

**ALKALİ ÇÖZELTİLERDEN SODYUM BORHİDRÜR
EKSTRAKSİYONU**

Ece OLGUN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2008

ANKARA

Ece OLGUN tarafından hazırlanan ALKALİ ÇÖZELTİLERDEN SODYUM BORHİDRÜR EKSTRAKSİYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER
Tez Danışmanı, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

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

Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.
Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.
Prof. Dr. M. Levent AKSU
Kimya Eğt. Anabilim Dalı, Gazi Ü.
Doç. Dr. Emine BAYRAKTAR
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Ankara Ü.
Doç. Dr. Ö. Murat DOĞAN
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Gazi Ü.

Tarih: 09/07/2008

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

Prof. Dr. Nermin ERTAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Ece Olgun

ALKALİ ÇÖZELTİLERDEN SODYUM BORHİDRÜR EKSTRAKSİYONU**(Yüksek Lisans Tezi)****Ece OLGUN****GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ****Ağustos 2008****ÖZET**

Hidrojen depolanmasında, yüksek hidrojen depolama kapasitesi nedeniyle diğer metal hidrürlerden ayrılan ve bu sebeple son derece önemli olan sodyum borhidrürün üretiminde iki proses öne çıkmaktadır. Bunlar Schlesinger Prosesi ve Bayer Prosesleri'dir. Her iki proseste de üretilen sodyum borhidrürün uzun süre kararlı kalabilmesi için alkali bir ortamda (NaOH çözeltisi) bulunması gerekmektedir. Aksi takdirde havadaki nemden etkilenerek sodyum borhidrürün dehidrat yapısı oluşmaktadır. Sulu ortamlarda ise hidroliz reaksiyonu gerçekleşerek kontrolsüz H₂ gazı açığa çıkmaktadır. Üretimde eğer sodyum borhidrür saf olarak elde edilmek isteniyorsa mutlaka alkali ortamdan uzaklaştırılması gerekmekte ve bu noktada ekstraksiyon işlemi önem kazanmaktadır.

Ekstraksiyon işleminde saflaştırılmak istenen maddenin rafinat faz ve ekstrakt fazda kantitatif olarak analiz edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle bu çalışmanın ilk aşamasında literatürde verilen sodyum borhidrür analiz yöntemleri araştırılmış ve en fazla kullanılan üç yöntem olan iyodometrik yöntem, spektrofotometrik yöntem ve voltametrik yöntem deneysel olarak karşılaştırılmıştır. Her bir analiz yöntemi için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuş ve alkali ortamda bilinen miktarlarda sodyum borhidrür içeren çözeltiler kullanılarak yöntemlerin uygulanabilirliği incelenmiştir. Bu kapsamda yapılan

alışmalar sonucunda ise analiz metodu için en hızlı ve en doğru sonucu veren voltametrik yöntemin kullanılması kararlaştırılmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise ekstraksiyon deneyleri yapılmış, farklı sodyum borhidrür konsantrasyonu, ekstraksiyon süresi, c/besleme çözeltisi hacim oranı ve sıcaklığın ekstraksiyon verimi üzerine olan etkileri incelenmiştir.

Sonuç olarak, alkali ortamdan sodyum borhidrür ekstraksiyonunda, çalışma koşullarına bağlı olarak, ekstrakt fazına ktlice %65 - 99 değerinde sodyum borhidrürün alınması sağlanmıştır.

Bilim Kodu : 912.1.038
Anahtar Kelimeler :Sodyum Borhidrür, Ekstraksiyon, Analiz Yöntemleri
Sayfa Adedi : 140
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER

EXTRACTION OF SODIUM BOROHYDRIDE FROM ALKALINE SOLUTIONS

(M.Sc. Thesis)

Ece OLGUN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

August 2008

ABSTRACT

Sodium borohydride plays a crucial role in hydrogen storage, since it has high capacity for hydrogen. There are two important processes in the production of sodium borohydride, namely Schlesinger Process and Bayer Process. In both processes, in order to have stable sodium borohydride, it should be kept in an alkaline medium (i.e. NaOH solution). Otherwise, it is affected by the moisture in the air and the dehydrated structure is formed. On the other hand, hydrolysis reaction occurs which causes uncontrolled hydrogen gas release in aqueous solutions. To produce pure sodium borohydride, a purification step, extraction, is used to separate it from the alkaline solution.

Quantitative analysis of the distributed material in two phases is required for extraction processes. In the first part of this study, three methods for sodium borohydride analysis (iodometric method, spectrophotometric method and voltammetric method) were studied. Calibration curves were produced for each method. It was decided to use the voltammetric method in all extraction studies which was believed to be a fast and reliable method studied in this part of study.

In the second part, the effects of sodium borohydride concentration, extraction time, solvent/feed volumetric ratio and temperature on extraction efficiency were investigated.

In conclusion, it was observed that 65 - 99 % of sodium borohydride in the feed was extracted to the extract phase within the experimental range studied.

Science Code	: 912.1.038
Key Words	: Sodium Borohydride, Extraction, Analysis Methods
Page Number	: 140
Adviser	: Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam, Sayın Prof. Dr. Ufuk GÜNDÜZ ZAFER'e teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarımın her aşamasında bilgi birikimi ve tecrübelerinden yararlandığım ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen hocalarım Sayın Prof. Dr. Bekir Zühtü UYSAL ve Sayın Doç. Dr. Ö. Murat DOĞAN'a içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca voltametrik yöntem çalışmalarında bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. M. Levent AKSU ve Yrd. Doç. Hüseyin ÇELİKKAN'a teşekkür ederim.

TEMENAR Merkezi üyelerince sodyum borhidrür analizi için kullanılmak üzere yaptığımız Sodyum Borhidrür Analiz deneylerinde beraber çalıştığımız Arş.Gör. İlknur KAYACAN'a, doktora öğrencileri Özlem ÖZER ve Elif SANLI'ya, yüksek lisans öğrencisi Fethiye BİDECİ'ye yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında beni her konuda destekleyip, yardımlarını esirgemeyen ve benim için her türlü fedakarlığı yapan canım aileme, sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca, bu çalışma, Gazi Üniversitesi Temiz Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (TEMENAR) DPT Proje No: 2003K120470-33 tarafından verilen destekle gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Sodyum Borhidrür Genel Özellikleri ve Üretim Yöntemleri.....	3
2.1.1. Sodyum borhidrür genel özellikleri.....	3
2.1.2. Sodyum borhidrür üretim yöntemleri.....	7
2.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	16
2.2.1. Ekstraksiyon.....	16
2.3. Sodyum Borhidrür Analiz Yöntemleri.....	24
2.3.1. İyodometrik yöntem.....	26
2.3.2. Spektrofotometrik yöntem.....	29
2.3.3. Voltametrik yöntem.....	37
3. MATERYAL VE METOD.....	53
3.1. Sodyum Borhidrürün Kantitatif Olarak analiz Edilmesi.....	53
3.1.1. İyodometrik yöntem.....	53
3.1.2. Spektrofotometrik yöntem.....	55

Sayfa

3.1.3. Voltametrik yöntem.....	61
3.2. Alkali Ortamdan Sodyum Borhidrür Ekstraksiyonu.....	69
3.2.1. Ön deneyler.....	72
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	75
4.1. Sodyum Borhidrür Kantitatif Analiz Yöntemleri.....	75
4.1.1. İyodometrik yöntem sonuçları.....	75
4.1.2. Spektrofotometrik yöntem sonuçları.....	77
4.1.3. Voltametrik yöntem sonuçları.....	90
4.2. Alkali Ortamdan Sodyum Borhidrür Ekstraksiyonu.....	97
4.2.1. Ön deney sonuçları.....	98
4.2.2. Sodyum borhidrür ekstraksiyonuna etki eden parametrelerin incelenmesi.....	103
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	118
KAYNAKLAR.....	121
EKLER.....	124
EK-1 İyodometrik yöntem için çözeltilerin hazırlanması	125
EK-2 Spektrofotometrik yöntem için rafinat faz analizlerinde seyreltmede kullanılan toplam çözelti miktarı.....	128
EK-3 Örnek bir voltametrik hücre	131
EK-4 Voltametrik yöntemde iki farklı şekilde pik yüksekliği okunması.....	132
EK-5 Voltametrik yöntem için rafinat faz kalibrasyon eğrilerinde çözelti hazırlanması.....	133
EK-6 Destek elektrolit kullanılmadan elde edilen voltamogram.....	134
EK-7 Voltametrik yöntem için ekstrakt faz kalibrasyon eğrilerinde çözelti hazırlanması.....	135
EK-8 Voltametrik yöntemde rafinat faz ve ekstrakt faz için saf su ile yapılan seyreltmeler.....	136
EK-9 İyodometrik yöntem için kullanılan çözelti miktarları.....	138
EK-10 Farklı SBH konsantrasyonlarına ait örnek bir voltamogram.....	139
ÖZGEÇMİŞ	140

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. NaBH ₄ 'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2. NaBH ₄ 'ün farklı çözücülerdeki çözünürlük değerleri.....	5
Çizelge 2.3. 24°C'de NaBH ₄ çözeltisinin pH değerleri.....	6
Çizelge 2.4. NaBH ₄ 'ün farklı pH'larda yarılanma süresi.....	6
Çizelge 3.1. Rafinat faz için saf su ile yapılan seyreltme hacimleri [V _{EDA} /V _{NaOH} = 0,5].....	66
Çizelge 3.2. Ekstrakt faz için saf su ile yapılan seyreltme hacimleri [V _{EDA} /V _{NaOH} = 0,5].....	68
Çizelge 3.3. 10 mL % 30 (a/a) NaOH çözeltisi içerisinde %1-12 (a/a) SBH içeren besleme çözeltisi hazırlanmasında kullanılan başlangıç SBH ve NaOH miktarları.....	71
Çizelge 3.4. Kullanılan çözücü ve NaOH çözeltisi hacim oranları.....	74
Çizelge 4.1 Spektrofotometrik yöntem ile rafinat fazda analiz edilen SBH miktarları.....	82
Çizelge 4.2. Spektrofotometrik yöntem ile ekstrakt fazda elde edilen SBH analiz sonuçları.....	85
Çizelge 4.3. Spektrofotometrik yöntem ile ekstrakt fazda bulunan SBH miktarı.....	86
Çizelge 4.4. Spektrofotometrik yöntem ile rafinat faz ve ekstrakt fazda SBH analiz sonuçları.....	88
Çizelge 4.5. Rafinat fazda analiz edilen SBH miktarı baz alınarak elde edilen sonuçlar.....	89
Çizelge 4.6. Voltametrik yöntem ile rafinat faz ve ekstrakt fazda analiz edilen SBH miktarları [T=35°C, V _{EDA} /V _{NaOH} =1, ekstraksiyon süresi = 1 saat].....	97
Çizelge 4.7. Eklenen bileşen ve faz ayrımı gözlemi	99

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.8. Çözücü (EDA) ve NaOH çözeltisi başlangıç hacim oranları.....	100
Çizelge 4.9. 0,5M NaOH çözeltisi – EDA başlangıç hacim oranları.....	100
Çizelge 4.10. 1 M NaOH çözeltisi – EDA başlangıç hacim oranları.....	100
Çizelge 4.11. 8 M NaOH çözeltisi – EDA başlangıç hacimsel oranları.....	101
Çizelge 4.12. 8M NaOH çözeltisi kullanıldığında detaylı deney sonuçları.....	101
Çizelge 4.13. 0,5M NaOH çözeltisi – IPA başlangıç hacim oranları.....	102
Çizelge 4.14. 1 M NaOH çözeltisi – IPA başlangıç hacim oranları.....	102
Çizelge 4.15. 8 M NaOH çözeltisi – IPA başlangıç hacim oranları.....	102
Çizelge 4.16. 8M NaOH çözeltisi kullanıldığında detaylı deney sonuçları.....	103
Çizelge 4.17. Değişen ekstraksiyon sürelerine göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda analiz edilen SBH miktarı [%4 (a/a) SBH, T=25°C, $V_{EDA}/V_{NaOH} = 1$, (SF)= 33].....	104
Çizelge 4.18. Değişen % SBH (a/a) ve V_{EDA}/V_{NaOH} hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları [T=25°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{EDA}/V_{NaOH} = 0,5$].....	107
Çizelge 4.19. Değişen % SBH (a/a) ve V_{EDA}/V_{NaOH} hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları [T=25°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{EDA}/V_{NaOH} = 1$].....	108
Çizelge 4.20. Değişen % SBH (a/a) ve V_{EDA}/V_{NaOH} hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları [T=25°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{EDA}/V_{NaOH} = 2$].....	108
Çizelge 4.21. Değişen % SBH (a/a) ve V_{EDA}/V_{NaOH} hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları [T=35°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{EDA}/V_{NaOH} = 0,5$].....	109

- Çizelge 4.22. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[T=35°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 1$].....109
- Çizelge 4.23. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[T=35°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 2$].....109
- Çizelge 4.24. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[T=45°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 0,5$].....110
- Çizelge 4.25. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[T=45°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 1$].....110
- Çizelge 4.26. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[T=45°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 2$].....111

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Schlesinger prosesi ile NaBH_4 üretim akım şeması.....	9
Şekil 2.2. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu şematik gösterimi.....	17
Şekil 2.3. Tamamen karışabilirlik.....	18
Şekil 2.4. Sınırlı karışabilirlik.....	19
Şekil 2.5. Herhangi bir sıvı-sıvı sisteminde denge diyagram kesiti.....	20
Şekil 2.6. Işın demetinin b kalınlığında bir çözeltiden geçmesinin şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.7. Tipik bir spektrofotometrenin şematik gösterimi.....	34
Şekil 2.8. Örnek bir kalibrasyon grafiği.....	37
Şekil 2.9. Voltametrde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri.....	39
Şekil 2.10 Potansiyotatik üç elektrotlu lineer taramalı voltametrik sistem.....	41
Şekil 2.11. Bir A iyonunun B'ye indirgenmesinin lineer tarama voltamogramı.....	42
Şekil 2.12. Örnek bir kalibrasyon eğrisi.....	47
Şekil 2.13. Diferansiyel puls polarografisinde uyarma sinyalleri.....	50
Şekil 2.14. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen bir voltamogram.....	51
Şekil 3.1. Fosfotungstik asit ile indirgenen alkali SBH-heteropoli mavi çözeltisinin pH=7'de verdiği absorbans spektrumu.....	57
Şekil 3.2. Ekstraksiyon işleminin şematik gösterimi.....	71
Şekil 4.1. İyodometrik yöntem için kütle bazında oluşturulan kalibrasyon eğrisi.....	75
Şekil 4.2. İyodometrik yöntem için konsantrasyon bazında oluşturulan kalibrasyon eğrisi.....	76
Şekil 4.3. Seyreltmede kullanılan NaOH çözeltisi molaritesinin kalibrasyon eğrisi üzerine etkisi [referans madde: saf su].....	78

Şekil	Sayfa
Şekil 4.4. Referans madde seçiminin kalibrasyon eğrisi üzerine etkisi.....	79
Şekil 4.5. H ₂ SO ₄ 'in ani veya yavaş eklenmesinin kalibrasyon eğrisi üzerine etkisi.....	80
Şekil 4.6. Spektrofotometrik yöntem için kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	81
Şekil 4.7. 10 ⁻² M seviyesinde SBH konsantrasyonu için iki farklı pik yüksekliği okuma yöntemi ile oluşturulan rafinat faz kalibrasyon grafikleri.....	90
Şekil 4.8. 10 ⁻³ M seviyesinde SBH konsantrasyonu için iki farklı pik yüksekliği okuma yöntemi ile oluşturulan rafinat faz kalibrasyon grafikleri.....	90
Şekil 4.9. 10 ⁻⁴ M seviyesinde SBH konsantrasyonu için iki farklı pik yüksekliği okuma yöntemi ile oluşturulan rafinat faz kalibrasyon grafikleri.....	91
Şekil 4.10. Voltametrik yöntem kullanılarak 10 ⁻² M seviyesinde SBH içeren çözelti için oluşturulan rafinat faz kalibrasyon eğrisi [0,5 M NaOH]....	92
Şekil 4.11. Voltametrik yöntem kullanılarak 10 ⁻³ M seviyesinde SBH içeren çözelti için oluşturulan rafinat faz kalibrasyon eğrisi [0,5 M NaOH]....	92
Şekil 4.12. Voltametrik yöntem kullanılarak 10 ⁻⁴ M seviyesinde SBH içeren çözelti için oluşturulan rafinat faz kalibrasyon eğrisi [0,5 M NaOH]...	93
Şekil 4.13. 10 ⁻³ M seviyesinde SBH konsantrasyonu için iki farklı pik yüksekliği okuma yöntemi ile oluşturulan ekstrakt faz kalibrasyon grafikleri.....	94
Şekil 4.14. 10 ⁻⁴ M seviyesinde SBH konsantrasyonu için iki farklı pik yüksekliği okuma yöntemi ile oluşturulan ekstrakt faz kalibrasyon grafikleri.....	94
Şekil 4.15. Voltametrik yöntem kullanılarak 10 ⁻³ M seviyesinde SBH içeren çözelti için oluşturulan ekstrakt faz kalibrasyon eğrisi [0,29 M EDA, 0,1 M NaClO ₄].....	95
Şekil 4.16. Voltametrik yöntem kullanılarak 10 ⁻⁴ M seviyesinde SBH içeren çözelti için oluşturulan ekstrakt faz kalibrasyon eğrisi [0,29 M EDA, 0,1 M NaClO ₄].....	96
Şekil 4.17. Ön deneyin şematik gösterimi.....	98

Şekil	Sayfa
Şekil 4.18. Ekstraksiyon süresinin % ekstrakt faza alınan SBH miktarı üzerine etkisi.....	106
Şekil 4.19. Ekstraksiyon süresinin dağılım katsayısı (K) üzerine etkisi.....	106
Şekil 4.20. $V_{EDA} / V_{NaOH} = 0,5$ için farklı sıcaklıklarda besleme çözeltisi içerisinde bulunan SBH yüzdesine karşı % ekstrakt faza alınan SBH grafiği.....	111
Şekil 4.21. $V_{EDA} / V_{NaOH} = 1$ için farklı sıcaklıklarda besleme çözeltisi içerisinde bulunan SBH yüzdesine karşı % ekstrakt faza alınan SBH grafiği.....	112
Şekil 4.22. $V_{EDA} / V_{NaOH} = 2$ için farklı sıcaklıklarda besleme çözeltisi içerisinde bulunan SBH yüzdesine karşı % ekstrakt faza alınan SBH grafiği.....	112
Şekil 4.23 Sıcaklığın % ekstrakt faza alınan SBH miktarı ve K üzerine etkisi [($V_{EDA} / V_{NaOH} = 0,5$), a) %2 SBH, b) %4 SBH, c) %6 SBH, d) %8 SBH, e) %10 SBH, f) %12 SBH].....	114
Şekil 4.24. Sıcaklığın % ekstrakt faza alınan SBH miktarı ve K üzerine etkisi [($V_{EDA} / V_{NaOH} = 1$), a) %2 SBH, b) %4 SBH, c) %6 SBH, d) %8 SBH, e) %10 SBH, f) %12 SBH].....	115
Şekil 4.25. Sıcaklığın % ekstrakt faza alınan SBH miktarı ve K üzerine etkisi [($V_{EDA} / V_{NaOH} = 2$), a) %2 SBH, b) %4 SBH, c) %6 SBH, d) %8 SBH, e) %10 SBH, f) %12 SBH].....	116

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklama
A	Absorbans
C_A	A maddesinin konsantrasyonu (mg/mL)
E	Potansiyel (V)
E⁰	Standart elektrot potansiyeli (V)
E_{1/2}	Yarı dalga potansiyeli (V)
F	Serbestlik derecesi
I	Işık şiddeti
i_d	Sınır akım
i_p	Pik yüksekliği (Amper,A)
K	Dağılım katsayısı
L	Litre
M	Molarite (mol/L)
m	Kütle (g)
mL	Mililitre
ms	Milisaniye
N	Normalite
sa	Saat
sn	Saniye
t_{ekstraksiyon}	Ekstraksiyon süresi (dakika)
V_A	A maddesinin hacmi (mL)

Kısaltmalar**Açıklama****DCE**

Damlayan civa elektrodu

EDA

Etilendiamin

E-faz

Ekstrakt faz

IPA

İzopropilamin

K.N.

Kaynama noktası

R-faz

Rafinat faz

SBH

Sodyum borhidrür

SF

Seyreltme faktörü

UV

Ultraviyole

1. GİRİŞ

Dünyada giderek artmakta olan enerji ihtiyacını, çevreyi kirletmeden, ekolojik ve iklimsel dengeyi bozmadan, sürdürülebilir olarak sağlayabilecek ileri teknolojilere ulaşmak için son yıllarda temiz enerji konusunda oldukça kapsamlı araştırmalar yürütülmektedir. Bu çalışmalarda alternatif enerji kaynaklarının verimli kullanılması esastır.

Yapılan araştırmalar yakın gelecekte hidrojenin önemli bir enerji kaynağı olacağını göstermektedir. Son zamanlarda birçok endüstri alanında hidrojenin kullanımı artmış olup süreç böyle devam ederse daha da fazla artış olacağı pek çok kaynakta belirtilmektedir.

Hidrojen, çeşitli enerji kaynaklarından üretilmektedir. Bunun yanı sıra depolanabilir, taşınabilir ve endüstride, evlerde, otomobillerde, uçaklarda ve fabrikalarda kullanılabilir olması hidrojenin önemli avantajları arasındadır. Özellikle yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere kimyasal hidrürler (NaBH_4 , KBH_4 , LiH , NaH , vb) geleceğin en önemli yakıt kaynağı olarak gösterilebilir. Kimyasal hidrürler suyla oldukça reaktiflerdir ve bunun sonucu olarak da yüksek miktarda hidrojen gazı (H_2) açığa çıkar. Bahsedilen kimyasal hidrürler arasında sodyum borhidrür (NaBH_4), ağırlıkça % 10,6 hidrojen depolayabilmesi, yanıcı/patlayıcı olmaması, hidrojen üretim reaksiyonunun kolayca kontrol edilebilir olması, bu reaksiyonda kullanılan katalizörün ve ürün olan sodyum metaboratın (NaBO_2) tekrar kullanılabilmesi nedenleriyle diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre daha avantajlıdır [1].

Üretim yöntemleri göz önüne alındığında kararlılığı nedeniyle alkali ortamda bulunması gereken sodyum borhidrürün bu ortamdan saflaştırılması gerekmektedir. Bu noktada ekstraksiyon işlemi önem kazanmaktadır.

DeneySEL sonuçlar, uygun ekstraksiyon şartları sağlandığında yüksek verimlilikle sodyum borhidrürün saflaştırıldığını göstermektedir. Ayrıca geliştirilen kantitatif

analiz yöntemleri ile de alkali ortam içerisinde bulunan sodyum borhidrürün miktar tayini yapılabilmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Sodyum Borhidrürün Genel Özellikleri ve Üretim Yöntemleri

Sodyum borhidrür (NaBH_4), yapısındaki hidrojenin özel katalizörlerle ayrılmasıyla hidrojen gazı eldesinde ve oluşan sodyum metaboratın (NaBO_2) tekrar sodyum borhidrüre çevrilebilir olması nedeniyle de yenilenebilir hidrojen depolayıcısı olarak kullanılabilmektedir [2,3]. Geleceğin enerjisi gözüyle bakılan hidrojenin, gaz halinde depolanmasındaki zorluklar nedeniyle sodyum borhidrürün önemi daha da artmaktadır [4].

NaBH_4 , yakıt hücrelerinde hidrojen kaynağı olarak denenmiş maddelerden birisi olup ticari olarak üretilip kullanılan bor hidrürlerin en önemlisi olmasının yanı sıra, kağıt hamurunun ağartılmasında, tekstil atıklarının indirgenmesinde, seramik ve porselen sanayinde, deri sanayinde, füze yakıtlarında katkı maddesi olarak, kurşun ve civa gibi ağır metallerin atık sulardan uzaklaştırılmasında, fotoğrafçılık atığı çözeltilerinden gümüş ve rafinatının geri kazanımında ve bazı özel biyokimyasal analizlerde de kullanılmaktadır [5].

2.1.1. Sodyum borhidrürün genel özellikleri

NaBH_4 'ün fiziksel ve kimyasal özellikleri

NaBH_4 en kararlı alkali metal borhidrürlerden olup nemli havada çok yavaş reaksiyon verirken kuru havada kararlıdır. 400°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda ve vakum altında ısıtıldığında yapısında fark edilebilir bir bozunma gözlenmez. Suyla reaksiyonu ile yapısındaki hidrojen serbest kalmaktadır. Su, oda sıcaklığında veya altında ise hidrojenin serbest kalması yavaştır [6,7]. NaBH_4 'ün bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. NaBH₄'ün kimyasal ve fiziksel özellikleri [8].

Formülü	NaBH ₄
Molekül ağırlığı, g/mol	37,84
Teorik H ₂ içeriği, % (a/a)	10,6
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik (a=6,15 Å)
Kaynama noktası, °C	505
Bozunma sıcaklığı, °C	315
Erime noktası, °C (2-6 atm H ₂ basıncında)	500
Bozunma sıcaklığı, °C (vakum altında)	400
Oluşum entalpisi (25°C), kJ.mol ⁻¹	-188,6
Oluşum Gibbs enerjisi (25°C), kJ.mol ⁻¹	-123,9
Entropi, J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	101,3
Isı kapasitesi (25°C), J.K ⁻¹ .g	86,8

NaBH₄ 'ün çözünürlüğü

Genel olarak NaBH₄, hidroksi veya amin grubu içeren polar bileşiklerde çözünmektedir. Glikol eterli çözücülerdeki çözünürlüğü diğer çözeltilerden farklı olarak sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Çizelge 2.2' de NaBH₄'ün farklı çözücülerdeki ve farklı sıcaklıklardaki çözünürlük değerleri verilmektedir [9].

Çizelge 2.2. NaBH_4 'ün farklı çözücülerdeki çözünürlük değerleri [9]

Çözücü	Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (g NaBH_4 /100 g çözücü)
Sıvı amonyak	-25	104,0
Etanol	20	4,0
Metanol	20	16,4
Metilamin	-20	27,6
Etilamin	17	20,9
N-Propilamin	28	9,7
İzopropilamin	28	6,0
Pridin	75	3,4
Etilendiamin	75	22,0
Asetonitril	28	0,9

NaBH_4 'ün 25°C'deki çözünürlüğü en fazla olan çözücü sıvı amonyaktır.

NaBH_4 'ün çözünmediği durumlarda kullanılan organik çözücüye eser miktarda su veya düşük molekül ağırlıklı alkoller ilave edilebilmektedir. Genel olarak NaBH_4 'ün her molü için iki mol su eklenmelidir.

NaBH_4 'ün kararlılığı

NaBH_4 termal olarak çok karardır ve ancak vakum altında 400°C'nin üstündeki sıcaklıklarda yavaş yavaş bozunmaktadır. NaBH_4 havadaki nemi hızlı bir şekilde absorplayıp yavaşca bozunur ve yapısındaki hidrojen serbest hale geçer. Dolayısıyla havadaki bozunma derecesi hem sıcaklığın hem de nemin bir fonksiyonudur [10].

NaBH_4 'ün sudaki kararlılığı sıcaklığa ve pH'a bağılı olarak değişir. Sıcaklığın artması ve pH'ın azalması aşağıdaki hidroliz reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Hidroliz reaksiyonu Eş. 2.1'de verilmektedir.



NaBH_4 bazik özellik gösterdiğinden dolayı yüksek konsantrasyon değerlerindeki çözeltileri daha kararlıdır. NaBH_4 'ün sudaki hidrolizi pH değerini arttırmakta ve bozunma hızını azaltmaktadır. Örneğin Çizelge 2.3'de de görüldüğü gibi 24°C'de 0,01 M NaBH_4 çözeltisinin başlangıç pH değeri 9,6 iken hidroliz sırasında 9,9'dur.

Çizelge 2.3. 24°C'de NaBH_4 çözeltisinin pH değerleri [11]

NaBH_4 'in konsantrasyonu	pH
1 M	$10,48 \pm 0,02$
0,1 M	$10,05 \pm 0,02$
0,01 M	$9,56 \pm 0,02$

Sulu NaBH_4 çözeltisinin bozunma hızı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır [12].

$$\text{Log } 10 t_{1/2} (\text{dak}) = \text{pH} - (0.034T (\text{K}) - 1.92) \quad (2.2)$$

Çizelge 2.4, 25°C'de NaBH_4 'ün sulu çözeltilerinin pH değişimi ile yarılanma süreleri arasındaki ilişkiyi vermektedir.

Çizelge 2.4. NaBH_4 'ün farklı pH'larda yarılanma süresi [13]

pH	4,0	5,0	5,5	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0
$t_{1/2}$	0,0037 (sn)	0,037 (sn)	0,12 (sn)	0,37 (sn)	3,7 (sn)	36,8 (sn)	6,1 (dak)	61,4 (dak)	10,2 (sa)	4,3 (gün)	42,6 (gün)

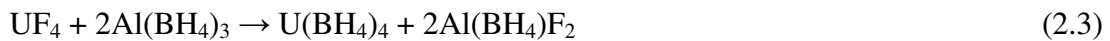
Sıcaklık artışından kaynaklanan NaBH_4 'ün sulu çözeltisindeki kararlılığını azalması, daha fazla alkali ilave edilerek veya NaBH_4 konsantrasyonu artırarak engellenebilir. 12,9–13,8 gibi yüksek pH aralığındaki depolama koşullarında bozunma gözlenmez [13].

NaBH_4 asidik alkoller ve metanol, etanol gibi düşük molekül ağırlıklı, birincil alkollerde kararlı değildir. Düşük alkollerdeki kararsızlığı, sulu çözeltilerde olduğu gibi baz eklenerek ortadan kaldırılır [7,14].

Organik çözeltilerde, NaBH_4 çözeltilerinin kararlılığı oluşabilecek hidroliz miktarına bağlıdır. Örneğin, piridin ve dioksan çözeltilerde NaBH_4 oldukça kararlıdır. Eser miktardaki su ile hidroliz meydana gelmekte ve bu durum kararlılığa etki etmektedir [7].

2.1.2. Sodyum borhidrür (NaBH_4) üretim yöntemleri

Bor hidrürlerin üretimi ile ilgili yapılan ilk çalışma, ikinci dünya savaşı sırasında uranyumun uçucu bileşiği olan uranyum borhidrürün hazırlanmasıdır. Bu yöntemde, uranyum (IV) florür ile alüminyum borhidrür oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyon ile uranyum borhidrür sentezlenmiştir [7,15].

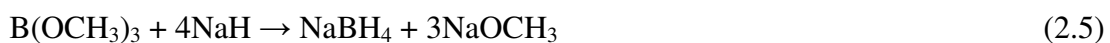


Yapılan daha sonraki çalışmalarla, daha pratik ve uygun üretim yöntemleri geliştirilmiştir [6,16].

NaBH_4 'ün üretimi için birçok yöntem bulunmakla birlikte Schlesinger ve Bayer prosesleri en çok bilinen ve uygulama alanı bulmuş endüstriyel proseslerdir [3,7].

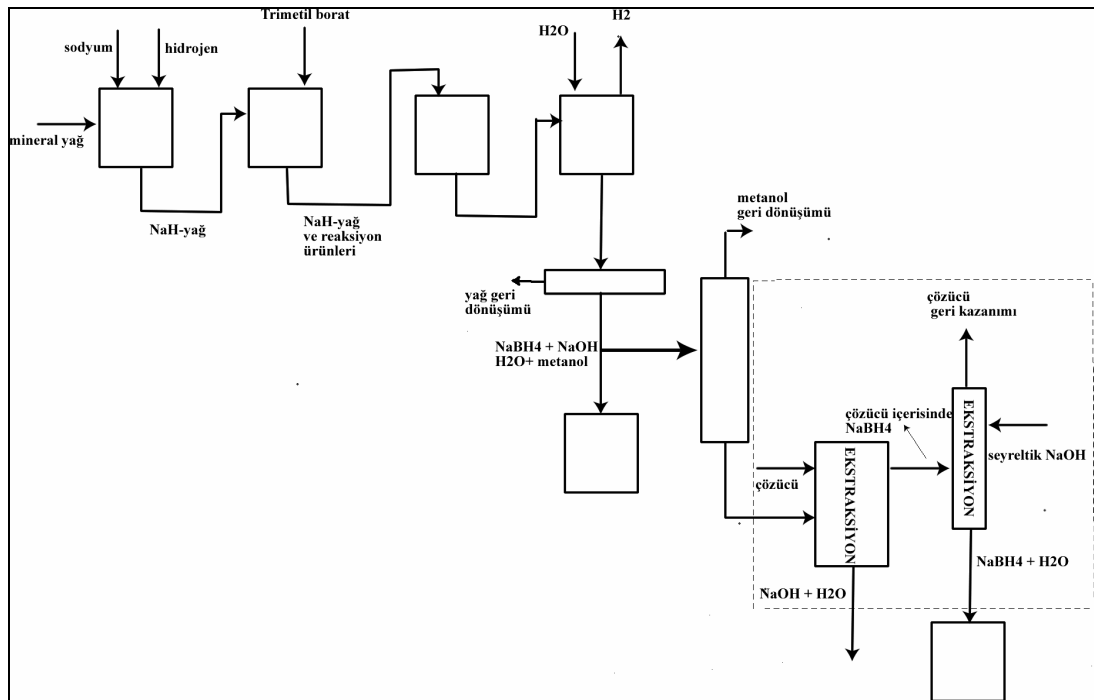
Schlesinger prosesi ile NaBH_4 üretimi

NaBH_4 , Schlesinger prosesi olarak bilinen yöntemde borik asidin, metanol ile trimetil borata ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$) dönüşmesi ve daha sonra sodyum hidrür (NaH) ile indirgenmesi sonucunda üretilmiştir [17].



Metalik Na, NaCl ve CaCl_2 tuzları karışımının elektrolizi ile üretilmektedir. NaH ise mineral yağ dispersiyonu içinde Na'nın hidrojelendirilmesi ile hazırlanmaktadır. Oluşan NaH, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ reaksiyonunda kullanılır. Reaksiyon sonucunda elde edilen NaBH_4 ve NaOCH_3 karışımı, mineral yağı dispersiyonunda bulunmaktadır. Karışım iki fazlı sulu NaOH – NaBH_4 – CH_3OH karışımını elde etmek için hidroliz edilmekte ve daha sonra CH_3OH distilasyon işlemi ile bu karışımdan ayrılmaktadır. Katı NaBH_4 eldesi için ek olarak ekstraksiyon, buharlaştırma, kristallendirme ve kurutma işlemleri de gerçekleştirilmelidir.

İndirgenme denklemi incelendiğinde, 1 mol NaBH_4 üretimi için 4 mol sodyuma (Na) ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun yanında stokiyometrik oranlar dikkate alındığında, Na'nın % 75'inin yan ürün olan NaOCH_3 'e dönüştüğü görülmektedir. Metalik Na gereksiniminin ve yan ürün oluşma yüzdesinin yüksek olması proses maliyetini artırmaktadır. Ayrıca, metalik Na ve NaH'ın su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek H_2 açığa çıkarmaları nedeniyle su ile temasları önlenmeli ve inert gaz atmosferi altında korunmalıdır [18]. Schlesinger prosesi ile SBH üretim akım şeması (özellikle ekstraksiyon işleminin vurgulandığı) Şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.1. Schlesinger prosesi ile NaBH_4 üretimi akım şeması [17].

Bayer prosesi ile NaBH₄ üretimi

Schlesinger prosesinin üretim maliyetinin düşürülmesi amacıyla Bayer AG. tarafından geliştirilen bu yöntemde; susuz boraks (Na₂B₄O₇), kuvars (SiO₂) ve metalik Na karışımının H₂ atmosferi altında 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtılmasıyla NaBH₄ üretimi gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon sonucunda elde edilen karışımdan NaBH₄ sıvı amonyak ile ayrılmakta ve çözeltiden amonyak buharlaştırılarak NaBH₄ katı olarak elde edilmektedir.



Bu yöntemde de 1 mol NaBH₄ üretimi için 4 mol metalik sodyum (Na)'a ihtiyaç duyulmaktadır [3].

Schlesinger ve Bayer proseslerinde karşılaşılan problemlerin giderilmesi için bu iki proses temel alınarak düzeltmeler yapılmış ve farklı üretim yöntemleri geliştirilmiştir. Ancak bu yeni üretim yöntemlerinin endüstriyel ölçekte ekonomik olarak NaBH₄ üretimini sağlayacak özelliklere sahip olduklarına dair kesin bilgiler bugün için mevcut değildir [7,8].

Çeşitli bileşiklerinden NaBH₄ üretimi

Diborandan NaBH₄ üretimi

a) Dietil eter içerisinde sodyum amalgam (Na) ve diboranın (B₂H₆) aşağıdaki reaksiyona göre 24 saat sonucunda NaBH₄ sentezlenmektedir [19].



b) Sulu sodyum hidroksit (NaOH) ve diboran (B₂H₆) çözeltisinden aşağıdaki reaksiyona göre NaBH₄ ve yan ürün olarak sodyum metaborat (NaB(OH)₄) elde

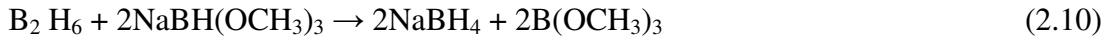
edilmektedir [19].



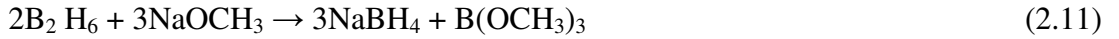
c) Diglimli ortamda sodyum hidrür (NaH) ve diborandan (B_2H_6)’dan NaBH_4 hazırlanmıştır [7,9].



d) Diboran (B_2H_6) ve sodyum trimetoksihidroboratın $\text{NaBH(OCH}_3)_3$ reaksiyonu ile NaBH_4 üretilmiştir [7,9].



e) Diboran (B_2H_6) ve tetrametoksiboratın (NaOCH_3) aşağıdaki reaksiyonu sonucunda NaBH_4 elde edilmiştir [7,9].



f) Diboran (B_2H_6) ile sodyum tetrametoksiboratın $\text{NaB(OCH}_3)_4$ reaksiyonu sonucunda NaBH_4 sentezlenmiştir [7,9].



Borhalojenürlerden NaBH_4 üretimi

a) -70°C ’ de bor trifluorürün (BF_3) dietil eter fazında sodyum hidrür (NaH) ile reaksiyonundan trifluorohidroborat (NaHBF_3) üretilmiştir [19].



Oluşan bu ara ürün oldukça saf elde edilmekte ve 200°C'nin üstünde bozunmaktadır. Bor triflorür (BF₃) gaz fazda 200°C civarında sodyum hidrürle (NaH) şiddetli bir reaksiyon verse de 180–190°C' de bu reaksiyon kontrol altında tutulabilmektedir.



istenmeyen reaksiyonun yerine;



istenen reaksiyonunun oluşabilmesi için çeşitli sodyum hidrür (NaH) aktifleştiricisi bulunmaktadır. Sodyum alkoksit, alkil boranlar, alüminyum alkiler, aminoboranlar başlıca aktifleştiricilerdir. Bu aktifleştiriciler NaBH₄'ün kristal yapısına difüzyonla girerek kompleks borhidrürün oluşmasını sağlarlar [19].

b) Bor triflorürlerden elde edilen başka bir üretim yönteminde; metalik Na, H₂ ve BF₃ içine atomize edilerek püskürtülmüş ve üretim sağlanmıştır.



c) Bilyeli bir değirmene kek önleyici ile birlikte sodyum hidrür (NaH) ve gaz halinde bortrifluorür (BF₃) verilmiş ve aşağıdaki reaksiyon sonucu NaBH₄ üretilmiştir [19].

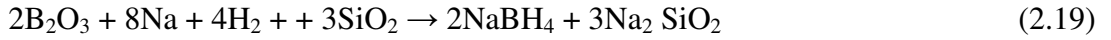


Bor oksitten NaBH₄ üretimi

a) NaBH₄, sodyum hidrür (NaH) ve bor oksitin (B₂O₃) 330–350°C'de sıcaklık aralığında cam bilyalı değirmende 20–48 saat öğütülmesiyle laboratuvar ölçeğinde üretilmiştir. Reaksiyon karışımından NaBH₄ izopropilaminle ekstrakte edilerek ayrılır [17].



b) Bir başka yüksek sıcaklık gerektiren yöntemde; yaklaşık 350–450°C arasında ve 4–100 atm H_2 basıncı altında bir otoklav içerisinde karıştırılarak gerçekleştirilmektedir [8].



Reaksiyon iki aşamada oluşmaktadır. İlk aşamada, sodyum (Na) ve bor oksit (B_2O_3) bir otoklav içerisinde 300°C’ de 4 atm H_2 basıncı altında 2,5 saat süre ile karıştırılarak NaH- B_2O_3 karışımı elde edilmektedir. İkinci aşamada elde edilen karışım deniz kumu ile 450°C sıcaklık ve 4 atm basıncında 3 saat süre ile otoklavda tepkimeye girerek NaBH_4 elde edilmektedir [8].

Bor minerallerinden NaBH_4 üretimi

a) Bor kaynağı olarak susuz boraksın ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) kullanıldığı aşağıdaki reaksiyon ile % 96 verimle NaBH_4 üretilmiştir.



Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), kuartz (SiO_2) ve metalik sodyum (Na) karışımı otoklavda H_2 basıncı altında yüksek sıcaklıklarda ısıtılmaktadır. NaBH_4 sıvı amonyak ile ekstrakte edilerek reaksiyon ürünlerinden ayrılır. Amonyakın buharlaştırılması ile saf NaBH_4 elde edilmektedir [20].

b) Susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), sodyum (Na) ve alüminyumun (Al) , H_2 atmosferi altında otoklavda ısıtılması sonucunda NaBH_4 üretilmektedir. Sıvı amonyak ya da izopropilamin ile izole edilen NaBH_4 % 98 verimle elde edilmektedir [21].



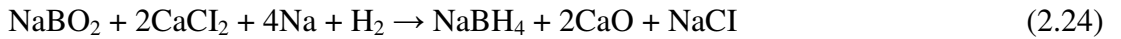
c) Bor kaynağı olarak üleksitin ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) kullanıldığında ise; ilk olarak susuz üleksit (NaCaB_5O_9) kuvarz tozu ile bir refrakter pota içerisinde sinterlenmektedir. Elde edilen borosilikat camı Na ile H_2 basıncı altında ısıtılarak otoklavda tepkimeye sokulmaktadır. Elde edilen NaBH_4 sıvı amonyak ile ayrılmaktadır [20].



d) Kalsiyum hidrürün (CaH_2), sodyum metaboratı (NaBO_2) indirgemesi sonucu NaBH_4 elde edilmiştir. Reaksiyon karışımında metanol ile ekstrakte edilen NaBH_4 %94 verimle üretilmektedir [22].



e) Sodyum metaborat (NaBO_2), kalsiyum klorit (CaCl_2) ve metalik Na karışımı H_2 basıncı altında ısıtılmasıyla üretilen NaBH_4 ekstraksiyon ve buharlaştırma işlemleri sonunda yüksek verimle elde edilmektedir [22].



f) NaBH_4 , sodyum metaborat (NaBO_2)'ın magnezyum hidrür (MgH_2) ile 2–4 saat süre boyunca H_2 basıncı altında 350–750 °C 'de otoklavda ısıtılması sonucunda üretilmektedir [23].



g) Sodyum metaborat (NaBO_2)'ın, oda sıcaklığında bilyalı değirmende gerçekleşen reaksiyonu ile NaBH_4 'e dönüşümü gerçekleştirilir. NaBH_4 , etilendiamin ekstraksiyonu ile karışımdan ayrılır ve buharlaştırma sonucunda saf olarak elde edilmektedir [23].

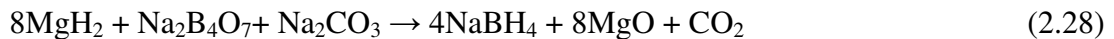




Mekanik –kimyasal yöntemle NaBH₄ üretimi

NaBH₄, MgH₂ ve Na₂B₄O₇'ün oda sıcaklığında bilyalı öğütücüde gerçekleşen mekanik-kimyasal indirgenmesiyle üretilmektedir. Bu yöntemde NaBH₄'ün veriminin artırılabilmesi için NaH'ın yerine indirgeyici olarak MgH₂ kullanılmıştır. Reaktanlardaki sodyum yetersizliğini giderebilmek ve Na₂B₄O₇'ün NaBH₄'e dönüşüm hızını artırabilmek için karışıma Na₂CO₃'ün eklenmesi gerekmektedir.

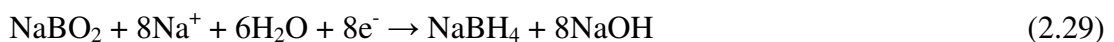
NaBH₄, % 99 saflıktaki susuz etilendiamin ile argon atmosferi altında ekstrakte edilir ve katı ürün, oda sıcaklığında 0,05 MPa basınç altında ekstraksiyon çözeltisinin buharlaştırılması ile saf olarak elde edilir [23].



Elektrokimyasal yöntemle NaBH₄ üretimi

Yöntemin genel amacı, katot bölümünde alkali koşulların sürekliliğini sağlayarak, alkali metal borhidrür ürününü stabilize etmek ve alkali metal borhidrürün hidrolize uğrayarak alkali metal borat ve hidrojen formuna dönüşmesini minimuma indirmektedir. Anot ve katot bölümleri katyon seçici membranla ayrılmış elektroliz hücresinde sulu sodyum borat çözeltilerinden, borat iyonunun katot kompartımanında indirgenmesi ile NaBH₄ çözeltisi elde edilmektedir [24].

Katot Reaksiyonu:



Anot Reaksiyonu:





Toplam Reaksiyon:



2.2. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

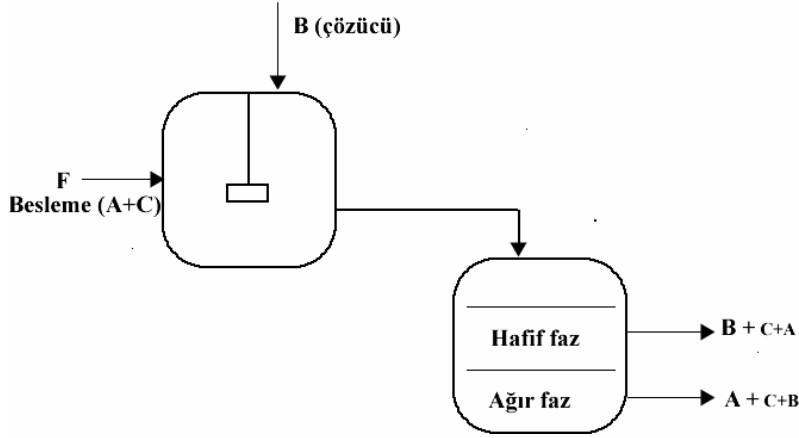
2.2.1. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon; distilasyon, adsorpsiyon ve kristalizasyon gibi, ayırma ve saflaştırma işlemleri için kullanılan fiziksel bir metottur. Fiziksel ayırma yöntemlerinin karakteristik özelliği, işleme maruz kalan maddelerin kimyasal bir değişime uğramamalarıdır. Fiziksel ayırma yöntemlerinin kimyasal ayırma yöntemlerine göre birtakım avantajları vardır. Bunlar;

- Fiziksel yöntemlerde kimyasal dönüşüm ve yan ürün oluşumu yoktur. Kimyasal proseslerde dönüşüm sırasında bazı maddelerde kayıplar meydana gelir. Oluşan yan ürünlerin ortamdan uzaklaştırılması zordur. Fiziksel ayırma sonucu elde edilen son ürünlerin özellikleri genellikle daha iyi niteliktedir.
- Fiziksel ayırma yöntemleri, işletme maliyetinde sadece ısıya bağlı ihtiyaçlar bulunduğu için genellikle daha ucuzdur. Kimyasal ayırma proseslerinde ise işletme maliyetinin büyük bir kısmını pahalı kimyasalların harcanması oluşturduğu için bu yöntem daha maliyetlidir.
- Fiziksel ayırma işlemlerinde en fazla kullanılan yöntem genellikle en ucuz yöntem olan distilasyondur. Ayrılması istenen bileşenlerin uygun mutlak uçuculukları ve uçuculukları arasında yeterli bir farklılık olmalıdır. Eğer bu şartlar sağlanamıyorsa karışımı oluşturan bileşenlerle sonradan eklenen çözücü veya karışmayan bir sıvı

arasında uygun mutlak çözünürlük ve yeterli çözünürlük farkı oluşuyorsa o zaman ekstraksiyon daha iyi bir seçim olarak düşünülebilir [25].

Tüm ekstraksiyon proseslerinde çözücünün sıvı olması gerekir. Ekstraksiyon işlemine maruz kalan karışım gaz, sıvı veya katı olabilir. Sıvı bir karışımın sıvı çözelti ile ekstraksiyonu sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Bir sıvının içindeki değerli bir maddeyi içinde seçilimli olarak çözüneceği başka bir sıvı bileşen kullanarak beslemedeki diğer bileşenden ayrılması işlemi sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak tanımlanır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu için şematik bir gösterim Şekil 2.2’de verilmiştir [26].



Şekil 2.2. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu şematik gösterimi [26].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu 3 temel işlemten oluşur. Bunlar;

1. Sıvıların karıştırılması
2. Ayırma işlemi
3. Çözücünün geri kazanılmasıdır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonun kullanım amaçları

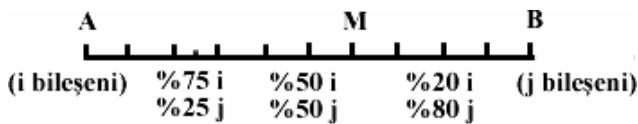
- Distilasyonun aşırı ısı gerektirdiği yani relatif uçuculuğun 1’e yakın olduğu durumlarda,

- Azeotropik karışımlar oluşuyor, diğer bir deyişle azeotropik durum istenilen ürün kalitesine ulaşılmasına engel oluyorsa,
- Yüksek sıcaklıkta bozunan maddelerin kullanıldığı durumlarda,
- Ayrılacak bileşenler yapı itibarıyla birbirinden tamamen ayrı ise,
- Nükleer sanayide uranyum zenginleştirilmesinde kullanılır [25].

Bir sistem, bileşen sayısına göre tek bileşenli yani çözelti veya saf halde bulunabildiği gibi ikili, üçlü, dördü vs. sistem olarak da tanımlanabilir. Ekstraksiyon prosesi, ayrılması istenen maddeler ve çözücü olmak üzere en az üç madde içerir. En basit haliyle sistem üçlü bir sistemdir. Ancak, ekstraksiyonda kullanılan çeşitli hesaplamalar için ikili sistemlerde faz dengesi de iyi anlaşılmalıdır.

İkili sistem, iki bileşen içeren bir sistemdir ve eğer bu iki bileşen karıştırılırsa bir sıvı faz veya birbiri ile karışmayan iki sıvı faz oluşur. Burada *faz*, bir sistemin fiziksel olarak ayrılmış homojen parçası olarak tanımlanmıştır.

Eğer iki *i* ve *j* maddesi tek bir sıvı faz oluşturmak üzere herhangi bir oranda karıştırılırsa bu maddeler homojen bir şekilde karışabilen veya tamamen karışabilen sistemler olarak tanımlanırlar. Bu şekilde oluşturulan ikili homojen bir sistemin kompozisyonu, sınırları sırasıyla saf *i* ve *j* maddelerini tanımlayan A ve B noktaları olan bir çizgi üzerinde Şekil 2.3’de görüldüğü gibi açıklanabilir. M noktası %60 *j* ve %40 *i* içeren homojen ikili bir karışımı ifade eder. Ayrıca *i* ve *j* maddeleri sınırlı veya kısmen de karışılabilirlik özelliği gösterebilir. Bu durumda *i* ve *j* maddeleri belirlenen bir oranda karıştırıldığında iki sıvı faz oluşacaktır.



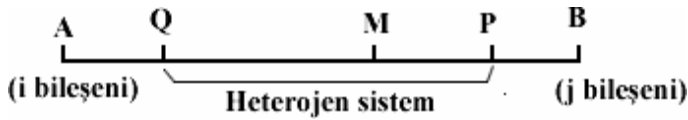
Şekil 2.3. Tamamen karışılabilirlik [25].

Eğer i maddesi belirlenen bir miktarda j maddesine eklenirse karışımın toplam kompozisyonunu gösteren nokta B'den A noktasına doğru kayacaktır.

Birçok durumda i maddesinin ilk damlalarının eklenmesiyle bir ayırım gözlenmez. Faz ayırımının gözlenmesi için, j içerisinde i maddesinin doygunluk konsantrasyonuna ulaşınca kadar yeterli miktarda i maddesinden eklenmesi gerekmektedir.

Şekil 2.4'de doygunluk noktası P olarak tanımlanırsa, B ve P noktaları arasında herhangi bir kompozisyondaki tüm karışımlar homojendir ve j içerisinde doymamış i çözeltisini ifade eder.

Diğer taraftan, j maddesi belirli bir miktar i maddesi üzerine damla damla eklenebilir. Karışımın kompozisyonunu belirleyen nokta bu kez A'dan B noktasına kayacaktır. Belirli bir zaman sonunda j maddesi i içerisinde doygunluk konsantrasyonuna ulaşılacaktır. Bu doygunluk noktası Q olarak tanımlanırsa A ve Q arasında herhangi bir noktada kompozisyona sahip karışım homojendir ve i içerisinde doymamış j çözeltisini ifade eder.

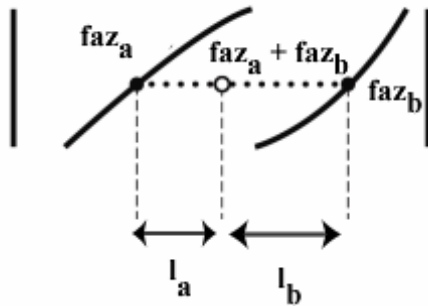


Şekil 2.4. Sınırlı karışabilirlik [25].

Şekil 2.4'de BP ve AQ, i ve j maddelerini içeren ikili bir sistem için homojen aralık olarak belirtilebilir. PQ ise sadece heterojen sistemleri içeren aralıktır. PQ arasındaki herhangi bir noktada kompozisyona sahip bir karışım iki faz oluşacaktır. Toplam kompozisyonu M noktasına karşılık gelen bir sistem P ve Q olmak üzere fazlara ayrılır, bu fazların miktarları sırasıyla MQ ve MP çizgi uzunluklarıyla orantılıdır. Buna bağlı olarak aşağıdaki bağıntı uygulanabilir;

$$\frac{P \text{ fazı}}{Q \text{ fazı}} = \frac{|MQ|}{|MP|} \quad (2.34)$$

Eş. 2.34’de verilen bu kural kaldıraç kuralı (lever rule)’dır ve denge diyagramının iki fazlı bölgelerinde, mevcut fazların toplam miktar içerisindeki oranlarını hesaplamak için kullanılır. Aynı zamanda, Şekil 2.5 üzerinde göstermek gerekirse, kaldıraç kuralı ile iki fazlı bir sistemde her bir fazda bulunan mol oranları da bulunabilir [27].



Şekil 2.5. Herhangi bir sıvı-sıvı sisteminde denge diyagramı kesiti

$$n_a l_a = n_b l_b \quad (2.35)$$

Eş. 2.35’de ifade edilen mol oranı kütle cinsinden de Eş. 2.36’da görüldüğü gibi ifade edilebilir,

$$m_a l_a = m_b l_b \quad (2.36)$$

Sıvı – sıvı dengesi

Ekstraksiyon teorisini anlamak için, ekstraksiyonun kapsadığı faz dengelerinin ana prensiplerinin bilinmesi gerekmektedir. Faz dengelerinin incelenmesinde Faz Kuralı ve Nernst Dağılım Kanunu önemli bir yer tutmaktadır.

Nernst dağılım kanunu

Birbiri içerisinde çözünmeyen ya da çok az çözünen iki sıvıya bunların içinde çözünebilir bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa çözünen madde her iki sıvı arasında dağılıma uğrar. Çözünen madde her iki sıvıda da aynı moleküler halde ise belli bir sıcaklıkta dinamik denge kurulduktan sonra maddenin her iki sıvıdaki konsantrasyonları C_1 ve C_2 ise;

$$K = \frac{C_1}{C_2} \quad (2.37)$$

yazılabilir. Orantı sabiti K 'ya dağılım katsayısı denir. Bu bağıntı sıvı-sıvı ekstraksiyonun dayandığı temel prensibi oluşturur [27]. Bu bağıntı iki çözünenin birbirine karışmadığı durumda kullanılır. Çözünen ile çözücü arasında kimyasal reaksiyon söz konusu olduğunda uygulanmaz. Eğer çözücüler birbiri içerisinde çözünüyorsa bu durumda üçgen diyagramlar kullanılır.

Faz kuralı

Denge halindeki bir sistemde serbestlik derecesi, faz sayısını değiştirmeden kontrol edilebilen bağımsız intensif değişkenlerin sayısını ifade etmektedir.

P adet faz içinde dağılım gösteren C adet bileşenli bir sistemde her bir fazın kompozisyonu $C-1$ konsantrasyon terimi ile tanımlanır. P fazlarının kompozisyonlarını tanımlamak için $P(C-1)$ konsantrasyon terimlerini tanımlamak gerekmektedir. Diğer bir ifadeyle konsantrasyon değişkenlerinin toplam sayısı $P(C-1)$ değerine eşittir. Ayrıca sistemin basınç ve sıcaklığını da tanımlamak gerekmektedir. Bu durumda denge halinde toplam değişken sayısı Eş. 2.38'de gösterildiği gibidir.

$$\text{Toplam değişken sayısı} = P(C-1) + 2 \quad (2.38)$$

Denge durumunda birkaç fazın bulunduğu bir sistemde, her bir bileşenin karakteristik bir kimyasal potansiyeli vardır. α ve β gibi iki faz arasında denge halindeki 1, 2, 3... şeklinde tanımlanmış bileşenler göz önüne alınırsa, her iki fazdaki her bir bileşen için kimyasal potansiyelleri sabittir.

$$\mu_1^a = \mu_1^b, \mu_2^a = \mu_2^b, \dots \quad (2.39)$$

Bu durumda P kadar faz ve C kadar bileşen içeren bir sistem için,

$$\mu_1^a = \mu_1^b = \dots = \mu_1^P \quad (2.40)$$

$$\mu_2^a = \mu_2^b = \dots = \mu_2^P \quad (2.41)$$

denklemleri yazılabilir. Her bir set, $P-1$ bağımsız eşitlikten oluşmaktadır. Toplamda C kadar set olduğuna göre $C(P-1)$ kadar bağımsız denklem bulunmaktadır. Bu durumda,

$$\begin{aligned} \text{Tanımlanmamış Değişken Sayısı} &= P(C-1) + 2 - C(P-1) \\ &= PC - P + 2 - PC + C \\ &= C - P + 2 \end{aligned} \quad (2.42)$$

sistemdeki Serbestlik Derecesi Sayısı (F),

$$F = C - P + 2 \quad (2.43)$$

şeklinde gösterilir ve bu denkleme Gibbs Faz Kuralı veya kısaca Faz Kuralı denmektedir. Eş. 2.43'deki C, bileşen sayısı, P ise faz sayısıdır. 2 sayısı, sıcaklık ve basıncı temsil etmektedir [27,29].

Ekstraksiyonda çözücü seçimi

Klasik ekstraksiyon prosesi için ekonomik ve teknik tercihler çözücü özellikleri ile belirlenmiştir. Ancak çoğu madde istenen özelliklerin hepsine sahip olamaz. Çözücü seçiminde dikkate alınan hususlar şöyledir:

1) *Seçicilik*: Ekstraksiyon prosesinde çözücünün uygulanabilirliğine karar verilmesinde göz önünde bulundurulması gereken ilk özelliktir. Herhangi bir C çözücüsünün A ve B maddelerini ayırmadaki etkinliği (A çözünen olmak üzere), ekstrakt fazda A'nın B'ye oranının, rafinat fazdaki oranına bölünmesiyle belirtilir. Bu orana seçicilik denir ve distilasyondaki relatif uçuculuğa anologtur. Bu durumda, bir çözücü bileşenlerden birini kolay, diğerini ise zor çözmelidir. Eğer E ve R sırasıyla dengede olan ekstrakt ve rafinat fazlar ise seçicilik Eş. 2.44'de gösterildiği şekilde ifade edilir.

$$Seçicilik = \frac{(A'nın E'deki ağırlık kesri) / (B'nin E'deki ağırlık kesri)}{(A'nın R'deki ağırlık kesri) / (B'nin R'deki ağırlık kesri)} \quad (2.44)$$

2) *Dağılım katsayısı*: Dağılım katsayısı, seçiciliği etkilediği için önemli bir özelliktir ve yüksek dağılım katsayısı yüksek seçiciliğe neden olmaktadır. Yüksek dağılım katsayısı değerleri, çözücüden çözücünün daha büyük miktarlarda geri kazanımının yapılabileceğini gösterir. Ayrıca yüksek dağılım katsayısı değeri, kullanılacak çözücü ihtiyacını da azaltır.

3) *Çözücü çözünürlüğü*: Çözücünün rafinat fazla karşılıklı çözünürlüklerinin mümkün olduğunca az olması istenir. Bu durum ekstrakt ve rafinat faz arasındaki seçiciliği artırır. Bir başka avantajı da çözücünün geri kazanımı ile sonuçlanan ekonomik olmayan işlemlerden kaçınılmasıdır.

4) *Yoğunluk*: Birbiri ile temasta olan fazların yoğunlukları arasındaki fark önemlidir ve bu farkın olabildiğince fazla olması istenir. Bu fark ne kadar büyük olursa fazların ayrılması o kadar kolay olur.

5) *Geri kazanılabilirlik*: Tüm sıvı-sıvı ekstraksiyon proseslerinde çözücünün ekstraksiyon sonucu elde edilen üründen uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem, ürünlerin çözücü ile kirlenmesini önlemenin yanında, çözücünün yeniden kullanılmasına olanak sağlaması açısından da önemlidir. Kullanılan çözücü başka bir kütle transferi yöntemiyle, genellikle de distilasyonla geri kazanılır. Geri kazanma

işlemi genelde bir fraksiyonlu distilasyon olduğundan, bu işlemi ucuz bir şekilde gerçekleştirebilmek için çözücü ve ayrılacak bileşenin relatif uçuculukları arasındaki fark mümkün olduğunca büyük olmalıdır. Çözücü, diğer mevcut bileşenlerle bir azeotrop oluşturuyorsa sistem dikkatle incelenmelidir. Ekstraksiyon işlemiyle ayrılan bileşenlerin mi, yoksa çözücünün mü daha uçucu olduğu önemlidir. Ekstraksiyonda kullanılan çözücü miktarı, genellikle ayrılması istenen ürün miktarından daha fazladır.

6) *Fazlar arasındaki yüzey gerilimi:* Fazlar arası yüzey gerilimi azaldıkça emülsiyon oluşumu kolaylaşacağından bir sıvının diğeri içinde dağılması zorlaşacaktır. Ancak hızlı bir işlem için yüzey geriliminin mümkün olduğunca büyük olması istenir.

7) *Kimyasal reaksiyona girebilme kabiliyeti:* Genellikle çözücü ve çözeltinin bileşenleri arasında kimyasal reaksiyon olması istenmez. Çünkü bu durum ürün miktarının azalmasına ve çözücü kaybına neden olur. Diğer yünden bu tür kimyasal reaksiyonlar, reaksiyona giren madde için genellikle dağılım katsayısını arttıracaktır.

Göz önünde bulundurulması gereken diğer özellikler; düşük korozivite, düşük viskozite, düşük bir donma noktası, düşük bir spesifik ısı ve buharlaşma ısısı, düşük alevlenme veya patlama noktası ve düşük bir fiyattır [28].

2.3. Sodyum Borhidrür Analiz Yöntemleri

Literatürde sodyum borhidrür (SBH, NaBH_4) tayini için birkaç metot bulunmaktadır. Bunlar kalitatif BH_4^- belirleme ve kantitatif BH_4^- belirleme olarak iki ana grup altında incelenebilir.

Kalitatif belirleme

Sodyum borhidrürün basit, kalitatif olarak belirlenmesi için kullanılan metotlardır.

a. *Fosfotungstat ($PW_{12}O_{40}^{3-}$) iyonunun indirgenmesi ile:* Fosfotungstat ($PW_{12}O_{40}^{3-}$) iyonunun BH_4^- tarafından indirgenmesine dayanır. Fosfotungstat gibi Keggin tipi anyonlar indirgendiğinde mavi-menekşe moru rengi verirler ve bu renk heteropoli mavisi olarak bilinir. Ortamda BH_4^- iyonu mevcut ise bu karakteristik renk gözlenir.

b. *Ortama $KMnO_4$ eklenmesi:* Literatürde çok fazla kullanımına rastlanmasa da, $NaBH_4$ 'ün güçlü bazik çözeltisi (0,1M – 0,05M), $KMnO_4$ üzerine eklenirse çözeltideki pembe renk kaybolur. Bu şekilde anlık olarak SBH tayin edilebilir.

Kantitatif belirleme

Sodyum borhidrürün kantitatif olarak belirlenmesinde kullanılan bazı metotlar genel hatlarıyla aşağıda verilmiştir.

a. *Açığa çıkan H_2 gazı miktarının belirlenmesi ile:* Ortam koşullarının elverişli olması durumunda (pH, sıcaklık gibi) sodyum borhidrür uygun bir katalizör varlığında H_2 gazı açığa çıkartmaktadır. Açığa çıkan H_2 gazı miktarı da kullanılan sodyum borhidrür miktarı ile stokiyometrik olarak doğru orantılı olduğundan H_2 gazı miktarından SBH miktarına geçilebilir. Fakat yöntemin hızlı sonuçlanmaması ve reaksiyon kontrolünün zor olması sebebiyle kinetik çalışmalara izin vermemesi bu metodun dezavantajlarından[30].

b. *Titrimetrik yöntem ile:* Titrasyona dayalı yöntemlerden en çok kullanılan iyodometrik yöntemdir. Burada, SBH içeren ortama IO_3^- iyonu fazlası ve I^- eklenir. Ardından reaksiyon sonrası kalan I_2 , $S_2O_3^{2-}$ ile geri titre edilir. Harcanan $S_2O_3^{2-}$ kaydedilir ve SBH miktarı hesaplanır [30].

c. *Karmin belirteci ve fosfomolibdik asit ile:* Kantitatif yöntemlerdendir. Yöntem hakkında detaylı bilgi elde edilememiştir.

d. *Spektrofotometrik olarak belirlenmesi:* Uygun bir dalga boyunda spektroskopik analize dayanan bir metottur [31].

e. *Voltametrik yöntem ile*: Seçilen uygun bir hücre ile voltametrik olarak SBH analizi yapılabilmektedir. Bu yöntem ile çok daha düşük SBH miktarlarının analiz edilmesi mümkündür [32,33].

2.3.1. İyodometrik yöntem

Volumetrik analizlerin büyük bir kısmı aşağıda verilen, iyotun yarı-reaksiyonuna dayanır;



Bu analizler iki ana gruba ayrılır. Bu kategorilerden ilkinde maddenin yükseltgenmesi için standart iyot çözeltileri kullanılarak titrasyon yapılır. Bu yöntem *doğrudan yöntem veya iyodimetrik yöntem* denir ve iyot zayıf bir yükseltgen olduğu için uygulanabilirliği kısıtlıdır. Diğer bir yöntem *dolaylı yöntem veya iyodometrik yöntem*dir. Bu metot yükseltgen maddelerin analizlerini içerir. Burada, analiz edilecek olan madde iyodür iyonunun fazlasıyla muamele edilir. Yükseltgen madde ile kimyasal olarak eşdeğer miktarda iyot serbest kalır ve standart sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. İyodür miktarının ölçülmesine gerek yoktur. İyodür iyonu sadece fazla miktarın ortaya çıkarılmasında gereklidir [34].

İyodür iyonu yükseltgenlerin analizinde kullanılan etkili bir indirgen maddedir. Birçok maddenin potansiyeli iyodun potansiyelinden fazladır:



Tüm bu maddeler iyodürü iyota yükseltgeyebilirler.

Sonlanma noktasının uygun bir şekilde belirlenememesi sebebiyle, yükseltgen maddelerin iyodür tuzlarıyla doğrudan titre edilmesi pratik bir yol olmamaktadır. Bu nedenle dolaylı yani iyodometrik yöntem daha çok tercih edilir. Bu yöntem ölçülmemiş, fazla miktarda potasyum iyodür ile indirgenmeyi kapsar. Açığa çıkan

iyot tayin edilecek yükseltgen madde ile eşdeğer miktardadır. Daha sonra bu madde indirgen bir belirteç olan standart çözelti ile titre edilir. Sodyum tiyosülfat bu amaçla en sık kullanılan indirgen reaktiftir [35].

İyot çözeltilerinin genel özellikleri

İyot suda az çözünen bir maddedir. İyodun analitik olarak kullanılabilir konsantrasyonlarda çözeltisini elde etmek için, iyot genellikle derişik potasyum iyodür (KI) çözeltilerinde çözünür. Bu ortamda iyot aşağıdaki reaksiyon sonucu yeterli ölçüde çözünür;



İyot çözeltileri, biri iyodun uçuculuğu olmak üzere birkaç nedenle kararlı değildir. Açık bir kaptan iyodun kaybolması, iyodürün fazlası ortamda bulunması halinde bile nispeten kısa bir süre içinde olur. Ayrıca iyot pek çok organik madde ile yavaş bir şekilde etkileşir. Bu yüzden, mantar veya lastik kapaklar bu çözeltilerin saklanması için uygun değildirler [34].

İyot ve tiyosülfat iyonu arasındaki reaksiyon

Tiyosülfat iyonu, bir ara ürün olarak iyot içeren dolaylı bir işlemle yükseltgenlerin tayininde yaygın bir şekilde kullanılan orta kuvvette bir indirgendir. İyot ile tiyosülfat iyonu kantitatif olarak tetraiyonat iyonuna yükseltgenir ve yarı-reaksiyon şöyledir;



Bu reaksiyonun iyot ile kantitatif olması özellikle önemlidir.

Yükseltgenlerin tayininde kullanılan yol, hafifçe asidik olan analit çözeltisine, potasyum iyodürün fazlasının eklenmesini içerir. Analitin indirgenmesiyle

stokiyometrik olarak analite eşdeğer miktarda iyot oluşur. Açığa çıkan iyot daha sonra sodyum tiyosülfatın ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) standart bir çözeltisi ile titre edilir [34].

İyot/tiyosülfat titrasyonlarında dönüm noktaları

İyotla ilgili titrasyonlarda indikatör olarak genellikle nişastanın süspansiyonu kullanılır. İyot varlığında meydana gelen mavi rengin pek çok nişastanın makromoleküler bileşeni olan β -amilozun helezon zincirine iyotun absorpsiyonundan kaynaklandığı düşünülür. α -amiloz ise iyot ile kırmızı bir katılma ürünü oluşturur. Bu reaksiyon tersinir olmadığından oluşması istenmez. Ticari kaynaklardan temin edilen ve çözünür nişasta olarak adlandırılan nişasta alfa fraksiyonu uzaklaştırılmış başlıca β -amiloz'dan ibarettir. Bu nedenle indikatör olarak bu tip nişasta kullanılması uygundur.

Sulu nişasta çözeltileri bakteriyel etkiler nedeniyle birkaç gün içinde bozunur. Bozunma ürünleri indikatör özelliğinden dolayı bozucu etki göstermektedir, ayrıca iyot tarafından yükseltgenebilirler. Eğer bu çözelti steril ortamda hazırlırsa ve ortama civa (II) iyodür veya kloroform ilave edilirse bozunma hızı azaltılabilir. Yine de bu tip kullanımlarda en fazla tercih edilen yol nişasta çözeltisinin her gün hazırlanmasıdır.

Nişasta yüksek konsantrasyonlarda iyot içeren çözeltilerde tersinmez bir şekilde bozunur. Bu yüzden yükseltgenlerin dolaylı tayini ile sodyum tiyosülfat ile yapılan iyot titrasyon çözeltilerinde indikatörün ilavesi için titrasyon neredeyse tamamlanıncaya kadar, yani rengin koyu kırmızımsı kahverengiden açık sarıya değiştiği ana kadar beklenir [36].

Sodyum tiyosülfat çözeltilerinin kararlılığı

Sodyum tiyosülfat çözeltileri havada yükseltgenmeye karşı dirençli olmasına rağmen kükürt ve hidrojen sülfid iyonu vermek üzere parçalanma eğilimi gösterir.



Bu reaksiyon hızını etkileyen değişkenler, pH, mikroorganizmaların varlığı, çözeltinin konsantrasyonu, bakır (II) iyonlarının varlığı ve güneş ışığıdır. Bu değişkenler birkaç hafta içinde tiyosülfat çözeltisinin konsantrasyonunda yüzde birkaçlık bir değişime sebep olabilir. Parçalanma reaksiyonunun hızı çözelti asidik oldukça önemli ölçüde artar. Nötral veya hafifçe bazik tiyosülfat çözeltilerinin kararsızlığının tek önemli sebebi tiyosülfat iyonunu sülfid ve sülfat iyonları ve elementel kükürde dönüştüren bakterilerdir. Bu sorunu gidermek için standart çözeltiler önemli ölçüde steril şartlarda hazırlanmalıdırlar. Bakteriye aktivitenin pH 9-10 aralığında en az olduğu görülmüştür, yani hafifçe bazik çözeltilerde tiyosülfat daha karardır. Kloroform, sodyum benzoat veya civa (II) iyodür gibi maddeler bu parçalanmayı yavaşlatırlar [34].

2.3.2. Spektrofotometrik yöntem

Bir ışın demeti katı, sıvı veya gaz tabakasından geçerse belirli frekanstaki ışınların şiddeti seçimli olarak azalır. Bu olaya *absorpsiyon* denir. Absorpsiyonda elektromanyetik enerji, maddenin atomlarına veya moleküllerine aktarılır.

Elektromanyetik spektrumun, ultraviyole (UV) ve görünür bölge ışınlarının moleküller tarafından absorpsiyonuna dayanan yöntem *moleküler absorpsiyon* veya *spektrofotometrik analiz yöntemi* denir ve maddenin ışığı absorplamasını incelemek üzere kullanılır. Spektroskopi, maddeyle ışın arasındaki etkileşimleri inceleyen çok geniş bir bilim dalıdır. Birçok yan dalları vardır. Spektroskopi başlangıçta sadece görünür olan ışınlarla ilgilenen bir bilim dalıydı. Fakat daha sonra tekniklerin gelişmesiyle bu kısıtlama da ortadan kalkmış oldu [35].

UV-görünür bölge ışınlarının bir molekül veya çok atomlu iyonlar tarafından absorpsiyonu ile molekülün bağ elektronları veya değerlik elektronları daha yüksek enerji düzeyli bir orbitale geçer. Bu arada molekülün titreşim ve dönme enerji düzeyleri arasında da geçiş olur. Uyarılmış molekül 10^{-8} - 10^{-9} sn gibi kısa bir sürede

tekrar temel hale döner. Temel hale dönme ışımalı veya ışısız yollarla olabilir. Moleküllerdeki her bir elektronik enerji düzeyi çok sayıda titreşim, bunlar da çok sayıda dönme enerji düzeyi içerirler. Bunun sonucu olarak moleküldeki mümkün enerji düzeylerinin sayısı fazladır ve çok sayıda absorpsiyon ihtimali vardır. Bu yüzden elektronik geçişe karşı gelen dalga boyu civarında birçok absorpsiyon piki gözlenir. Ayırma gücü çok yüksek olmayan cihazlarda birbirine çok yakın olan bu absorpsiyon pikleri bir band şeklinde görülür [34].

Absorpsiyon terimleri ve kanunları

Absorpsiyon kanunları ve terimleri spektroskopinin temelini oluşturur.

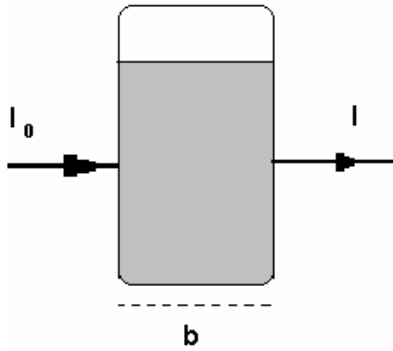
Absorpsiyon terimleri

Spektroskopide sık kullanılan bazı terimler vardır. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

Geçirgenlik : Bir maddenin çözeltisinden polikromatik (çok renkli) bir ışın demeti geçirilirse, demette bulunan bazı ışınlar madde tarafından absorplanır ve ışın demeti çözeltiden şiddetinden bir miktar kaybederek çıkar. Bunun sonucu çözeltiye I_0 şiddetinde giren ışın demeti, çözeltiyi I şiddetinde terk eder. Başka bir deyişle çözeltiden geçen ışın demetinin şiddeti I_0 ' dan I 'ya düşmüş olur. Buna göre ışın demetinin çözeltiden geçme oranı I/I_0 olur. Bu orana *geçirgenlik* (T) denir.

$$T = I / I_0 \quad (2.50)$$

şeklinde gösterilir ve daha çok yüzde (%) olarak ifade edilir.



Şekil 2.6. Işın demetinin b kalınlığında bir çözeltiden geçmesinin şematik gösterimi

Absorbans: Genel bir tanımla, gelen ışık şiddetinin geçen ışık şiddetine oranının logaritmasıdır. Bir maddenin absorbansı A ile gösterilir ve,

$$A = \log (I_0/I) \quad (2.51)$$

şeklinde formüle edilir. Absorbansla geçirgenlik ters orantılıdır ve aralarında yakın bir bağıntı vardır. Bu bağıntı,

$$A = - \log T = (\log I_0/I) \quad (2.52)$$

şeklindedir. Geçirgenlik lineer bir skala ile gösterilebildiği halde, absorbans gösterilememektedir. Cihazdan doğrudan absorbans okuma yerine çoğu zaman lineer olduğundan geçirgenlik okunur. Böylece çok daha iyi sonuçlar alınır.

Eş. 2.52, absorbansın çözeltiden geçen ışın demeti şiddetinin azalmasıyla artacağını göstermektedir. Ayrıca absorbans, ışının çözelti içinde aldığı yol ile (b) ve çözeltide absorpsiyon yapan taneciklerin konsantrasyonu ile (c) doğru orantılıdır. Buna göre a, bir sabit olmak üzere absorbans,

$$A = a.b.c \quad (2.53)$$

şeklinde verilebilir, birimi yoktur [35].

Absorbansı etkileyen faktörler

Absorbansı çeşitli faktörler etkiler. Bunları şöyle sıralamak mümkündür;

1. Çözücünün cinsi,
2. Sıcaklık,
3. Yüksek elektrolit konsantrasyonu,
4. pH,
5. Bozucu maddeler.

Absorptivite ve molar absorptivite : Eş. 2.53'te verilen a sabitine *absorptivite* denir. Birim derişimde birim kalınlıktaki numunenin absorbansıdır. Bağtıdan da görüleceğı gibi absorptivitenin birimi b ve c için kullanılan birimlere bağıdır. Eğer c konsantrasyonu mol/L olarak verilirse bu durumdaki absorptiviteye *molar absorptivite* denir. Molar absorptivite ϵ ile gösterilir. Buna göre molar absorptivitenin birimi,

$$\epsilon = A / (b.c) \quad (2.54)$$

bağıntısından L/mol.cm olur. Absorbans buna göre yazılırsa,

$$A = \epsilon.b.c \quad (2.55)$$

Bu şartlardaki absorbansa *molar absorpsiyon* denir. Ancak sadece absorbans denmişse, bu molar absorbans anlaşılır. Çünkü en yaygın kullanılan absorbans türü molar absorbanstır ve diğer türlerdeki absorbans kullanılacağı zaman mutlaka belirtilir. ϵ veya a her madde ve her dalga boyu için farklı değerlerdedir [34].

Absorpsiyon kanunları

En temel absorpsiyon kanunu Lambert-Beer Kanunu'dur. Aşağıda bu kanunla ilgili detaylı bilgi verilmiştir.

Beer Kanunu

Konsantrasyonla absorbans arasındaki lineer bağıntıya Lambert-Beer Kanunu (literatürde genellikle Beer Kanunu olarak kullanılır) denir. Buna göre Eş. 2.53 ve Eş. 2.55 Beer Kanununun birer ifadesidir [35].

Absorpsiyon ölçümlerinin temel kanunudur. Beer kanunu seyreltik çözeltiler için geçerlidir. 0,01 M'dan daha seyreltik çözeltiler için uygundur. Yüksek derişimlerde Beer Kanunundan sapmalar gözlenir (doğal sapma). Ayrıca absorplayıcı türlerin çözücü ile kimyasal reaksiyonları sonucu (kimyasal sapma) ve kullanılan ışığın tek dalga boylu olmaması durumunda da aletsel sapma (Beer'den sapma) söz konusudur. Absorbans ölçümü sırasında numuneden herhangi bir reaksiyon olmamalı ve kullanılan ışın tek dalga boylu olmalıdır. Beer'den sapma olduğunda A ile c arasındaki ilişki doğrusal değildir.

Beer Kanunu 3 temel kabul üzerine kurulmuştur;

1. Kullanılan ışın teorik anlamda monokromatiktir.
2. Çözelti saydam (şeffaf) ve homojendir.
3. Çözeltide bulunan tanecikler elektriksel olarak birbirlerini etkilemezler.

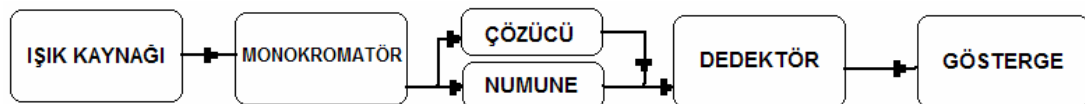
Seyreltik olmak ve aralarında etkileşim olmamak şartıyla birden fazla absorpsiyon yapan maddelere de uygulanabilmektedir [37].

Uv-görünür bölge (GB) spektrofotometreleri

Spektrofotometreler, bir çözeltinin absorbansını veya geçirgenliğini ölçmeye yarayan cihazlardır. Ultraviyole spektrofotometreleri genellikle görünür bölgeyi de içine alırlar. Çalışma aralıkları 200 nm'den 1000 nm'ye kadar değişir. Ancak vakumlu cihazlar 110 nm'de bile çalışırlar.

Bu cihazlar başlıca 5 kısımdan oluşur. Bunlar;

1. Kararlı bir ışık kaynağı,
2. İstenilen dalga boyundaki ışınları elde etmeye yarayan bir monokromatör,
3. Numune ve çözücünün yerleştirildiği absorpsiyon ortamı,
4. Işın enerjisini bir sinyale çeviren dedektör,
5. Sinyal göstergesidir.



Şekil 2.7. Tipik bir spektrofotometrenin şematik gösterimi

Sadece görünür bölgede çalışan cihazlar ticari olarak bulunabildiği gibi hem görünür hem de UV bölgede çalışan cihazlar da ticari olarak bulunabilir. Ticari cihazlarda *ışık kaynağı* olarak görünür bölgede tungsten lamba, UV bölgede hidrojen veya döteryum lambaları kullanılır. Bunların hepsi sürekli ışık kaynaklarıdır. Belirli dalga boyu bölgesinde ışın yayarlar. Işık kaynağından yapılan ışınlar *monokromatörde* dalga boylarına ayrılarak istenilen dalga boyundaki ışınlar numune üzerine düşürülür. Numuneler cam, kuartz veya plastikten yapılmış hücrelerde çözelti halinde olmalıdır. Numune kabının gelen ışığı tamamen geçirmesi önemlidir ve bu özellikte olması istenir. Yani çalışılan bölgede ışığı absorplamamalıdır. Görünür bölgede cam, kuartz veya bazı geçirgen polimer kaplar, UV bölgede ise kuartz kaplar kullanılır. Cam, UV bölgede absorpsiyon yaptığı için bu bölgede kullanılması uygun olmaz. Ayrıca iyi bir spektrofotometrik sonuç almak için numune kapları çok temiz olmalı, kir, leke, çatlak, çizik bulundurmamalıdır. Numuneden absorplanarak geçen ışın *dedektöre* düşürülerek ışın şiddeti ile orantılı bir sinyal elde edilir. Dedektör olarak daha çok fotoçoğaltıcılar kullanılır. Oluşan sinyal, absorbans veya geçirgenlik olarak *sinyal göstergesinden* (dijital veya kadranlı) okunur. Ultraviyole spektrofotometreleri yapılarına göre iki kısma ayrılır. bunlar ;

1. Tek ışın demetli spektrofotometreler,
2. Çift ışın demetli spektrofotometrelerdir.

Kantitatif (nicel) analiz ve absorpsiyon metotları

Bir kantitatif analiz için ilk şart, analizi yapılacak maddenin ne olduğunun bilinmesidir. Bu bilgi ya verilir, ya da kalitatif (nitel) analizle tespit edilir. Absorpsiyon metotlarından yararlanılarak yapılan kantitatif analizler en çok yapılan analizlerdendir. Bunun başlıca nedeni absorpsiyon metotlarının,

1. Hem organik hem de inorganik maddelere uygulanabilmesi,
2. 10^{-4} - 10^{-5} M maddelere, bazen de 10^{-6} - 10^{-7} M maddelere uygulanabilmesi,
3. Oldukça spesifik olması,
4. Doğruluk derecesinin yüksek (%1-3 gibi bağıl hatayla sonuç alınması) olması,
5. İstenilen analiz bilgilerine kolaylıkla ulaşılabilmesidir.

Araştırmalar, bütün dünyada yapılan kantitatif analizlerin %90'nın absorpsiyon metotlarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. Bir absorpsiyon tayini yapabilmek için elde bulunan maddenin aşağıda verilen fonksiyonel gruplardan en az birisini içermesi gerekir,

- 1.Çift bağ,
2. Üçlü bağ,
3. Nitro grubu,
4. Nitrozo grubu (-NO),
5. Azo grubu,
6. Amit grubu,
7. Karboksil grubu,
8. Karbonil grubu,
9. Fenol grubu,
- 10.Aromatik grup,
11. Ester grubu ve diğerleri.

Metodun absorpsiyon yapmayan maddelere uygulanması

Birçok ayıraç, seçici olarak ultraviyole ve görünür alanda absorpsiyon yapmayan maddelerle reaksiyona girer ve onları absorplar hale getirir (kolorimetri). Böyle reaksiyonların kantitatif olmasına dikkat edilmesi gerekir. Bunun için ortama ayıracın çok fazlası konur. Bu arada geçiş elementleri gibi zaten renkli olan maddeler de bir ayıraçla reaksiyona sokularak zayıf olan absorpsiyonları şiddetlendirir. Böylece çok düşük konsantrasyonlardaki maddeler bile tayin edilebilir.

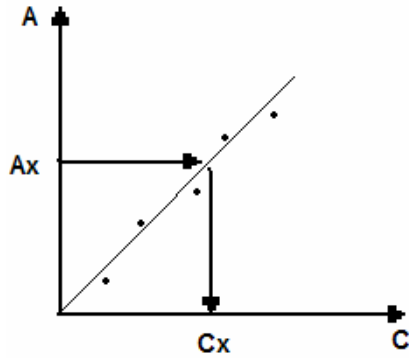
Spektrofotometrik çalışmalarda yapılacak en önemli işlemlerden birisi de kalibrasyon grafiğinin çizilmesidir. Bunun için konsantrasyon-absorbans bağıntısında, absorbansın 0,2-0,9 arasında olmasına dikkat edilmelidir. Aksi halde hata büyür [34,35].

Kalibrasyon grafiğinin çizilmesi

Kalibrasyon grafiği konsantrasyon-absorpsiyon bağıntısı üzerine kurulmuştur. Tayinin iyi sonuç verebilmesi için bu bağıntının en azından belirli konsantrasyon aralığında doğrusal (lineer) olması gerekir. Kalibrasyon grafiği çizimi genellikle çok kolay değildir. Çünkü içinde bir X maddesinin tayin edileceği numunede bu X maddesinden başka daha hangi maddelerin yaklaşık hangi oranlarda bulunduklarının da bilinmesi gerekir.

Tayin için analiz edilecek maddenin absorplayacağı ışığın dalga boyu belirlenir; bir maddenin kantitatif tayini için normal olarak o maddenin absorpsiyon bantlarından (piklerinden) şiddetlisinin pik noktasının dalgaboyu seçilir. Bu noktada metodun hassaslığı en yüksektir. Ancak absorpsiyon bandının pik dalga boyunu tespit etmek, her zaman kolay değildir. Çünkü ultraviyole/görünür bölge spektroskopisinde bantlar çok yayvandır. Belirlenen dalga boyunda hazırlanan standart çözeltilerin absorbansları ölçülür ve derişime karşı grafiğe geçirilerek bir kalibrasyon grafiği çizilir. Sonra bilinmeyen absorbansı okunarak grafikten bu maddenin derişimi tayin edilir. Örnek bir kalibrasyon eğrisi Şekil 2.8’de gösterilmiştir. Bu arada,

çalışılan dalga boyunda numunede bulunan diğer maddelerin absorpsiyon yapmaması oldukça önemlidir [37].



Şekil 2.8. Örnek bir kalibrasyon grafiği

2.3.3. Voltametrik yöntem

Voltametri

Voltametri; potansiyometri, kulometri ve kondüktometri ile birlikte elektroanalitik kimyanın 4 temel metotlarından biridir. Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir [34].

Voltametri ile diğer elektrokimyasal yöntemler arasındaki temel fark, voltametrinin tam konsantrasyon polarizasyonu şartlarında, bir elektrokimyasal hücrede oluşan akımın ölçülmesine dayanmasıdır. Bunun aksine, potansiyometrik ölçümler akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda yapılır. Ayrıca voltametride analit minimum miktarda harcanırken, elektrogravimetri ve kulometride hemen hemen tüm madde başka bir hale dönüştürülür. Voltametrinin hala önemli bir kolu olan polarografinin diğer voltametrik tekniklerden en büyük farkı çalışma mikroelektrodu olarak damlayan civa elektrodun (DCE) kullanılmasıdır [35].

Voltametrizde, uygulanan potansiyele karşılık hücreden geçen akım kaydedilir. Hücrede;

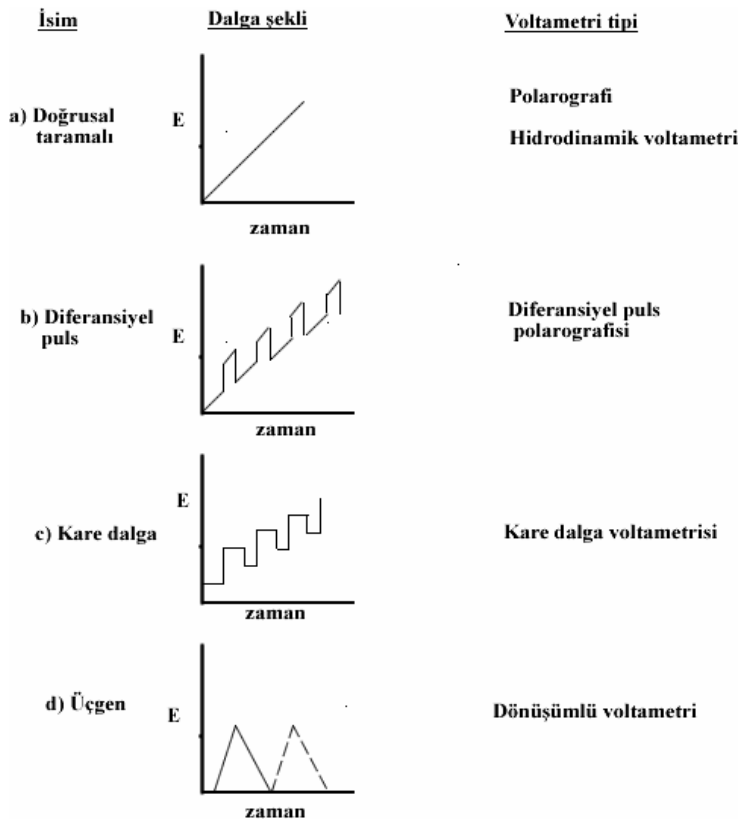
1. Analizi yapılan iyon,
2. Referans bir elektrot,
3. Küçük yüzeyli bir çalışma elektrodu veya mikroelettrot bulunur.

Hücreye uygulanan potansiyel düzgün olarak artırılarak bir potansiyel-akım eğrisi elde edilir. Bu eğriye voltamogram denir. İlk voltamogram 1922 yılında Heyrowsky tarafından elde edilmiştir. Heyrowsky çalışmasında indikatör elektrot (çalışma elektrodu) olarak damlayan civa kullanmış ve bu şekilde elde ettiği grafiğe polarogram (bir çeşit voltamogram) adını vermiştir. Böyle damlayan bir civa elektrot kullanılarak yapılan voltametri çalışmalarına polarografi adı verilir.

Voltametri, sadece analitik kimyada değil diğer kimya dallarında da çok yararlanılan bir metotlar topluluğudur. Bu metotlarla, yükseltgenme, indirgenme, adsorpsiyon gibi olayların mekanizması incelenir [36].

Voltametrizde uyarıcı potansiyeller

Voltametrizde dört tip uyarıcı potansiyel kullanılır. Bunlara uyarıcı sinyaller denir. Bu uyarıcı potansiyeller, kendilerine has karakteristik akım sinyalleri meydana getirirler. Voltametrizde bu potansiyel-akım bağıntısından yararlanılır. En çok kullanılan 4 uyarma sinyalinin dalga şekli Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Voltametrizde kullanılan potansiyel uyarma sinyalleri [34].

Klasik voltametrik uyarma sinyali Şekil 2.9-a'da da gösterilen lineer (doğrusal) taramadır, burada hücreye uygulanan doğru akım (dc) potansiyeli zamanın fonksiyonu olarak doğrusal bir şekilde artırılır. Bu sırada hücrede oluşan akım, zamanın (ve dolayısıyla uygulanan potansiyelin) fonksiyonu olarak kaydedilir. Lineer taramalı uyarıcı potansiyeller hidrokinamik ve polarografi voltametrilerinde kullanılır. Bu voltametri dalında indikatör elektrodunun (çalışma elektrodu) potansiyeli saniyede 3-5 mV artırılır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak hücreden geçen akım kaydedilir. Bu şekilde elde edilen bir grafiğe voltamogram denir.

Diğer bir uyarma sinyali kare dalga polarografisidir (Bkz. Şekil 2.9-c) ve son derece hızlı ve duyarlı olma üstünlüğü olan bir puls polarografi tekniğidir. Kare dalga voltametrisi asılı civa damla elektrodu ve kromatografik dedektörler ile kullanılmaktadır.

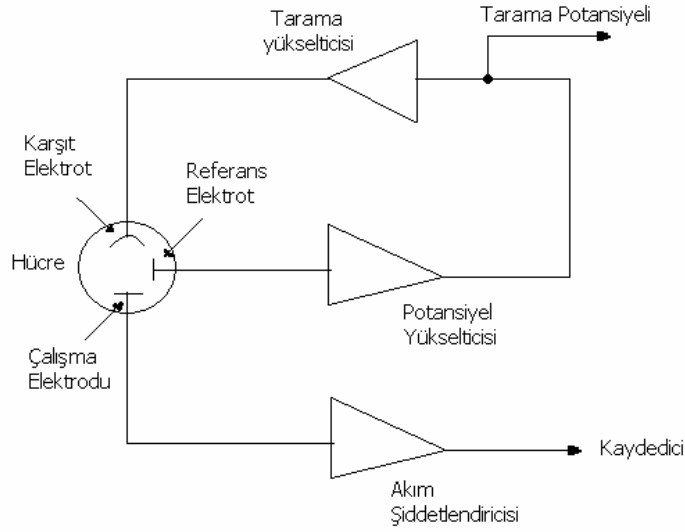
Döngüsel voltametrde (Bkz. Şekil 2.9-d), tarama (sweep) üçgen bir formdadır, yani potansiyel önce bir pik noktasına kadar lineer olarak artar daha sonra aynı hızla başladığı noktaya geri düşer. Genellikle bu döngü bir veya birkaç saniyede tamamlanır.

Döngüsel voltametri özellikle organik ve metal-organik sistemlerde, yükseltgenme-indirgenme proseslerinin hızının ve mekanizmalarının işleyişi hakkında bilgi edinmek için önemli bir araçtır. Burada genellikle mikroeletrodun imalatında platin kullanılır [34].

Voltametri cihazları

Voltametrde kullanılan bir cihazın şeması Şekil 2.10'da verilmiştir. Böyle bir cihazda kullanılan elektroanalitik hücreler üç elektrotludur. Çok daha önceden kullanılan voltametrik yöntemlerde iki elektrot kullanılırken, günümüzde artık üç elektrotlu voltametri kullanılmaktadır.

Hücre içindeki çözeltilerde tayini yapılacak maddeden (analitten) başka bir madde daha bulunur. Buna destek elektrolit (destek elektrolitin tanımı ve kullanım alanları ilerleyen bölümlerde açıklanmıştır) denir. Hücrede bulunan üç elektrottan birisi, bir mikroelettottur. Bu elektroda çalışma elektrodu veya indikatör elektrot denir. Tayinler sırasında bu elektrodun potansiyeli, zamana bağlı olarak lineer bir şekilde değiştirilir. Bu elektrodun yüzeyi de polarizlenmenin kolay olması için mümkün olduğu ölçüde küçük tutulur.



Şekil 2.10 Potansiyostatik üç elektrotlu lineer taramalı voltametrik sistem

Hücredeki ikinci elektrot doymuş kalomel elektrodu veya gümüş elektrodu gibi bir referans elektrottur. Böyle elektrotların potansiyeli ölçmeler süresince değişmez. Hücredeki üçüncü elektrot karşıt (karşı) elektrottur. Bu genellikle platinden yapılan bir elektrottur. Böyle bir elektrot kaynaktan çözeltiye, oradan da mikroelevtroda geçirgenliği sağlar [35].

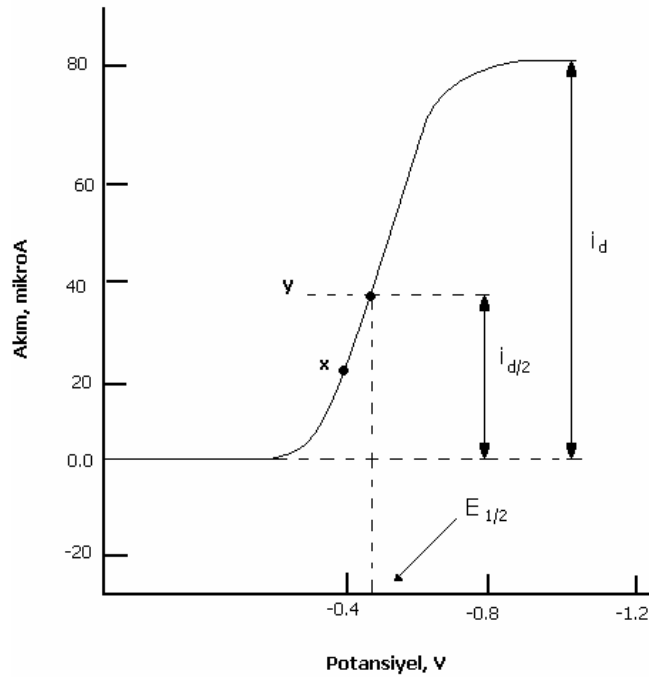
Potansiyel (sinyal) kaynağı lineer taramalı bir voltaj regülatörüdür. Buradan çıkan sinyal potansiyostatik devreye gelir. Bu devrenin direnci $10^{11}\Omega$ kadardır. Buna kontrol devresi de denir. Bundan dolayı içinden geçen akım ihmal edilecek düzeydedir. Bunun sonucu kaynaktan gelen akımın yaklaşık hepsi karşıt elektroda gider. Ayrıca bu devre, akımı öyle ayarlar ki, mikroelevtro ve referans elektrodun potansiyelleri lineer tarama potansiyel jeneratöründen çıkan potansiyele eşit olur. Sonuç olarak devredeki akım, voltaja dönüştürülür. Voltaj da zamana karşı grafiğe geçirilir.

Geçmişte voltametrde iki elektrotlu sistemler kullanılırken, günümüzde bütün voltametrik çalışmalar üç elektrotlu sistemlerde (cihazlarda) gerçekleştirilmektedir.

Üç elektrotlu çalışma sistemlerinde çalışma elektrodu deney süresince sabit potansiyelde kalır [35].

Voltamogramlar

Tipik bir voltamogram Şekil 2.11’de verilmiştir. Burada bir A maddesinin civa katot üzerinde indirgenerek B maddesini vermesi üzerine kurulmuş bir voltamogram verilmiştir. Geleneksel olarak, katodik akımlar daima pozitif, anodik akımlar ise negatif işaretle gösterilir.



Şekil 2.11. Bir A iyonunun B'ye indirgenmesinin lineer tarama voltamogramı [35].

Lineer tarama voltamogramları genel olarak S şeklindedir (sigmoid). Bu sigmoite “voltametrik dalga” denir. Voltametrik dalgada, dik yükselişten sonra gelen sabit akıma sınır akımı denir ve i_d ile gösterilir. Sınır akımının meydana gelmesinin sebebi, analizi yapılan madde (analit) taneciklerinin elektrot yüzeyine geldiği anda olduğu gibi indirgenmesidir. Bu akım genel olarak maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır ve;

$$\dot{I}_d = k.C_A \quad (2.56)$$

bağıntısıyla verilir. Burada C_A analizi yapılan maddenin konsantrasyonu, k da bir sabittir. Kantitatif lineer tarama voltametrisi bu bağıntıya dayanır. Sınır akımının yarısına karşılık olan potansiyele “yarıdalga potansiyeli” denir ve $E_{1/2}$ sembolüyle gösterilir. Analizi yapılan maddenin yarıdalga potansiyeli ($E_{1/2}$) genel olarak standart elektrot potansiyeline (E^0) yakındır, ama ona eşit değildir [35].

Doğrusal (lineer) taramalı voltametri

İlk ve en basit voltametrik metotlar, çalışma elektrodunun potansiyelinin 2-5 mV/s’lik tipik bir hızla artırıldığı ya da azaltıldığı doğrusal taramalı metotlardır. Genellikle mikroamper cinsinden akım, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilir ve elde edilen bu şekle voltamogram denir. Doğrusal taramalı voltametri, hidrodinamik voltametri ve polarografi olmak üzere iki tiptir.

Hidrodinamik voltametri

Çözelti veya elektrodun devamlı hareketli tutulduğu lineer taramalı voltametriye hidrodinamik voltametri, damlayan elektrot kullanılan lineer tarama voltametrisine ise polarografi denir.

Hidrodinamik voltametri çeşitli şekillerde yapılabilir. Bunlardan birinde çözelti hızla karıştırılırken, mikroelettrot sabit ve yüksek bir hızla döndürülür. Bu döndürme esnasında çözelti de karıştırılmış olur. Hidrodinamik voltametri sıvı kromatografisi düzeneğinden alınan bir çözeltideki numunenin yükseltgen mi yoksa indirgen mi olduğunu tespit etmede kullanılabilir. Bu özelliğiyle de metot oldukça yararlıdır. Tayini yapılan madde elektrot yüzeyine üç mekanizmayla taşınır. Bunlar;

- 1.Karıştırma veya titreştirmenin neden olduğu konveksiyonla,
- 2.Elektrot yüzeyinde, çok ince bir tabakadaki (film şeklinde) çözeltinin konsantrasyonuyla, çözeltinin geride kalanının arasındaki konsantrasyon farkından ileri gelen difüzyonla,
- 3.Elektrik alanının çekimi etkisiyle iyonların elektrotlara doğru hareket etmeleriyle meydana gelen taşınımlardır.

Hidrodinamik voltametrde iyonların elektrik çekim etkisiyle elektrotlara göç etmelerini en aza indirmek için ortama o şartlarda elektroaktif olmayan (elektrolizlenmeyen) bir maddeden fazlaca eklenir. Bu maddeye destek elektrolit denir. Destek elektrolitin konsantrasyonunun, tayini yapılan maddenin en az 80 katı olması gerekmektedir. Bu şartlarda tayini yapılan maddenin elektrik etkisiyle elektroda doğru göçü ve dolayısıyla taşıdıkları elektrik miktarı ihmal edilecek seviyeye gelir. Bu da tayini yapılacak iyonun, zıt yüklü elektroda doğru çekiminin veya göçünün elektroda uygulanan potansiyelden artık bağımsız hale geldiğini gösterir [34,35].

Polarografi

Polarografi, voltametrinin en eski ve en önemli dallarından biridir. Voltametri gibi polarografinin de dalları vardır. Bunlardan en çok bilineni lineer tarama polarografisidir. Lineer tarama polarografisi hidrodinamik voltametriden iki bakımdan farklıdır. Bunlar;

1. Konveksiyonun (karıştırma işleminin) olmaması,
2. Damlayan mikro civa elektrot kullanılmasıdır.

Damlayan mikro civa elektroda, çalışma elektrodu da denir. Polarografide konveksiyonun olmaması nedeniyle sınır akımı sadece difüzyon kontrollü hale gelir. Polarografik akım damlayan elektrotta (indiktor elektrot) , damlanın meydana gelme ve çözelti içine düşme hızına bağlı olarak yükselir ve alçalır. Yükselip alçalma şöyle açıklanabilir; damlayan elektrodun ucundan civa damlasının meydana gelmeye

başlamasıyla, hücreden geçen akım artmaya başlar ve damla kapilerin ucundan koptuğu anda sıfır olur. Damlanın tekrar büyümeye başlamasıyla bir önceki hareket tekrarlanır ve böyle devam eder.

Elektrot yüzeyi büyüdükçe devreden geçen akım da büyür. Çünkü yüzey büyünce difüzyon da büyür, damlanın meydana gelmesi ve kopması arasında geçen akımın ortalaması alınır. Buradaki ortalama alışıkan bir ortalama değildir. Damlaların maksimum değerlerinin $6/7$ sidir. Bu deneysel olarak bulunmuştur.

Bu arada bir hususun belirtilmesinde yarar vardır. Her damlanın kopması anında akım sıfır olur. Ancak akım ölçme cihazları yapıları gereği bu hareketi takip edemezler. Ölçtükleri değerler hipotetik ortalama değerin altındaki değerlerdir.

Ortalama akım, hipotatik sabit akımdır. Bu akım, damlanın t ömrü süresince geçen ortalama akımdır. Ortalama akımı tayin etmek için akımın dalgalanmalarını azaltmak gerekir. Bunun için özel filtreler kullanılır.

Polarografik tayinler

İyi polarografik dalga veren maddelerin kantitatif tayinleri polarogramlarından yapılabilir. Bunun için başlıca dört metot kullanılır. Bu metotlar :

1. Direkt karşılaştırma,
2. Çalışma grafiği çizilmesi,
3. Standart ilave edilmesi,
4. İç standart ilave edilmesidir.

- Direkt karşılaştırma

Bir çözeltide bulunan A maddesinin konsantrasyonu tayin edilmek istenirse bunun için önce laboratuvar saf olarak bulunan A maddesinden ve destek elektrolitten uygun konsantrasyonda bir çözelti hazırlanır (standart çözelti) ve polarogramı alınır.

Bundan sonra içindeki A maddesinin konsantrasyonu hesaplanmak istenen çözeltiye aynı konsantrasyonda destek elektrolit ilave edilir ve polarogramı alınır. Her iki polarogramdan da çözeltilerin difüzyon akımları ölçülür ve

$$\frac{(i_d)_s}{C_s} = \frac{(i_d)_x}{C_x} \quad (2.57)$$

$$C_x = \frac{(i_d)_x}{(i_d)_s} C_s \quad (2.58)$$

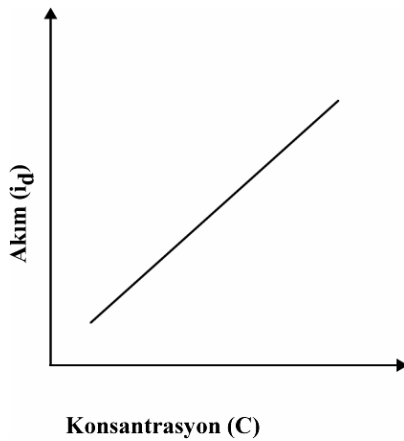
elde edilir.

Burada C_x ile $(\dot{I}_d)_x$ bilinmeyen, C_s ile $(\dot{I}_d)_s$ ise standardın konsantrasyon ve difüzyon akımlarıdır. Bu metot özellikle difüzyon akımıyla konsantrasyon arasında çizgisellik olmadığı veya şüphe edildiği zaman uygulanır ve standartla bilinmeyen konsantrasyonu yaklaşık aynı olduğu zaman çok iyi sonuç verir. Aynı maddenin devamlı olarak tayini yapılacaksa, o zaman bir çalışma (kalibrasyon) grafiği çizilmesi uygun olur. Gerekirse maksimum yatıştırıcı da ilave edilir.

- Çalışma (kalibrasyon) grafiği çizilmesi

Çalışma (kalibrasyon) grafiği çizilmesi, bu gibi tayinlerde en iyi metottur denebilir. Bunun için tayini yapılacak maddeden saf halde (standart) bir miktar madde olmalıdır. Bu maddeden çeşitli konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanıp bunlara gerekli destek elektrolit ve gerekiyorsa maksimum yatıştırıcılar konduktan sonra her çözeltinin polarogramı alınır. Alınan polarogramlardan her konsantrasyona ait difüzyon akımı bulunur. Difüzyon akımları bulunurken, her konsantrasyona ait sınır akımının ve artık akımın çok iyi hesaplanması gerekir.

Bu şekilde bulunan difüzyon akımları kendilerine neden olan konsantrasyonlara karşı bir grafik kağıdına çizilirse Şekil 2.12 elde edilir.



Şekil 2.12. Örnek bir kalibrasyon eğrisi

Bundan sonra konsantrasyonu ölçülmek istenen numunenin daha önceki çözeltilerin koşullarında polarogramı alınıp difüzyon akımı bulunur. Bu difüzyon akımına karşılık olan konsantrasyon çalışma grafiğinden bulunur. Bu yöntem rutin tayinler için çok elverişlidir.

- Standart ilavesi

Konsantrasyonu tayin edilmek istenen maddenin çözeltisine destek elektrolit ilave edildikten sonra polarogramı alınır ve difüzyon akımı bulunur. Bundan sonra tayini yapılmak istenen maddeden (saf olarak bulunan) konsantrasyonu belirli bir çözelti hazırlanır. Bu çözeltiden daha önce polarogramı alınan, konsantrasyonu tayin edilmek istenen ve hacmi belli bir kısma belirli hacimde ilave edilir. Elde edilen bu çözeltinin de polarogramı alınıp difüzyon akımı bulunur. Bunlardan yararlanarak bilinmeyen C_x konsantrasyonu hesaplanır. Veriler şöyledir :

C_x : tayini yapılacak maddenin konsantrasyonu,

I_x : tayini yapılacak maddenin difüzyon akımı,

V : tayini yapılacak maddenin çözeltisinin hacmi,

C_s : hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu (standart çözelti),

v : hazırlanan çözeltiden konsantrasyonu bilinmeyen çözeltiye ilave edilen çözeltinin hacmi,

$\dot{I}_t$: konsantrasyonu bilinmeyen ve bilinen çözeltilerin karıştırılmasıyla meydana gelen çözeltinin (toplam) difüzyon akımı.

Bu veriler arasında şu bağıntılar kurulur;

$$\dot{I}_x = kC_x \quad (2.59)$$

$$i_t = kC_x \frac{V}{V+v} + kC_s \frac{v}{v+V} \quad (2.60)$$

$$C_x = \frac{vC_s i_x}{i_t(V+v) - (i_x V)} \quad (2.61)$$

$V / (V+v)$ bilinmeyen C_x konsantrasyonunun, $v / (v + V)$ ise standardın konsantrasyonunun değişme katsayılarıdır.

Bu metot tayini yapılacak maddenin difüzyon akımına, yanında bulunanların etkisi olduğu zaman geçerlidir. Yöntem difüzyon akımının konsantrasyona çizgisel olarak bağlı olması esasına dayanır.

- İç standart ilavesi

İç standart (pilot) ilavesi, en az kullanılan bir metotlardan biridir. Bu metotta tayini yapılacak iyonun çözeltisine konsantrasyonu ve yarı dalga potansiyeli bilinen bir başka iyon ilave edilir. İlave edilen bu iyon iç standart veya pilot denir. Bunun yarı dalga potansiyelinin, tayini yapılacak iyonun yarı dalga potansiyelinden en az 0,2 V farklı olması gerekir. İç standart ilave edilmiş çözeltinin polarogramı alınır. Polarogramdan birbirini etkilemeyen iki yarı dalga potansiyeli ve iki difüzyon akımı bulunur. Difüzyon akımlarından yararlanılarak bilinmeyen konsantrasyonu tayin edilir, ancak böyle çalışmalar için iç standart bulmak önemli bir problemdir. Bu metotla iç standart sabit tutularak kalibrasyon (çalışma) grafiği de çizilebilir [35].

Puls polarografileri

1960’larda, doğrusal (lineer) taramalı polarografi, birçok laboratuarda analitik bir araç olarak önemini kaybetmiştir. Bunun en önemli sebebi, çok daha kullanışlı spektroskopik tekniklerin ortaya çıkmasının yanı sıra bu metodun yavaş, kullanımı zor ve en önemlisi tayin sınırının oldukça düşük olmasıdır.

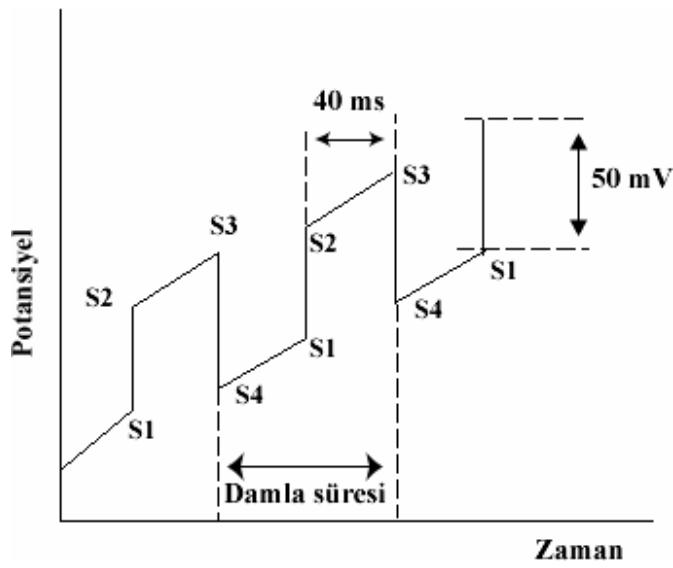
Doğrusal tarama polarografisinin bu arzu edilmeyen özelliklerini ortadan kaldırmak üzere geniş çaplı araştırmalar yapılmış ve sonunda puls polarografi metotları bulunmuştur. Puls polarografilerinde kullanılan damlayan civa elektrot da büyük ölçüde değiştirilmiştir. Puls polarografileri genel olarak ikiye ayrılır. Bunlar ;

- 1- Diferansiyel puls polarografisi,
- 2- Kare dalgalı puls polarografisidir.

Bunlara sırasıyla diferansiyel voltametri ve kare dalgalı voltametri de denir.

Diferansiyel puls polarografisi

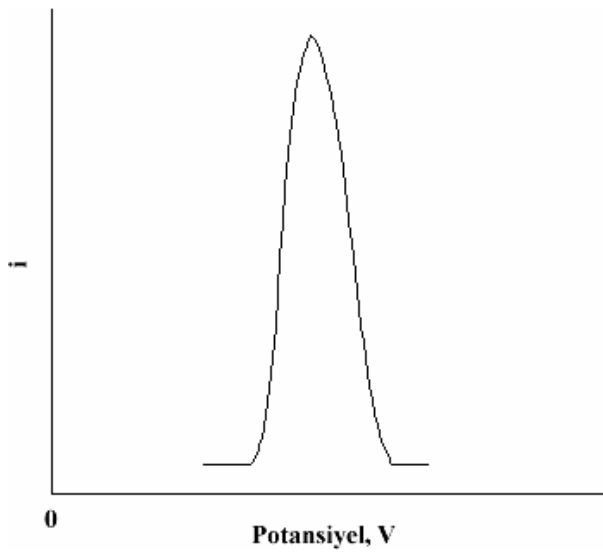
Diferansiyel puls polarografisinde iki doğru akım potansiyeli uygulanır. Uygulanan potansiyellerden biri lineer olarak yükselen, diğeri pulslu olarak yükselen ve lineer potansiyelin üstüne binen sabit (50 mV) bir doğru akım potansiyeli Şekil 2.13’de gösterildiği şekildedir. S_1 noktasında uygulanan bir puls potansiyeli toplam potansiyeli S_2 noktasına yükseltir ve belirli bir süre sonra örneğin 40ms sonra S_3 noktasına gelinir. Bu noktada pulslu potansiyeli kesilir ve potansiyel S_4 noktasına düşer .



Şekil 2.13. Diferansiyel puls polarografisinde uyarma sinyalleri

Puls potansiyelinin uygulandığı süre kadar bir süre (40 ms) puls potansiyeli uygulanmaz ve ikinci S_1 noktasına gelinir. S_1 noktasında tekrar aynı süre puls potansiyeli uygulanır ve lineer potansiyelin üzerinde S_2 ve S_3 noktalarına gelinir. Burada puls potansiyeli yine kesilir ve S_4 noktasına gelinir. Pulsar ve aralıklar böyle devam eder. Burada S_1 ile S_3 uygulanan puls potansiyelinin başını ve sonunu gösterir. Hem analog, hem de dijital cihazlarda puls potansiyeli uygulamaları birbirine çok benzer.

Bu teknikle her puls potansiyelinde, biri puls potansiyeli uygulamasından hemen önce, diğeri de puls potansiyeli uygulamasından hemen sonra iki akım ölçülür. Bu şekilde ölçülen iki akım arasındaki farka “puls başına akım farkı” denir ve Δi ile gösterilir ($\Delta i = S_3 - S_1$). Puls başına akım farkı (Δi) uygulanan lineer potansiyele karşı grafiğe geçirilirse, Şekil 2.14’de verilen voltamogram elde edilir.



Şekil 2.14. Diferansiyel puls polarografisinde elde edilen bir voltamogram

Tersine reaksiyonlarda pik potansiyeli, yaklaşık olarak yarı reaksiyonun standart potansiyeline eşittir.

Diferansiyel puls polarografisinin iyi olan yanlarından birisi, yarı-dalga potansiyelleri arasında 0,5 V'luk bir fark olan +2 yüklü iyonların bile yan yana polarogramlarının alınabilmesidir. Diğer bir deyişle yarı-dalga potansiyelleri 0,004 ile 0,05 V kadar farklı olan maddeler için bile pik maksimumları elde edilmesidir. Buna karşılık klasik polarografide böyle iki iyonun yan yana polarogramlarının alınabilmesi için bunların yarı-dalga potansiyelleri arasında 0,2 V'luk bir fark olması gerekir.

Ancak daha da önemlisi, bu polarografi dalının klasik polarografi dalından yüzlerce defa daha hassas olmasıdır. Kısaca söylemek gerekirse, diferansiyel puls polarografisiyle klasik polarografiye göre çok daha düşük konsantrasyonları (10^{-8} M kadar) tayin etmek mümkün olmaktadır. Bu metotta ölçülen akım nanoamper (nA) veya 10^{-3} μ A kadardır.

Diferansiyel puls polarografisinin bu hassaslığı iki kaynaktan gelir. Bunlardan birisi faradaik akımın artırılması, diğeri ise faradaik olmayan yükleme akımının azaltılmasıdır [34-36].

3. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada, alkali ortamdan (NaOH çözeltisi) sodyum borhidrür (NaBH_4 , SBH) ekstraksiyonu yapılmıştır. İlk aşamada rafinat fazda kalan ve ekstrakt faza alınan SBH'in kantitatif analizin yapılması için en doğru ve en hızlı sonucu veren analiz yönteminin belirlenmesi amacı ile deneyler yapılmıştır. Bunun için literatürde bulunan 3 farklı yöntem üzerinde çalışılmıştır. Bunlar; iyodometrik yöntem, spektrofotometrik yöntem ve voltametrik yöntemdir.

İlk olarak iyodometrik yöntem, daha sonra spektrofotometrik yöntem ve sonrasında voltametrik yöntem ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Rafinat faz ve ekstrakt fazda bulunan SBH'in kantitatif analizinin yapılabilmesi için bu 3 yöntemden en doğru ve en hızlı sonuç veren yöntem belirlenmiştir. Ardından farklı deneysel şartlarda SBH ekstraksiyonu işlemi gerçekleştirilmiş ve en uygun analiz yöntemi kullanılarak maksimum SBH saflaştırılması için gerekli deneysel koşullar (sıcaklık, $V_{\text{çözücü}}/V_{\text{NaOH}}$ hacimsel oranı ve ekstraksiyon süresi) önerilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar, sodyum borhidrürün kantitatif olarak analiz edilmesi ve alkali ortamdan sodyum borhidrürün ekstraksiyonu olmak üzere iki ana başlık altında incelenebilir.

3.1. Sodyum Borhidrürün Kantitatif Olarak Analiz Edilmesi

Sodyum borhidrürün kantitatif analizinde iyodometrik, spektrofotometrik ve voltametrik olmak üzere 3 farklı yöntem üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

3.1.1. İyodometrik yöntem

Sodyum borhidrürün kantitatif analizi için literatürde verilen metotlardan biri iyodometrik yöntemdir. Yöntem volumetrik temellere dayanır. Bu bölümde iyodometrik yöntem için izlenen deneysel yol anlatılmıştır [30].

Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

İyodometrik yöntem için kullanılan kimyasallar ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

Deneysel çalışmada;

- NaBH_4 ,
- 0,5 N NaOH = 0,5 M NaOH çözeltisi,
- 4 N H_2SO_4 = 2 M H_2SO_4 çözeltisi,
- 0,25 N KIO_3 = 0,0417 M KIO_3 çözeltisi,
- 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 0,05 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi,
- KI,
- İndikatör olarak %1 (a/a) nişasta çözeltisi kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar Merck markadır.

Kullanılan cihazlar

- Gerekli tartımların yapılması amacıyla Scientech SA 80 marka terazi ($80 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$) kullanılmıştır.

Deneysel yöntem

5-30 mg NaBH_4 , 25mL 0,5 M NaOH çözeltisi içerisinde çözülmüştür. Daha sonra 35 mL 0,0417 M KIO_3 standart çözeltisi eklenmiş, ardından erlen 30 sn boyunca çalkalanmıştır. 2 g KI eklenmesinin ardından 20 mL 2 M H_2SO_4 eklenip çözelti 3 dakika boyunca karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Karanlıkta bekletilen çözelti 0,05 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sodyum tiyosülfat) çözeltisi ile erlendeki çözelti rengi açık sarı olana kadar titre edilmiştir. Açık sarı renk gözlendikten sonra indikatör olarak 5mL %1 (a/a) nişasta çözeltisi eklenmiştir. Nişastanın eklenmesinden sonra çözelti koyu mavi renk olmuştur. Sodyum tiyosülfat eklenmeye devam edildikçe çözelti rengi

şeffaf bir hal almış ve titrasyon sonlandırılmıştır. Harcanan tiyosülfat çözeltisi Eş. 3.1’de verilen formülde SBH miktarının bulunması için kaydedilmiştir [30].

$$\text{mg of NaBH}_4 = [(\text{mL of KIO}_3 \times M_{\text{KIO}_3}) - (\text{mL of Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})] \times 4,731^1 \quad (3.1)$$

Bu eşitlikten elde edilen SBH miktarı kalibrasyon grafiği oluşturulmak üzere kullanılmıştır. Kalibrasyon grafiği, başlangıçta eklenen SBH miktarına karşılık Eş. 3.1 kullanılarak deneysel olarak bulunan SBH miktarına karşı çizilmiştir.

Ayrıca deneysel yöntemde kullanılan çözeltilerin hazırlanışı EK-1’de verilmiştir.

3.1.2. Spektrofotometrik yöntem

Çalışmanın bu aşamasında, sodyum borhidrürün kantitatif analizi için spektrofotometrik yöntem kullanılmış olup, çalışma kapsamında ilk olarak kalibrasyon grafiği oluşturulmuş ve ekstraksiyon ile ayırma işlemi sonrasında ayrılan rafinat faz ve ekstrakt fazda bulunan SBH’in kantitatif analizi yapılmıştır.

Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Spektrofotometrik yöntem için kullanılan kimyasallar ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

1 Eş. 3.1’de verilen 4,731 katsayısı, sodyum borhidrürün eşdeğer ağırlığıdır ve molekül ağırlığının ($M_{\text{A,SBH}} = 37,8$) aşağıdaki reaksiyona göre açığa çıkan H^+ sayısı olan 8’e bölünmesiyle elde edilmiştir.

$$\text{BH}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{BO}_3^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad (3.2)$$

Kullanılan kimyasallar

Deneysel çalışmada;

- NaBH_4 ,
- Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması sırasında ve rafinat faz ve ekstrakt fazda SBH analizinde seyreltme için NaOH çözeltisi,
- Analiz esnasında çözeltiyi nötr hale getirmek için 0,5M H_2SO_4 çözeltisi,
- BH_4^- iyonunun indirgenmesi ve çözeltiye karakteristik heteropoli mavisi rengini vermesi için fosfotungstik asit ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$),
- Ekstraksiyon işleminde çözücü olarak etilendiamin (EDA, %99 saflıkta),
- NaOH analizi için 1M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar Merck markadır.

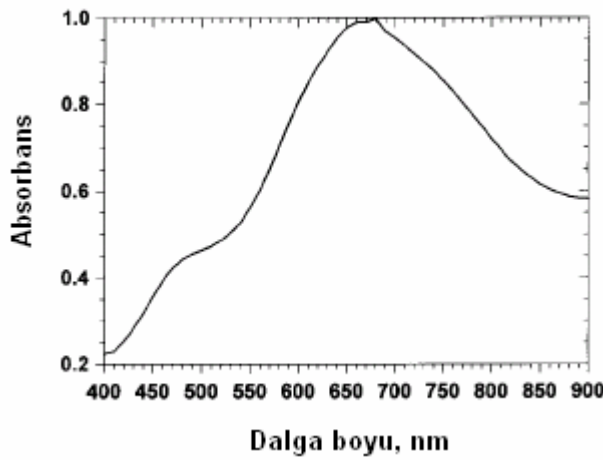
Kullanılan cihazlar

- Gerekli tartımların yapılması amacıyla Scientech SA80 marka terazi ($80 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$),
- EDA'nın ortamdan buharlaştırma ile uzaklaştırılması amacı ile Velp Scientifica marka ısıtıcılı karıştırıcı,
- Çözeltilerin pH ayarlanmasında, Cole Parmer Benchtop pH/mV/ $^{\circ}\text{C}$ metre ve elektrot,
- Hach DR/4000U marka UV spektrofotometre,
- Numune analizi için kuvarz küvet kullanılmıştır.

Deneysel yöntem

SBH'in kantitatif olarak analiz edilmesinde literatürde bahsedilen bir diğer yöntem spektrofotometrik metottur [31]. Bu yönteme göre alkali çözelti (NaOH çözeltisi) içerisinde mg miktarda bulunan SBH numunesi üzerine 0,2-0,3 g fosfotungstik asit ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$) eklenmiştir. Daha sonra 0,5 M H_2SO_4 eklenerek nötralizasyonun

sağlanması için erlen 30 saniye kadar çalkalanmıştır. Nötral çözelti içinde fosfotungstat iyonu ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$), borhidrür iyonunu (BH_4^-) indirgeyerek karakteristik mavi-menekşe moru heteropoli mavisi oluşmasını sağlar. Elde edilen çözeltinin 400-900 nm arasında, 1 nm aralıklarla absorbans spektrumu alınmış ve referans madde olarak saf su kullanılmıştır. Şekil 3.1’de verilen spektrumda görüldüğü gibi örneklerin maksimum 680 nm’de absorbans piki verdiği belirlenmiştir [31].



Şekil 3.1. Fosfotungstik asit ile indirgenen alkali SBH-heteropoli mavi çözeltisinin pH=7’de verdiği absorbans spektrumu [31].

SBH’in spektrofotometrik yöntemle kantitatif analizi için deneysel yöntem, kalibrasyon grafiğinin oluşturulması ve bu yöntem ile rafinat faz ve ekstrakt fazda SBH analizinin yapılması olmak üzere iki aşamada ele alınabilir.

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması

SBH’in spektrofotometrik yöntemle kantitatif analizi için rafinat faz ve ekstrakt fazda kullanılmak üzere kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Deneyler, ortam sıcaklığında (22°C) ve ekstraksiyon süresi 30 dakika olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Kalibrasyon eğrisi oluşturulması için yapılan deneylerde Bölüm 3.1.2’de anlatılan deneysel yol izlenmiştir. 0,5 M, 100 mL NaOH çözeltisi ile 20 mg SBH içeren

konsantrasyonu 0,2 mg/mL olan stok bir çözelti hazırlanarak deney sırasında tartımlardan gelen hataların en aza indirgenmesi amaçlanmıştır. Stok SBH çözeltisinden 1 ml alınarak 5-39 kat arasında değişen oranlarda NaOH çözeltisi ile seyreltmeler yapılmıştır. Bu seyreltmelerin amacı hem farklı konsantrasyonlarda SBH içeren çözeltilerin hazırlanmasını hem de absorbans değerinin 1'in altında olmasını sağlamaktır. Hazırlanan bu farklı konsantrasyonlara sahip çözeltilerin absorbans değerleri ölçülmüş ve ölçülen absorbans değerleri kaydedilmiştir. Kalibrasyon eğrisi oluşturulması esnasında 3 parametrede değişiklik yapılmıştır. Bunlar;

- i. Seyreltmede kullanılan NaOH çözeltisinin molaritesi,
- ii. Referans madde,
- iii. H₂SO₄ çözeltisinin pH ayarlaması sırasında ani veya yavaş eklenmesi'dir.

i. Seyreltmede kullanılan NaOH çözeltisinin molaritesi :

Literatür [31] incelendiğinde alkali çözelti içerisindeki SBH miktarının analizinin yapıldığı belirtilmekte, fakat kullanılan alkali çözeltisinin konsantrasyonu hakkında herhangi bir bilgi verilmemektedir. Bu nedenle ilk olarak, daha önce SBH analizi için kullanılan iyodometrik yöntemde olduğu gibi 0,5 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Daha sonra 1 M NaOH çözeltisi ile de deneyler yapılmıştır. Değişen NaOH konsantrasyonlarına ait kalibrasyon grafikleri Bulgular ve Tartışma Bölümünde verilmiştir.

ii. Referans madde:

Literatürde [31], absorbans değerinin ölçülmesinde referans madde olarak saf su kullanıldığı belirtilmiştir. Fakat referans çözelti için diğer bir alternatif olarak, analizi yapılmak istenen madde olan SBH'in olmadığı çözelti (NaOH, H₂SO₄ ve H₃PW₁₂O₄₀⁻³ içeren çözelti) kullanılmıştır. SBH'in ortamda bulunmadığı bu çözelti (şahit çözelti) ile elde edilen kalibrasyon eğrisi ve saf suyun referans olarak kullanıldığı kalibrasyon eğrisi birlikte Bölüm 4'de verilmiştir.

iii. H_2SO_4 çözeltisinin pH ayarlaması sırasında ani veya yavaş eklenmesi:

Seyreltme için kullanılan 0,5 M NaOH çözeltisinin eklenmesinden sonra yaklaşık 13 olan pH değerinin, absorbans ölçümü yapılırken heteropoli mavisi renginin gözlemlenebilmesi için, nötr (pH=7) olması gerekmektedir. Bunun için de büret yardımıyla 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinin eklenmesiyle pH değeri 7'ye düşürülmektedir. H_2SO_4 çözeltisinin eklenme hızı arttıkça pH değerinin 7 değerine daha çabuk geldiği fakat yaklaşık 30-60 saniye beklendikten sonra pH değerinin tekrar 7,5-8 değerine yükseldiği, bunun da absorbans ölçümü sırasında farklı sonuçlara sebep olduğu gözlenmiştir. Daha hızlı H_2SO_4 çözeltisi eklenmesi daha az H_2SO_4 çözeltisi kullanımı, daha yavaş H_2SO_4 çözeltisi eklenmesi daha fazla miktarda H_2SO_4 çözeltisi kullanımı demek olduğundan ve ortama eklenen H_2SO_4 çözeltisi hacmi, toplam hacim değerini de değiştirdiğinden, H_2SO_4 eklenme hızının absorbans değeri üzerinde etkisi olduğu anlaşılmıştır. Kalibrasyon grafiğinde farklılığa yol açan bu parametre değişiminin etkisi Bölüm 4'de verilmiştir.

SBH'in rafinat faz ve ekstrakt fazda kantitatif analizi

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasının ardından ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Spektrofotometrik yöntem kullanılarak rafinat fazda kalan ve ekstrakt faza alınan SBH analizinin yapılmasında ekstraksiyon için % 30 (a/a) NaOH çözeltisi içerisinde %1-12 (a/a) arasında değişen oranlarda SBH içeren çözelti ve çözücü olarak EDA kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi 30 dakika, V_{EDA}/V_{NaOH} hacim oranı 1 ve ortam sıcaklığında (22 °C) deneyler yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemi için detaylı çalışma Bölüm 3.2'de verilmektedir.

Ekstraksiyon sonrası rafinat faz ve ekstrakt fazda bulunan SBH'in spektrofotometrik yöntem ile kantitatif analizi yapılmıştır. Her iki fazda da SBH analizinin yapılabilmesi için absorbans değerinin 1'in altında olması gerekmektedir. Bu nedenle farklı seyreltme oranlarında 0,5 M NaOH ile seyreltme işlemi yapılmıştır.

SBH'in rafinat fazda kantitatif analizi

Ekstraksiyon işlemi ardından ayrılan rafinat faz NaOH'ce zengin olan faz olup, H₂O, az miktarda sodyum borhidrür ve EDA de içermektedir. Rafinat fazdan alınan 1 mL numune üzerine absorbans değeri 1'in altında olacak şekilde 0,5M NaOH çözeltisi eklenmiştir. Fakat seyreltme oranları, değişen SBH yüzdesine (%1 - 12) göre farklılık göstermiş, SBH yüzdesi arttıkça seyreltme miktarı da artmıştır. Seyreltme amacı ile eklenen 0,5 M NaOH çözeltisinin ardından 0,2-0,3 g miktarda fosfotungstik asit eklenmiş ve çözelti yaklaşık 30 sn boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra pH değeri sürekli kontrol edilerek çözeltiyi nötral hale getirmek için 0,5 M H₂SO₄ eklenmiş ve pH değeri 7'ye ulaştığında içerisindeki SBH miktarına bağlı olarak farklı tonlarda karakteristik heteropoli mavisi rengi gözlenmiştir. Ardından bu çözelti kuvarz küvete koyularak 680 nm'de absorbans değeri ölçülmüştür. Ölçülen absorbans değerleri, seyreltmede kullanılan 0,5M NaOH hacmi ve harcanan 0,5M H₂SO₄ hacmi kaydedilmiştir. Değişen SBH yüzdelere göre yapılan seyreltme miktarları ve harcanan 0,5 M NaOH ve 0,5 M H₂SO₄ miktarları EK-2'de verilmiştir.

SBH'in ekstrakt fazda kantitatif analizi

Ekstraksiyon sonrası ayrılan ekstrakt faz EDA'ce zengin olan faz olup, NaBH₄, az miktarda NaOH ve H₂O içermektedir. Ekstrakt faz ayrıldıktan sonra yine rafinat fazda kalan SBH analizinde olduğu gibi ekstrakt fazdan 1 mL alınmış ve absorbans değeri 1'in altında olacak şekilde 0,5M NaOH ile seyreltme yapılmıştır.

Burada seyreltme amacı ile kullanılan 0,5M NaOH hacmi en az 59 mL olduğunda absorbans değerinin 1'in altında ölçüldüğü, seyreltme oranı arttıkça çözeltinin nötralleştirilmesi için kullanılan H₂SO₄ çözeltisi miktarında da artış olduğu görülmüştür. Fakat H₂SO₄ miktarındaki bu artış sebebiyle çözeltide askıda kalan katı maddelerin oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan bu katı maddeler absorbans değerlerinde hatalara sebep olmaktadır. Ayrıca literatürde [31] belirtildiği gibi mavi renkte olması gereken nötral çözelti renginin de kahverengi olduğu gözlenmiştir. Oluşan bu katı maddelerin etilendiamin (EDA) ile H₂SO₄ çözeltisinin tepkimeye girmesinden dolayı

oluştugu tahmin edilmiş, bu sebeple ekstrakt faz için spektrofotometrik yöntem ile analiz yapılırken EDA ortamdan buharlaştırma yolu ile uzaklaştırılmıştır.

Su ve EDA'nın ortamdan uzaklaştırılmasının ardından kalan katı içerisinde sadece NaOH ve SBH bulunmaktadır. İlk olarak bu katı içerisindeki SBH miktarının tayini için 1 M HCl kullanılarak titrasyon yöntemi ile NaOH tayinin yapılması amaçlanmıştır. Böylece tüm katı miktarından NaOH miktarının çıkartılması ile geriye kalan SBH miktarının bulunması hedeflenmiştir. Fakat bu yöntem ile doğru sonuçlar elde edilememiştir. Bu sebeple kalan katı üzerine, değişen SBH yüzdelerine göre farklılık gösteren miktarlarda 0,5 M NaOH eklenerek bu karışımdan 1 mL alınmasıyla deneysel yol izlenerek spektrofotometrik yöntem ile SBH analizinin yapılmasına devam edilmiştir. 0,5 M NaOH ile yapılan seyreltme hacimleri ve harcanan H_2SO_4 ve HCl miktarları EK-2'de verilmektedir.

3.1.3. Voltametrik yöntem

Çalışmanın bu kısmında sodyum borhidrürün kantitatif analizi için voltametrik yöntem kullanılmış olup, çalışma kapsamında kalibrasyon eğrisi oluşturulmuş ve ekstraksiyon işlemi sonrasında oluşan rafinat fazda kalan ve ekstrakt faza alınan SBH miktar tayini yapılmıştır.

Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Voltametrik yöntem için kullanılan kimyasallar ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

Kullanılan kimyasallar

Deneysel çalışmalarda;

- $NaBH_4$,
- Kalibrasyon eğrisi oluşturulmasında ve rafinat fazda SBH analizi yapılırken seyreltme için 0,5 M NaOH çözeltisi,

- Ekstrakt fazda SBH analizi yapılırken seyreltme için 0,29 M EDA çözeltisi,
- Destek elektrolit olarak 0,1 M NaClO₄ çözeltisi,
- Au elektrot yüzeyinin temizlenmesi için alümina kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar Merck markadır.

Kullanılan cihazlar

- Gerekli tartımların yapılması amacıyla Scientech SA80 marka terazi (80 g $\pm$ 0,0001 g),
- Çalışma sıcaklığının 25°C, 35°C ve 45°C’de sabit tutulması amacıyla Memmert marka su banyosu,
- Voltametrik ölçümlerin yapılabilmesi amacıyla CH Instruments 660 B model potansiyostat ve BAS C3 hücre standı,
- Numune analizi için 10mL’lik cam hücreler,
- Çalışma elektrodu olarak Au elektrot,
- Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot,
- Karşıt elektrot olarak Pt elektrot kullanılmıştır.

Deneysel yöntem

Bu bölümde SBH’in voltametrik yöntemle analizi yapılmıştır. Doğrusal Taramalı Voltametri metodu ile çözelti halindeki SBH numunesinin 10mL’lik hücreler içerisinde, çalışma elektrodu olarak Au elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, karşıt elektrot olarak Pt elektrot ve potansiyostat kullanılarak analizi yapılmıştır [33]. Tarama hızı tüm deneylerde 0,05 V/s’dir. Ayrıca örnek bir voltametrik hücre resmi EK-3’de verilmektedir.

SBH’in voltametrik yöntemle kantitatif analizi için deneysel yöntem, kalibrasyon eğrisinin oluşturulması ve bu yöntem ile SBH’in analizinin yapılması olmak üzere iki başlık altında incelenebilir.

Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması

SBH' in voltametrik yöntemle kantitatif analizinde rafinat faz ve ekstrakt faz için ayrı ayrı kullanılmak üzere kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisi SBH konsantrasyonuna (mol/L) karşı pik yüksekliğinin (Amper, A) grafiğe geçirilmesiyle oluşturulmuştur. Pik yükseklikleri (ip) otomatik olarak cihaz için hazırlanmış yazılım programı (software) tarafından belirlenmektedir. Fakat bazı numunelere ait voltamogramlarda cihaz tarafından değer belirlenmemiştir. Bu noktada manuel olarak pik yüksekliği okunmuştur. Ancak manuel okumalar esnasında tutarlılık çok mümkün olmamaktadır. Bu nedenle çalışmada tutarlılık olması açısından taban çizgisi (baseline) sıfır "0" alınarak da pik yüksekliği değerleri kaydedilmiştir. İki farklı şekilde pik yüksekliği okunması EK-4'te verilmektedir.

Rafinat faz için kalibrasyon grafiğinin oluşturulması

Rafinat faz NaOH'ce zengin olan fazdır. Bu nedenle kalibrasyon eğrisi, seyreltmede kullanılan NaOH molaritesi olan 0,5 M NaOH kullanılarak oluşturulmuştur. Standart ekleme metodu ile 10^{-2} M, 10^{-3} M ve 10^{-4} M seviyelerinde konsantrasyonlara sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Bu metoda göre çözelti hazırlamak için ilk olarak 100mL saf su içerisinde 2 g NaOH çözünerek 0,5 M NaOH hazırlanmış, daha sonra bu çözelti içerisine 0,38 g SBH eklenerek 0,1 M SBH içeren 0,5 M NaOH çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen bu stok çözeltilerden 1mL alıp üzerine 9 mL 0,5 M NaOH çözeltisinin eklenmesiyle 1×10^{-2} M SBH çözeltisi, 2 mL alıp üzerine 8 mL 0,5 M NaOH eklenmesiyle 2×10^{-2} M SBH, vb. SBH çözeltileri elde edilmiş olup, benzer şekilde hazırlanan 10^{-3} M ve 10^{-4} M seviyelerinde konsantrasyonlara sahip çözeltilerin hazırlanışı EK-5'te verilmiştir.

Bu şekilde hazırlanan çözeltilerin sırasıyla Doğrusal Taramalı Voltametri yöntemi ile voltamogramları çekilmiş ve pik yükseklikleri kaydedilmiştir. Daha sonra pik yüksekliklerine (ip) karşılık SBH konsantrasyonları ($M_{\text{SBH,son}}$, mol/L) grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

Ekstrakt faz için kalibrasyon grafiğinin oluşturulması:

Ekstrakt faz EDA'ce zengin faz olup, kalibrasyon grafiği oluşturulması sırasında seyreltmeler 0,29 M EDA ile yapılmıştır. Seyreltmede kullanılan bu EDA molaritesi literatürde [38] belirtilen değerde seçilmiştir. Rafinat faz kalibrasyon eğrisinin oluşturulmasında olduğu gibi standart ekleme metodu ile 10^{-3} M ve 10^{-4} M seviyelerinde konsantrasyonlara sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Pik yüksekliği okunmasında sınır değeri aşıldığı için (overflow) 10^{-2} M seviyesinde çözelti ile ölçümler yapılamamıştır. Bu metoda göre çözelti hazırlamak için ilk olarak 100mL saf su ile 1,94 mL %99 saflıkta EDA karıştırılmış ve 0,29 M EDA çözeltisi elde edilmiştir. Hazırlanan bu çözeltiye 0,38 g SBH eklenerek 0,1 M SBH içeren 0,29 M EDA stok çözeltisi elde edilmiştir. EDA'nin organik bir çözücü olması sebebiyle bu çözücünün iyonlaşmasını sağlamak amacıyla ortama destek elektrolit olarak 0,1 M NaClO_4 eklenmiştir. Destek elektrolit kullanılmadan da kalibrasyon grafiği oluşturmak amacı ile voltamogramlar çekilmiş fakat SBH piki gözlemlenememiştir. Bu şekilde elde edilen voltamogram örnekleri EK-6'da verilmektedir.

Destek elektrolit kullanılarak hazırlanan 10^{-3} M ve 10^{-4} M SBH seviyelerinde konsantrasyona sahip çözeltilerin hazırlanışı EK-7'de verilmiştir.

Bu şekilde hazırlanan çözeltilerin Doğrusal Taramalı Voltametri yöntemi ile voltamogramları çekilmiş ve pik yükseklikleri kaydedilmiştir. Daha sonra pik yüksekliklerine (ip) karşılık SBH konsantrasyonları ($M_{\text{SBH,son}}$, mol/L) grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur.

SBH'in rafinat faz ve ekstrakt fazda kantitatif analizi

Kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasının ardından rafinat fazda kalan ve ekstrakt faza alınan SBH'in kantitatif analizleri yapılmıştır.

%30 (a/a) NaOH çözeltisi içerisinde kütlece % 2, 4, 6 ,8, 10 ve 12 SBH içeren 10 mL'lik çözeltiler hazırlanarak farklı hacim oranlarında ($V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 0,5, 1 \text{ ve } 2$) çözücü (EDA) eklenmesiyle deneyler yapılmıştır. Dolayısıyla ayırma işlemi

sonrasında rafinat faz ve ekstrakt faz konsantrasyonları, SBH yüzdesi ve çözücü hacmi değiştikçe farklılıklar göstermiştir. Bu sebeple rafinat faz ve ekstrakt fazdan alınan numunelerin konsantrasyonlarının kalibrasyon eğrisinde kullanılan konsantrasyon değerine (rafinat faz için 0,5 M NaOH, ekstrakt faz için 0,29 M EDA) getirilmesi için seyreltmeler yapılmıştır. Seyreltme işlemi saf su ile yapılmış, fakat bazı SBH yüzdelere ve EDA hacimlerinde voltametrik ölçümlerde sınır aşımı değeri (overflow) gözlemlendiğinden, çözeltinin son konsantrasyonu değişmeyecek şekilde, rafinat faz için 0,5 M NaOH, ekstrakt faz için 0,29 M EDA ile de seyreltmeler yapılmıştır.

Rafinat fazda kalan SBH'in kantitatif analizi

Rafinat faz için, başlangıçta eklenen NaOH miktarının tamamının rafinat faza geçtiği varsayımı yapılarak rafinat faz (NaOH'ce zengin faz) molaritesi hesaplanmıştır. Hesaplanan molariteye göre saf su ile kalibrasyon eğrisinde kullanılan NaOH molaritesi olan 0,5 M değerine ulaşmak için seyreltmeler yapılmıştır.

Yapılan deneylerde ekstraksiyon süresi sabit 1 saat, sıcaklık ise 25°C, 35°C ve 45°C'da çalışılmıştır. Çözelti içerisindeki SBH yüzdesi kütlece % 2, 4, 6, 8, 10, 12 arasında değiştirilmiş, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranı 0,5, 1 ve 2'de deneyler yapılmıştır. Rafinat faz numunesinden 1 mL alınıp üzerine, kullanılan başlangıç EDA hacmine göre Çizelge 3.1'de belirtilen değerlerde saf su eklenmiş ve daha sonra konsantrasyonu 0,5 M değerine getirilmiştir. Konsantrasyonu 0,5 M olan bu çözeltiden 10 mL alınıp hücreye koyularak Doğrusal Taramalı Voltametrik yöntem ile voltamogramlar çekilmiştir. Burada, ekstraksiyon süresi 1 saat, sıcaklık 25°C, 35°C ve 45°C ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranı ise 0,5, 1 ve 2 olarak alınmıştır.

Çizelge 3.1. Rafinat faz için saf su ile yapılan seyreltme hacimleri
 $[V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 0,5]$

%SBH (a/a)	* m _{başlangıç} SBH ,g	* m _{başlangıç} NaOH , g	V _{başlangıç} EDA ,mL	V _{R-faz} , ,mL	M ^{R-faz} NaOH ,mol/L	V _{H2O} ,mL
2	0,272	0,116	5	8	12,7	24
4	0,560	0,240	5	8	13,1	25
6	0,867	0,371	5	8	13,5	26
8	1,194	0,511	5	8	13,9	27
10	1,540	0,660	5	8	14,4	28
12	1,914	0,820	5	8	14,9	29

*m_{başlangıç-sbh} ve m_{başlangıç-NaOH} , % 1-12 (a/a) SBH hazırlamak için başlangıçta eklenmesi gereken NaBH₄ ve NaOH miktarlarıdır.

Örnek hesaplama

% 4 (a/a) SBH içeren 10 mL alkali çözelti için;

10mL %30 (a/a)NaOH çözeltisi içerisindeki NaOH miktarı (m_{NaOH});

$$m_{\text{NaOH}} = 3,95 \text{ g}$$

$$m_{\text{NaOH}}^{\text{başlangıç}} = 0,24\text{g} \text{ (Bkz. Çizelge 3.3)}$$

$$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}} = 0,56 \text{ g (Bkz. Çizelge 3.3)}$$

$$V_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}} = 5 \text{ mL}$$

ekstraksiyon sonrası rafinat faz hacmi, $V_{\text{R-faz}} = 8 \text{ mL}$

$$M_{\text{NaOH}}^{\text{R-faz}} = n_{\text{NaOH}} / V_{\text{R-faz}}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{NaOH}} &= (m_{\text{T,NaOH}}) / M_{\text{w,NaOH}} \\ &= (3,95\text{g} + 0,24\text{g}) / (40 \text{ g/mol}) = 0,105 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$M_{\text{NaOH}}^{\text{R-faz}} = (0,105 \text{ mol} / 8 \text{ mL}) * 1000 = 13,1 \text{ M NaOH}$$

$$M_{\text{NaOH}}^{\text{R-faz}} \times V_{\text{R-faz}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{T}}$$

$$13,1 \text{ M} \times 8 \text{ mL} = 0,5 \text{ M} \times V_{\text{T}}$$

$V_{\text{T}} = 26 \text{ mL} \rightarrow 1 \text{ mL}$ rafinat faz numunesi üzerine eklenmesi gereken saf su miktarı;

$$V_{\text{H2O}} = 26 \text{ mL} - 1\text{mL} = \underline{25 \text{ mL}}$$

$V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 1$ ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 2$ için saf su ile rafinat fazda yapılan diğer seyreltme hacimleri de EK-8’de verilmiştir.

Ekstrakt faza alınan SBH’in kantitatif analizi

Ekstraksiyon sonrasında ekstrakt faza alınan SBH kantitatif analizinin yapılması için başlangıçta eklenen EDA’nın tamamının ekstrakt faza geçtiği varsayımı yapılarak farklı $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre seyreltmeler yapılmıştır. Fakat ekstrakt faz için oluşturulan kalibrasyon eğrisinde EDA’nın iyonlaşmasını ve dolayısıyla SBH pikinin gözlenmesini sağlamak amacı ile ortama destek elektrolit olarak 0,1M NaClO_4 eklenmiştir. Bu nedenle ekstrakt faza alınan SBH’in kantitatif analizinin yapılmasında, ekstrakt fazdan alınan 1 mL numune üzerine $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre farklılık gösteren miktarlarda saf su eklenerek çözeltinin molaritesi kalibrasyon eğrisinde kullanılan molarite olan 0,29M’a düşürülmüş, daha sonra konsantrasyonu 0,29 M olan bu çözeltiden de 1mL alınarak üzerine 9 mL 0,1M NaClO_4 eklenerek 10mL’lik hücrede voltamogram çekilmiştir.

Ancak SBH yüzdesi ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranı arttıkça bazı numuneler için pik yüksekliği sınır aşımı değeri (overflow) verdiğiinden, saf su eklenmesinin ardından son molariteyi değiştirmeden sadece hacmi artırmak amacı ile molaritesi 0,29 M olan çözelti üzerine 9 mL 0,29 M EDA çözeltisi eklenmiş, daha sonra bu çözeltiden 1mL alınarak üzerine tekrar 9 mL 0,1 M NaClO_4 eklenmiştir.

Hacim oranı $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 0,5$ ’de ekstrakt faz için saf su ile yapılan örnek seyreltme miktarları Çizelge 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. Ekstrakt faz için saf su ile yapılan seyreltme hacimleri
 $[V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 0,5]$

%SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$, g	$V_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}}$, mL	$m_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}}$, g	$V_{\text{E-faz}}$, mL	$M_{\text{EDA}}^{\text{E-faz}}$, M	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, mL
2	0,272	5	4,5	7	10,7	36
4	0,560	5	4,5	7	10,7	36
6	0,867	5	4,5	7	10,7	36
8	1,194	5	4,5	7	10,7	36
10	1,540	5	4,5	7	10,7	36
12	1,914	5	4,5	7	10,7	36

Örnek hesaplama

% 4 (a/a) SBH içeren 10 mL alkali çözelti için;

$$V_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}} = 5 \text{ mL}$$

$$m_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}} = d_{\text{EDA}} \times V_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}}$$

$$= (0,9 \text{ g/mL}) \times (5 \text{ mL}) = 4,5 \text{ g}$$

ekstraksiyon sonrası ekstrakt faz hacmi, $V_{\text{E-faz}} = 7 \text{ mL}$

$$M_{\text{ekstrakt,EDA}} = n_{\text{EDA}} / V_{\text{E-faz}}$$

$$n_{\text{EDA}} = (m_{\text{i,EDA}}) / M_{\text{w,EDA}}$$

$$= (4,5\text{g}) / (60,1 \text{ g/mol}) = 0,075 \text{ mol}$$

$$M_{\text{EDA}}^{\text{E-faz}} = (0,075 \text{ mol} / 7 \text{ mL}) \times 1000 = 10,7 \text{ M EDA}$$

$$M_{\text{EDA}}^{\text{E-faz}} \times V_{\text{E-faz}} = M_{\text{EDA}} \times V_{\text{T}}$$

$$10,7 \text{ M} \times 1 \text{ mL} = 0,29 \text{ M} \times V_{\text{T}}$$

$V_{\text{T}} = 37 \text{ mL} \rightarrow 1 \text{ mL}$ ekstrakt faz numunesi üzerine eklenmesi gereken saf su miktarı;

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 37 \text{ mL} - 1 \text{ mL} = \underline{36 \text{ mL}}$$

$V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 1$ ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 2$ için saf su ile ekstrakt fazda yapılan diğer seyreltme hacimleri de EK-8’de verilmiştir.

3.2. Alkali Ortamdan Sodyum Borhidrür Ekstraksiyonu

Uygun analiz yönteminin belirlenmesinin ardından SBH’in ekstraksiyonu ile ilgili detaylı deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bunun için kullanılan kimyasallar ve kullanılan cihazlar aşağıda verilmektedir.

Kullanılan kimyasallar ve cihazlar

Kullanılan kimyasallar

Deneysel çalışmalarda;

- Kütlece %1-12 arasında değişen oranlarda NaBH_4 çözeltisi,
 - Alkali ortam sağlamak için kütlece %30’luk NaOH çözeltisi,
 - Çözücü olarak etilendiamin (EDA, %99 saflıkta)
 - Alternatif çözücü olarak izopropilamin (İPA, %99 saflıkta) kullanılmıştır.
- Kullanılan tüm kimyasallar Merck markadır.

Kullanılan cihazlar

- Gerekli tartımların yapılması amacıyla Scientech SA80 marka terazi ($80 \text{ g} \pm 0,0001 \text{ g}$) kullanılmıştır.

Deneysel yöntem

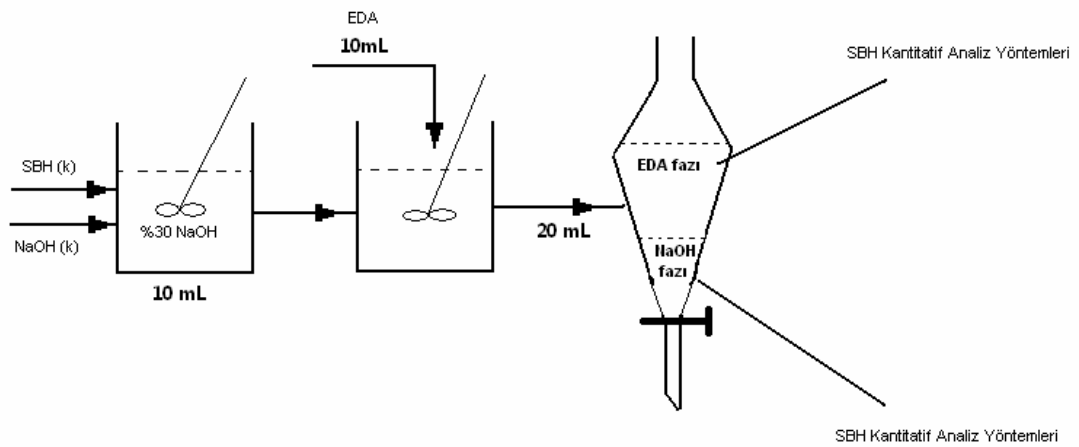
Alkali çözeltiden sodyum borhidrür ekstraksiyonunda literatürde [17,39] verilen verilere dayanarak alkali ortam olarak kütlece %30 NaOH çözeltisi belirlenmiş ve bu çözelti içerisinde kütlece % 1-12 arasında değişen oranlarda sodyum borhidrür

kullanılmıştır. Çözücü olarak etilendiamin (EDA) ile çalışılmıştır. Fakat izopropilamin (İPA) de alternatif çözücü olarak ön deneylerde kullanılmıştır.

Besleme çözeltisi (NaOH çözeltisi) hazırlamak için önce 70 g saf su ve 30 g NaOH karıştırılarak kütlece %30'luk NaOH çözeltisi (burada hacim artışı ile birlikte toplam hacim 76 mL olarak bulunmuştur) elde edilmiştir. Daha sonra 10 mL besleme çözeltisi için Çizelge 3.3'de verilen miktarlarda $SBH_{(k)}$ ve $NaOH_{(k)}$ eklenerek %1-12 (a/a) arasında farklılık gösteren SBH yüzdeleri elde edilmiştir. Hazırlanan bu besleme çözeltisi üzerine 0,5-1 ve 2 hacimsel oranlarını sağlamak için sırasıyla 5, 10 ve 20 mL EDA eklenerek manyetik karıştırıcıda yaklaşık 10 sn karıştırılmıştır. Ardından bu karışım ayırma hunisine alınarak sıcaklık değerlerini 25, 35 ve 45 °C'de sabit tutmak amacı ile su banyosunda 10, 30 ve 120 dakika bekletilmiştir. Belirlenen süre sonunda faz ayrımı gözlenmiş, rafinat faz ve ekstrakt faz ayrılmıştır. Rafinat faz, NaOH'ce zengin, ekstrakt faz ise EDA'ce zengindir. Daha sonra ayrılan rafinat faz ve ekstrakt fazda, belirlenen analiz yöntemleri ile SBH'in kantitatif analizi yapılmıştır. Deneysel yöntem basit bir şekilde Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.3. 10 mL % 30 (a/a) NaOH çözeltisi içerisinde %1-12 (a/a) SBH içeren besleme çözeltisi hazırlanmasında kullanılan başlangıç SBH ve NaOH miktarları

$V_{\text{besleme çözeltisi}}$, mL	%SBH (a/a)	% NaOH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$, g	$m_{\text{NaOH}}^{\text{başlangıç}}$, g
10	1	30	0,134	0,057
10	2	30	0,272	0,117
10	3	30	0,414	0,178
10	4	30	0,560	0,240
10	5	30	0,712	0,305
10	6	30	0,867	0,372
10	7	30	1,028	0,441
10	8	30	1,194	0,512
10	9	30	1,365	0,585
10	10	30	1,540	0,661
10	11	30	1,725	0,739
10	12	30	1,914	0,820



Şekil 3.2. Ekstraksiyon işleminin şematik gösterimi

3.2.1. Ön deneyler

Literatür incelendiğinde [17,40] SBH ekstraksiyonu sonrasında ayrılan ekstrakt faza seyreltik NaOH çözeltisinin eklendiği, böylelikle çözücünün seyreltik NaOH fazına geçerek çözücü geri kazanımının yapıldığı belirtilmiştir. Bunun üzerine çözücü geri kazanımı ile ilgili deneyler yapılmıştır.

Kullanılan kimyasallar

Deneysel çalışmalarda;

- Farklı konsantrasyonlarda NaOH çözeltisi,
- İzopropilamin (İPA, %99 saflıkta),
- Etilendiamin (EDA, %99 saflıkta) kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar Merck markadır.

Kullanılan cihazlar

- Gerekli tartımların yapılması amacıyla Scientech SA80 marka terazi ($80\text{ g} \pm 0,0001\text{ g}$)
- Memmert marka su banyosu,
- Velp Scientifica marka ısıtıcılı karıştırıcı kullanılmıştır.

Deneysel yöntem

Bu kapsamda ilk olarak NaOH'in EDA içerisindeki çözünürlüğü, ardından EDA-H₂O çözünürlüğü ve EDA-NaOH-H₂O sistemi incelenmiştir. Ayrıca benzer olarak izopropilamin (IPA) ile de IPA-NaOH-H₂O sistemi üzerine deneyler yapılmıştır.

NaOH'in EDA içerisinde çözünürlüğünün incelenmesi

Oda sıcaklığı (22°C) ve 85°C'de ($K.N_{EDA} = 117$ °C), 25 mL EDA içerisinde NaOH'in çözünürlüğü incelenmiştir. 0,001 g aralıklarla NaOH tartılmış ve manyetik karıştırıcıda karıştırma yapılarak deney gerçekleştirilmiştir.

EDA-H₂O çözünürlüğünün incelenmesi

Oda sıcaklığında (22 °C) 10 mL saf su üzerine toplamda 20 mL olacak şekilde damla damla EDA eklenmiştir. Aynı şekilde 10 mL EDA üzerine toplamda 20 mL olacak şekilde saf su eklenerek EDA-H₂O çözünürlüğü incelenmiştir.

EDA-NaOH-H₂O sistemi

Seyreltik NaOH çözeltisi kullanılarak EDA geri kazanımı ile ilgili deneyler yapmak için her birisi 30 mL olmak üzere 0,05M, 0,1M, 0,5M, 2M, 5M, 7M ve 10,4 M (kütlece %30) NaOH çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu NaOH çözeltilerinden 10 mL alınıp üzerine toplamda 20 mL olacak şekilde EDA, 10mL EDA üzerine toplamda 20 mL olacak şekilde damla damla belirtilen konsantrasyonlara sahip NaOH çözeltisi eklenmiş ve faz ayrımı gözlenip gözlenmediği incelenmiştir. Böylelikle hangi konsantrasyonda NaOH çözeltisi ile EDA arasında faz ayrımı gözlenebileceğinin bulunması amaçlanmıştır.

Faz ayrımı gözlenen NaOH konsantrasyonu belirlendikten sonra V_{EDA}/V_{NaOH} hacim oranı değiştirilerek konsantre (derişik) ve seyreltik NaOH çözeltileri ve EDA/IPA ile deneyler yapılmıştır.

İPA-NaOH-H₂O sistemi

İPA-NaOH-H₂O sisteminin incelenmesi amacıyla, konsantre (derişik) ve seyreltik NaOH çözeltileri ve İPA ile deneyler yapılmıştır. Başlangıç $V_{İPA}/V_{NaOH}$ hacim oranı değiştirilmiş, bu değerler Çizelge 3.4'de verilmiştir. 10 mL 0,5M, 1M ve 8M NaOH

çözeltileri hazırlanmış ve üzerine yine Çizelge 3.4’de verilen oranlarda İPA eklenerek faz ayrımı olup olmadığı gözlenmiştir.

EDA ve IPA için değiştirilen hacim oranı değerleri Çizelge 3.4’de verilmektedir.

Çizelge 3.4. Kullanılan çözücü ve NaOH çözeltisi hacim oranları

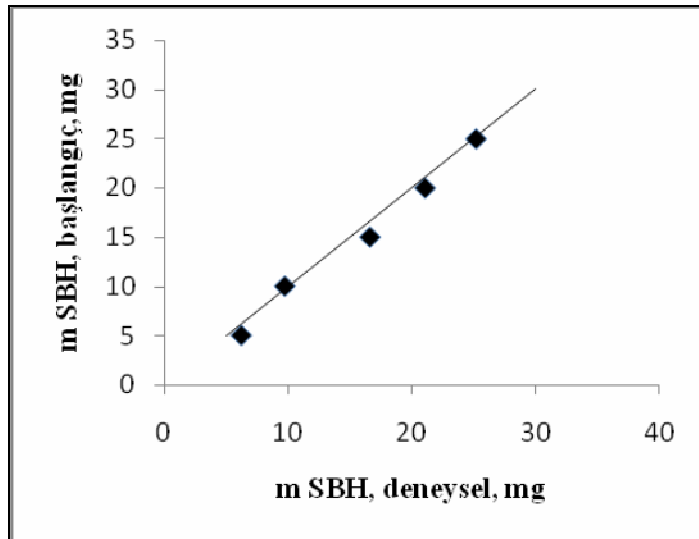
Çözücü (EDA/IPA)	NaOH çözeltisi
1	3
2	3
3	3
6	3
9	3

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sodyum Borhidrür Kantitatif Analiz Yöntemleri

4.1.1. İyodometrik yöntem sonuçları

İyodometrik yöntem ile ilgili çalışmalarda öncelikle kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bunun için bilinen miktarlarda SBH kullanılarak metodun uygulanabilirliği incelenmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi Eş. 3.1’de verilen denklem kullanılarak deneysel olarak bulunan SBH miktarı ile başlangıçta eklenen SBH miktarları karşılaştırılmıştır. Yöntem için oluşturulan kalibrasyon eğrisi hem kütle hem de konsantrasyon olmak üzere iki farklı şekilde ifade edilebilir. Şekil 4.1’de kütle bazında oluşturulan kalibrasyon eğrisi, Şekil 4.2’de de konsantrasyon bazında oluşturulan kalibrasyon eğrisi verilmektedir.

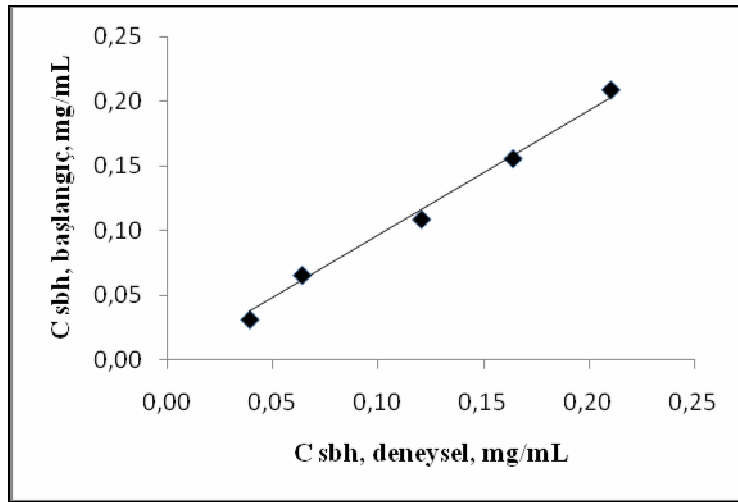


Şekil 4.1. İyodometrik yöntem için kütle bazında oluşturulan kalibrasyon eğrisi

Öncelikle Şekil 4.1 incelendiğinde iyodometrik yöntem ile ilgili deneylerde teorik olarak hesaplanan SBH miktarının, başlangıçta eklenen SBH miktarından daha fazla çıktığı görülmektedir. Benzer sonuçların elde edildiği literatürde de belirtilmiştir [30,33]. Eğer başlangıçta eklenen SBH miktarı 10 mg’dan düşük ise hata oranı

artmaktadır. Ayrıca yöntem ile 30-35 mg üzerinde SBH miktar tayini de gerçeğe yakın sonuçlar vermemektedir. Analiz için en uygun SBH miktarı 20-25 mg olarak belirlenmiştir.

Oluşturulan kalibrasyon eğrisi konsantrasyon cinsinden ifade edildiğinde Şekil 4.2 elde edilmiştir.



Şekil 4.2. İyodometrik yöntem için konsantrasyon bazında oluşturulan kalibrasyon eğrisi

Şekil 4.2’de ise çalışılan konsantrasyon aralığında, başlangıç konsantrasyonları ile bu yöntem ile belirlenen deneysel konsantrasyonlar arasındaki farkların %25’lere ulaştığı görülmektedir. Bu nedenle ekstraksiyon sonrası rafinat fazda kalan ve ekstrakt faza alınan SBH miktar tayini için iyodometrik yöntem tercih edilmemiştir.

Ayrıca Şekil 4.2 ile ilgili olarak Bölüm 3.1.1 incelendiğinde iyodometrik yöntemde deneyler sırasında numune üzerine eklenen hacimlerin bir kısmının sabit olduğu görülmektedir. Bu hacimler; 0,5 M NaOH (25 mL), 0,0417 M KIO₃ (35 mL), 2 M H₂SO₄ (20 mL) ve % 1 (a/a) nişasta (5 mL)’dir. Bunların dışında titrasyonda kullanılan sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃.5H₂O) hacmi değişmektedir. Şekil 4.2’de konsantrasyonlar hesaplanırken tüm hacimlerin toplamı kullanılmıştır. Deneyde harcanan tüm hacimler EK-9’da verilmektedir.

4.1.2. Spektrofotometrik yöntem sonuçları

UV spektrofotometresinin kullanıldığı bu yöntemde, SBH'in kantitatif analizinin yapılmasında, kalibrasyon eğrisinin oluşturulması ve rafinat faz ve ekstrakt fazda bulunan SBH miktar analizinin yapılması olarak iki deneysel yol izlenmiştir. Buna göre bu bölümde elde edilen sonuçlar yine bu başlıklara göre incelenecektir.

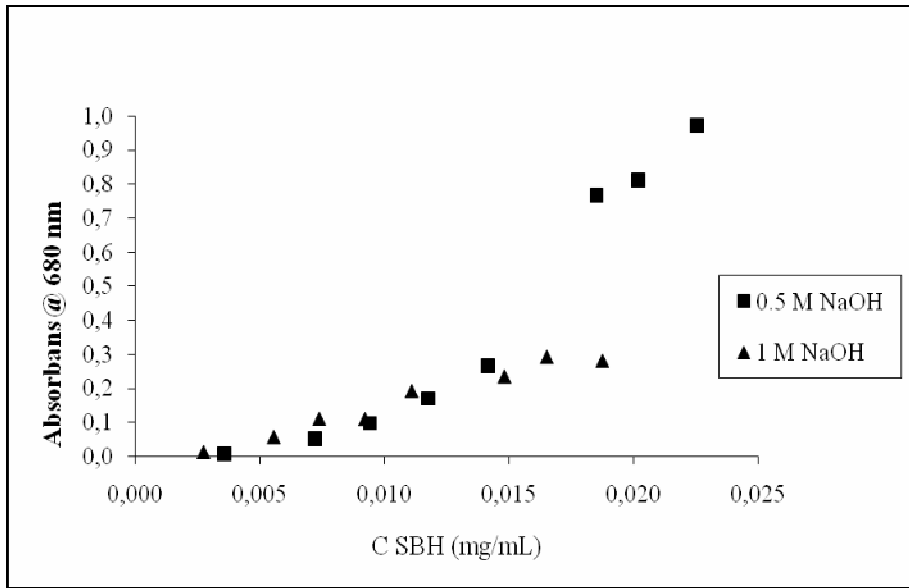
Spektrofotometrik yöntem için kullanılan kalibrasyon eğrisi

Kalibrasyon eğrisi oluşturulmasında 3 farklı parametre üzerinde çalışılmıştır. Bunlar;

- i. Seyreltmede kullanılan NaOH çözeltisinin molaritesi,
- ii. Referans madde,
- iii. H_2SO_4 ' in, pH ayarlaması sırasında ani veya yavaş eklenmesidir.

i.Seyreltmede kullanılan NaOH çözeltisinin molaritesi

0,5 M NaOH çözeltisi ve 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak seyreltmeler yapılmış ve iki farklı NaOH konsantrasyonuna ait kalibrasyon eğrileri birlikte Şekil 4.3'de verilmiştir.



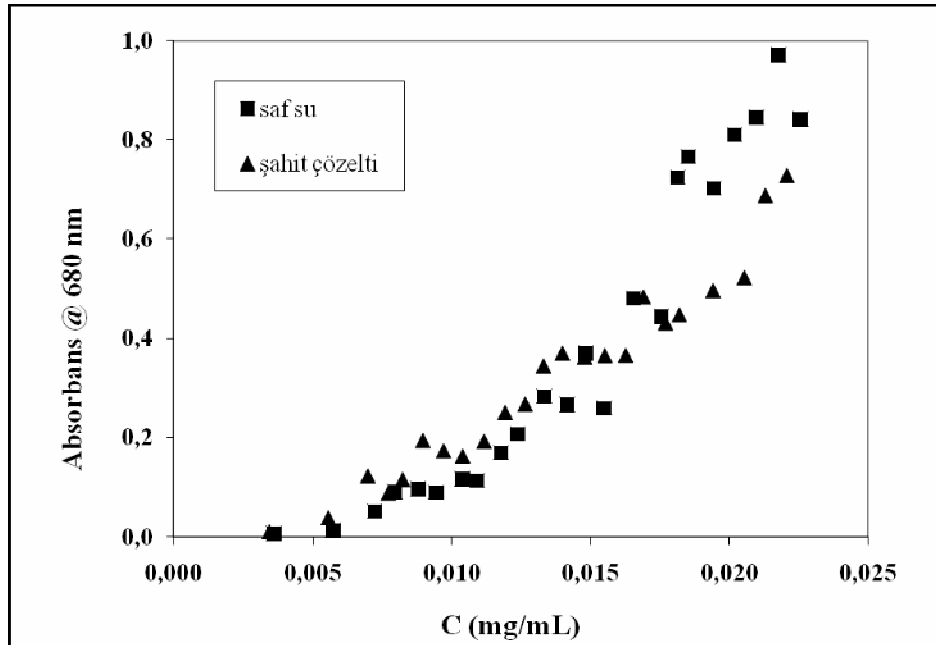
Şekil 4.3. Seyreltmede kullanılan NaOH çözeltisi molaritesinin kalibrasyon eğrisi üzerine etkisi [referans madde: saf su]

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi seyreltmeler 0,5 M NaOH çözeltisi ile yapıldığında ve 1 M NaOH çözeltisi ile yapıldığında kalibrasyon grafiğinde az bir farklılık göze çarpmaktadır. Özellikle 0,0025 – 0,015 mg/mL SBH konsantrasyonlarına sahip örnekler için bu tutarlılık daha fazladır. Ancak iyodometrik yöntemde ve voltametrik yöntemde 0,5M NaOH çözeltisi kullanıldığından uygulamada kolaylık olması açısından spektrofotometrik yöntemde de 0,5M NaOH ile seyreltmelerin yapılması tercih edilmiştir.

ii. Referans madde

UV spektrofotometresi kullanılırken referans olarak kullanılan madde seçimi absorbans değerinin doğru okunmasında önemli bir yere sahiptir. Spektrofotometrik yöntem için temel olarak alınan makalede [31] referans madde olarak saf suyun kullanıldığı belirtilmiştir. Fakat SBH analizi yapılırken ortamda, SBH dışında, NaOH, H_2SO_4 ve $H_3PW_{12}O_{40}^{-3}$ maddeleri de bulunmaktadır. Bu nedenle referans madde olarak içerisinde analizi yapılacak maddenin, yani SBH’in bulunmadığı bir çözelti (şahit çözelti) kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmüştür. Referans

olarak saf suyun ve şahit çözeltinin kullanılmasıyla oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.4’de verilmektedir



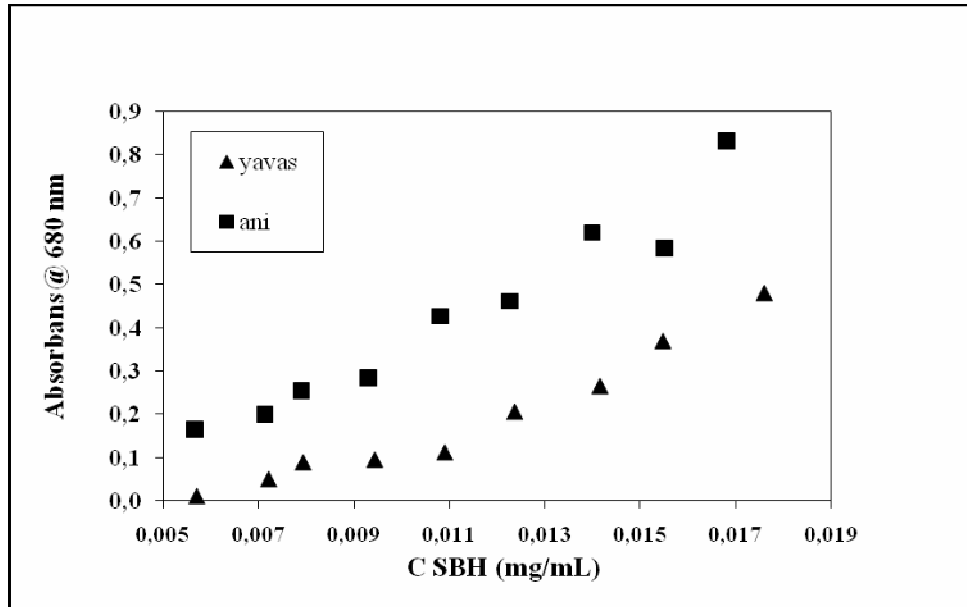
Şekil 4.4. Referans madde seçiminin kalibrasyon eğrisi üzerine etkisi

Şekil 4.4’de görüldüğü gibi referans olarak saf suyun ve içerisinde SBH’in bulunmadığı karışımın (şahit çözelti) kullanılarak oluşturulduğu kalibrasyon eğrileri birbirleri ile tutarlılık göstermektedir. Bu sebeple kullanımının ve hazırlanmasının daha kolay olması sebebiyle kalibrasyon eğrisi oluşturulmasında saf suyun kullanımına karar verilmiştir.

iii. H₂SO₄’ in pH ayarlaması sırasında ani veya yavaş eklenmesi:

Deneysel kısımda da bahsedildiği gibi, nötr çözeltisinin absorbans değeri ölçülmekte, bunun için de bazik olan ortamın pH’ının düşürülmesinde H₂SO₄ kullanılmaktadır. Fakat yapılan deneyler esnasında H₂SO₄’in eklenme hızının pH değeri ve absorbans değerleri üzerinde etkileri olduğu görülmüştür. H₂SO₄ büret kullanılarak hızlı bir şekilde eklendiğinde pH 7’ye daha hızlı gelmekte fakat 30-60 saniye beklemenin ardından pH değerinin yeniden yükseldiği gözlenmiştir. Bu da absorbans değerlerine

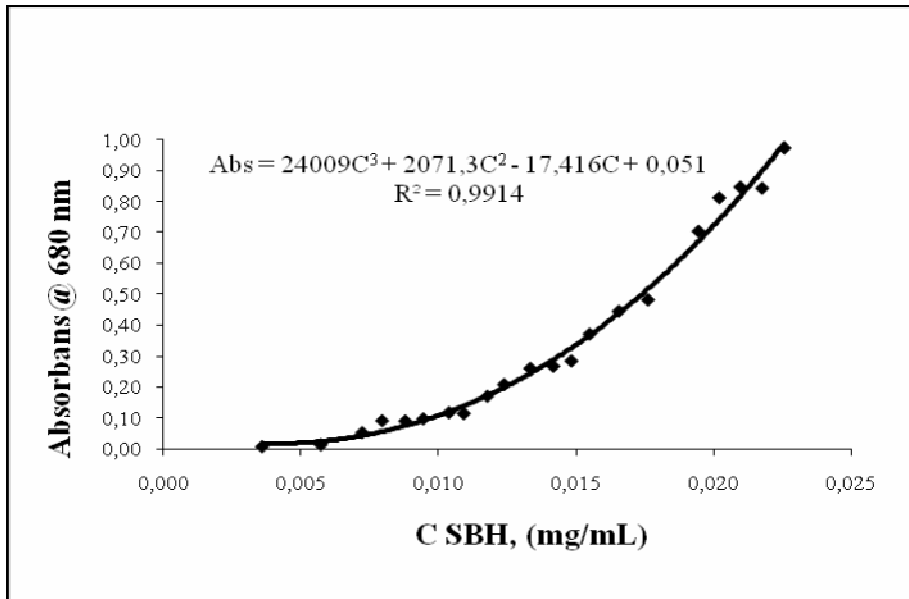
yansımaktadır. H_2SO_4 'in hızlı ve yavaş eklenmesiyle oluşturulan kalibrasyon eğrileri Şekil 4.5'de verilmektedir.



Şekil 4.5. H_2SO_4 'in ani veya yavaş eklenmesinin kalibrasyon eğrisi üzerine etkisi

Şekil 4.5'de de görüldüğü gibi absorbans değerleri arasında oldukça farklılıklar görülmektedir. Fakat pH değerinin H_2SO_4 'in büret yardımıyla yavaş, yani damla damla, eklenmesiyle 7 değerinde sabit kaldığı, değişmediği gözlemlendiğinden kalibrasyon eğrisi oluşturulması esnasında asitin yavaş eklenmesine karar verilmiştir. Tüm bu parametreler dikkate alındığında spektrofotometrik yöntem için kalibrasyon eğrisi oluşturulması esnasında seyreltme için 0,5 M NaOH çözeltisinin kullanılmasına, referans madde olarak saf suyun kullanılmasına ve pH ayarlaması yapılması esnasında eklenen H_2SO_4 'in yavaş eklenmesine karar verilmiştir.

Buna göre, kalibrasyon eğrisi oluşturulurken seyreltmelerde 0,5 M NaOH çözeltisi ve referans madde olarak saf su kullanılmış ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltisi yavaş eklenmiştir. Oluşturulan kalibrasyon eğrisi Şekil 4.6'da verilmektedir.



Şekil 4.6. Spektrofotometrik yöntem için kullanılan kalibrasyon eğrisi

Ekstraksiyon sonrası ayrılan rafinat faz ve ekstrakt fazda kalan SBH'in spektrofotometrik yöntemle kantitatif analizinin yapılmasında Şekil.4.6'da verilen kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır ve kalibrasyon grafiğine ait denklem Eş. 4.1'de verilmektedir.

$$\text{Absorbans} = 24009C^3 + 2071,3C^2 - 17,416C + 0,051 \quad (4.1)$$

Burada, seyreltik çözeltiler için absorbansın konsantrasyonla değişiminin lineer olması beklenir. Fakat Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi özellikle eğrinin bitiş noktalarında doğrusallıktan sapma gözlenmektedir. Bilinmeyen bir çözeltinin konsantrasyonunun bu tip kalibrasyon eğrileriyle doğru olarak tahmin edilmesi istendiğinden üçüncü dereceden polinomik bir eğri çizilmiştir. Doğrusallıktan sapmanın, heteropoli mavi türlerinin havadaki oksijen ile oksidasyona uğradıkları ve renksiz fosfotungstat formuna dönüşmeleri sebebiyle meydana geldiği tahmin edilmektedir. Eğer numune havadaki oksijene maruz kalırsa absorbans zamanla azalabilmektedir. Bu nedenle deneylerin oldukça hızlı bir şekilde yapılması önemlidir.

SBH'in rafinat faz ve ekstrakt fazda kantitatif analizi

Yapılan ekstraksiyon işleminde besleme çözeltisi % 30 (a/a) NaOH çözeltisi ve %1-12 (a/a) aralığında değişen oranlarda SBH içeren çözeltidir. Ekstraksiyon süresi 30 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranı 1 ve ortam sıcaklığında (22 °C) çalışılmıştır. Besleme çözeltisi hacmi 10mL ve çözücü hacmi de yine 10 mL'dir. Bu durumda ekstraksiyon sonrası rafinat faz hacmi 6mL, ekstrakt faz hacmi ise 14 mL olarak kaydedilmiştir. Rafinat fazda ve ekstrakt fazda kalan SBH analizi için Şekil 4.6'da verilen kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır.

Rafinat fazda kalan SBH'in kantitatif analizi

Ekstraksiyon sonrası rafinat fazın ayrılmasından sonra rafinat fazdan 1 mL alınıp değişen oranlarda 0,5 M NaOH çözeltisi kullanılarak seyreltmeler yapılmış ve absorbans değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.6'da verilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak kaydedilen absorbans değerlerine karşılık gelen SBH konsantrasyonları okunmuştur. Buna göre rafinat fazda kalan SBH miktar tayini sonuçları Çizelge 4.1'de verilmektedir

Çizelge 4.1 Spektrofotometrik yöntem ile rafinat fazda analiz edilen SBH miktarları

% SBH (a/a)	Seyreltme Faktörü, SF	Abs.@680 nm	C_{SBH} , mg/mL	$V_{\text{R-faz}}$, mL	$m_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$,mg
1	31,5	0,003	0,0000	6	0
2	32	0,016	0,0039	6	0,8
3	43,8	0,051	0,0077	6	2
4	44	0,061	0,0082	6	2,2
5	55,8	0,215	0,0127	6	4,3
6	56,5	0,514	0,0176	6	6

Çizelge 4.1. (Devam) Spektrofotometrik yöntem ile rafinat fazda analiz edilen SBH miktarları

% SBH (a/a)	Seyreltme Faktörü, SF	Abs.@680 nm	C _{SBH} , mg/mL	V _{R-faz} , mL	m _{SBH} ^{R-faz} ,mg
7	57	0,547	0,0180	6	6,1
8	68,5	0,734	0,0201	6	8,3
9	69	0,795	0,0207	6	8,6
10	80	0,816	0,0209	6	10,1
11	93,6	0,911	0,0219	6	12,3
12	129	0,937	0,0221	6	17,1

Çizelge 4.1’de verilen değerler ile ilgili örnek bir hesaplama aşağıda verilmektedir.

% 6 (a/a) SBH içeren çözelti için;

$$V_{\text{numune}} = 1 \text{ mL}$$

$$V_{0,5 \text{ M NaOH}}^{\text{Seyreltme}} = 39 \text{ mL (Harcanan NaOH miktarı EK-2’de verilmektedir.)}$$

$$V_{0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4} = 16,5 \text{ mL (Harcanan H}_2\text{SO}_4 \text{ miktarı EK-2’de verilmektedir.)}$$

$$V_{\text{TOPLAM}} = V_{0,5 \text{ M NaOH}}^{\text{Seyreltme}} + V_{0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4} = 39 + 16,5 = 55,5 \text{ mL}$$

Seyreltme faktörü ise;

$$\text{Seyreltme Faktörü (SF)} = \frac{(\text{başlangıçta alınan numune hacmi}) + (\text{analiz sırasında eklenen tüm hacimler})}{(\text{başlangıçta alınan numune hacmi})} \quad (4.2)$$

Şeklinde tanımlanırsa,

$$SF = \frac{1 + 55,5}{1} = 56,5$$

%6 (a/a) SBH örneğinde rafinat faz için okunan absorbans değeri 0,514’tür. Ölçülen absorbans kalibrasyon eğrisi denkleminde (Bkz. Eş. 4.1) yerine koyulursa SBH

konsantrasyonu ,C (mg/mL), 0,0176 mg/mL olarak bulunur. Bu değ er numunede bulunan SBH konsantrasyonudur. Orijinal SBH konsantrasyonuna yani rafinat fazda bulunan SBH konsantrasyonuna geçmek için;

$$C_{\text{orjinal}} = C_{\text{numune}} \times SF$$

$$= 0,0176 \times 56,5 = 0,9944 \text{ mg/mL}$$

Bu değ er, rafinat fazda bulunan SBH konsantrasyonudur. Rafinat fazda bulunan SBH miktarı ise;

$$m_{\text{SBH}} = C_{\text{orjinal}} \times V_{\text{R-faz}}$$

$$= 0,9944 \times 6 = 0,006 \text{ g SBH} = 6 \text{ mg SBH}$$

Ekstrakt fazda alınan SBH'in kantitatif analizi

Ekstrakt fazda kalan SBH' in spektrofotometrik analizi için EDA'ce zengin olan ekstrakt fazda analizde karşılaşılan zorluklar nedeniyle EDA' in ortamdan uzaklaştırılması gerekmiştir. Ekstraksiyon sonrası ayrılan ekstrakt fazda buharlaştırma ile EDA ve su ortamdan uzakla tırılmı tır. Böylece kalan katı içeriği NaOH ve SBH' den oluşmaktadır. İlk olarak 1 M HCl ile katı içerisindeki NaOH miktarının tayin edilmesi ve bulunan NaOH miktarının toplam katı miktarından çıkartılarak SBH kütlesinin bulunması amaçlanmıştır. Buna göre elde edilen sonuçlar  izelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Spektrofotometrik yöntem ile ekstrakt fazda elde edilen SBH analiz sonuçları

% SBH (a/a)	m [*] _{kalan katı} , g	V _{katı üzerine eklenen} 0,5 M NaOH, mL	V _{harcanan} 1 M HCl, mL	M _{hesaplanan} NaOH, M	n _{NaOH} , mol	m _{NaOH} , g	m _{SBH} ^{E-faz} , g	m _{SBH} ^{başlangıç} , g	% fark ^{**}
1	0,8046	50	13	0,260	0,016	0,655	0,149	0,274	45
2	1,2928	50	15,5	0,310	0,020	0,812	0,481	0,544	12
3	1,4416	95	17,5	0,184	0,021	0,829	0,613	0,830	26
4	1,7849	105	27,5	0,262	0,035	1,388	0,397	1,121	65
5	2,0310	105	29	0,276	0,037	1,480	0,551	1,420	61
6	2,6604	105	30	0,286	0,039	1,543	1,118	1,740	36

* m_{kalan katı}, SBH ve NaOH içeren katıdır.

$$\% \text{ fark} = [(m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}} - m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}) / (m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}})] \times 100$$

Çizelge 4.2’de verilen değerlerle ilgili örnek bir hesaplama aşağıda verilmektedir;

% 6 (a/a) SBH içeren çözelti için;

$$m_{\text{kalan katı(NaOH+SBH)}} = 2,6604 \text{ g}$$

$$V_{\text{katı üzerine eklenen}}^{0,5 \text{ M NaOH}} = 105 \text{ mL}$$

$$V_{\text{harcanan}}^{1 \text{ M HCl}} = 30 \text{ mL}$$

$$M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{katı üzerine eklenen}}^{0,5 \text{ M NaOH}} = M_{\text{HCl}} \times V_{\text{harcanan}}^{1 \text{ M HCl}}$$

$$M_{\text{NaOH}} \times 105 \text{ mL} = 1 \text{ M} \times 30 \text{ mL}$$

$$M_{\text{NaOH}}^{\text{hesaplanan}} = 0,286 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{NaOH}} &= M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{toplam harcanan}} \\ &= 0,286 \text{ M} \times (0,105+0,03) \text{ L} \\ &= 0,0386 \text{ mol NaOH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{NaOH}} &= n_{\text{NaOH}} \times M_{\text{A,NaOH}} \\ &= 0,0386 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol} \\ &= 1,543 \text{ g NaOH} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{SBH}} &= m_{\text{kalan katı(NaOH+SBH)}} - m_{\text{NaOH}} \\ &= 2,6604 - 1,543 = 1,118 \text{ g SBH} \end{aligned}$$

$$\% \text{ fark} = [(m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}} - m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}) / (m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}})] \times 100$$

$$= [(1,740 - 1,118) / (1,740)] \times 100 = \%36$$

Çizelge 4.2 incelendiğinde ekstrakt fazda NaOH tayini için uygulanan HCl ile titrasyon yönteminde madde denkliği sağlanamamış, yaklaşık %12-65 arasında değişen farklılıklarla analiz yapılmıştır. Bunun sebebinin HCl'in iyonlaşmasıyla açığa çıkan H^+ iyonunun hem NaOH' den gelen Na^+ iyonlarını hem de $NaBH_4$ 'den gelen Na^+ iyonlarını bağlaması olduğu tahmin edilmektedir. Bu yöntemde madde denkleğinin sağlanamaması üzerine ekstrakt fazda kalan SBH tayini için rafinat fazda kalan SBH tayininde olduğu gibi UV spektrofotometresinin kullanılmasına karar verilmiştir. Bu deney için de yine ekstrakt fazda EDA ve su ortamdan uzaklaştırılmış, geriye kalan katı üzerine farklı seyreltme oranlarında 0,5M NaOH eklenmiş ve absorbans değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.6'da verilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak ekstrakt fazda bulunan SBH miktarları Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Spektrofotometrik yöntem ile ekstrakt fazda bulunan SBH miktarı

% SBH (a/a)	Seyreltme Faktörü, SF	Absorbans @680 nm	C_{SBH} , mg/mL	V_{E-faz} , mL	m_{SBH}^{E-faz} , g
1	74,5	0,311	0,0146	14	0,0543
2	74,5	0,328	0,0149	14	0,0557
3	85,5	0,334	0,0150	14	0,0639
4	86,5	0,574	0,0183	14	0,0792
5	86,5	0,639	0,0191	14	0,0830
6	97,5	0,641	0,0191	14	0,0931
7	98,5	0,655	0,0193	14	0,0948
8	122,5	0,735	0,0201	14	0,1233
9	122,5	0,768	0,0205	14	0,1259
10	136,5	0,774	0,0205	14	0,1406
11	147,5	0,805	0,0208	14	0,1542
12	159,5	0,837	0,0212	14	0,1693

Çizelge 4.3’de verilen değerler ile ilgili örnek bir hesaplama aşağıda verilmektedir;

% 6 (a/a) SBH içeren çözelti için;

$$V_{\text{katı üzerine eklenen 0,5M NaOH}} = 50 \text{ mL}$$

$$V_{\text{alınan}} = 1 \text{ mL}$$

$$V_{\text{seyreltme 0,5M NaOH}} = 79 \text{ mL}$$

$$V_{0,5M H_2SO_4} = 17,5 \text{ mL}$$

Eş. 4.2’den,

$$\text{Seyreltme Faktörü (SF)} = \frac{(\text{başlangıçta alınan numune hacmi}) + (\text{analiz sırasında eklenen tüm hacimler})}{(\text{başlangıçta alınan numune hacmi})}$$

$$= \frac{1 + (79 + 17,5)}{1} = 97,5$$

$$C_{\text{numune}} = 0,0191 \text{ mg/mL (Eş. 4.1)}$$

$$C_{\text{orjinal}} = C_{\text{numune}} \times \text{SF}$$

$$= 0,0191 \times 97,5$$

$$= 1,862 \text{ mg/mL}$$

$$m_{\text{SBH}} = C_{\text{orjinal}} \times V_{\text{katı üzerine eklenen 0,5M NaOH}}$$

$$= 1,862 \text{ mg/mL} \times 50 = 93,1 \text{ mg}$$

$$m_{\text{SBH}} = 0,0931 \text{ g}$$

SBH’in rafinat faz ve ekstrakt fazda kantitatif analiz sonuçları birlikte Çizelge 4.4’de verilmektedir.

Çizelge 4.4. Spektrofotometrik yöntem ile rafinat faz ve ekstrakt fazda SBH analiz sonuçları

% SBH (a/a)	$m_{SBH}^{başlangıç}$, g	m_{SBH}^{R-faz} , g	m_{SBH}^{E-faz} , g	m_{SBH}^{toplam} , g
1	0,134	0	0,0543	0,0543
2	0,272	0,0008	0,0557	0,0565
3	0,420	0,0020	0,0639	0,0659
4	0,560	0,0022	0,0792	0,0814
5	0,712	0,0043	0,0830	0,0872
6	0,870	0,0060	0,0931	0,0990
7	1,033	0,0061	0,0948	0,1010
8	1,194	0,0083	0,1233	0,1315
9	1,365	0,0086	0,1259	0,1345
10	1,542	0,0101	0,1406	0,1507
11	1,732	0,0123	0,1542	0,1665
12	1,918	0,0171	0,1693	0,1864

Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi başlangıçta eklenen SBH miktarı ile rafinat faz ve ekstrakt fazda analiz edilen SBH miktarları toplamı için madde denkliği sağlanamamıştır. SBH miktarının çok büyük bir kısmının ekstrakt faza geçmesinin beklendiğinden ve spektrofotometrik yöntemin düşük miktarlarda SBH analizinde daha doğru sonuçlar verdiği bilindiğinden sadece rafinat fazda analiz edilen SBH miktarı kullanılarak ve madde denkliği yapılarak çalışmalar değerlendirilmiştir. Buna göre elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5’de verilmektedir.

Çizelge 4.5. Rafinat fazda analiz edilen SBH miktarı baz alınarak elde edilen sonuçlar

% SBH (a/a)	$m_{SBH}^{başlangıç}$, g	m_{SBH}^{R-faz} , g	m_{SBH}^{E-faz} , g*	% ekstrakt faza alınan SBH
1	0,134	0,0000	0,134	100,00
2	0,272	0,0008	0,271	99,72
3	0,420	0,0020	0,418	99,52
4	0,560	0,0022	0,558	99,61
5	0,712	0,0043	0,708	99,40
6	0,870	0,0060	0,864	99,32
7	1,033	0,0061	1,027	99,40
8	1,194	0,0083	1,186	99,31
9	1,365	0,0086	1,356	99,37
10	1,542	0,0101	1,532	99,35
11	1,732	0,0123	1,720	99,29
12	1,918	0,0171	1,901	99,11

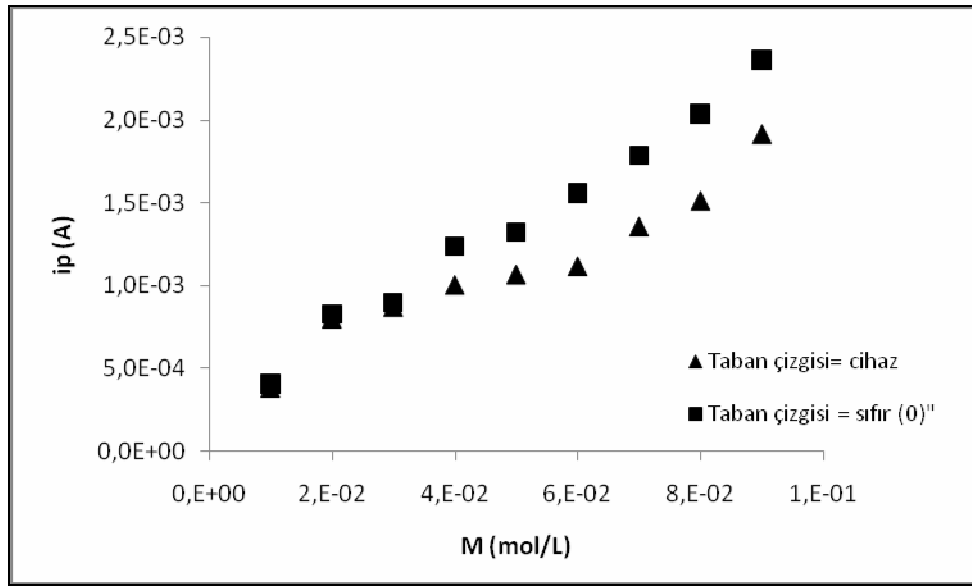
* $m_{SBH}^{E-faz} = m_{SBH}^{başlangıç} - m_{SBH}^{R-faz}$

4.1.3. Voltametrik yöntem sonuçları

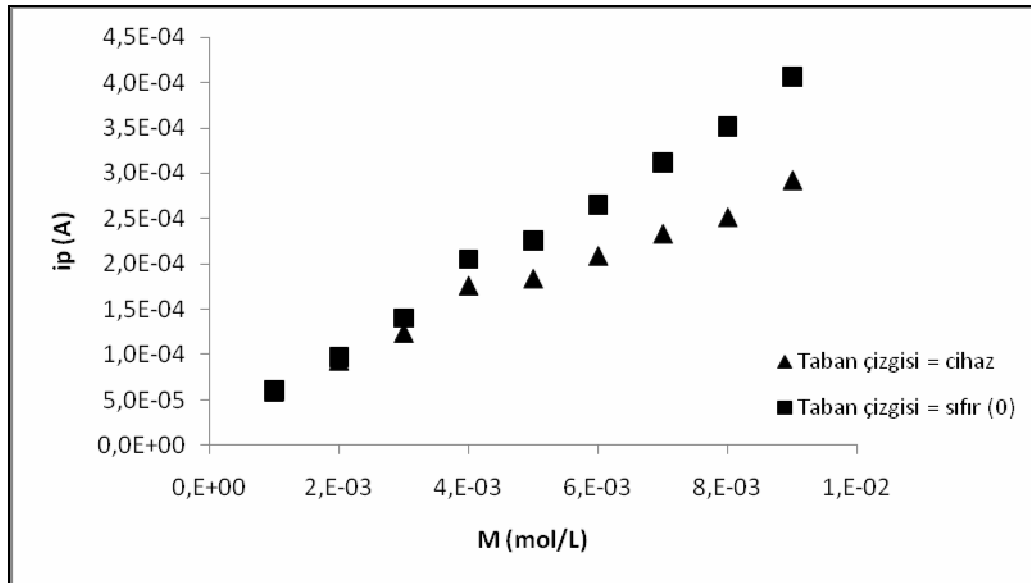
Voltametrik yöntemle SBH' in kantitatif analizi için ilk olarak kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrisi NaOH'ce zengin rafinat faz ve EDA'ce zengin ekstrakt faz için ayrı ayrı oluşturulmuştur. Pik yükseklikleri EK-4'te gösterildiği gibi hem taban çizgisi (baseline) sıfır "0" alınarak okunmuş hem de cihazın otomatik okuduğu değerler kullanılarak oluşturulmuştur.

Rafinat faz için oluşturulan kalibrasyon eğrisi

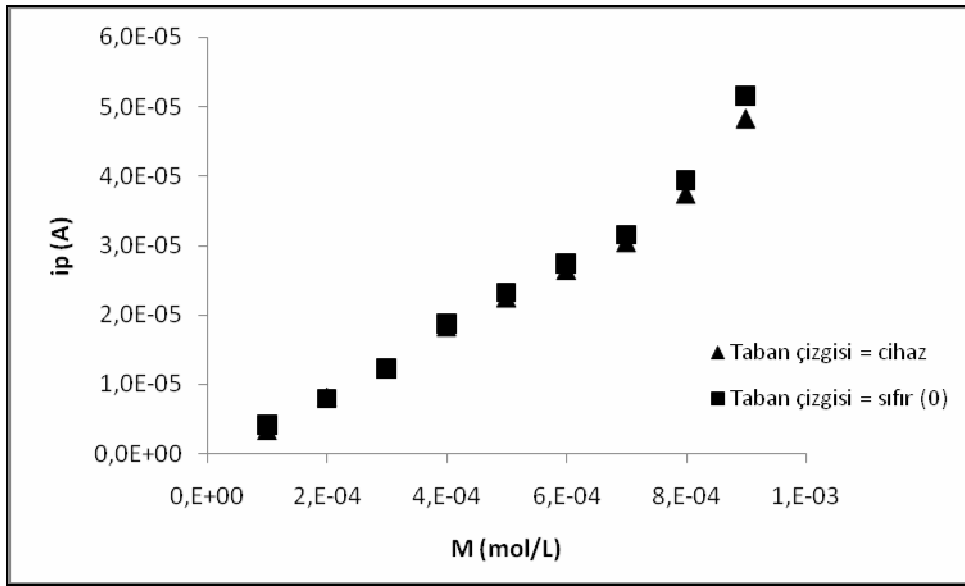
Rafinat faz için pik yükseklerinin hem cihaz tarafından hem de taban çizgisi sıfır "0" alınarak okunduğu kalibrasyon grafikleri birlikte sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve 4.9'da verilmektedir.



Şekil 4.7. 10^{-2} M seviyesinde SBH konsantrasyonu için iki farklı pik yüksekliği okuma yöntemi ile oluşturulan rafinat faz kalibrasyon grafikleri



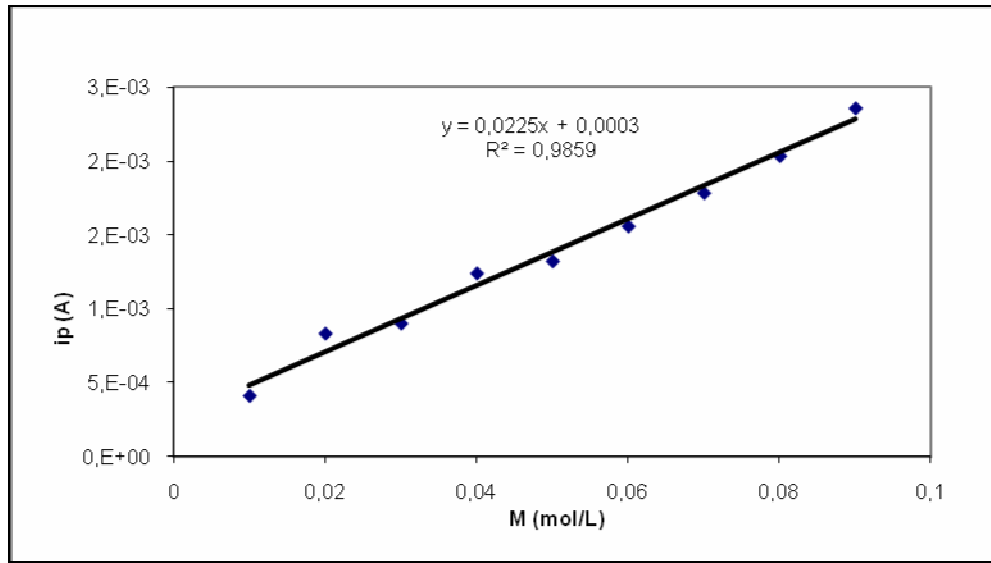
Şekil 4.8. 10^{-3} M seviyesinde SBH konsantrasyonu için iki farklı pik yüksekliği okuma yöntemi ile oluşturulan rafinat faz kalibrasyon grafikleri



Şekil 4.9. 10^{-4} M seviyesinde SBH konsantrasyonu için iki farklı pik yüksekliği okuma yöntemi ile oluşturulan rafinat faz kalibrasyon grafikleri

Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9 birlikte incelendiğinde pik yüksekliklerinin farklı yöntemlere göre okunmasının çok farklı sonuçlar vermediği görülmektedir. Bazı numunelerin pik yüksekliklerinin okunmasında otomatik olarak cihazın okuma yapmaması sebebiyle taban çizgisinin sıfır “0” alınarak okunduğu pik yükseklikleriyle oluşturulan kalibrasyon grafiğinin kullanılmasına karar verilmiştir.

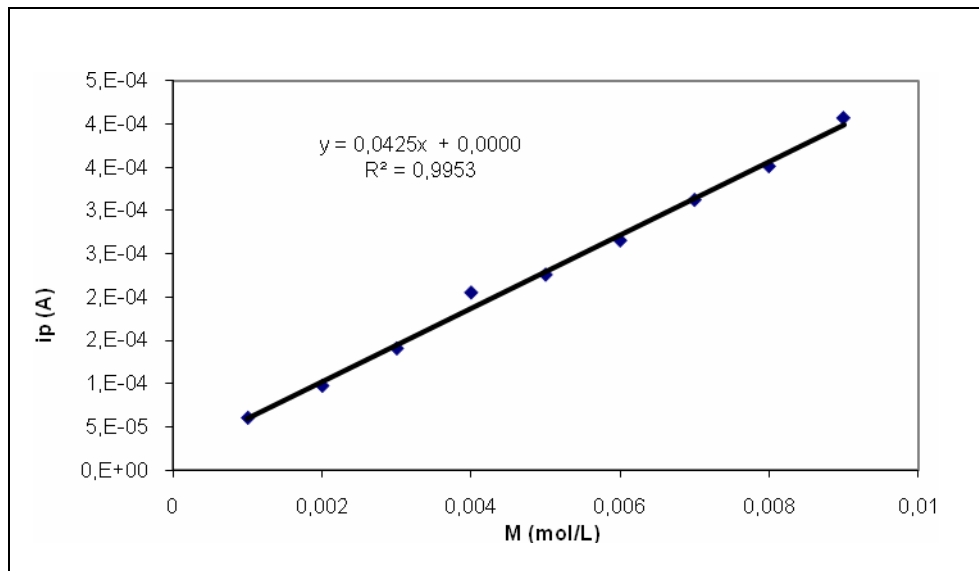
Rafinat faz için oluşturulan kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmektedir.



Şekil 4.10. Voltametrik yöntem kullanılarak 10^{-2} M seviyesinde SBH içeren çözelti için oluşturulan rafinat faz kalibrasyon eğrisi [0,5 M NaOH]

Şekil 4.10'da verilen kalibrasyon eğrisi denklemi aşağıda verilmektedir;

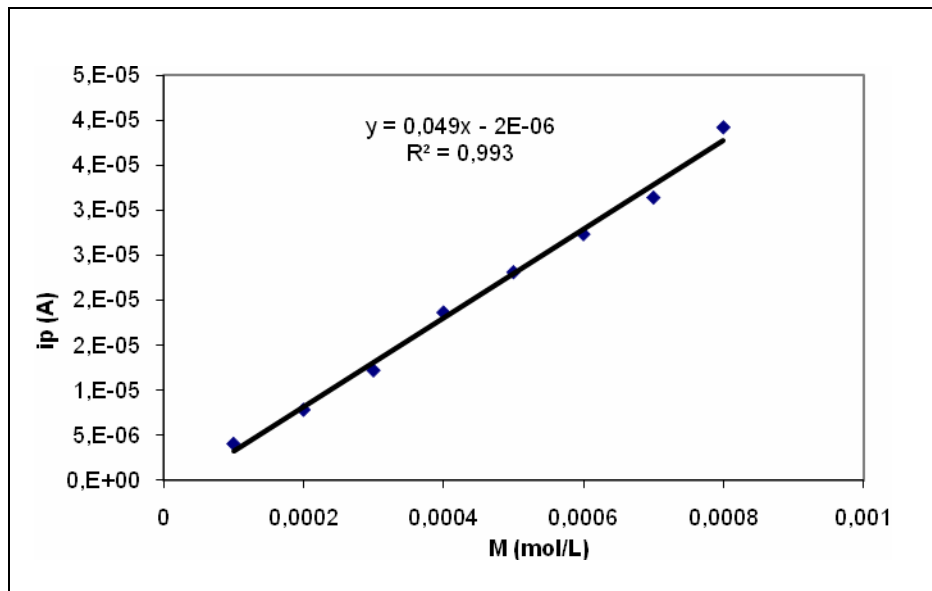
$$\text{Pik yüksekliği (ip)} = 0,0225 \text{ M} + 0,0003 \quad (4.4)$$



Şekil 4.11. Voltametrik yöntem kullanılarak 10^{-3} M seviyesinde SBH içeren çözelti için oluşturulan rafinat faz kalibrasyon eğrisi [0,5 M NaOH]

Şekil 4.11’de verilen kalibrasyon eğrisi denklemi aşağıda verilmektedir;

$$\text{Pik yüksekliği (ip)} = 0,0425 M + 0,000 \quad (4.5)$$



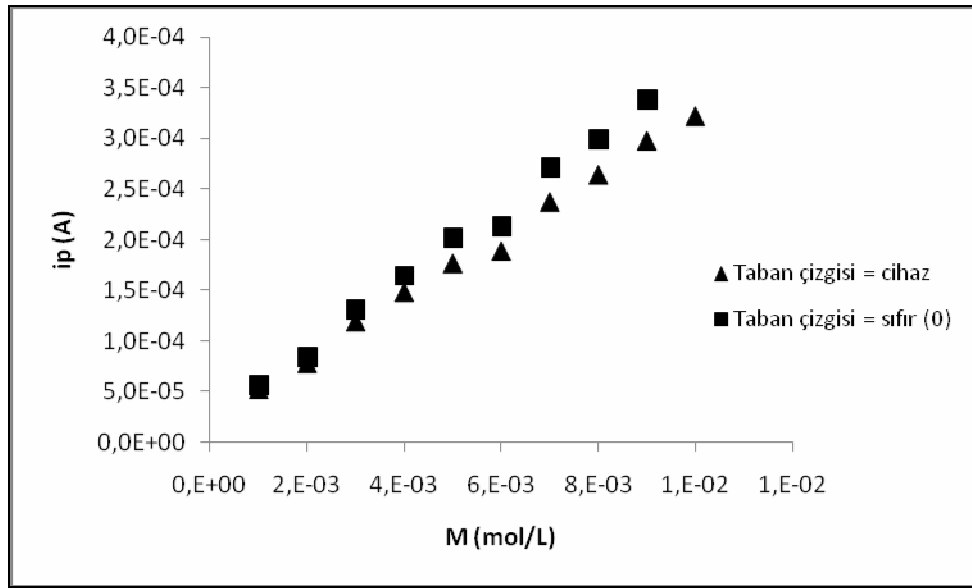
Şekil 4.12. Voltametrik yöntem kullanılarak 10^{-4} M seviyesinde SBH içeren çözelti için oluşturulan rafinat faz kalibrasyon eğrisi [0,5 M NaOH]

Şekil 4.12’de verilen kalibrasyon eğrisi denklemi aşağıda verilmektedir;

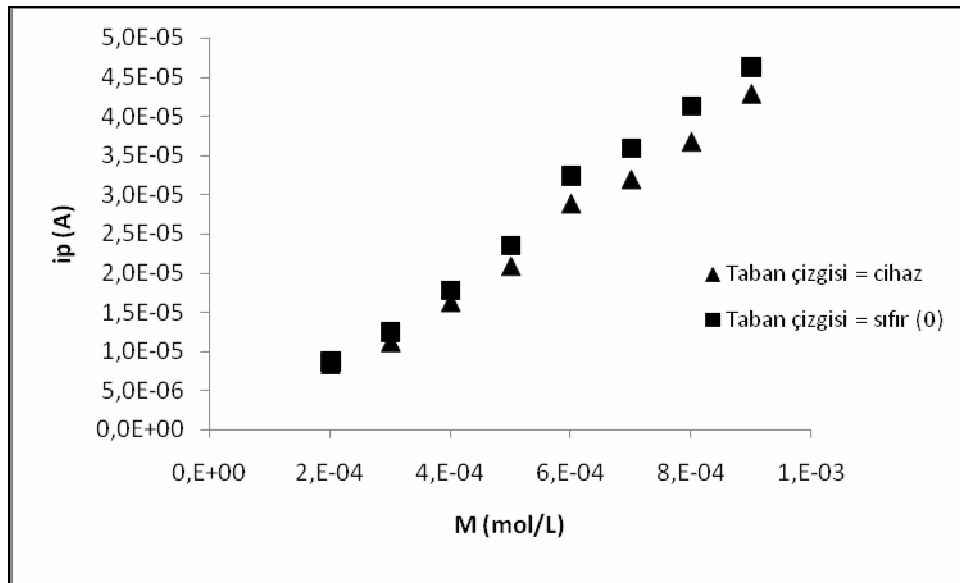
$$\text{Pik yüksekliği (ip)} = 0,049 M - 2E-6 \quad (4.6)$$

Ekstrakt faz için oluşturulan kalibrasyon eğrisi

Ekstrakt faz için oluşturulan kalibrasyon eğrisinde 0,29 M EDA ve destek elektrolit olarak 0,1 M sodyum perklorat (NaClO_4) ile yapılan seyreltme miktarları Ek-7’de verilmektedir. Bu seyreltmelere göre hazırlanan çözeltilere ait voltamogram pik yükseklikleri rafinat faz için oluşturulan kalibrasyon eğrisinde olduğu gibi cihazın otomatik okuduğu pik yükseklikleri ve taban çizgisinin sıfır olarak alınmasıyla okunan pik yüksekliği olmak üzere iki şekilde oluşturulmuştur. Bu farklı yöntemlere göre elde edilen grafikler birlikte Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmektedir.



Şekil 4.13. 10^{-3} M seviyesinde SBH konsantrasyonu için iki farklı pik yüksekliği okuma yöntemi ile oluşturulan ekstrakt faz kalibrasyon grafikleri

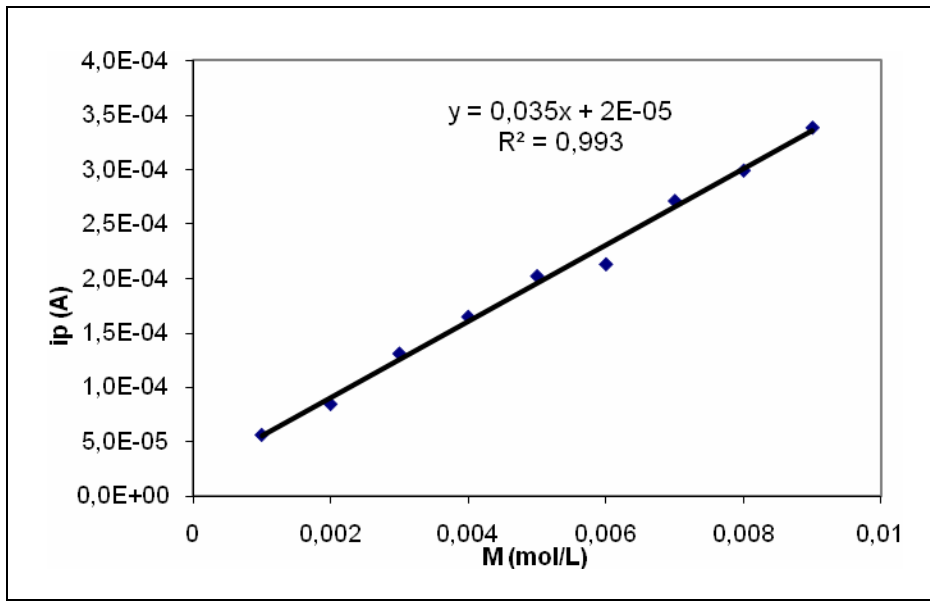


Şekil 4.14. 10^{-4} M seviyesinde SBH konsantrasyonu için iki farklı pik yüksekliği okuma yöntemi ile oluşturulan ekstrakt faz kalibrasyon grafikleri

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 birlikte incelendiğinde rafinat faz kalibrasyon eğrilerinde olduğu gibi pik yüksekliklerinin otomatik ve taban çizgisi sıfır alınarak okunmasıyla farklı sonuçlar elde edilmemiş, değerler birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Bu nedenle bazı numunelerin pik yüksekliklerinin okunmasında otomatik olarak cihazın

okuma yapmaması sebebiyle taban çizgisinin sıfır “0” alınarak okunduğu pik yükseklikleriyle oluşturulan kalibrasyon grafiğinin kullanılmasına karar verilmiştir.

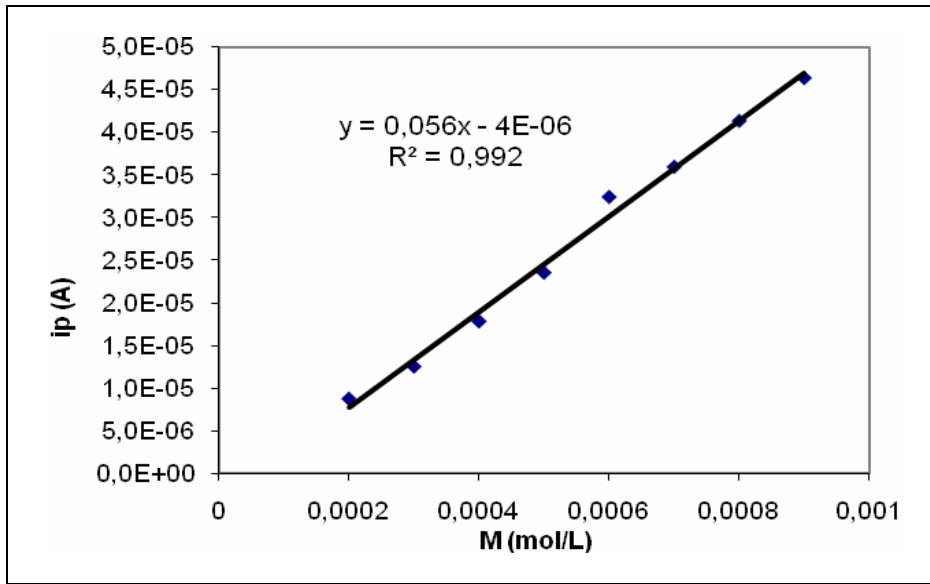
Ekstrakt faz için oluşturulan kalibrasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’da verilmektedir.



Şekil 4.15. Voltametrik yöntem kullanılarak 10^{-3} M seviyesinde SBH içeren çözelti için oluşturulan ekstrakt faz kalibrasyon eğrisi
[0,29 M EDA, 0,1 M NaClO₄]

Şekil 4.15’de verilen kalibrasyon eğrisi denklemi aşağıda verilmektedir;

$$\text{Pik yüksekliği (ip)} = 0,035 M + 2E-5 \quad (4.7)$$



Şekil 4.16. Voltametrik yöntem kullanılarak 10^{-4} M seviyesinde SBH içeren çözelti için oluşturulan ekstrakt faz kalibrasyon eğrisi
[0,29 M EDA, 0,1 M NaClO₄]

Şekil 4.16’da verilen kalibrasyon eğrisi denklemi aşağıda verilmektedir;

$$\text{Pik yüksekliği (ip)} = 0,056 \text{ M} - 4\text{E}-6 \quad (4.8)$$

Voltametrik yöntem için kalibrasyon eğrilerinin oluşturulmasının ardından yöntemin doğruluğunu ve güvenilirliğini incelemek amacıyla sabit sıcaklık ($T=35^{\circ}\text{C}$), sabit $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranında ($V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}=1$) ve sabit ekstraksiyon süresinde ($t_{\text{ekstraksiyon}}=1$ saat) rafinat faz ve ekstrakt fazda SBH analizleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda rafinat faz ve ekstrakt fazda analiz edilen toplam SBH miktarı ile başlangıçta eklenen SBH miktarı karşılaştırılmış ve madde denkleğinin sağlanıp sağlanamadığı incelenmiştir. Başlangıçta eklenen SBH miktarı ile analiz sonucu toplamda elde edilen SBH miktarı arasındaki fark, % fark olarak tanımlanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Voltametrik yöntem ile rafinat faz ve ekstrakt fazda analiz edilen SBH miktarları [$T=35^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}=1$, ekstraksiyon süresi = 1 saat]

% SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$, mg	$C_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg/mL	$C_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$, mg/mL	$m_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg	$m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$, mg	$m_{\text{SBH}}^{\text{toplam}}$, mg	% fark*
2	272	0,36	17,59	2	246	248	-9
4	560	1,14	38,02	7	532	539	-4
6	867	5,43	65,78	33	921	954	10
8	1194	9,83	82,67	59	1157	1216	2
10	1540	18,27	92,78	110	1299	1409	-9
12	1914	44,24	121,75	265	1704	1970	3

* % fark, başlangıçta eklenen SBH miktarı ile voltametrik yöntem kullanılarak rafinat faz ve ekstrakt fazda analiz edilen toplam SBH miktarı arasındaki farkın yüzde cinsinden ifadesidir.

Çizelge 4.6’da da görüldüğü gibi voltametrik metot ile rafinat fazda analiz edilen SBH miktarı ve ekstrakt fazda analiz edilen SBH miktar toplamı başlangıçta eklenen SBH miktarına oldukça yakın değerlerde olup, % fark oldukça düşüktür. Bu nedenle ekstraksiyon işlemi için detaylı çalışmalarda ve parametrelerin incelenmesinde deneylerin daha hızlı yapılması ve daha hızlı sonuçlar alınmasını sağlamak amacıyla yalnızca rafinat fazda kalan SBH’in miktar tayini yapılmış, ekstrakt faza alınan SBH miktarı, başlangıçta eklenen SBH miktarından rafinat fazda analiz edilen SBH miktarının çıkartılmasıyla bulunmuştur.

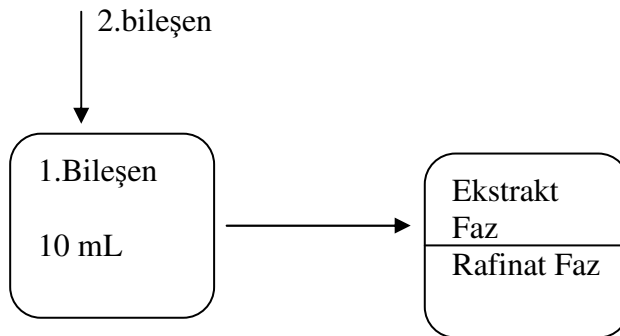
4.2. Alkali Ortamdan Sodyum Borhidrür Ekstraksiyonu

Alkali çözeltilerden sodyum borhidrür ekstraksiyonu için alkali ortam olarak kütlece %30’luk NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Sodyum borhidrür yüzdesi ise % 1-12 (a/a) arasında değiştirilmiştir. Besleme çözeltisi, 10 mL %30 (a/a) NaOH içerisinde %1-12 (a/a) arasında değişen konsantrasyonlara sahip SBH çözeltisidir. Çözücü olarak EDA kullanılmıştır. Ekstraksiyon süresi 10, 30 ve 120 dakika; sıcaklık 25, 35 ve 45 °C ve $V_{\text{çözücü}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranı ise 0,5, 1 ve 2 aralığında değiştirilmiştir.

4.2.1. Ön deney sonuçları

EDA-NaOH-H₂O sistemi

Seyreltik NaOH çözeltisi ile çözücü geri kazanımının gerçekleştirilebilmesi için, seyreltik NaOH çözeltisi konsantrasyonunun belirlenmesi ve bu konsantrasyonda NaOH çözeltisi ile çözücü arasında faz ayrımının gözlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla, 0,05M, 0,1M, 0,5M, 2M, 5M, 7M ve 10,4 M (kütlece %30) NaOH çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden 10'ar mL alınıp üzerine toplamda 20 mL olmak üzere damla damla EDA eklenmiş ve faz ayrımı olup olmadığı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmektedir. Deney basit bir şekilde şematik olarak Şekil 4.17'de gösterilmektedir.



Şekil 4.17. Ön deneyin şematik gösterimi

Çizelge 4.7. Eklenen bileşen ve faz ayrımı gözlemi

1.Bileşen	2.Bileşen	C _{NaOH} , M	Eklenen 2.Bileşen hacmi, mL	Faz ayrımı
NaOH	EDA	0,05	20	- (*)
EDA	NaOH			-
NaOH	EDA	0,1	20	-
EDA	NaOH			-
NaOH	EDA	0,5	20	-
EDA	NaOH			-
NaOH	EDA	2	20	-
EDA	NaOH			-
NaOH	EDA	5	20	-
EDA	NaOH			-
NaOH	EDA	8	6	+ (*)
EDA	NaOH			+
NaOH	EDA	10,4	2	+
EDA	NaOH			+

* (-) işareti faz ayrımı gözlenmediğini, (+) işareti ise faz ayrımı gözlemlendiğini belirtmektedir.

Çizelge 4.7’den de anlaşıldığı gibi EDA kullanılarak faz ayrımı en düşük 8M NaOH çözeltisi ile gözlenmiştir. Bu konsantrasyonun belirlenmesinden sonra, başlangıç NaOH çözeltisi hacmi sabit tutulup çözücü (EDA) hacmi değiştirilerek daha düşük NaOH konsantrasyonlarında EDA hacmi artırılarak faz ayrımı olup olmayacağı üzerine deneyler yapılmıştır. Burada konsantre (derişik) NaOH çözeltisi konsantrasyonu olarak 8M, seyreltik NaOH konsantrasyonu için ise 0,5M ve 1 M NaOH belirlenmiştir. Kullanılan başlangıç hacim oranları Çizelge 4.8’de verilmektedir.

Çizelge 4.8. Çözücü (EDA) ve NaOH çözeltisi başlangıç hacim oranları

Çözücü (EDA)	NaOH çözeltisi
1	3
2	3
3	3
6	3
9	3

Çözücü olarak EDA'nin kullanıldığı deneyler

Çizelge 4.9. 0,5M NaOH çözeltisi – EDA başlangıç hacim oranları

Çözücü / NaOH çözeltisi		Faz Ayrımı
1	3	-
2	3	-
3	3	-
6	3	-
9	3	-

Çizelge 4.10. 1 M NaOH çözeltisi – EDA başlangıç hacim oranları

Çözücü / NaOH çözeltisi		Faz Ayrımı
1	3	-
2	3	-
3	3	-
6	3	-
9	3	-

Çizelge 4.11. 8 M NaOH çözeltisi – EDA başlangıç hacimsel oranları

Çözücü / NaOH çözeltisi		Faz Ayrımı
1	3	-
2	3	+
3	3	+
6	3	+
9	3	+

Seyreltik (0,5M ve 1 M) NaOH konsantrasyonlarında $V_{\text{çözücü}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranı 3 olduğunda dahi faz ayrımı gözlenmemiş, EDA ile faz ayrımının gözlemlendiği en düşük NaOH konsantrasyonu 8M olarak kaydedilmiştir. Bu konsantrasyonda ve farklı çözücü hacimlerinde gözlenen faz ayrımı ile ilgili detaylı deney sonuçları Çizelge 4.12’de verilmektedir.

Çizelge 4.12. 8M NaOH çözeltisi kullanıldığında detaylı deney sonuçları

(EDA / NaOH) hacim oranı		$V_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}}$, mL	$V_{\text{NaOH}}^{\text{başlangıç}}$, mL	$V_{\text{son}}^{\text{E-faz}}$, mL	$V_{\text{son}}^{\text{R-faz}}$, mL	$V^{\text{E-faz}}/V^{\text{R-faz}}$
1	3	3,3	10	-	-	-
2	3	6,6	10	10,3	6,3	1,63
3	3	10	10	14,5	5,5	2,64
6	3	20	10	25	5	5
9	3	30	10	35,5	4,5	7,89

Çözücü olarak IPA’nın kullanıldığı deneyler

EDA ile deneylerin yapılmasının ardından IPA ile de seyreltik NaOH konsantrasyonları (0,5 M, 1 M) ve konsantre NaOH konsantrasyonu (8 M) kullanılarak farklı $V_{\text{IPA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarında deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları sırasıyla Çizelge 4.13, 4.14 ve 4.15’de verilmektedir.

Çizelge 4.13. 0,5M NaOH çözeltisi – IPA başlangıç hacim oranları

Çözücü / NaOH çözeltisi		Faz Ayrımı
1	3	-
2	3	-
3	3	-
6	3	-
9	3	-

Çizelge 4.14. 1 M NaOH çözeltisi – IPA başlangıç hacim oranları

Çözücü / NaOH çözeltisi		Faz Ayrımı
1	3	-
2	3	-
3	3	-
6*	3	+
9*	3	+

* Belirtilen IPA/NaOH oranlarında gözlenen faz ayrımı sonucu (V_{E-faz} / V_{R-faz}) hacim oranı yapılan deneyler sonucu 35-38 değerinde olduğundan faz ayrımının tam olarak gözlemlendiği söylenememektedir.

Çizelge 4.15. 8 M NaOH çözeltisi – IPA başlangıç hacim oranları

Çözücü / NaOH çözeltisi		Faz Ayrımı
1	3	+
2	3	+
3	3	+
6	3	+
9	3	+

Seyreltik (0,5 M ve 1 M) NaOH konsantrasyonlarında çözücü hacmi artırılarak deneyler yapılmasına rağmen faz ayrımı gözlenmemiştir. IPA ile faz ayrımının gözlemlendiği en düşük NaOH konsantrasyonu 8M olarak kaydedilmiştir. Bu

konsantrasyonda ve farklı çözücü hacimlerinde gözlenen faz ayrımı ile ilgili detaylı deney sonuçları Çizelge 4.16’da verilmektedir.

Çizelge 4.16. 8M NaOH çözeltisi kullanıldığında detaylı deney sonuçları

(IPA / NaOH) hacim oranı		$V_{\text{IPA}}^{\text{başlangıç}}$, mL	$V_{\text{NaOH}}^{\text{başlangıç}}$, mL	$V_{\text{son}}^{\text{E-faz}}$, mL	$V_{\text{son}}^{\text{R-faz}}$, mL	$V_{\text{E-faz}} / V_{\text{R-faz}}$
1	3	3,3	10	4,3	9	0,48
2	3	6,6	10	7,4	9,2	0,80
3	3	10	10	10,5	9,5	1,11
6	3	20	10	21,6	8,4	2,57
9	3	30	10	31,7	8,3	3,82

Çizelge 4.12 ve 4.16’da görüldüğü gibi ekstraksiyon sonrası ekstrakt fazı (çözücü fazı) hacmi, başlangıçta eklenen çözücü miktarından daha fazladır. Bunun sebebi her iki çözücünün (EDA ve IPA) de su içerisinde yüksek oranda çözünürlüğe sahip olması, dolayısıyla ortamda bulunan suyun da bir kısmının ekstrakt fazına geçmesi olarak açıklanabilir.

4.2.2. Sodyum borhidrür ekstraksiyonuna etki eden parametrelerin incelenmesi

% 30 (a/a) NaOH içeren alkali çözeltiden SBH ekstraksiyonu işleminde çalışılan parametreler; SBH yüzdesi (a/a), ekstraksiyon süresi, $V_{\text{çözücü}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranı ve sıcaklıktır. % 30 (a/a) NaOH çözeltisi içerisinde değişen SBH yüzdelere sahip besleme çözeltisi hacmi tüm çalışma boyunca sabit 10 mL’dir. Kullanılan $V_{\text{çözücü}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranına göre eklenen çözücü miktarı değişeceğinden toplam hacim de değişecektir.

Ekstraksiyon süresinin etkisi

Öncelikle ekstraksiyon süresinin belirlenmesi için deney yapılmıştır. 25 °C’ de, % 4 (a/a) SBH çözeltisi ($m_{\text{başlangıç,SBH}} = 560 \text{ mg}$) , $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 1$ ($V_{\text{EDA}}=10 \text{ mL}$, $V_{\text{NaOH}}=10\text{mL}$) olacak şekilde numune hazırlanmış ve 10, 30 ve 120 dakika değişen sürelerde beklenerek ayırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Rafinat faz ve ekstrakt fazların ayrılmasından sonra voltametrik yöntem ile rafinat fazda kalan SBH analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Değişen ekstraksiyon sürelerine göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda analiz edilen SBH miktarı
[%4 (a/a) SBH, T=25°C, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 1$, Seyreltme faktörü (SF)= 33]

$t_{\text{ekstrak.}}$, dakika	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$, mg	i_p , (Amper)	$V_{\text{R-faz}}$, mL	$V_{\text{E-faz}}$, mL	$M_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mol/L	$C_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg/mL	$m_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg	$m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$, mg	% E-faza alınan SBH	$C_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$, mg/mL	K
10	560	6,330 E-05	6	14	0,0013	1,65	9,92	550,08	98,23	39,29	24
30	560	4,845 E-05	6	14	0,0010	1,29	7,72	552,33	98,63	39,45	31
120	560	3,848 E-05	6	14	0,0008	1,03	6,15	553,85	98,90	39,56	39

Çizelge 4.17’de 30 dakika için örnek bir hesaplama aşağıda verilmektedir;

Örnek hesaplama

Rafinat fazdan alınan numune için okunan pik yüksekliği;

$$i_p = 4,845\text{E-}05 \text{ A}$$

Kalibrasyon eğrisinden;

$$M_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}} = ((4,845\text{E-}05) + (2\text{E-}6))/0,0493$$

$$M_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}} = 0,0010 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{numune}}^{\text{R-faz}} = M_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}} \times M_{\text{A,SBH}}$$

$$= 0,0010 \text{ mol/L} \times 37,832 \text{ g/mol}$$

$$C_{\text{numune}}^{\text{R-faz}} = 0,039 \text{ mg/mL} ; \text{SF} = 33$$

$$C_{SBH}^{R-faz} = C_{numune}^{R-faz} \times SF$$

$$C_{SBH}^{R-faz} = 1,287 \text{ mg/mL} \approx 1.29 \text{ mg/mL}$$

$$m_{SBH}^{R-faz} = C_{SBH}^{R-faz} \times V_{R-faz}$$

$$m_{SBH}^{R-faz} = 1,287 \text{ mg/mL} \times 6 \text{ mL} = 7,72 \text{ mg SBH olarak bulunmuştur.}$$

Rafinat fazda kalan SBH miktarının bulunmasının ardından, başlangıçta eklenen toplam SBH miktarından bu değer çıkartılarak ekstrakt faza alınan SBH miktarı ve ardından buna bağlı olarak da ekstrakt faza alınan SBH yüzdesi ve dağılım katsayısı (K) hesaplanmıştır.

$$m_{SBH}^{E-faz} = m_{SBH}^{başlangıç} - m_{SBH}^{R-faz}$$

$$= 560 - 7,72 = 552,3 \text{ mg}$$

$$\% \text{ ekstrakt faza alınan} = (m_{SBH}^{E-faz} / m_{SBH}^{başlangıç}) \times 100$$

$$= (552,3 / 560) \times 100 = \% 98,63$$

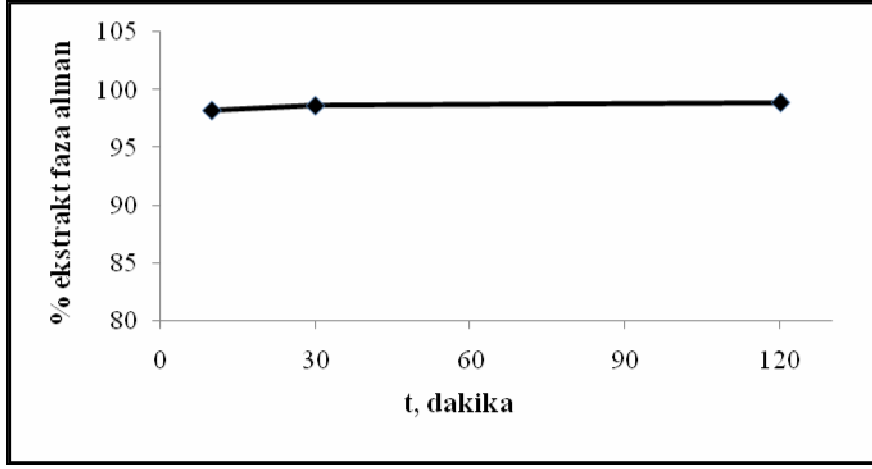
$$C_{SBH}^{E-faz} = m_{SBH}^{E-faz} / V_{E-faz}$$

$$= 552,3 \text{ mg} / 14 \text{ mL} = 39,45 \text{ mg/mL}$$

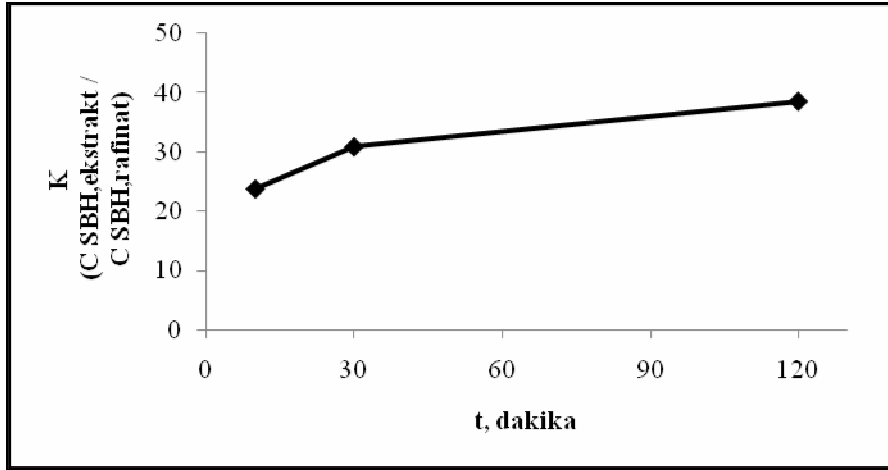
$$K = C_{SBH}^{E-faz} / C_{SBH}^{R-faz} \text{ olarak tanımlanmıştır.}$$

$$= 39,45 \text{ mg/mL} / 1,287 \text{ mg/mL} = 31$$

Yapılan bu hesaplamalara göre ekstraksiyon süresinin % ekstrakt faza alınan SBH miktarı ve K üzerine etkisi sırasıyla Şekil 4.18 ve 4.19'da verilmektedir.



Şekil 4.18. Ekstraksiyon süresinin % ekstrakt faza alınan SBH miktarı üzerine etkisi



Şekil 4.19. Ekstraksiyon süresinin dağılım katsayısı (K) üzerine etkisi

Şekil 4.18 ve 4.19’da görüldüğü gibi ekstraksiyon süresi arttıkça % ekstrakt faza alınan SBH değeri ve dağılım katsayısı (K) değeri artmıştır. Ancak bu değişim 30 dakika ve 120 dakikada az bir farklılık ve artış göstermiştir. Sonucun daha net görülmesi açısından kütleye bağlı, yani ekstansif, bir özellik olan % ekstrakt faza alınan SBH miktarı üzerinden değerlendirme yapılmıştır. Dolayısıyla % ekstrakt faza alınan SBH değerindeki artış incelendiğinde bu artışın % 98,2 – 98,9 değerleri arasında olduğu görülmektedir. Bu sonuca bakılarak ekstraksiyon işleminin kısa sürede gerçekleştiği sonucuna varılabilmektedir. Beklendiği gibi ekstrakt faza kütle aktarımı hızlı bir prosestir. Fakat yine de hem yüksek % ekstrakt faza alınan SBH değerine ulaşılması hem de deneylerin daha kısa sürede yapılması amacı ile

ekstraksiyon süresi ($t_{\text{ekstraksiyon}}$), 60 dakika olarak belirlenmiş ve diğer parametrelerin çalışılmasında bu süre kullanılmıştır.

$V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranının etkisi

Ekstraksiyon süresinin belirlenmesinin ardından SBH yüzdesi, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranı ve sıcaklık değişimleri incelenmiştir. Değişen SBH yüzdeleri, sıcaklık ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda analiz edilen SBH miktarları ve buna bağlı olarak bulunan % ekstrakt faza alınan SBH ve dağılım katsayısı (K) değerleri sırasıyla Çizelge 4.18 – 4.26’da verilmiştir.

Çizelge 4.18-4.20 sabit sıcaklık ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$), sabit ekstraksiyon süresi ($t_{\text{ekstraksiyon}}=60$ dakika) ve farklı $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ oranlarında elde edilen sonuçları göstermektedir.

Çizelge 4.18. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[$T=25^{\circ}\text{C}$, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}=0,5$]

% SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$,mg	$C_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg/mL	$m_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg	$m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$, mg	% E-faza alınan SBH	K
2	272	1,76	13,23	258,77	95,1	20
4	560	7,27	58,15	501,85	89,6	10
6	867	17,31	138,46	728,54	84,0	6
8	1194	19,40	155,23	1038,77	87,0	8
10	1540	38,77	310,13	1229,87	79,9	5
12	1914	70,50	564,01	1349,99	70,5	3

Çizelge 4.19. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[T=25°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 1$]

% SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$,mg	$C_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg/mL	$m_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg	$m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$, mg	% E-faza alınan SBH	K
2	272	0,844	5	266,94	98,1	23
4	560	2,553	15	544,68	97,3	15
6	867	6,956	42	825,26	95,2	8
8	1194	7,197	43	1150,82	96,4	11
10	1540	12,758	77	1463,45	95,0	8
12	1914	29,225	175	1738,65	90,8	4

Çizelge 4.20. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[T=25°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 2$]

% SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$,mg	$C_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg/mL	$m_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg	$m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$, mg	% E-faza alınan SBH	K
2	272	0,24	1,22	271	99,6	44
4	560	0,35	1,73	558	99,7	65
6	867	0,47	2,37	865	99,7	73
8	1194	1,04	5,18	1189	99,6	46
10	1540	1,59	7,96	1532	99,5	38
12	1914	2,40	11,98	1902	99,4	32

Çizelge 4.21-4.23 sabit sıcaklık (T=35 °C), sabit ekstraksiyon süresi ($t_{\text{ekstraksiyon}}=60$ dakika) ve farklı $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ oranlarında elde edilen sonuçları göstermektedir.

Çizelge 4.21. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[T=35°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 0,5$]

% SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$,mg	$C_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg/mL	$m_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg	$m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$, mg	% E-faza alınan SBH	K
2	272	1,84	13,82	258,18	94,9	19
4	560	9,97	79,77	480,23	85,8	7
6	867	19,47	155,78	711,22	82,0	5
8	1194	30,09	240,70	953,30	79,8	5
10	1540	48,67	389,36	1150,64	74,7	3
12	1914	83,43	667,45	1246,55	65,1	2

Çizelge 4.22. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[T=35°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 1$]

% SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$,mg	$C_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg/mL	$m_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg	$m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$, mg	% E-faza alınan SBH	K
2	272	0,36	2	270	99,2	54
4	560	1,14	7	553	98,8	35
6	867	5,43	33	834	96,2	11
8	1194	9,83	59	1135	95,1	8
10	1540	18,27	110	1430	92,9	6
12	1914	44,24	265	1649	86,1	3

Çizelge 4.23. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametrik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[T=35°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 2$]

% SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$,mg	$C_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg/mL	$m_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$, mg	$m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$, mg	% E-faza alınan SBH	K
2	272	0,27	1,33	271	99,5	41
4	560	0,81	4,04	556	99,3	28
6	867	1,11	5,54	861	99,4	31
8	1194	2,84	14,18	1180	98,8	17
10	1540	5,62	28,11	1512	98,2	11
12	1914	10,22	51,08	1863	97,3	7

Çizelge 4.24-4.26 sabit sıcaklık ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$), sabit ekstraksiyon süresi ($t_{\text{ekstraksiyon}}=60$ dakika) ve farklı $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ oranlarında elde edilen sonuçları göstermektedir.

Çizelge 4.24. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[$T=45^{\circ}\text{C}$, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}=0,5$]

% SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$,mg	$C_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$ mg/mL	$m_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$ mg	$m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$ mg	% E-faza alınan SBH	K
2	272	3,00	23,98	248,02	91,2	12
4	560	7,41	59,25	500,75	89,4	10
6	867	18,07	144,56	722,44	83,3	6
8	1194	32,56	260,46	933,54	78,2	4
10	1540	57,84	462,71	1077,29	70,0	3
12	1914	82,59	660,68	1253,32	65,5	2

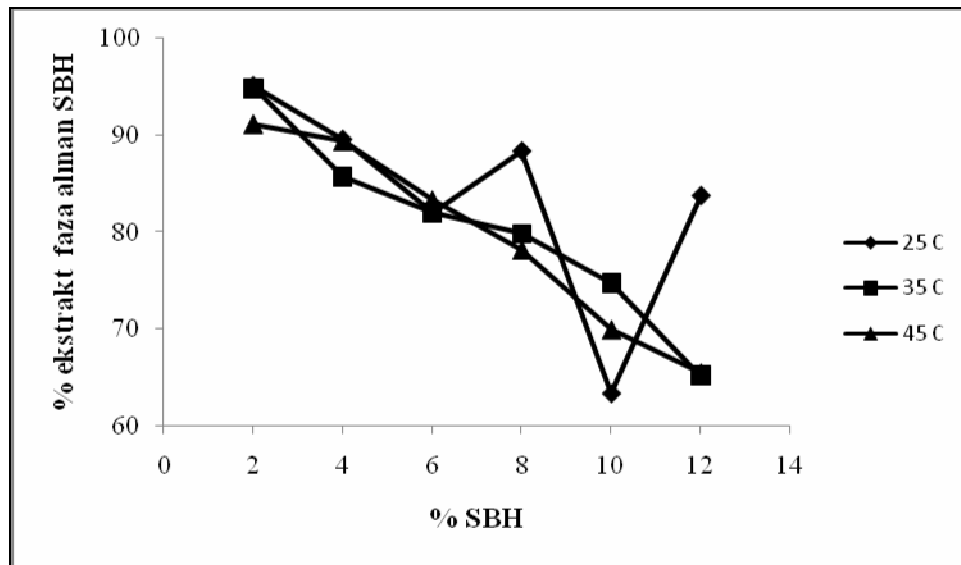
Çizelge 4.25. Değişen % SBH (a/a) ve $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranlarına göre voltametik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[$T=45^{\circ}\text{C}$, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}=1$]

% SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$,mg	$C_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$ mg/mL	$m_{\text{SBH}}^{\text{R-faz}}$ mg	$m_{\text{SBH}}^{\text{E-faz}}$ mg	% E-faza alınan SBH	K
2	272	0,45	3	269	98,8	46
4	560	1,58	11	549	98,0	27
6	867	4,76	29	838	96,7	13
8	1194	8,76	53	1141	95,6	9
10	1540	20,95	126	1414	91,8	5
12	1914	38,45	231	1683	87,9	3

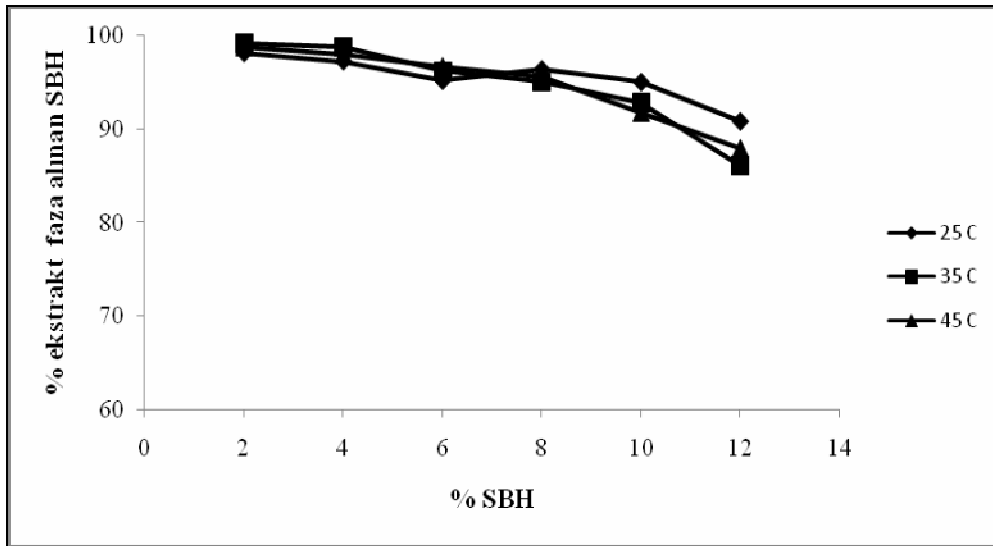
Çizelge 4.26. Değişen % SBH (a/a) ve V_{EDA}/V_{NaOH} hacim oranlarına göre voltametik yöntem ile rafinat fazda SBH analiz sonuçları
[T=45°C, ekstraksiyon süresi = 60 dakika, $V_{EDA}/V_{NaOH}=2$]

% SBH (a/a)	$m_{SBH}^{başlangıç}$, mg	C_{SBH}^{R-faz} , mg/mL	m_{SBH}^{R-faz} , mg	m_{SBH}^{E-faz} , mg	% E-faza alınan SBH	K
2	272	0,37	2,60	269	99,0	31
4	560	0,50	3,47	557	99,4	49
6	867	1,30	6,51	860	99,2	26
8	1194	2,28	11,38	1183	99,0	21
10	1540	2,89	14,47	1526	99,1	21
12	1914	5,14	25,71	1888	98,7	15

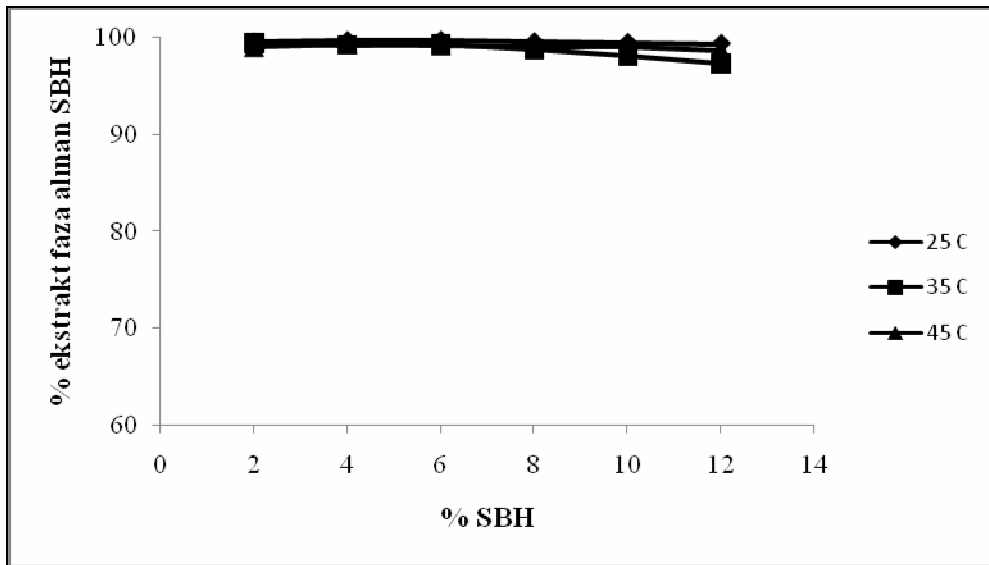
Çizelge 4.18 – 4.26’da verilen deney sonuçlarına göre V_{EDA} / V_{NaOH} hacim oranı etkisinin incelenmesi amacıyla besleme çözeltisi içerisindeki SBH yüzdesine karşı % ekstrakt faza alınan SBH değeri grafiğe geçirilmiştir. Farklı hacim oranı ve sıcaklık değerleri için oluşturulan bu grafikler sırasıyla Şekil 4.20, 4.21 ve 4.22’de verilmektedir.



Şekil 4.20. $V_{EDA} / V_{NaOH} = 0,5$ için farklı sıcaklıklarda besleme çözeltisi içerisinde bulunan SBH yüzdesine karşı % ekstrakt faza alınan SBH grafiği



Şekil 4.21. $V_{EDA} / V_{NaOH} = 1$ için farklı sıcaklıklarda besleme çözeltisi içerisinde bulunan SBH yüzdesine karşı % ekstrakt faza alınan SBH grafiği



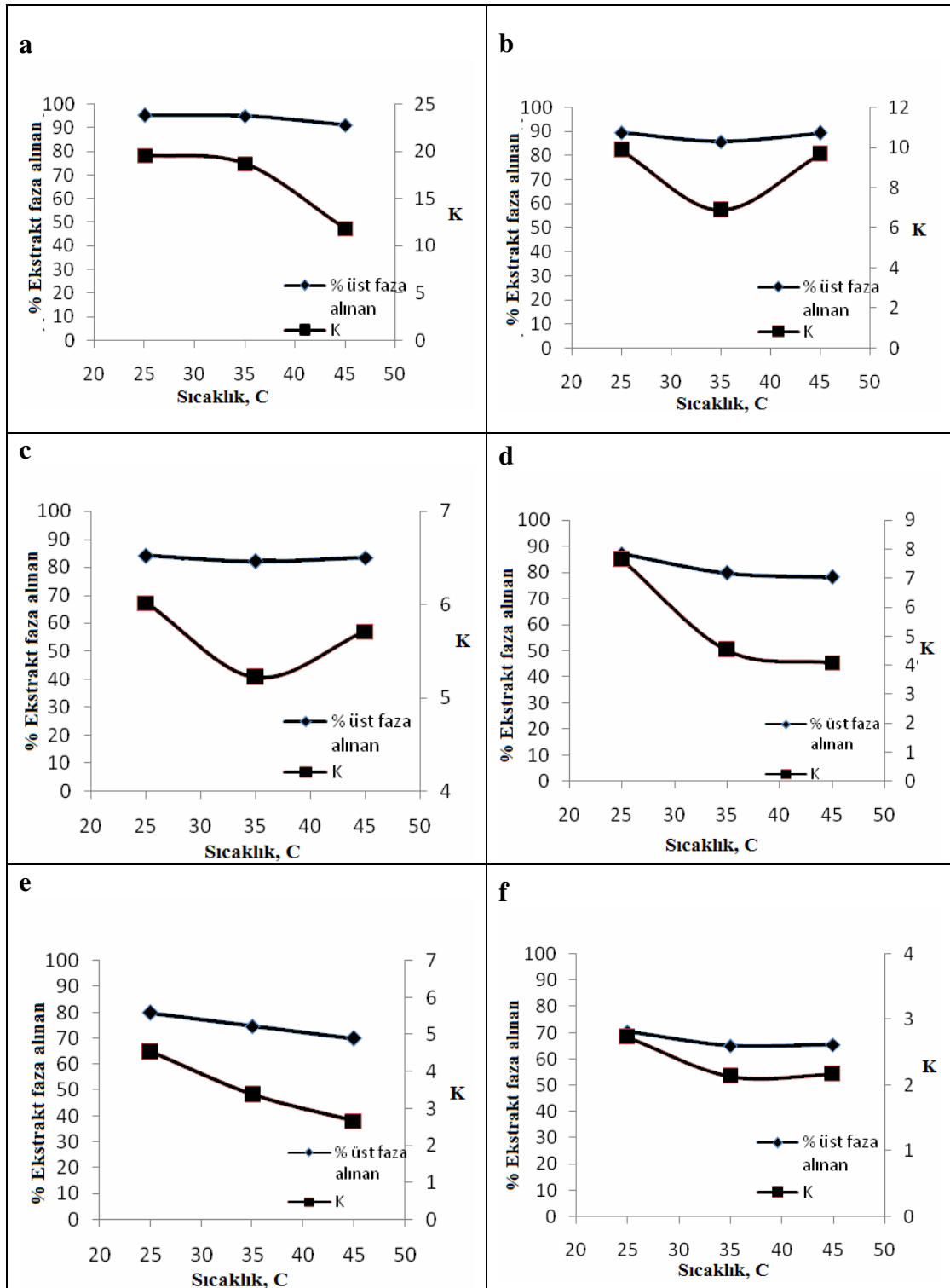
Şekil 4.22. $V_{EDA} / V_{NaOH} = 2$ için farklı sıcaklıklarda besleme çözeltisi içerisinde bulunan SBH yüzdesine karşı % ekstrakt faza alınan SBH grafiği

Öncelikle Şekil 4.20 incelendiğinde $V_{EDA} / V_{NaOH} = 0,5$ için, % ekstrakt faza alınan SBH miktarı biraz düşmektedir. % 2 (a/a) SBH için ekstrakt faza alınan SBH yüzdesi %95 iken bu değer %12 (a/a) SBH için % 60-65'e düştüğü görülmektedir. Şekil 4.21 incelendiğinde ise $V_{EDA} / V_{NaOH} = 1$ için, % 2 (a/a) SBH çözeltisinde % ekstrakt faza alınan SBH miktarı %98, %12 (a/a) SBH çözeltisinde %86 civarındadır. Benzer

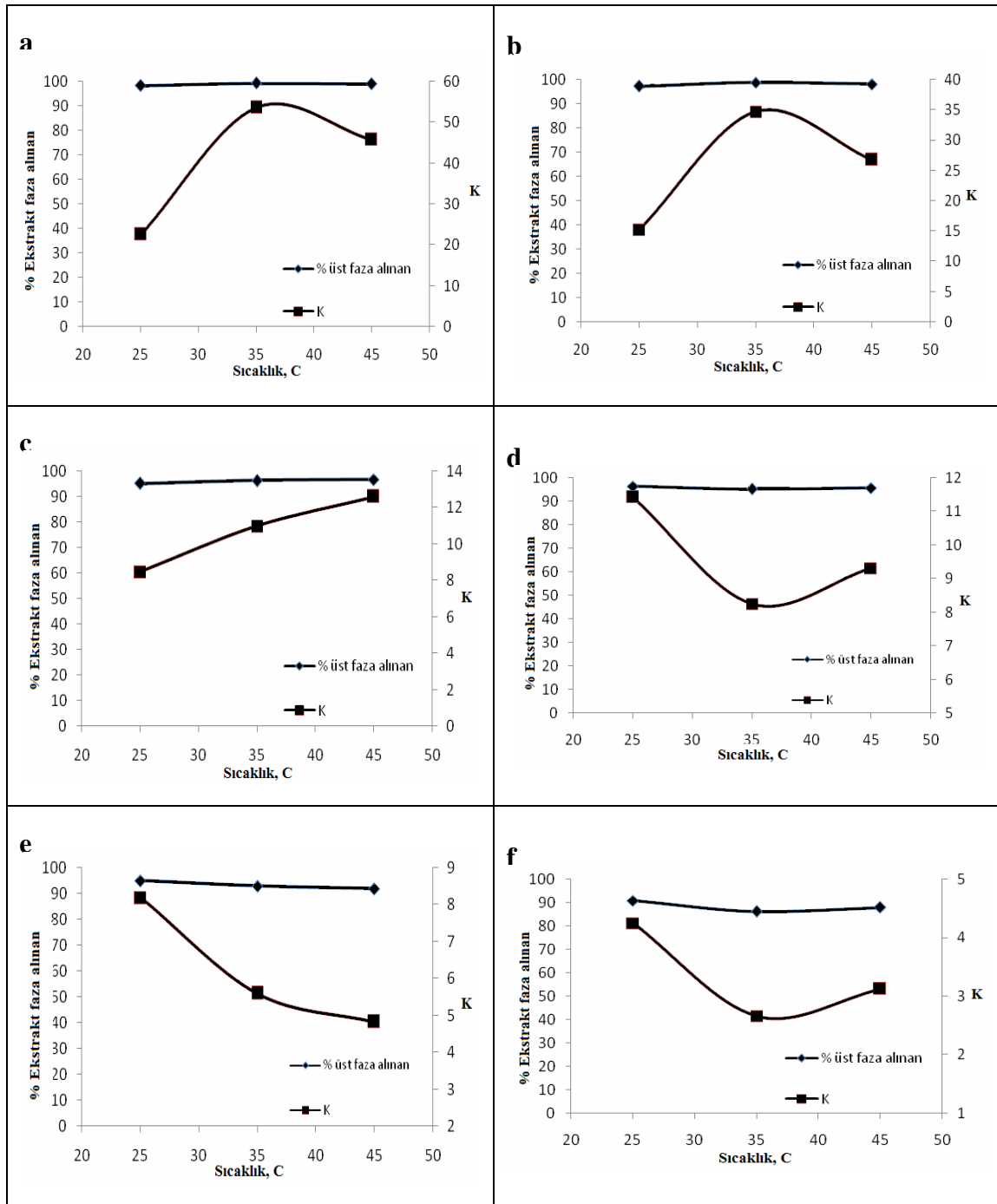
şekilde Şekil 4.22’de $V_{\text{EDA}} / V_{\text{NaOH}} = 2$ için, % 2 (a/a) SBH çözeltisinde % ekstrakt faza alınan SBH miktarı %99, %12 (a/a) SBH çözeltisinde %98,7’lerdedir. Çözücü miktarı arttıkça % ekstrakt faza alınan SBH miktarı yüksek seviyelerde ve sabit, çözücü miktarı azaldıkça ise % ekstrakt faza alınan SBH miktarı düşmektedir. Bu nedenle çözücünün de maliyetli olabileceği düşünülerek ekonomik olması açısından hacim oranı $V_{\text{EDA}} / V_{\text{NaOH}} = 1$ olması önerilebilir.

Sıcaklığın etkisi

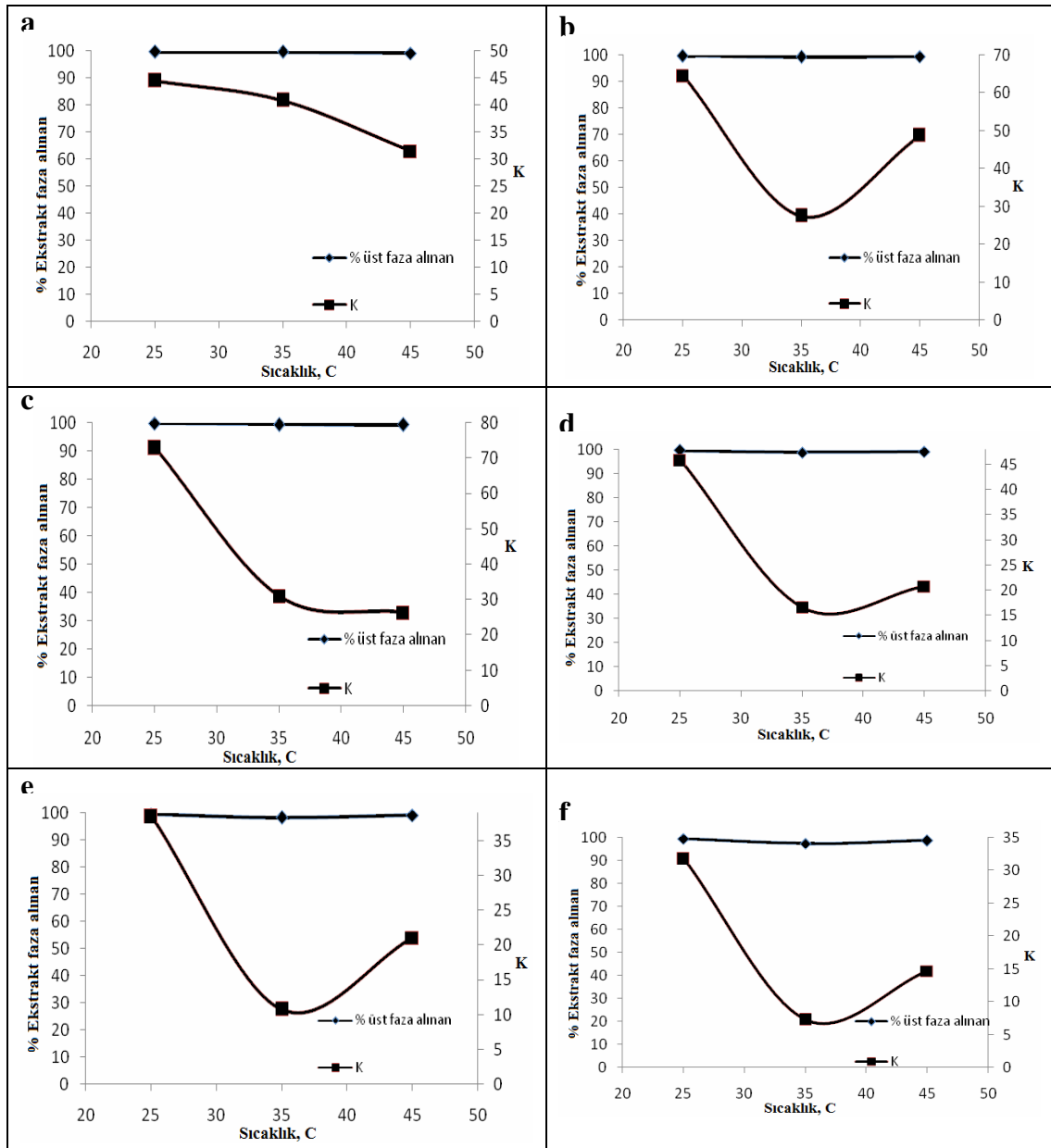
Ekstraksiyon süresi sabit tutularak değişen $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranı ve besleme çözeltisi içerisindeki SBH yüzdesine (%1-12) göre sıcaklığın ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Buna göre sıcaklık değerleri 25°C, 35°C ve 45°C değerlerinde değiştirilmiştir. Sıcaklığın etkisini incelemek üzere voltametrik yöntem ile rafinat fazda kalan SBH miktarları bulunmuş ve Çizelge 4.18 – 4.26’da verilen deney sonuçları kullanılarak besleme çözeltisi içerisindeki SBH yüzdesine karşı % ekstrakt faza (ekstrakt faza) alınan SBH değeri grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen bu grafikler sırasıyla Şekil 4.23, 4.24 ve 4.25’de verilmektedir.



Şekil 4.23. Sıcaklığın % ekstrakt faza alınan SBH miktarı ve K üzerine etkisi
 $[(V_{EDA} / V_{NaOH} = 0,5), a) \%2 \text{ SBH}, b) \%4 \text{ SBH}, c) \%6 \text{ SBH}, d) \%8 \text{ SBH}, e) \%10 \text{ SBH}, f) \%12 \text{ SBH}]$



Şekil 4.24. Sıcaklığın % ekstrakt faza alınan SBH miktarı ve K üzerine etkisi
 $[(V_{\text{EDA}} / V_{\text{NaOH}}=1)$, a) %2 SBH, b) %4 SBH, c) %6 SBH, d) %8 SBH, e) %10 SBH, f) %12 SBH]



Şekil 4.25. Sıcaklığın % ekstrakt faza alınan SBH miktarı ve K üzerine etkisi
 $[(V_{EDA} / V_{NaOH} = 2), a) \%2 \text{ SBH}, b) \%4 \text{ SBH}, c) \%6 \text{ SBH}, d) \%8 \text{ SBH}, e) \%10 \text{ SBH}, f) \%12 \text{ SBH}]$

Şekil 4.23 incelendiğinde $V_{EDA} / V_{NaOH} = 0,5$ 'de, besleme çözeltisi içerisindeki SBH yüzdesi ve sıcaklık arttıkça % ekstrakt faza alınan SBH ve K değerlerinde bir azalma görülmektedir. Çözücü miktarının da düşük olması sebebiyle özellikle konsantre (%12 SBH) SBH içeren çözeltide % ekstrakt faza alınan SBH miktarı %60'lara kadar düşmektedir. Benzer şekilde Şekil 4.24 ve 4.25'de de sıcaklığın ve besleme çözeltisi içerisindeki SBH yüzdesinin artmasıyla % ekstrakt faza alınan SBH

miktarında ve K değerlerinde bir azalma görülmektedir. En yüksek K ve en yüksek % ekstrakt faza alınan SBH değerleri çalışılan en düşük sıcaklık olan 25°C’de gözlenmektedir. Bu nedenle ekstrakt fazına yüksek miktarda SBH alabilmek için düşük sıcaklıkta çalışmak önerilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- Alkali ortamdan sodyum borhidrür (SBH) ekstraksiyonu için; alkali ortam %30 (a/a) NaOH çözeltisidir. SBH yüzdesi ise, %1-12 (a/a) arasında değişmektedir.
- Besleme çözeltisi %30 (a/a) NaOH çözeltisi içerisinde %1-12 (a/a) arasında değişen miktarlarda SBH içeren çözelti olarak tanımlanmaktadır.
- Ekstraksiyon işleminde çözücü olarak etilendiamin kullanılmıştır. Ayrıca yapılan ön deneylerde izopropilamin de kullanılmıştır.
- Ekstraksiyon sonrası ekstrakt faz EDA ve SBH'ce zengin olan fazdır. Rafinat faz, ise NaOH'ce zengin fazdır.
- Ekstraksiyon işlemi sonrası rafinat fazda kalan ve ekstrakt faza alınan SBH'in kantitatif analizinde üç farklı yöntem ile çalışılmıştır. Bunlar iyodometrik yöntem, spektrofotometrik yöntem ve voltametrik yöntemdir. Her bir metod için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur.
- İyodometrik yöntemde 0,05-0,30 mg/mL (1-10 M) konsantrasyon aralığında SBH analiz edilebilmektedir. Bu değerlerin dışındaki konsantrasyonlarda yöntemde hata oranı yüksektir. Spektrofotometrik yöntem ile çalışılabilen SBH konsantrasyon aralığı $10^{-2} - 10^{-3}$ M'dır. Voltametrik yöntem ile çalışılabilen SBH konsantrasyon aralığı ise $10^{-2} - 10^{-6}$ M'dır.
- Çalışmanın birinci aşamasında her bir yöntemin deneysel olarak uygulanabilirliği incelenmiş, en hızlı ve en doğru sonuç veren yöntem olarak voltametrik yöntem belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşaması olan ekstraksiyon işleminde ise voltametrik yöntem kullanılarak rafinat faz ve ekstrakt fazda bulunan SBH miktar tayini yapılmıştır.
- Voltametrik yöntem ile ekstrakt faza alınan SBH miktar tayini yapılırken ortama organik çözücü olan etilendiaminin (EDA) iyonlaşması için destek elektrolit olarak 0,1 M NaClO₄ eklenmiştir. Kullanılan destek elektrolitin konsantrasyonu çalışma boyunca değiştirilmemiştir. Fakat kullanılan çözücü miktarı arttıkça ortamın konsantrasyonu da değişeceğinden destek elektrolit için farklı konsantrasyonlarda çalışılabilir.

- Voltametrik analizde, Doğrusal Taramalı Voltametri yöntemi ile çalışılmıştır. Bu yöntem ile analizlerde hata payı % 5 seviyelerindedir. Ancak yapılan literatür araştırması sonucunda Diferansiyel Puls Polarografisinin (DPP) de özellikle kantitatif analizlerde sık kullanıldığı ve hata payının daha düşük olduğu görülmüştür. Doğrusal Taramalı Voltametri yöntemi ile de oldukça hassas sonuçlar elde edilmiş olmasına rağmen sodyum borhidrürün özellikle karışım içerisinde kantitatif analizinin yapılmasında diferansiyel puls polarografisinin de kullanılabileceği önerilmektedir.
- SBH ekstraksiyonuna etki eden parametreler, besleme çözeltisi içerisindeki kütlece SBH yüzdesi (%1-12 (a/a) SBH), ekstraksiyon süresi (10, 30 ve 120 dakika), $V_{\text{çözücü}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranı (0,5, 1, 2) ve sıcaklık (25, 35 ve 45°C) olarak belirlenmiş ve her bir parametrenin ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir.
- Yapılan deneyler sonucunda, ekstrakt faza SBH geçişin hızlı olduğu teyit edilmiştir. 10, 30 ve 120 dakikalarda ekstraksiyon süresi çalışılmış ve sürenin % ekstrakt faza alınan SBH miktar değeri üzerinde çok fazla etkiye sahip olmadığı görülmüştür. Fakat yine de çalışmanın daha hassas olması açısından ekstraksiyon süresi 60 dakika olarak önerilmiştir.
- $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranı arttıkça % ekstrakt faza alınan SBH miktarı artmaktadır. Ancak $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}=0,5$ 'de bu yüzde %60'a kadar düşmektedir. $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}=1$ ve 2'de ise % ekstrakt faza alınan SBH değeri %85-99 aralığındadır. Bu nedenle çözücünün maliyeti de göz önüne alınarak $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}=1$ hacim oranı kullanılması önerilmiştir.
- Sıcaklık arttıkça % ekstrakt faza alınan SBH miktar değerinde azalma görülmüştür. Sıcaklığın düşük olmasıyla ekstrakt faza daha fazla miktarda SBH alınmıştır. Bu nedenle 25°C'da deneyler yapılmıştır.
- Ekstraksiyon süresinin 60 dakika, $V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}}$ hacim oranının 1 ve sıcaklığın 25°C olduğu deneysel koşullarda ekstrakt faza alınan SBH yüzdesinde %90-99 değerlerine ulaşılmıştır.
- Literatürde Schlesinger Üretim Yöntemi ile SBH üretiminde ekstraksiyon sonrası ayrılan ekstrakt faz (çözücü fazı) akımına seyreltik NaOH çözeltisi

eklenmesiyle çözücünün seyreltik NaOH fazına geçtiği ve bu şekilde çözücü geri kazanımının yapıldığı ifade edilmiştir. Belirtilen kaynakta izopropilaminin (IPA) çözücü olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Ancak seyreltik NaOH konsantrasyon değeri belirtilmemiştir. Bunun üzerine ortam sıcaklığında IPA ve EDA kullanılarak çözücü geri kazanımı ile ilgili deneyler yapılmıştır. Fakat geniş bir NaOH konsantrasyonu aralığında yapılan çalışmalarda çözücü (IPA ve EDA) ile seyreltik NaOH çözeltisi arasında faz ayrımı gözlenememiştir.

KAYNAKLAR

1. Kim, J., Lee, H., "Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: development of catalyst with high performance", *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (3): 263-267 (2004).
2. Kojima, Y., Haga, T., "Recycling process of sodium metaborate to sodium borohydride", *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 : 989-993 (2003).
3. Amendola, S. C . , Kelly, M.T. ve Wu Y., "Process of synthesizing borohydride compounds", United State Patent No: 6,524,542 (2003).
4. Kojima, Y., Suzuki, K., Fukumoto, K., Sasaki, M., Yamamoto, T., Kawai, Y., Hayashi, H., "Hydrogen generation using sodium borohydride solution and metal catalyst coated on metal oxide", *International Journal of Hydrogen Energy*, 27: 1029-1034 (2002).
5. İnternet : Bor Ürün Çeşitleri ve Kullanım Alanları
http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/0ae4561193dbf6e_ek.pdf (2008)
6. Schlesinger, H., Brown, H. C., "Methods of preparing alkali metal borohydrides", United State Patent No:2,534,533 (1950).
7. Kantürk, A., "Borakstan sodyum borhidrür üretimi ve üretimi etkileyen parametrelerin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 23-34 (2006).
8. Bilici, M. S.Ü., "Sodyum borhidrür üretim yöntemleri", *II. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, 119-125 (2004).
9. Schlesinger, H. I., Brown, H. C. , Hoekstra, H. R. ve Rapp, L. R., "Reactions of diborane with alkali metal hydrides and their addition compounds. new syntheses of borohydrides. sodium and potassium borohydrides", *Journal of American Chemical Society*, 75: 199–204 (1953).
10. Bragdon, R.W., "Stabilized aqueous solutions of sodium borohydride", United State Patent No:2,970,114 (1961).
11. Amendola, S., Sharp-Goldman, S., Janjua, S., Spencer, N., Kelly, M., Petillo, P., Binder, M., "A safe, portable, hydrogen gas generator using aqueous borohydride solution and ru catalyst", *International Journal of Hydrogen Energy*, 25: 969-975 (2000).
12. Kreevoy, M. M., Jacobson, R.W., "The rate of decomposition of NaBH₄ in basic aqueous solutions", *Ventron Alembic*, 17: 13-15 (1979).

13. Li, Z.P., Liu, B.H., Zhua, J.K., Morigasaki, N., Suda, S., “NaBH₄ formation mechanism by reaction of sodium borate with Mg and H₂”, *Journal of Alloys and Compounds*, 437: 311–316 (2007).
14. Brown, H. C., Mead, E. J., Rao, B. C. S., “A study of solvents for sodium borohydride and the effect of solvent and the metal ion on borohydride reductions”, *Journal of American Chemical Society*, 77: 6209-6213 (1955).
15. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., “Uranium(IV) borohydride”, *Journal of American Chemical Society*, 75: 219–221 (1953).
16. Schlesinger, H. I. ve Brown, H. C., “Metallo borohydrides III. lithium borohydride”, *Journal of American Chemical Society*, 62: 3429–3435 (1940).
17. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Finholt, A. E., “The preparation of sodium borohydride by the high temperature reaction of sodium hydride with borate esters”, *Journal of American Chemical Society*, 75: 205-209 (1953).
18. Ortega, J.V., Wu, Y., Amendola, S. C., Kelly, M.T., “Process of synthesizing alkali metal borohydride compounds”, United State Patent No: 6,586,563 (2003).
19. Kocakuşak, S., Kalafatoğlu E., Yalaz, N., "Sodyum borhidrür literatür araştırması", *Tübitak-MAM Rapor*, No:86/03, Kocaeli (1986).
20. Schubert, F., Lang, K., Schabacher, W., Bürger, A., “Method for preparing alkali metal borohydrides”, United State Patent No:3,077,376 (1963).
21. Horn, E. M., John, K. , Lang, K., Schubert, F., “ Process for the production of alkali metal borohydrides”, United State Patent No:3,505,035 (1970).
22. Goring, D., Schabacher, W. , Schubert, F., “Process for production of boranates”, United State Patent No:3,140,150 (1964).
23. Li, Z.P., Morazaki, N., Liu, B.H., Suda, S., "Preparation of sodium borohydride by the reaction of MgH₂ with dehydrate borax through ball milling at room temperature", *Journal of Alloys and Compounds*, 349: 232-236 (2003).
24. Cooper, H.B.H., “Elektrolytic process for the production of alkali metal borohydrides”, United State Patent No:3,734,842 (1973).
25. Alder, L., “Liquid-Liquid Extraction 2nd ed.”, *Elsevier Publishing Company*, Netherlands, 2-9 (1959).
26. Uysal, B. Z., “Kütle Transferi, Esasları ve Uygulamaları”, *Gazi Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 4-5 (2003.).

27. Levine, I. N., "Physical Chemistry, 4th ed." , *Tata McGraw-Hill Pub.*, New Delhi, 324-326 (1995).
28. Treyball, R.E., " Liquid Extraction, 2nd ed", *Mc Graw-Hill, Inc.*, Newyork, 9-22 (1963).
29. Seader, J.D., Henley, E.J., "Seperation Process Principles", *John Wiley & Sons, Inc.*, ISBN 0-471-58626-9, Newyork, 36 (1934).
30. Lyttle D.A., Jensen E.H., Struck W.A., "A simple volumetric assay for sodium borohydride", *Anal. Chem.*, 24: 1843-1844 (1952).
31. Gyenge E.L., Oloman C.W., "Electrosynthesis attempts of tetrahydridoborates" *Journal of Applied Electrochemistry*, 28: 1147-1151 (1958).
32. Mirkin, M.V., Bard, A.J., "Voltammetric method for the determination of borohydride concentration in alkaline aqueous solutions", *Anal. Chem.*, 63: 532-533 (1991).
33. Celikkan H., Aydin H., Aksu, M. L., "The electroanalytical determination of sodium borohydride using a gold electrode", *Turk J Chem.*, 29: 519-524 (2005).
34. Skoog,D.,West,D., "Analitik Kimya Temelleri-1, 7.Baskı", *Bilim Yayıncılık*, Ankara, 461-487 (1996).
35. Gündüz, T., "İnstrümantal Analiz, 6.Baskı" , *Gazi Kitabevi*, Ankara, 1034-1089 (2002).
36. Skoog, D.,West, D., "Fundamentals of Analytical Chemistry, 7th ed.", *Harcourt College Publishers*, Orlando, 497-511 (1980).
37. Türker, R., Hasdemir, E., Yıldırım, Y., "Aletli Analiz Laboratuvarı, 3. Baskı", *Bizim Büro Basımevi*, Ankara, 3-12 (2003).
38. Kuliyeve, M., Kozlu M., Atasoy T., "Etilendiamin ortamında NaBH₄'ün elektrokimyasal davranışı", *Vestel Savunma Sanayi A.Ş. Ar-Ge Bölümü*, Ankara.
39. Winiarczyk, E.R., "Method for preparing aqueous solutions of sodium borohydride of high concentration", US Patent 3795491 (1974).

EKLER

EK-1 İyodometrik yöntem için çözeltilerin hazırlanması

t : tesir değeri

M_A : Molekül ağırlığı

N : Normalite

M : Molarite

n : mol

d : g/mL

a. 0,5 N NaOH çözeltisi

t_{NaOH} = 1 ve M_{w,NaOH} = 40 g/mol

N = M x t , M = n / V

(V = 0,5 L için) ;

0,5 N NaOH = M x t ; 0,5 N NaOH = M x 1 ; 0,5 N NaOH = 0,5 M NaOH

0,5 M = n/ 0,5 ; n = 0,25 mol ; m = 40x0,25 = 10g NaOH

b. 4 N H₂SO₄ çözeltisi

t_{H₂SO₄} = 2 , M_{w,H₂SO₄} = 98 g/mol ve d_{H₂SO₄(%96)} = 1,8355 g/mL

N = M x t , $M = \frac{\% * d * V_{mL}}{M_w * V_L}$

(V = 0,5 L için) ;

4 N H₂SO₄ = M x t ; 4 N H₂SO₄ = M x 2 ; 4 N H₂SO₄ = 2 M H₂SO₄

$M = \frac{\% * d * V_{mL}}{M_a * V_L} \Rightarrow 2M = \frac{0.96 * 1.8355 * V_{mL}}{98 * 0.5} \Rightarrow V_{mL} = 55.62mL$

EK-1 (Devam) İyodometrik yöntem için çözeltilerin hazırlanması

c. 0,25 N KIO₃ çözeltisi

$$t_{\text{KIO}_3} = 6 \text{ ve } M_{\text{w,NaOH}} = 214 \text{ g/mol}$$

$$N = M \times t \quad , \quad M = n / V$$

(V = 0,5 L için) ;

$$0,25 \text{ N KIO}_3 = M \times t \quad ; \quad 0,25 \text{ N KIO}_3 = M \times 6 \quad ; \quad 0,25 \text{ N KIO}_3 = 0,0417 \text{ M KIO}_3$$

$$0,0417 \text{ M} = n/0,5 \quad ; \quad n=0,020834 \text{ mol}$$

$$m=214 \times 0,020834 = \underline{4,46 \text{ g KIO}_3}$$

d. 0,1 N Na₂S₂O₃.5H₂O çözeltisi

(V = 1 L için) ;

1 L saf su en az 5 dakika kaynatılır. Soğutulduktan sonra 24 -25 g katı haldeki tiyosülfat çözülür ve 0,2 g Na₂CO₃ eklenir.

0,1 N Na₂S₂O₃.5H₂O çözeltisinin ayarlanması [34].

1. Primer standart katı K₂Cr₂O₇ birkaç saat 150 – 200 °C’da kurutulur.
2. Soğuduktan sonra dört anlamlı olacak şekilde 0,1 – 0,12 g arası hassas bir şekilde tartılır.
3. Üzerine 50 mL kaynatılmış soğumuş saf su ilave edilir.
4. 2g KI ve 5 mL derişik HCl eklenerek 5 dakika karanlıkta bekletilir.
5. Daha sonra tiyosülfat ile titre edilmeye başlanır. Titrantın erlene düştüğü yerde renk açılması görülene kadar (yaklaşık 10 mL) titre edilir.

EK-1 (Devam) İyodometrik yöntem için çözeltilerin hazırlanması

6. Yaklaşık 3mL %1'lik nişasta çözeltisi eklenir ve renk tekrar koyulaşır. Tiyosülfat ile titrasyona devam edilir. Yeşil renk gözlemlendiği zaman titrasyon biter ve harcanan tiyosülfat kaydedilir.

Na₂S₂O₃.5H₂O çözeltisinin derişiminin hesaplanması

$$M_{w,K_2Cr_2O_7} = 294,20 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} K_2Cr_2O_7 \text{ 'nin eş değeri ağırlığı} &= \text{molekül ağırlığı} / \text{tesir değeri} \\ &= 294,20 / 6 = 49,04 \end{aligned}$$

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{(m_{K_2Cr_2O_7} * 1000) / 49.04}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

$m_{K_2Cr_2O_7}$ = Dört anlamlı rakama göre tartılan $K_2Cr_2O_7$

$V_{Na_2S_2O_3}$ = Harcanan tiyosülfat çözeltisi

e. %1'lik Nişasta çözeltisi

1 g nişasta 30 mL suya eklenir ve çözülür. Daha sonra 100 mL kaynayan suya tamamlanır. Deneylerde 5 mL kullanmak yeterli olacaktır.

EK-2 Spektrofotometrik yöntem için rafinat faz analizlerinde seyreltmede kullanılan toplam çözelti miktarı

Çizelge 2.1. %1-12 (a/a) SBH yüzdelerine göre rafinat faz için yapılan seyreltme hacimleri

% SBH (a/a)	$V_{\text{numune}}^{\text{R-faz}}$, mL	$V_{\text{seyreltme}}^{\text{seyreltme}}$, 0,5 M NaOH ,mL	$V_{0,5\text{M H}_2\text{SO}_4}$,mL	V_{toplam} ,mL
1	1	19	11,5	30,5
2	1	19	12	31
3	1	29	13,8	42,8
4	1	29	14	43
5	1	39	15,8	54,8
6	1	39	16,5	55,5
7	1	39	17	56
8	1	49	18,5	67,5
9	1	49	19	68
10	1	59	20	79
11	1	69	23,6	92,6
12	1	99	29	128

EK-2 (Devam) Spektrofotometrik yöntem için rafinat faz analizlerinde seyreltmede kullanılan toplam çözelti miktarı

Çizelge 2.2. %1-12 (a/a) SBH yüzdelerine göre ekstrakt fazda kalan katı için yapılan seyreltme hacimleri

% SBH (a/a)	$V_{\text{katı üzerine } 0,5 \text{ M NaOH } ^*}$, mL	$V_{\text{E-faz numune}}$ mL	$V_{\text{seyreltme } 0,5 \text{ M NaOH}}$, mL	$V_{0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4}$, mL	V_{toplam} , mL
1	50	1	59	14,5	124,5
2	50	1	59	15	125
3	50	1	69	15,5	135,5
4	50	1	69	16,5	136,5
5	50	1	69	17	137
6	50	1	79	17,5	147,5
7	50	1	79	18,5	148,5
8	50	1	99	22,5	172,5
9	50	1	99	23	173
10	50	1	109	27	187
11	50	1	119	28	198
12	50	1	129	30	210

(*) Kalan katı; ekstrakt fazda bulunan EDA ve suyun ortamdan buharlaştırma ile uzaklaştırılmasının ardından NaOH ve NaBH_4 içeren katıdır.

EK-2 (Devam) Spektrofotometrik yöntem için rafinat faz analizlerinde seyreltmede kullanılan toplam çözelti miktarı

Çizelge 2.3. Rafinat faz için kullanılan tüm hacimler ve ölçülen absorbans değerleri

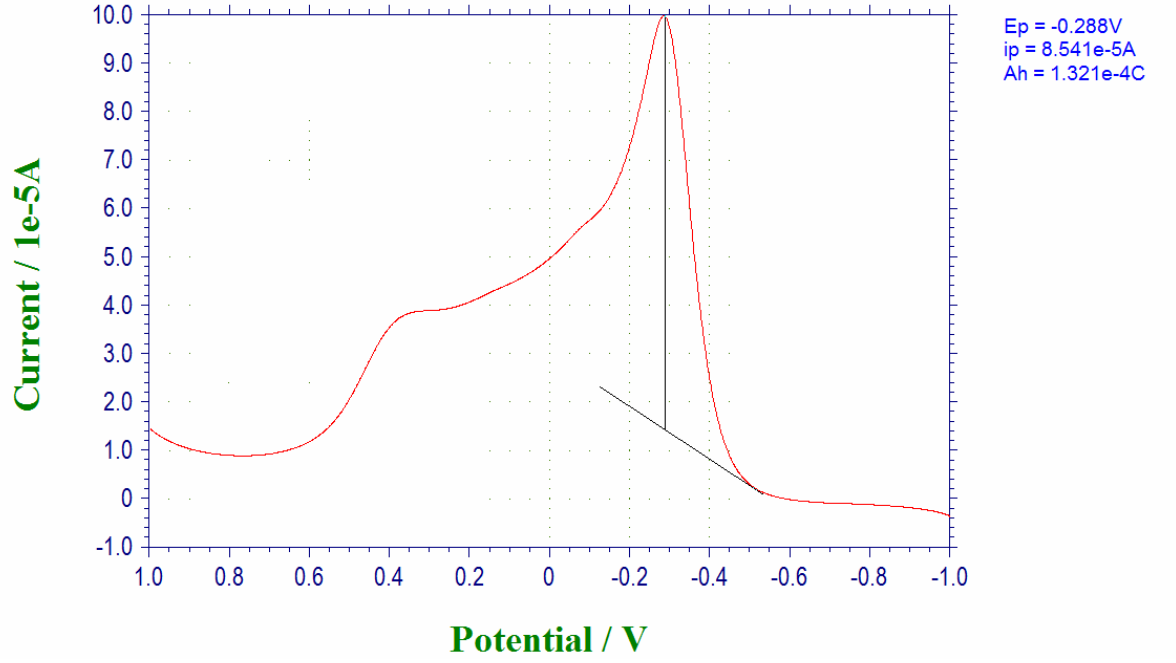
% SBH (a/a)	V _{numune} , mL	V _{0,5M NaOH} , mL	V _{0,5M H₂SO₄} , mL	V _{toplam} , mL	Absorbans @680nm
1	1	19	11,5	30,5	0,003
2	1	19	12	31	0,016
3	1	29	13,8	42,8	0,051
4	1	29	14	43	0,061
5	1	39	15,8	54,8	0,215
6	1	39	16,5	55,5	0,514
7	1	39	17	56	0,547
8	1	49	18,5	67,5	0,734
9	1	49	19	68	0,795
10	1	59	20	79	0,816
11	1	69	23,6	92,6	0,911
12	1	99	29	128	0,937

EK-3 Örnek bir voltametrik hücre

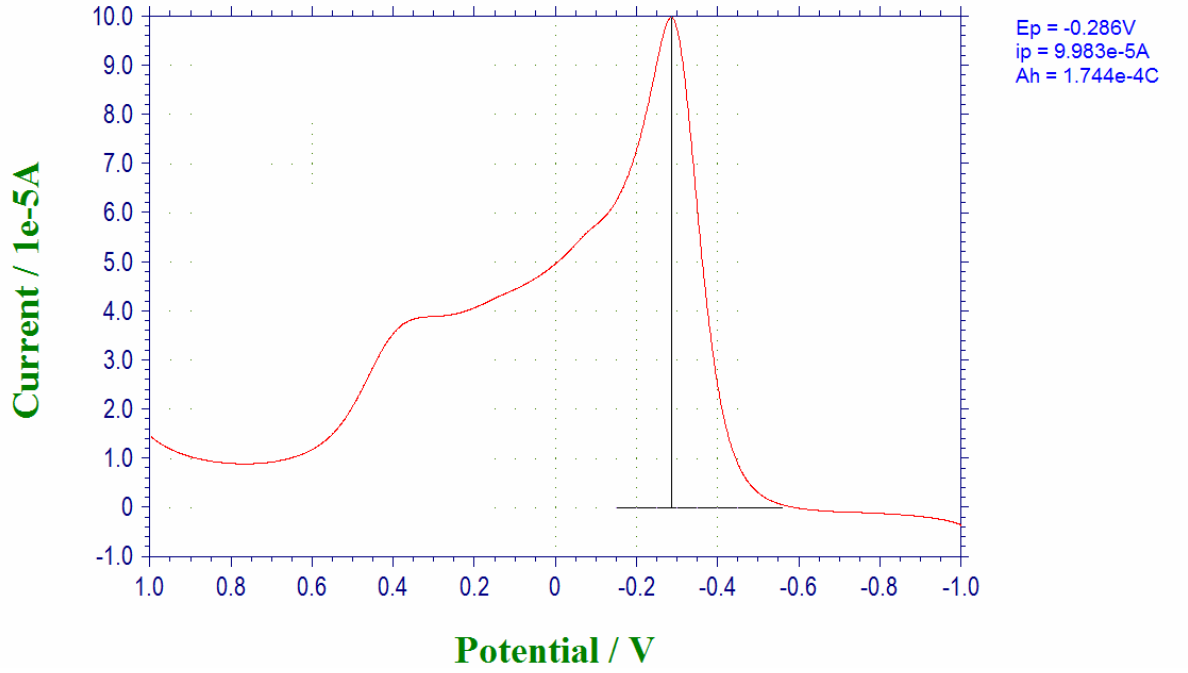


Şekil 3.1. Örnek bir voltametrik hücre

EK-4 Voltametrik yöntemde iki farklı şekilde pik yüksekliği okunması



Şekil 4.1. Taban çizgisi (baseline) cihaz tarafından belirlenen pik yüksekliği



Şekil 4.2. Taban çizgisinin (baseline) sıfır alınarak okunduğu pik yüksekliği

EK-5 Voltametik yöntem için rafinat faz kalibrasyon eğrilerinde çözelti hazırlanması

Çizelge 5.1. Rafinat faz kalibrasyon eğrisi için 10^{-2} M seviyesinde konsantrasyonlara sahip SBH çözeltilerinin hazırlanışı

$M_{SBH}^{stok\ çöz.}$	$V_{SBH}^{stok\ çöz.}, mL$	$V_{0,5M\ NaOH}, mL$	V_{toplam}, mL	M_{SBH}^{son}
0,1 M SBH	1	9	10	1×10^{-2}
	2	8	10	2×10^{-2}
	3	7	10	3×10^{-2}
	4	6	10	4×10^{-2}
	5	5	10	5×10^{-2}
	6	4	10	6×10^{-2}
	7	3	10	7×10^{-2}
	8	2	10	8×10^{-2}
	9	1	10	9×10^{-2}

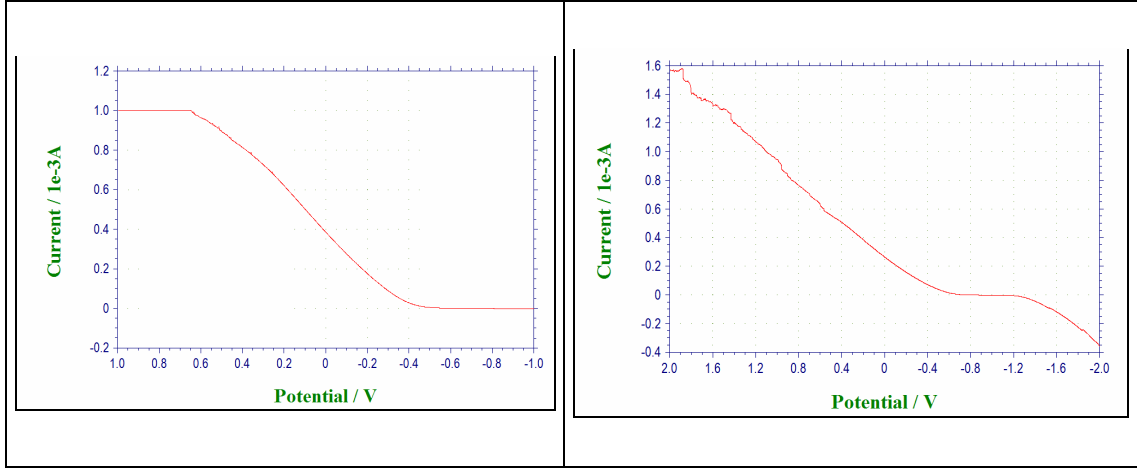
Çizelge 5.2. Rafinat faz kalibrasyon eğrisi için 10^{-3} M seviyesinde konsantrasyonlara sahip SBH çözeltilerinin hazırlanışı

$M_{SBH}^{stok\ çöz.}$	$V_{SBH}^{stok\ çöz.}, mL$	$V_{0,5M\ NaOH}, mL$	V_{toplam}, mL	M_{SBH}^{son}
0,1 M SBH	0,1	9,9	10	1×10^{-3}
	0,2	9,8	10	2×10^{-3}
	0,3	9,7	10	3×10^{-3}
	0,4	9,6	10	4×10^{-3}
	0,5	9,5	10	5×10^{-3}
	0,6	9,4	10	6×10^{-3}
	0,7	9,3	10	7×10^{-3}
	0,8	9,2	10	8×10^{-3}
	0,9	9,1	10	9×10^{-3}

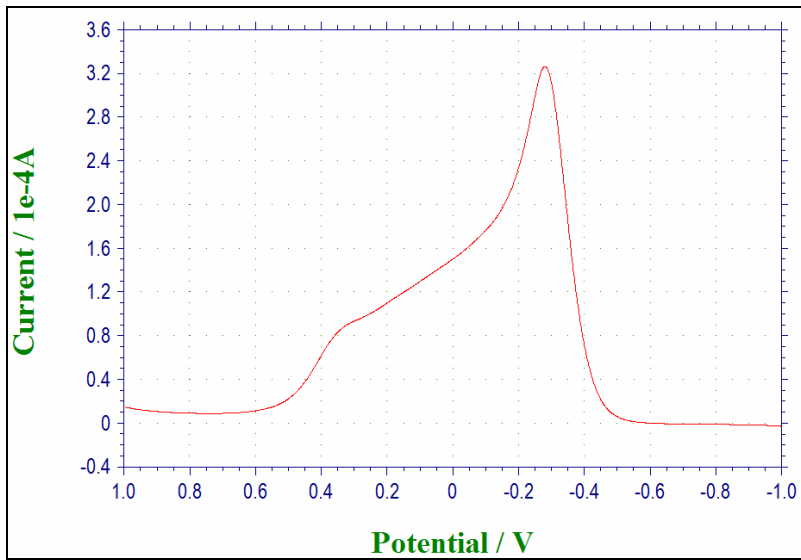
Çizelge 5.3. Rafinat faz kalibrasyon eğrisi için 10^{-4} M seviyesinde konsantrasyonlara sahip SBH çözeltilerinin hazırlanışı

$M_{SBH}^{stok\ çöz.}$	$V_{SBH}^{stok\ çöz.}, mL$	$V_{0,5M\ NaOH}, mL$	V_{toplam}, mL	M_{SBH}^{son}
0,01 M SBH	0,1	9,9	10	1×10^{-4}
	0,2	9,8	10	2×10^{-4}
	0,3	9,7	10	3×10^{-4}
	0,4	9,6	10	4×10^{-4}
	0,5	9,5	10	5×10^{-4}
	0,6	9,4	10	6×10^{-4}
	0,7	9,3	10	7×10^{-4}
	0,8	9,2	10	8×10^{-4}
	0,9	9,1	10	9×10^{-4}

EK-6 Destek elektrolit kullanılmıan elde edilen voltamogram



Şekil 6.1. Destek elektrolit kullanılmadan elde edilen voltamogram örnekleri



Şekil 6.2. Destek elektrolit (0,1 M NaClO₄) kullanımı ile SBH pikinin gözlemlendiği örnek bir voltamogram

EK-7 Voltametik yöntem için ekstrakt faz kalibrasyon eğrilerinde çözelti hazırlanması

Çizelge 7.1. Ekstrakt faz kalibrasyon eğrisi için 10^{-3} M seviyesinde konsantrasyonlara sahip SBH çözeltilerinin hazırlanışı

$M_{SBH}^{stok\ çöz.}$	$V_{SBH}^{stok\ çöz.}$, mL	$V_{0,29\ M\ EDA}$, mL	$M_{SBH,1}$	$V_{alınan}$,mL	$V_{0,1\ M\ NaClO_4}$,mL	$M_{SBH,2}$
0,1 M SBH	1	9	1×10^{-2}	1	9	1×10^{-3}
	2	8	2×10^{-2}	1	9	2×10^{-3}
	3	7	3×10^{-2}	1	9	3×10^{-3}
	4	6	4×10^{-2}	1	9	4×10^{-3}
	5	5	5×10^{-2}	1	9	5×10^{-3}
	6	4	6×10^{-2}	1	9	6×10^{-3}
	7	3	7×10^{-2}	1	9	7×10^{-3}
	8	2	8×10^{-2}	1	9	8×10^{-3}
	9	1	9×10^{-2}	1	9	9×10^{-3}

Çizelge 7.2. Ekstrakt faz kalibrasyon eğrisi için 10^{-4} M seviyesinde konsantrasyonlara sahip SBH çözeltilerinin hazırlanışı

$M_{SBH}^{stok\ çöz.}$	$V_{SBH}^{stok\ çöz.}$, mL	$V_{0,29\ M\ EDA}$, mL	$M_{SBH,1}$	$V_{alınan}$,mL	$V_{0,1\ M\ NaClO_4}$,mL	$M_{SBH,2}$
0,01 M SBH	1	9	1×10^{-3}	1	9	1×10^{-4}
	2	8	2×10^{-3}	1	9	2×10^{-4}
	3	7	3×10^{-3}	1	9	3×10^{-4}
	4	6	4×10^{-3}	1	9	4×10^{-4}
	5	5	5×10^{-3}	1	9	5×10^{-4}
	6	4	6×10^{-3}	1	9	6×10^{-4}
	7	3	7×10^{-3}	1	9	7×10^{-4}
	8	2	8×10^{-3}	1	9	8×10^{-4}
	9	1	9×10^{-3}	1	9	9×10^{-4}

EK-8 Voltametric yöntemde rafinat faz ve ekstrakt faz için saf su ile yapılan seyreltmeler

Çizelge 8.1. Rafinat faz için saf su ile yapılan seyreltme hacimleri ($V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 1$)

%SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$,g	$m_{\text{NaOH}}^{\text{başlangıç}}$, g	$V_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}}$,mL	$V_{\text{R-faz}}$, mL	$M_{\text{NaOH}}^{\text{R-faz}}$, M	$V_{\text{H}_2\text{O}}$,mL
2	0,272	0,116	10	6	16,9	33
4	0,56	0,24	10	6	17,5	34
6	0,867	0,371	10	6	18,0	35
8	1,194	0,511	10	6	18,6	36
10	1,54	0,66	10	6	19,2	37
12	1,914	0,82	10	6	19,9	39

Çizelge 8.2. Rafinat faz için saf su ile yapılan seyreltme hacimleri ($V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 2$)

%SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$,g	$m_{\text{NaOH}}^{\text{başlangıç}}$, g	$V_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}}$,mL	$V_{\text{R-faz}}$, mL	$M_{\text{NaOH}}^{\text{R-faz}}$, M	$V_{\text{H}_2\text{O}}$,mL
2	0,272	0,116	20	5	20,3	40
4	0,56	0,24	20	5	21,0	41
6	0,867	0,371	20	5	21,6	42
8	1,194	0,511	20	5	22,3	44
10	1,54	0,66	20	5	23,1	45
12	1,914	0,82	20	5	23,9	47

EK-8 (Devam) Voltametrik yöntemde rafinat faz ve ekstrakt faz için saf su ile yapılan seyreltmeler

Çizelge 8.3. Ekstrakt faz için saf su ile yapılan seyreltme hacimleri ($V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 1$)

%SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$, g	$V_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}}$, mL	$m_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}}$, g	$V_{\text{E-faz}}$, mL	$M_{\text{EDA}}^{\text{E-faz}}$, M	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, mL
2	0,272	10	9	14	10,7	36
4	0,56	10	9	14	10,7	36
6	0,867	10	9	14	10,7	36
8	1,194	10	9	14	10,7	36
10	1,54	10	9	14	10,7	36
12	1,914	10	9	14	10,7	36

Çizelge 8.4. Ekstrakt faz için saf su ile yapılan seyreltme hacimleri ($V_{\text{EDA}}/V_{\text{NaOH}} = 2$)

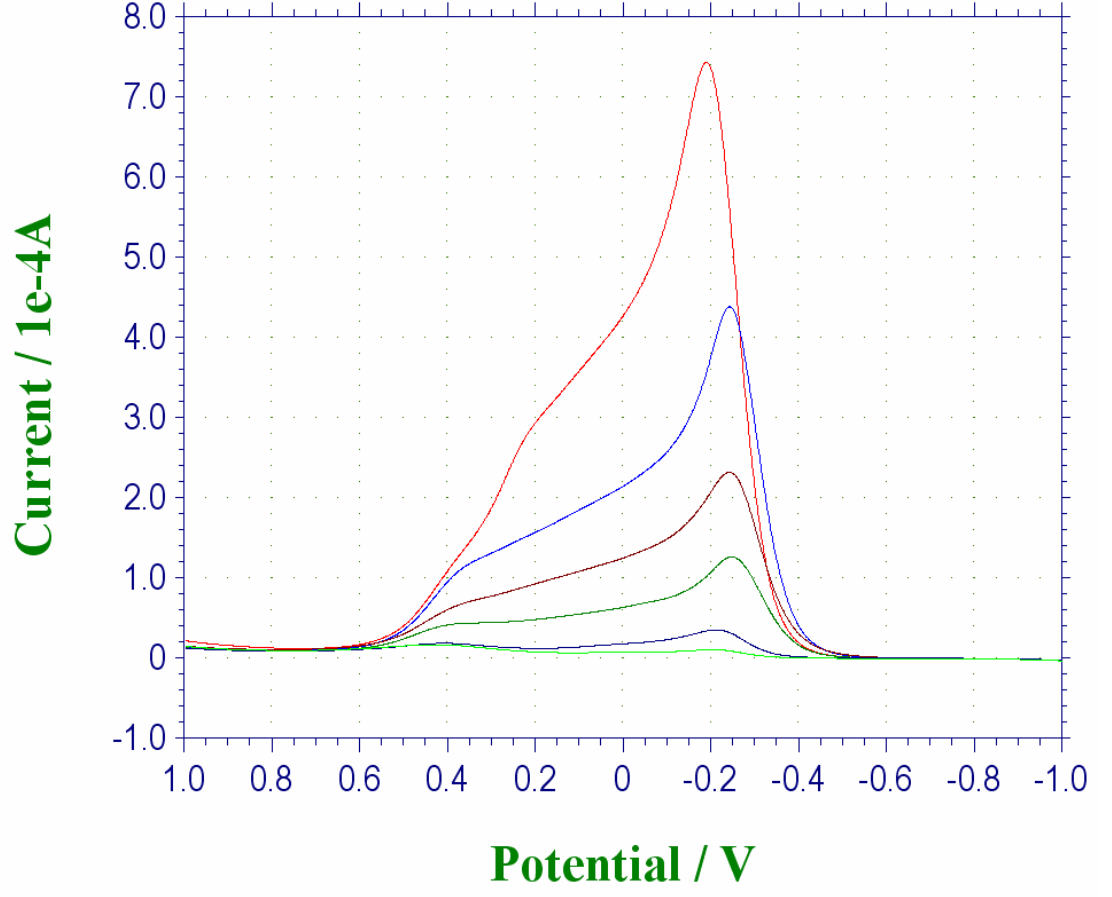
%SBH (a/a)	$m_{\text{SBH}}^{\text{başlangıç}}$, g	$V_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}}$, mL	$m_{\text{EDA}}^{\text{başlangıç}}$, g	$V_{\text{E-faz}}$, mL	$M_{\text{EDA}}^{\text{E-faz}}$, M	$V_{\text{H}_2\text{O}}$, mL
2	0,272	20	18	25	12	40
4	0,56	20	18	25	12	40
6	0,867	20	18	25	12	40
8	1,194	20	18	25	12	40
10	1,54	20	18	25	12	40
12	1,914	20	18	25	12	40

EK-9 İyodometrik yöntem için kullanılan çözelti miktarları

Çizelge 9.1. İyodometrik yöntemde harcanan tüm hacimler, SBH kütle ve konsantrasyonları

$m_{SBH}^{başlangıç}$, mg	Sabit Kullanılan Hacimler (NaOH+KIO ₃ +H ₂ SO ₄ + nişasta),mL	$V_{Na_2S_2O_3}^{harcanan}$, ml	$m_{SBH}^{deneysel}$, mg	$C_{SBH}^{başlangıç}$, mg/mL	$C_{SBH}^{deneysel}$, mg/mL
5	85	75,1	6,22	0,031	0,039
10	85	67,6	9,73	0,066	0,064
15	85	52,9	16,62	0,109	0,121
20	85	43,4	21,07	0,156	0,164
25	85	34,6	25,19	0,209	0,211

EK-10 Farklı SBH konsantrasyonlarına ait örnek bir voltamogram



Şekli 10.1. Farklı SBH konsantrasyonlarına ait örnek bir voltamogram

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : OLGUN, Ece
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 04.08.1982 Ankara
Medeni hali : Bekar
Telefon : 0 (312) 343 83 38
e-mail : eceolgun@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği	2005
Lise	Yıldırım Beyazıt Anadolu Lisesi	2000

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-	Çevre ve Orman Bakanlığı	Uzman Yardımcısı

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Kitap okumak, sinemaya ve tiyatroya gitmek