+
4. 3 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+
5. 4 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+
6. 5 + 0,1 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+



Şekil 6.15. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile, $1,0 \times 10^{-6}$ M standart Ag^+ iyonu ile yapılan çalışma sonucu elde edilen kalibrasyon grafiği

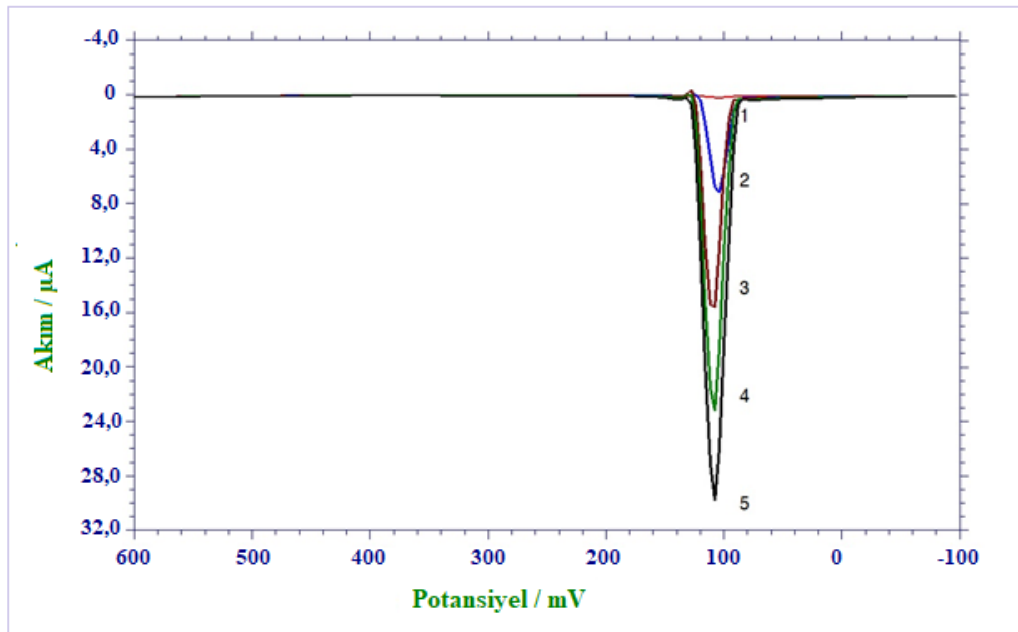
Kalibrasyon grafikleri çizildikten sonra, belirlenen en uygun şartlarda standart ekleme metoduyla da gümüş örneklerinin tayinine geçildi. Bunun için; çalışma hücresinin iyi temizlenmemesi sonucu hücrede kalmış Ag^+ iyonunun derişimi (Şekil 6.17. resim içinde resim) SWASV ile, standart ekleme metodu kullanılarak tayin edildi

Çalışmada hücre içerisine önce 10 mL destek elektrolit alındı, kirlilikten kaynaklanan Ag^+ piki görüldükten sonra, üzerine 0,01 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Ag^+ standartları ilave edilerek kirliliğin tayini yapıldı (Şekil 6.17 - Şekil 6.19). Daha sonra işlemi doğrulamak için eklenen ilk 0,01 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Ag^+ standardı bilinmeyen üzerine yapılan bilinen kabul edilerek, yeniden hesaplama yapıldı ve kirlilik + eklenen standardın toplamı tayin edildi (Şekil 6.17, 6.18 ve 6.20). Toplamdan kirlilik çıkartılarak eklenen standart yeniden tayin edildi.



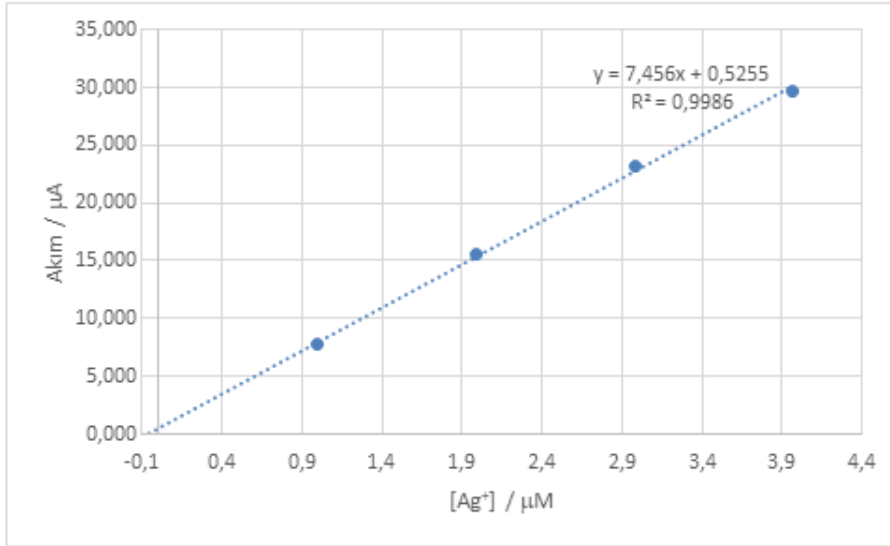
Şekil 6.16. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile yapılan standart ekleme grafiği çalışması örneği

1. 10 mL pH =4,0 BR tamponu (destek içindeki Ag^+ kirliliği küçük resimde görülmektedir.)
2. 1 + 0,01 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Ag^+



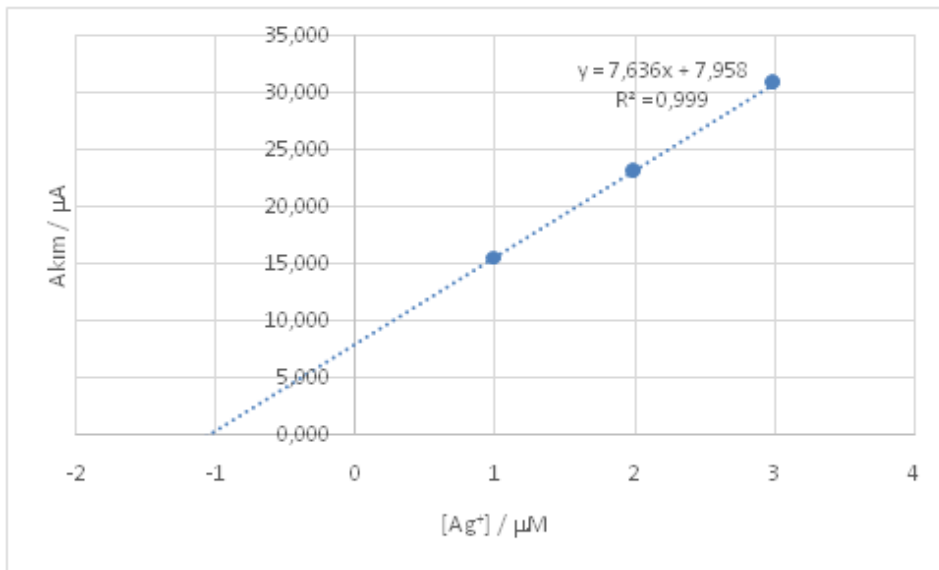
Şekil 6.17. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile yapılan standart ekleme grafiği çalışması

1. 10 mL pH =4,0 BR tamponu(Ag^+ ile kirlenmiş)
2. 1 + 0,01 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Ag^+
3. 2 + 0,01 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Ag^+
4. 3 + 0,01 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Ag^+
5. 4 + 0,01 mL $1,0 \times 10^{-3}$ M Ag^+



Şekil 6.18. Hücre içerisinde kalmış gümüş bulaşığı için yapılan standart ekleme metodu

$y = 7,456x + 0,5255$ denklemden yapılan hesaplamaya göre, $y = 0$ dersek hücre içerisinde $0,07048 \mu\text{M}$ Ag^+ kirliliği vardır.



Şekil 6.19. Hücre içerisinde kalmış gümüş bulaşığı + hücre içerisinde $0,9990 \mu\text{M}$ gümüş için yapılan standart ekleme metodu

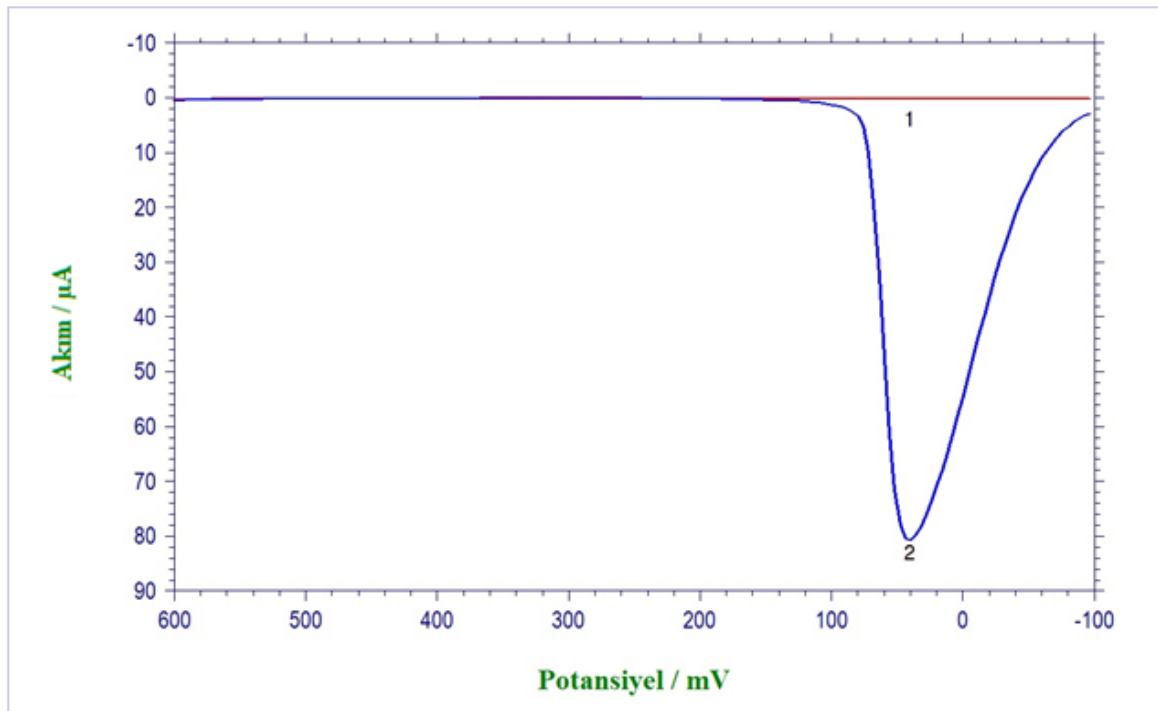
$y = 7,636x + 7,958$ denklemden yapılan hesaplama göre, $y=0$ dersek hücre içerisinde $1,042 \mu\text{M Ag}^+$ vardır. Bunun $0,07048 \mu\text{M Ag}^+$ kirliliği ise $1,042 - 0,07048 = 0,9715 \mu\text{M Ag}^+$ vardır. Bağlı hata hesaplanırsa;

$$X_r = \frac{0,9715 - 0,9990}{0,9990} \times 100 = \% -2,751 \text{ hata.}$$

6.7. Girişim Çalışması

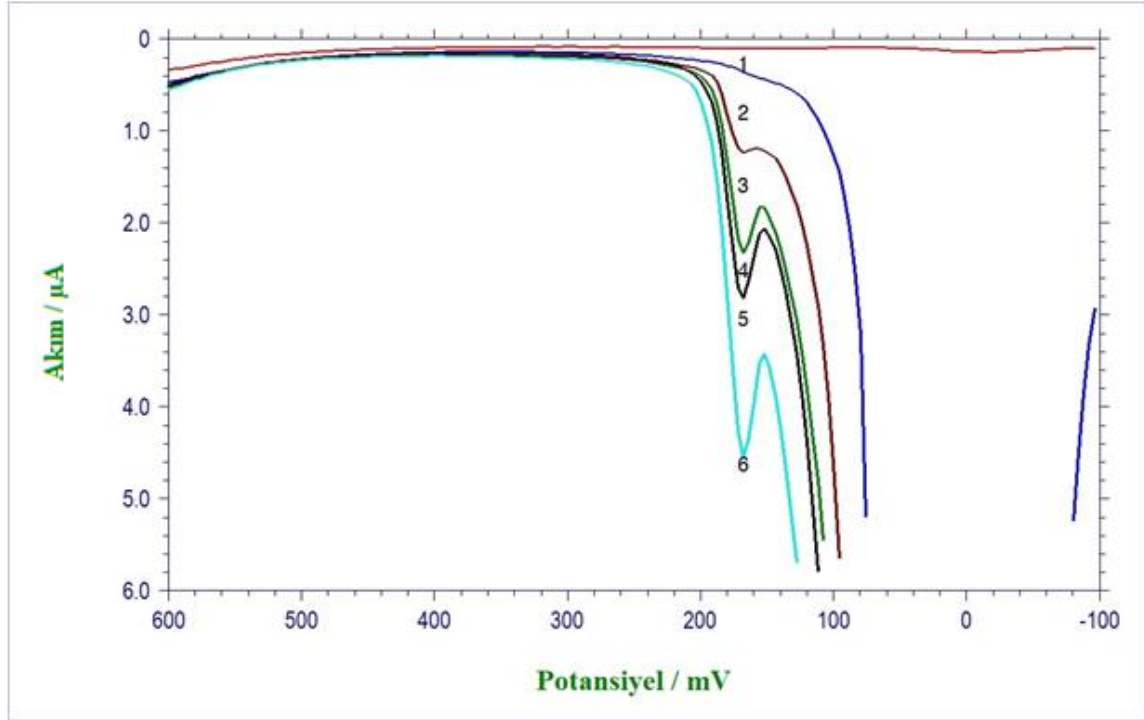
Gümüşün tayininin yapılabileceği görüldükten sonra gümüş tayinine Ba^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mo^{4+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} katyonların girişim etkileri incelendi. Ba^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Mo^{4+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , katyonlarının tayine etki etmedikleri, Co^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} katyonların ise gümüş tayine etki ettikleri görüldü. Co^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} katyonları $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, Cu^{2+} ise $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ dan daha derişik olması durumunda gümüşün tayinini büyük oranda bozdukları görüldü.

İçerisinde $0,2 \text{ mL}$, $1,0 \times 10^{-3}$ er molar Ba^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mo^{4+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} bulunan sentetik numunenin kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile alınan voltamogramı alındı, sonuç Şekil 6.16 da görülmektedir.



Şekil 6.20. SWASV ile yapılan girişim çalışması

1. 7,8 mL pH =4,0 BR tamponu
2. 1 + 0,2 mL, $1,0 \times 10^{-3}$ 'er molar Ba^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mo^{4+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonları.



Şekil 6.21. SWASV ile yapılan girişim çalışması

1. 7,8 mL pH =4,0 BR tamponu
2. 1 + 0,2 mL, $1,0 \times 10^{-3}$ 'er molar Ba^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mo^{4+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} iyonları.
3. 2+0,2 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+
4. 3+0,2 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+
5. 4+0,2 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+
6. 5+0,2 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+

Voltamogramdan da görüldüğü gibi yüksek derişimli iyonlar yanında bile çok düşük derişimli Ag^+ iyonundaki artışlar gözlenebilmektedir.

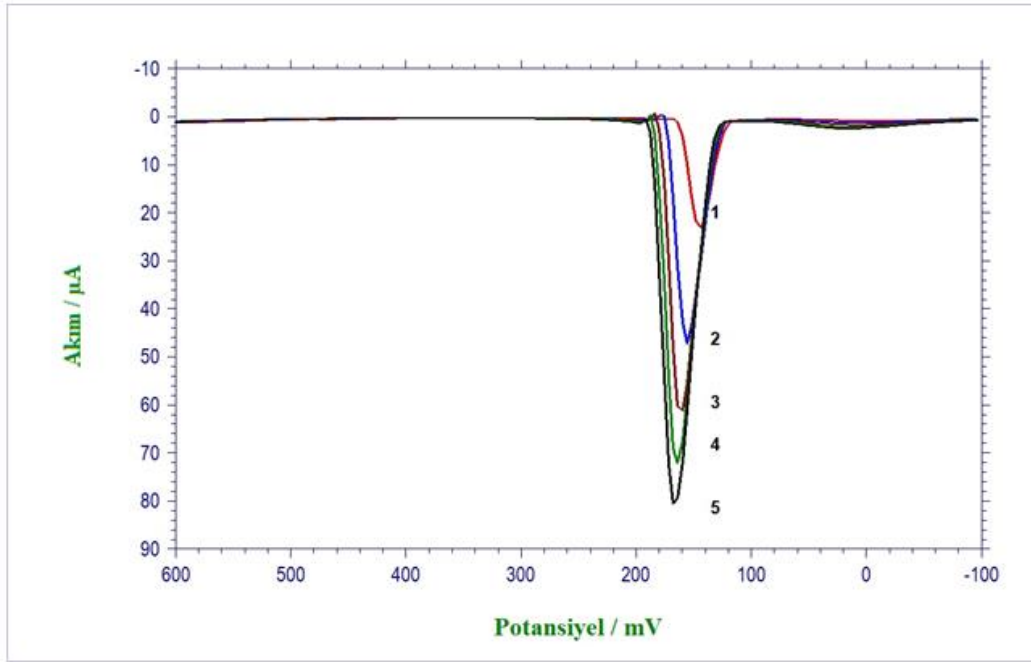
6.8. Sentetik Numune Analizi

Sentetik örnekler, gümüşün tayinine girişim yapmayan ve belli oranda girişim yapan katyonları ve sırasıyla 10^{-4} M Ag^+ , 10^{-5} M Ag^+ , 10^{-6} M Ag^+ standartları kullanılarak

hazırlanmıştır. Sentetik örneklerin bileşimi Çizelge 6.2.'de verilmiştir. Hazırlanan sentetik örneklerdeki gümüş, SWASV ile standart ekleme metodu kullanılarak, daha önce belirlenen en uygun şartlarda tayin edildi (Şekil 6.23 - 6.28). Sentetik örneklerdeki gümüşün tayini 3'er tekrarlı olarak yapıldı. Sonuçlar ve sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi Çizelge 6.3. de görülmektedir.

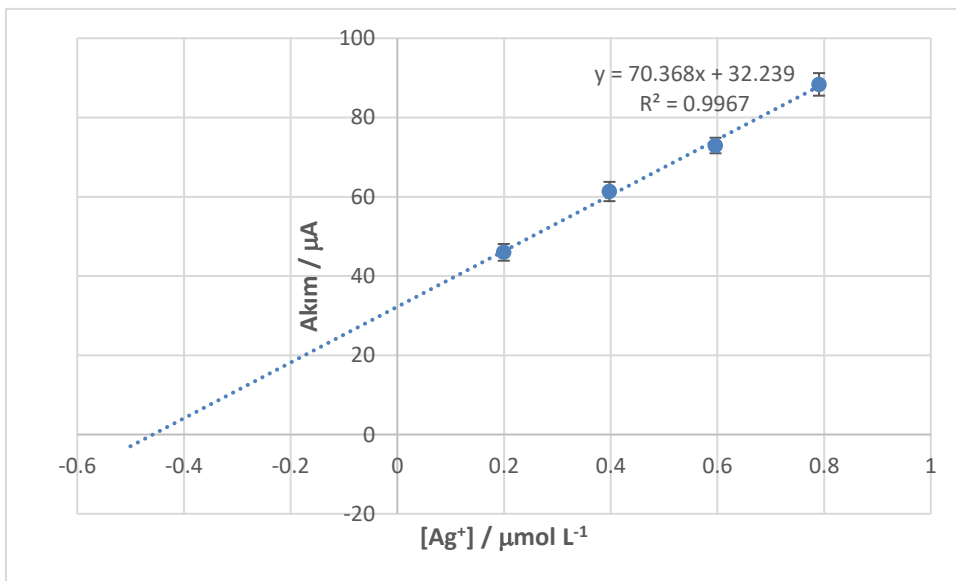
Çizelge 6.3. Hazırlanan sentetik numunelerin bileşimi

Sentetik Örnek No:	Destek elektrolit hacmi	Ag ⁺ Derişimi	Kasyonlar	Kasyon Derişimleri
1	23,7 mL	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁴ M	Ba ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Al ³⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Fe ³⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Zn ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Mg ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Cr ³⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Cd ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Ni ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Co ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁴ M
			Pb ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁴ M
			Mo ⁴⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁴ M
			Cu ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁶ M
2	23,7 mL	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁵ M	Ba ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Al ³⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Fe ³⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Zn ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Mg ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Cr ³⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Cd ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Ni ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Co ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁴ M
			Pb ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁴ M
			Mo ⁴⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁴ M
			Cu ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁶ M
3	23,7 mL	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁶ M	Ba ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Al ³⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Fe ³⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Zn ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Mg ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Cr ³⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Cd ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Ni ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻³ M
			Co ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁴ M
			Pb ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁴ M
			Mo ⁴⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁴ M
			Cu ²⁺	0,1 mL 1,0×10 ⁻⁶ M

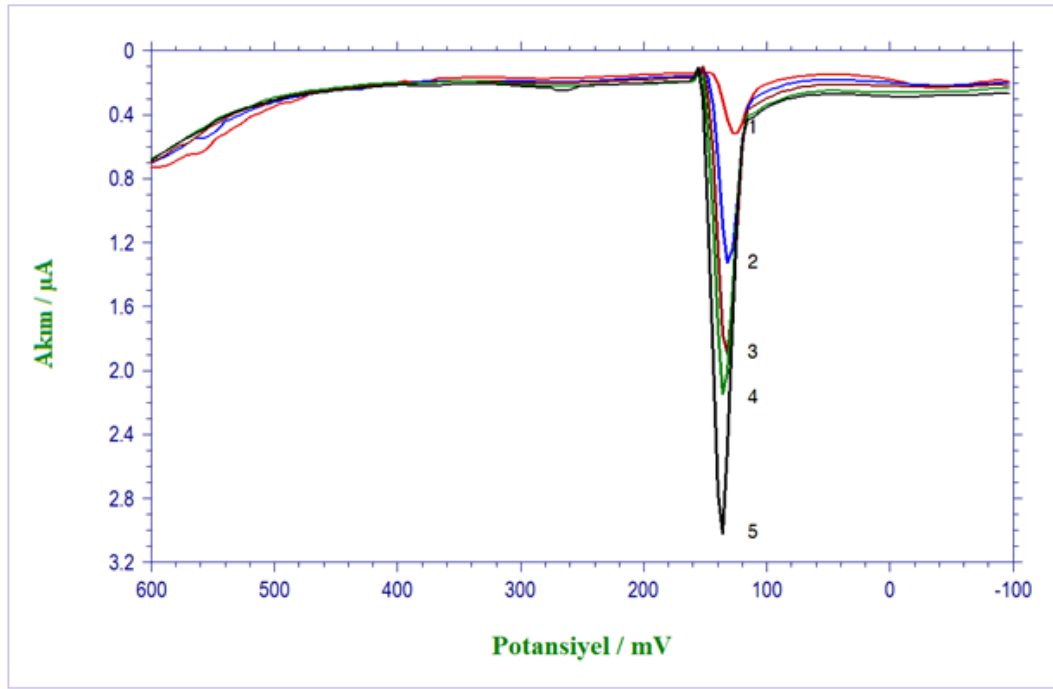


Şekil 6.22. Kare dalga anodik sıyırma voltametri ile yapılan standart eklem grafiği çalışması

1. 10 mL pH =4,0 BR tamponu ve Ag^+ iyonu içeren sentetik numune.
2. 1 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Ag^+
3. 2 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Ag^+
4. 3 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Ag^+
5. 4 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-4}$ M Ag^+

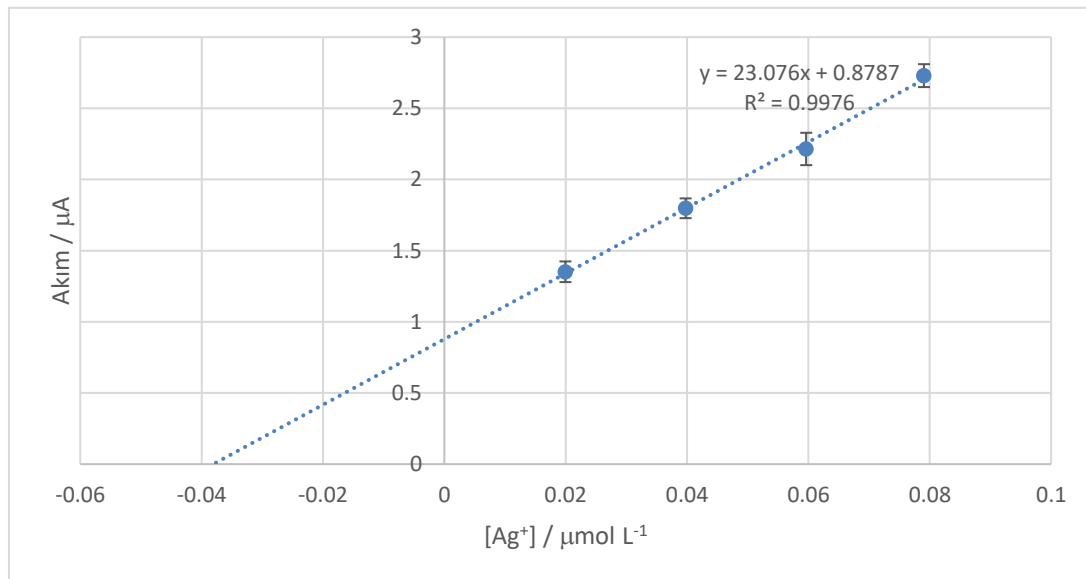


Şekil 6.23. Örnek 1. için yapılan SWASV çalışmasından elde edilen standart ekleme grafiği.

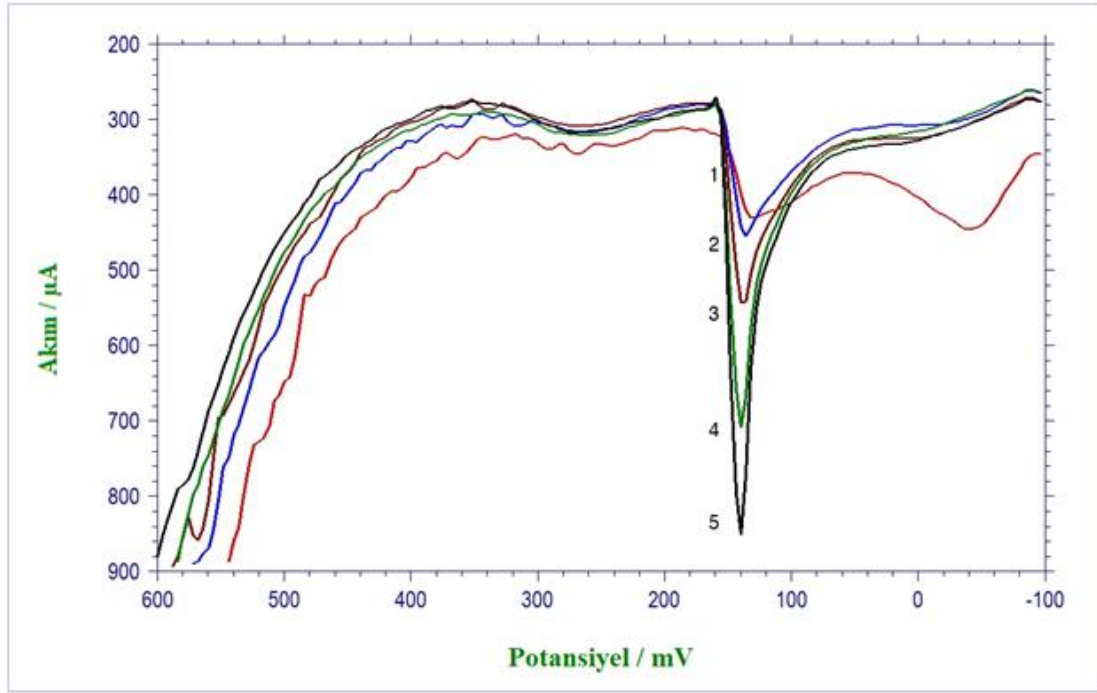


Şekil 6.24. Kare dalga anodik sıyırma voltametrisi ile yapılan standart eklem grafiği çalışması

1. 10 mL pH =4,0 BR tamponu ve Ag^+ iyonu içeren sentetik numune.
2. 1 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-5}$ M Ag^+
3. 2 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-5}$ M Ag^+
4. 3 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-5}$ M Ag^+
5. 4 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-5}$ M Ag^+

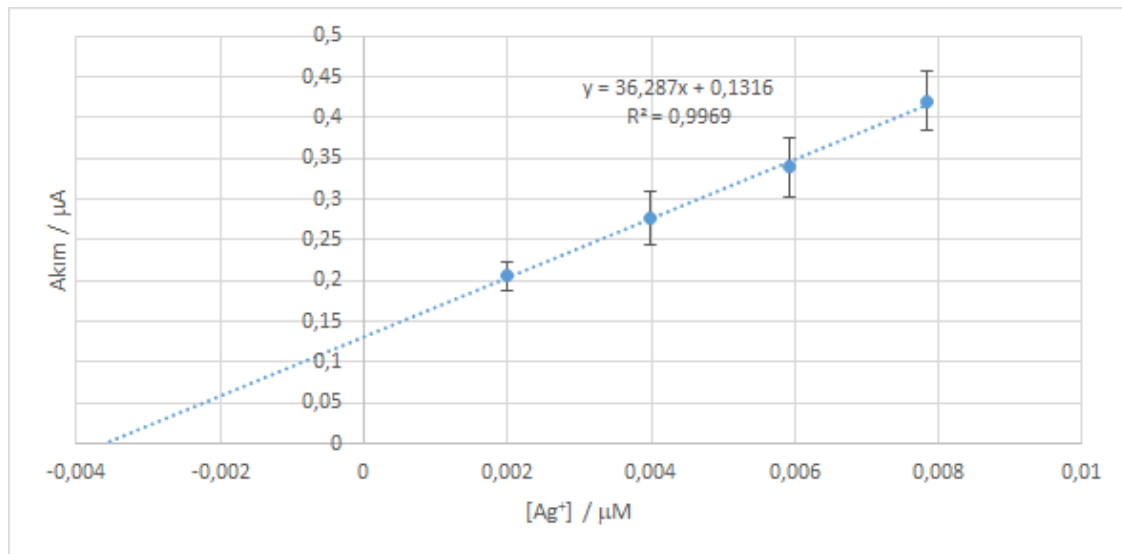


Şekil 6.25. Örnek 2. için yapılan SWASV çalışmasından elde edilen standart ekleme grafiği



Şekil 6.26. Kare dalga anodik sıyrma voltametrisi ile yapılan standart eklem grafiği çalışması

1. 10 mL pH =4,0 BR tamponu ve Ag^+ iyonu içeren sentetik numune.
2. 1 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+
3. 2 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+
4. 3 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+
5. 4 + 0,02 mL $1,0 \times 10^{-6}$ M Ag^+



Şekil 6.27. Örnek 3. için yapılan SWASV çalışmasından elde edilen standart ekleme grafiği

Çizelge 6.4. Geliştirilen voltametrik yöntemle elde edilen sonuçların istatistiksel değerlendirmesi.

Örnek No:	Sentetik örnekteki Ag^+ derişim11i ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Sentetik örnekte Bulunan Ag^+ derişimi ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Bağıl hata %	Güven aralığı*
1	0,3968	0,4581	15,44	$0,3968 \pm 0,0330$
2	0,0396	0,0381	-5,00	$0,0396 \pm 0,0010$
3	0,0039	0,0036	-10,00	$0,0039 \pm 0,0003$

* Sonuçlar, % 95 güven seviyesinde 3 ölçümün ortalamasıdır, $\bar{x} \pm ts/\sqrt{N}$

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kalem grafit elektrot (PGE) kullanılarak gümüşün kare dalga anodik sıyırma voltametrisi (SWASV) ile doğrudan tayini için hızlı, seçici, basit ve hassas bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışmada destek elektroliti belirlerken en yüksek difüzyon akımını BR tamponu verdi. Voltamogramdaki pikin çok keskin bir pik olması, çok yakın potansiyellerdeki piklerin girişim etkilerini azaltması pik potansiyelinin daha kolay belirlenmesi amacıyla BR tamponu en uygun destek elektroliti seçilmiştir.

İçerisinde $9,90 \times 10^{-8}$ M Gümüş olan, BR tamponunda yapılan pH çalışmalarında en uygun pH'nın pH=4 olduğu görülmüştür. Tüm çalışmalar BR pH=4 tamponunda gerçekleştirilmiştir.

Gümüşün SWASV ile tayininde biriktirme potansiyelinin etkisini belirlemek için -0,1 V ile -0,6 V arasında değişen potansiyellerde biriktirme işlemleri yapılmış, en uygun biriktirme potansiyelinin -0,2 V olduğu görülmüştür.

Biriktirme süresinin etkisi incelendiğinde, biriktirme süresini artırdıkça pik akımının mükemmel bir şekilde arttığı görülmüştür. En büyük pik akımı 360s'de olduğu görülse de bu çalışma gerçek numunelere uygulandığında biriktirme süresinin ortamda bulunabilecek ve gümüşün tayinine olumsuz etki yapabilecek bazı türlerin piklerini de büyüteceği dikkate alınarak, daha düşük sürelerin girişim etkilerini azaltacağı düşüncesiyle, hem de deney sürecinin kısılması için 120s biriktirme süresi uygun görülmüştür.

Gümüşün elektrokimyasal tayinine diğer türlerin etkisi incelendiğinde Ba^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} katyonların gümüş tayinine etkisi olmadığı görülmüştür. Bu katyonlardan Ba^{2+} , Mg^{2+} 'un elektrokimyasal olarak pik vermedikleri bilindiği halde biyolojik örneklerde bulunduğu ve hazırladığımız örneğin gerçek numuneye benzemesi açısından bu iyonlar da ortama katılmıştır. Co^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} 'nın 10^{-4} M 'dan, Cu^{2+} 'nin ise 10^{-6} M dan daha derişik olması durumunda girişim yaptıkları görülmüştür.

Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırının belirlenmesi amacıyla girişim çalışmasında kullanılan iyonları içeren sentetik numune hazırlanmıştır. Destek elektrolitin voltamogramı alınmıştır ve üzerine destek elektrolitin voltamogramlarından farklı Gümüş sinyalini oluşturabilmek

için çok düşük derişimlerden itibaren azar azar artan Gümüş iyonları ilave edilmiştir. İlk değişiklik görüldüğü anda 10 defa ölçüm alınmıştır. Burdakı Gümüşe ait akımın standart sapması alınmıştır, kalibrasyon grafiğinin eğimi bulundu. $LOD = 3s / m$ ve $LOQ = 10s/m$ 'den LOD ve LOQ değerleri sırasıyla $2,273 \times 10^{-10}$ M, $7,575 \times 10^{-10}$ M olarak bulunmuştur.

Tüm iyonların uygun derişimlerini içeren 3 ayrı sentetik numune hazırlanmıştır. Sentetik numuneler içersine artan miktarlarda Gümüş iyonu ilave edilmiştir, miktarları ayrı ayrı tayin edildikten sonra bağıl hata hesaplanmıştır.

Ba^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} gibi katyonların varlığında gümüş tayini için önerilen bu yöntemin çok hızlı % 15,00'dan daha az bağıl hata ile tayin edile bilir olduğu görülmüştür. Diğer metotlara göre hem daha kısa sürede hem de oldukça düşük tayin sınırlarında ve düşük maliyetle gümüş tayinine uygundur.

KAYNAKLAR

1. Burrell, R. E. (2003). A scientific perspective on the use of topical silver preparations. *Ostomy Wound Management*, 49 (5; SUPP), 19-24.
2. Lansdown, A. B. (2010). *Silver in healthcare: its antimicrobial efficacy and safety in use*. United Kingdom: Royal Society of Chemistry, 313-328.
3. Eisler, R. (2000). *Handbook of chemical risk assessment. Health hazards to humans, plants, and animals*. U.S.A: FL, Lewis Publishers, 4141.
4. Nawaz, T., and Sengupta, S. (2018). Silver recovery from laundry wastewater: the role of detergent chemistry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 600-608.
5. Asare, N., Instanes, C., Sandberg, W. J., Refsnes, M., Schwarze, P., Kruszewski, M., and Brunborg, G. (2012). Cytotoxic and genotoxic effects of silver nanoparticles in testicular cells. *Toxicology*, 291(1-3), 65-72.
6. Lansdown A.B., Williams A., (2004). ‘‘How safe is silver in wound care?’’, *Journal of wound care*, 13(4) 131-136.
7. Araujo, C.S.T., Alves, V.N., Rezende, H.C., and Coelho N.M.M. (2010). Development of a flow system for the determination of low concentrations of silver using Moringa oleifera seeds as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 96, 82-85.
8. Hosoba, M., Oshitab, K., Katarinaa, R. K., Takayanagia, T. Oshimaa, M., and Motomizua, S. (2009). Synthesis of novel chitosan resin possessing histidine moiety and its application to the determination of trace silver by ICP-AES coupled with triple automated-pretreatment system. *Analytica Chimica Acta*, 639, 51–56
9. Kazemi, E., Shabani, A. M. H., and Dadfarnia, S. (2015). Synthesis and characterization of a nanomagnetic ion imprinted polymer for selective extraction of silver ions from aqueous samples. *Microchimica Acta*, 182(5-6), 1025-1033..
10. Ghanei-Motlagh, M., Fayazi, M., Taher, M. A., and Jalalinejad, A. (2016). Application of magnetic nanocomposite modified with a thiourea based ligand for the preconcentration and trace detection of silver (I) ions by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Chemical Engineering Journal*, 290, 53-62.
11. Ndung'u, K., Ranville, M. A., Franks, R. P., and Flegal, A. R. (2006). On-line determination of silver in natural waters by inductively-coupled plasma mass spectrometry: influence of organic matter. *Marine Chemistry*, 98(2-4), 109-120.
12. Kumar, S. A. (2010). Dual behavior of thiuram sulphide: Highly selective transport and ion-selective electrode for Ag (I) ions under two different conditions. *Journal of Membrane Science*, 350(1-2), 161-171.
13. Chen, J. L., and Zhu, C. Q. (2005). Functionalized cadmium sulfide quantum dots as fluorescence probe for silver ion determination. *Analytica Chimica Acta*, 546(2), 147-153.

14. Jones, P., and Beere, H. G. (1995, January). Ion chromatography determination of trace silver ions using hydrophilic resins with chemiluminescence detection. In *Analytical Proceedings including Analytical Communications* (Vol. 32, No. 5, pp. 169-171). The Royal Society of Chemistry.
15. Mohadesi, A., and Taher, M. A. (2007). Stripping voltammetric determination of silver (I) at carbon paste electrode modified with 3-amino-2-mercapto quinazolin-4 (3H)-one. *Talanta*, 71(2), 615-619.
16. Zhiani, R., Ghanei-Motlag, M., and Razavipanah, I. (2016). Selective voltammetric sensor for nanomolar detection of silver ions using carbon paste electrode modified with novel nanosized Ag (I)-imprinted polymer. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 554-560.
17. Zheng, Y. C., Duan, Y. C., Ma, J. L., Xu, R. M., Zi, X., Lv, W. L., and Zhu, Y. Y. (2013). Triazole–dithiocarbamate based selective lysine specific demethylase 1 (LSD1) inactivators inhibit gastric cancer cell growth, invasion, and migration. *Journal of medicinal chemistry*, 56(21), 8543-8560.
18. Smith, I.C., and Carson, B.L. (1977). *Trace metals in the environment*, (vol. 2), Ann Arbor: Ann Arbor Science Publisher, 490-682.
19. Greenwood, N. N., and Earnshaw, A., (1997). *Chemistry of the elements*. Oxford: Elsevier Publisher, 1341
20. White, R. J. (2001). An historical overview of the use of silver in wound management. *British Journal of Community Nursing*, 6 (Sup 1), 3-8.
21. Searle, A. B. (1919). *The Use of Metal Colloids in Health and Disease*, E. P. New York: Dutton and Company, 75.
22. Kampf, G., Dietze, B., Grobe-Siestrup, C., Wendt, C., and Martiny, H. (1998) Antimicrob agents. *Chemother*, 2440-2442.
23. Zikeli, S. (2006). Production process of a new cellulosic fiber with antimicrobial properties. *Biofunctional Textiles and the Skin*, 33, 110-12.
24. Purcell, T. W., and Peters, J. J. (1998). Sources of silver in the environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17(4), 539–546.
25. Samastı, M. (2008). Hastanelerde dezenfeksiyon kullanım esasları, yapılan hatalar. *İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Tıp Fakültesi Sürekli Tıp Eğitimi Etkinlikleri*, 60, 143-168.
26. Laganà, P., Avventuroso, E., Romano, G., Gioffré, M. E., Patanè, P., Parisi, S., and Delia, S. (2017). Classification and technological purposes of food additives: the European point of view. In *Chemistry and Hygiene of Food Additives* (pp. 1-21). Springer, Cham.
27. Spufford, P. (1988). *Money and its use in medieval Europe*. Cambridge: Cambridge University Press, 978.

28. Borges, R., Alves, L., Silva, R. J. C., Araújo, M. F., Candeias, A., Corregidor, V., and Barrulas, P. (2017). Investigation of surface silver enrichment in ancient high silver alloys by PIXE, EDXRF, LA-ICP-MS and SEM-EDS. *Microchemical Journal*, 131, 103-111.
29. McGraw-Hill Book Company. (1987). *McGraw-Hill encyclopedia of science & technology* (Vol. 1-20). McGraw-Hill, 422.
30. Norddeutsche Affinerie, A. G.(1984). *Lexikon der metalle*. NA AG Hamburg, 124-128
31. Kirk, R. E., and Othmer, D. F. (1964). *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol. 4. *Cal Compounds to Chloramphenicol*. Inter Science. 905
32. Feldberg, S. W. (1969). *Electroanalytical chemistry*, New York: Dekker Press, 115-190.
33. Rajeshwar, K., and Ibanez, J.G. (1997). *Electrochemistry and the environment*. San Diego: Academic Press, 776.
34. Skoog, D.A, Holler, F.J and West, D.M. (1991). *Fundamentals of analytical chemistry*. Saunders Collage Publishing, 460-496.
35. Oldham, H.B., and Myland J.C. (1994). *Fundamentals of electrochemicalscience*. San Diego: Academic Press, 263-308.
36. Hamann, C. H., Hamnet, A., and Vielstich, W. (1998). *Electrochemistry*. 2nd, Weinheim: Completely Revised and Ubdated Edition, 550.
37. Kissinger, P. T., and Heineman,W. R. (1996). *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*. New York: Dekker Press, 1008.
38. Rieger, P. H. (1987). *Electrochemistry*. London: Prentice-Hall, 269-293.
39. Vetter, K. J. (1967). *Electrochemical kinetics*. New York: Academic Press, 486.
40. Kissinger, P. T., and Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9), 702.
41. Gosser, D. K. (1993). The cyclic Voltammetric Experiment. *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. New York, 27-69.
42. Christensen, P. A., Hamnet, A. (1994). *Techniques and mechanisms in electrochemistry*. New York: Chapman & Hall, 23.
43. O'Dea, J. J., Osteryoung, J., and Osteryoung, R. A. (1981). Theory of square wave voltammetry for kinetic systems. *Analytical Chemistry*, 53(4), 695-701.
44. WANG, J., (1985). *Stripping Analysis*. Deerfield Beach, FL: VCH Publishers.
45. Bond, A. M., (1980). *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*. New York: Marcel Dekker, 165-313.
46. Galus, Z. (1969). *Fundamentals of elctrochemical analysis*, 2nd Rev. Edn., New York, 145-170.

47. Christensen, P. A., and Hammett, A. (1994). *Techniques and mechanisms in electrochemistry*. New York: Chapman & Hall, 23.
48. Brainina, Z. (1972). *Stripping voltammetry in chemical analysis*. New York: John Wiley and Sons. Inc, 198.
49. Bard, A. J., Faulkner, L. R. (2001). Methods involving forced convection-hydrodynamic methods. *Electrochemical Methods—Fundamentals and Applications*, 1, 331-367.
50. Brainina, K. H. and Neyman, E. (1993). *Electroanalytical stripping methods*. New York: John Wiley and Sons, 71-120.
51. Zuhri, A. A., and Voelter, W. (1998). Applications of adsorptive stripping voltammetry for the trace analysis of metals, pharmaceuticals and biomolecules. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 360(1), 1-9.
52. Alghamdi, A. H. (2002). Application of adsorptive stripping voltammetry in pharmaceutical and clinical analysis. *Journal of Saudi Chemical Society*, 6, 185-198.
53. Wang, J. (1985). *Stripping Analysis*. Deerfield Beach: VCH Publishers, 160.
54. van den Berg, C. M. (1991). Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 250, 265-276.
55. O'Dea, J. J., Osteryoung, J., and Osteryoung, R. A. (1981). Theory of square wave voltammetry for kinetic systems. *Analytical Chemistry*, 53(4), 695-701.
56. Krause, M. S., Ramaley, L. (1969). Analytical application of square wave voltammetry. *Analytical Chemistry*, 41(11), 1365-1369.
57. Arslan, H. (1995). *Akü Kurşununda Bulunan Selenyum Diferansiyel Puls Polarografisi İle Tayini İçin Yöntem Geliştirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 73
58. Temerk, Y. M., Ibrahim, H. S., and Schuhmann, W. (2016). Square wave cathodic adsorptive stripping voltammetric determination of the anticancer drugs flutamide and irinotecan in biological fluids using renewable pencil graphite electrodes. *Electroanalysis*, 28(2), 372-379.
59. Demetriades, D., Economou, A., and Voulgaropoulos, A. (2004). A study of pencil-lead bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 519(2), 167-172.
60. Purushothama, H. T., Nayaka, Y. A., Vinay, M. M., Manjunatha, P., Yathisha, R. O., and Basavarajappa, K. V. (2018). Pencil graphite electrode as an electrochemical sensor for the voltammetric determination of chlorpromazine. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3(2), 161-166.
61. Urbanová, I., Husáková, L., and Šrámková, J. (2013). Direct electrothermal atomic spectrometric determination of Ag in aqua regia extracts of soils, sediments, and sewage sludge with matrix modification. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(4), 3327-3337.

62. Li, J., Zuo, G., Qi, X., Wei, W., Pan, X., Su, T., and Dong, W. (2017). Selective determination of Ag^+ using Salecan derived nitrogen doped carbon dots as a fluorescent probe. *Materials Science and Engineering: C*, 77, 508-512.
63. Kocúrová, L., Balogh, I. S., Nagy, L., Billes, F., Simon, A., and Andruch, V. (2011). Application of a bisindocarbocyanine reagent for dispersive liquid–liquid microextraction of silver with subsequent spectrophotometric determination. *Microchemical Journal*, 99(2), 514-522.
64. Firooz, A. R., Ensafi, A. A., Kazemifard, N., and Khalifeh, R. (2013). Development of a highly sensitive and selective optical sensor for determination of ultra-trace amount of silver ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 598-604.
65. Manzoori, J. L., Abdolmohammad-Zadeh, H., and Amjadi, M. (2007). Ultra-trace determination of silver in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration with a ligand-less cloud point extraction methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 144(1-2), 458-463.
66. Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknam, K., Niknam, E., Najibi, A., and Soylak, M. (2009). Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium (II), lead (II), palladium (II) and silver (I) in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1022-1027.
67. Tuzen, M., Soylak, M. (2009). Column solid-phase extraction of nickel and silver in environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1428-1432.
68. Herce-Sesa, B., López-López, J. A., and Moreno, C. (2019). Selective ionic liquid solvent bar micro-extraction for estimation of ultra-trace silver fractions in marine waters. *Science of The Total Environment*, 650, 27-33.
69. Herce-Sesa, B., López-López, J. A., and Moreno, C. (2019). Selective ionic liquid solvent bar micro-extraction for estimation of ultra-trace silver fractions in marine waters. *Science of The Total Environment*, 650, 27-33.
70. Tunçeli, A., Türker, A. R. (2000). Flame atomic absorption spectrometric determination of silver after preconcentration on Amberlite XAD-16 resin from thiocyanate solution. *Talanta*, 51(5), 889-894.
71. López-López, J. A., Herce-Sesa, B., and Moreno, C. (2016). Solvent bar micro-extraction with graphite atomic absorption spectrometry for the determination of silver in ocean water. *Talanta*, 159, 117-121.
72. Mohammadi, S. Z., Afzali, D., Taher, M. A., and Baghelani, Y. M. (2009). Ligandless dispersive liquid–liquid microextraction for the separation of trace amounts of silver ions in water samples and flame atomic absorption spectrometry determination. *Talanta*, 80(2), 875-879.
73. Firooz, A. R., Ensafi, A. A., Kazemifard, N., and Sharghi, H. (2012). A highly sensitive and selective bulk optode based on benzimidazol derivative as an ionophore and ETH5294 for the determination of ultra trace amount of silver ions. *Talanta*, 101, 171-176.

74. Gao, Y., Wu, P., Li, W., Xuan, Y., and Hou, X. (2010). Simultaneous and selective preconcentration of trace Cu and Ag by one-step displacement cloud point extraction for FAAS determination. *Talanta*, 81(1-2), 586-590.
75. Katarina, R. K., Takayanagi, T., Oshima, M., and Motomizu, S. (2006). Synthesis of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples. *Analytica Chimica Acta*, 558(1-2), 246-253.
76. Manzoori, J. L., Karim-Nezhad, G. (2003). Selective cloud point extraction and preconcentration of trace amounts of silver as a dithizone complex prior to flame atomic absorption spectrometric determination. *Analytica Chimica Acta*, 484(2), 155-161.
77. Yang, X., Jia, Z., Yang, X., Li, G., and Liao, X. (2017). Cloud point extraction-flame atomic absorption spectrometry for pre-concentration and determination of trace amounts of silver ions in water samples. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 24(3), 589-594.
78. Rastegarzadeh, S., Pourreza, N., and Larki, A. (2015). Determination of trace silver in water, wastewater and ore samples using dispersive liquid-liquid microextraction coupled with flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 297-301.
79. Ashkenani, H., and Taher, M. A. (2012). Use of ionic liquid in simultaneous microextraction procedure for determination of gold and silver by ETAAS. *Microchemical Journal*, 103, 185-190.
80. Sadok, I., and Tyszczuk-Rotko, K. (2018). Ultra-trace determination of silver using lead nanoparticles-modified thiol functionalized polysiloxane film glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 808, 204-210.
81. Zhiani, R., Ghanei-Motlag, M., and Razavipanah, I. (2016). Selective voltammetric sensor for nanomolar detection of silver ions using carbon paste electrode modified with novel nanosized Ag (I)-imprinted polymer. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 554-560.
82. El-Mai, H., Espada-Bellido, E., Stitou, M., García-Vargas, M., and Galindo-Riaño, M. D. (2016). Determination of ultra-trace amounts of silver in water by differential pulse anodic stripping voltammetry using a new modified carbon paste electrode. *Talanta*, 151, 14-22.
83. Stefan-van Staden, R. I., Bairu, S. G., and van Staden, J. F. (2010). Diamond paste based electrodes for the determination of Ag (I). *Analytical Methods*, 2(6), 650-652.
84. Afkhami, A., Shirzadmehr, A., Madrakian, T., and Bagheri, H. (2015). New nanocomposite potentiometric sensor composed of graphene nanosheets/thionine/molecular wire for nanomolar detection of silver ion in various real samples. *Talanta*, 131, 548-555.
85. Rohani, T., Taher, M. A. (2010). Preparation of a carbon ceramic electrode modified by 4-(2-pyridylazo)-resorcinol for determination of trace amounts of silver. *Talanta*, 80(5), 1827-1831.

86. Liu, Q., Wang, F., Qiao, Y., Zhang, S., & Ye, B. (2010). Polyaniline Langmuir–Blodgett film modified glassy carbon electrode as a voltammetric sensor for determination of Ag^+ ions. *Electrochimica Acta*, 55(5), 1795-1800.
87. Shamsipur, M., Hashemi, B., Dehdashtian, S., Mohammadi, M., Gholivand, M. B., Garau, A., and Lippolis, V. (2014). Silver ion imprinted polymer nanobeads based on a aza-thioether crown containing a 1, 10-phenanthroline subunit for solid phase extraction and for voltammetric and potentiometric silver sensors. *Analytica Chimica Acta*, 852, 223-235.
88. Yang, H., Liu, X., Fei, R., and Hu, Y. (2013). Sensitive and selective detection of Ag^+ in aqueous solutions using $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Au}$ nanoparticles as smart electrochemical nanosensors. *Talanta*, 116, 548-553.
89. Radulescu, M. C., Chira, A., Radulescu, M., Bucur, B., Bucur, M. P., & Radu, G. L. (2010). Determination of silver (I) by differential pulse voltammetry using a glassy carbon electrode modified with synthesized N-(2-Aminoethyl)-4, 4'-Bipyridine. *Sensors*, 10(12), 11340-11351.
90. Li, Y. H., Xie, H. Q., and Zhou, F. Q. (2005). Alizarin violet modified carbon paste electrode for the determination of trace silver (I) by adsorptive voltammetry. *Talanta* 67, 28–33.
91. Mikelova, R., Baloun, J., Petlova, J., Adam, V., Havel, L., Petrek, J., and Kizek, R. (2007). Electrochemical determination of Ag^+ -ions in environment waters and their action on plant embryos. *Bioelectrochemistry*, 70(2), 508-518.
92. Javanbakht, M., Divsar, F., Badiei, A., Fatollahi, F., Khaniani, Y., Ganjali, M. R., and Ziarani, G. M. (2009). Determination of picomolar silver concentrations by differential pulse anodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with phenylthiourea-functionalized high ordered nanoporous silica gel. *Electrochimica Acta*, 54(23), 5381-5386.
93. Mohadesi, A., and Taher, M. A. (2007). Stripping voltammetric determination of silver (I) at carbon paste electrode modified with 3-amino-2-mercapto quinazolin-4 (3H)-one. *Talanta*, 71(2), 615-619.
94. Labar, C. H., Lamberts, L. (1997). Anodic stripping voltammetry with carbon paste electrodes for rapid Ag^+ (I) and Cu^{2+} (II) determinations. *Talanta*, 44(5), 733-742.
95. Zejli, H., de Cisneros, J. H. H., Naranjo-Rodriguez, I., and Temsamani, K. R. (2007). Stripping voltammetry of silver ions at polythiophene-modified platinum electrodes. *Talanta*, 71(4), 1594-1598.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : MAMMADOVA, Gulnara
Uyruğu : Azerbaycan
Doğum tarihi ve yeri : 14.04.1994, Balaken
Medeni hali : Evli
Telefon : 0 (553) 856 62 94
e-mail : gulnara.eyvaz@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birim	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya	Devam ediyor
Lisans	Sumgayıt Devlet Üniversitesi /Kimya	2015

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2019-Halen	Global Gözetim ve Analiz Hizm. Ltd. Şti.	Kimyager
2015-2017	PepsiCo	Kimyager

Yabancı Dil

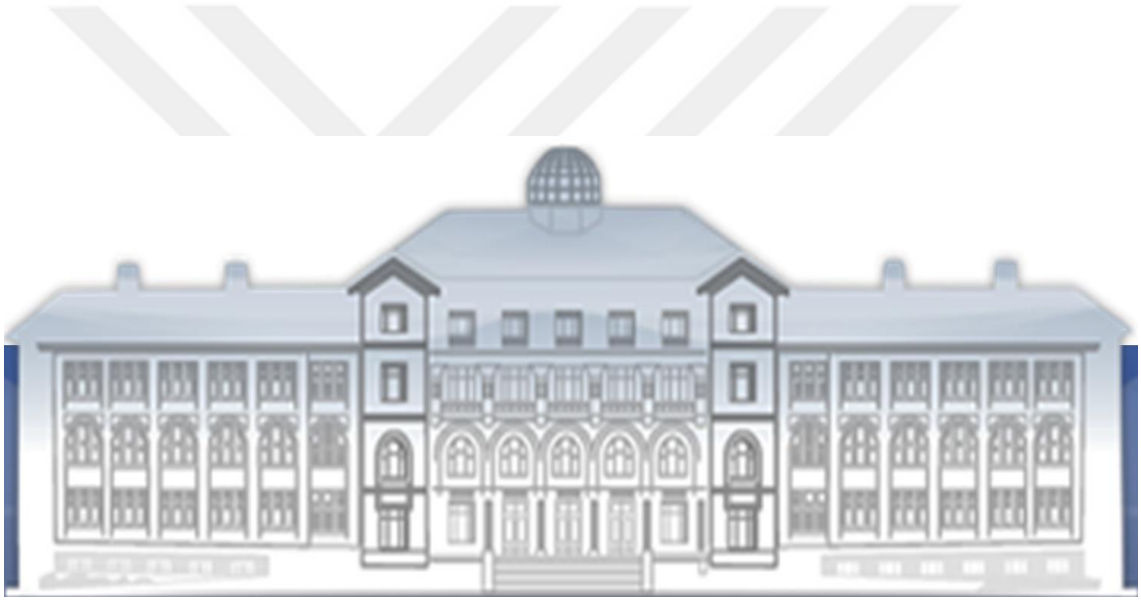
İngilizce, Rusca

Yayınlar

1. Mammadova G., Arslan H. (2019, 15-17 November). *Development new method for rapid and direct determination of silver*. 7th International Symposium on Academic Studies in Science, Engeneering and Architecture Sciences, Ankara.

Hobiler

Yoga, kitap okumak, seyahet etmek



GAZİ GELECEKTİR..