

**ESER MİKTARDAKİ Cu (II) İYONUNUN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Gülçin GÜMÜŞ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Ocak 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Şubat 1994

Tez Danışmanı : Doç.Dr.Birsen DEMİRATA

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Süleyman AKMAN
Doç.Dr.Tülay TULUN

ŞUBAT 1994

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca, bana her konuda destek olan, kaynak veren, uygun bir çalışma ortamı sağlayan sayın hocam Doç.Dr. Birsen DEMİRATA'ya AAS ile analizlerimi yapma olanağı sağlayan İç Tedarik Bölge Müdürlüğü, Kimya Evi yetkililerine ve Y.K.M Hayriye ÖZER'e, bu çalışmada kullanılan polimerleri sağlayan sayın Doç.Dr. Huçeste GİZ ve Arş.Gör. Aysegül ÖNCÜL KOÇ'a bütün gayretiyle çalışıp tezi zamanında yetiştirmemi sağlayan Özlem BİLGİN'e teşekkür ederim.

Gülçin GÜMÜŞ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	11
İÇİNDEKİLER.....	111
ÖZET.....	v1
SUMMARY.....	v11
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. ESER ANALİZİNDE ÇALIŞMA TEKNİKLERİ.....	2
2.1. "Eser" in tanımı.....	2
2.2. Eser Element Analizleri.....	3
2.2.1. Örnek Alma ve Hazırlama.....	4
2.2.2. Çözeltiliye Alma.....	4
2.2.3. Ayırma.....	5
2.2.4. Ölçme	7
2.2.5. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	7
2.3. Eser Analizlerde Çevre Faktörü.....	8
2.4. Zenginleştirme ve Ayırma Yöntemleri.....	9
2.4.1. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme.....	9
2.4.2. Ekstraksiyon.....	10
2.4.3. Buharlaştırma.....	11
2.4.4. Kromatografik Ayırma Yöntemleri.....	11
2.4.4.1. Adsorpsiyon Kromatografisi.....	13
2.4.4.2. Dağılma Kromatografisi.....	13
2.4.4.3. Değişim Kromatografisi.....	13
2.4.4.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi.....	14
2.5. Sorpsiyon Yöntemi.....	15
2.5.1. Sorpsiyon Teorisi.....	16
2.5.2. Sorpsiyon Yönteminde Sentetik Reçinelerin Kullanılması.....	16
BÖLÜM 3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	17
3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	18
3.1.1. Işık Kaynağı.....	18
3.1.2. Atomlaştırıcı.....	19
3.1.3. Monokromatör.....	20
3.1.4. Alıcı.....	20
3.2. Girişimler.....	21

3.2.1. Kimyasal Girişimler.....	21
3.2.2. Fiziksel Girişimler.....	22
3.2.3. Spektral Girişimler.....	23
3.2.4. Zemin Girişimleri.....	23
3.3. AAS ile Analiz.....	24
3.3.1. Rutin Metod.....	24
3.3.2. Hassas Analiz.....	25
3.3.3. Katmalar Yöntemi.....	25
3.3.4. Çözücü ile Ekstraksiyon.....	26

BÖLÜM 4. SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİNİN ESASLARI...28

4.1. Ultraviyole ve Görünür Alan Spektroskopisi..	28
4.2. Spektrofotometrede Kullanılan Renk Sistemleri.....	29
4.3. Spektrofotometrik Belirteçler.....	32
4.4. Absorpsiyon Kanunları.....	32
4.4.1. Standart Çözeltiler.....	35
4.4.2. Absorpsiyon Spektrumu.....	35
4.4.3. Kalibrasyon Eğrisi Çalışma Grafiğinin Çizimi).....	36
4.5. Spektrofotometrik Yöntemlerin Değerlendirilmesi.....	36
4.5.1. Spektrofotometrik Yöntemlerin Duyarlılığı.....	36
4.5.2. Spektrofotometrik Yöntemlerin Kesinlik ve Doğruluğu.....	37
4.5.3. Spektrofotometrik Yöntemlerin Seçiciliği..	38
4.6. Fotoelektrik Aletler.....	38

BÖLÜM 5. BAKIR.....40

5.1. Bakır Elementinin Genel Özellikleri.....	40
5.2. Bakır Elementinin Biyolojik Özellikleri.....	41
5.3. Bakır Elementinin Çevre Özellikleri.....	41
5.4. Bakır Elementinin Tayini.....	42
5.4.1. Ayırma Metodları.....	42
5.4.2. Tayin Yöntemleri.....	43
5.4.2.1. Major Bileşen olarak Tayini.....	43
5.4.2.1.1. Gravimetrik Yöntemler.....	43
5.4.2.1.2. Volumetrik Yöntemler.....	44
5.4.2.2. Eser Miktardaki Bakırın Tayin Yöntemleri.....	44
5.4.2.2.1. Kolorimetrik Yöntemler.....	44
5.4.2.2.2. Polarografik Yöntemler.....	45
5.4.2.2.3. Emisyon Spektroskopisi.....	45
5.4.2.2.4. Alev Fotometri.....	46
5.4.2.2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	46
5.4.2.2.6. Radyokimyasal Metodlar.....	46

BÖLÜM 6. DENEYSEL BÖLÜM.....	47
6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	47
6.2. Kullanılan Cihazlar.....	47
6.3. Çözelti Hazırlanması.....	47
6.4. Reçinelerin Hazırlanması.....	47
6.5. Cu iyonlarının Kapasite Tayini.....	49
6.6. Tane Boyutunun Etkisi.....	50
6.7. Zamanın Etkisi.....	50
6.8. pH'nın Etkisi.....	51
6.9. Kolonun Hazırlanması.....	57
6.10.Cu Zenginleştirilmesi.....	57
 BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	58
KAYNAKLAR.....	59
EK.A. Spektrofotometrik Cu (II) Tayini.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	66

ÖZET

Çevre sorunlarının boyutlarının saptanmasında, kirlilik veya daha genel anlamda kirletici faktörlerin düzeyini belirleme konusunda hem çok farklı teknik ve yöntemler mevcuttur, hem de bu konularda hızla yenilikler ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada da sulara eser miktarda bulunan Cu (II) iyonlarının duyarlı ve doğru olarak düzeylerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, Bakır iyonlarının, polimetilmetakrilat, polimetakrilonitril ve bunların kopolimerlerinde tutunması incelenerek, sulu çözeltilerden ayrılabilme ve zenginleştirme şartları araştırılmıştır. pH'nın, çalkalama süresinin, tanecik boyutunun etkileri incelenerek, özenginleştirme için optimum şartlar belirlenmiştir. Hazırlanan eser miktardaki iyonlar, reçinelerin bulunduğu kolonlardan geçirilmiş, kolonda tutulan iyon elue edildikten sonra atomik absorpsiyon spektroskopisi ve spektrofotometrik yöntemlerle analiz edilmiştir. Metod İstanbul ilinin çeşme suyuna uygulanmış ve 0.75 mg.l^{-1} Cu bulunmuştur.

PRE-CONCENTRATION AND DETERMINATION OF Cu (II)

SUMMARY

Toxic effects of some elements found in natural water are very high although their concentrations may be low. That's why correct analysis of these elements or ions is very important for environmental chemistry. These analysis are also very important in electronic industries and space technological studies.

Recently trace element analysis is very important in materials used for strategical studies. But analysis of trace elements is one of the most difficult and complicated analytical task. In order to obtain reliable data, the best way is to separate and preconcentrate the analysis of interest from the matrix constituents and to determine them in the isolated state.

After concentration, the elements can be determined by sensitive methods. Table.1 is show General Outline of Trace Analysis.

Probably the most well known preconcentration-separation is the solvent extraction by use of chelate forming group reagents such as the well known dithiocarbomates. With one separation step-in favourable cases-more than 20 elements can be separated and preconcentrated. Preferred solvents are several hydrocarbons, chlorinated hydrocarbons or long-chain ketones, esters etc. In the last few years many organic solvents have become known to be poisonous or even cancerogenic. Therefore many of the laboratories in which solvent extraction for a long time has been used as routine method. Now, it is an abligation to look for alternative techniques in order to substitue the poisonous reagents.

One of the powerful techniques which can be used for the replacement of solvent extraction procedures is the

Table.1 General Outline of Trace Analysis

Factors affecting result of analysis	Analytical operations	Method of determination
Homogeneity → Storage →	Material to be analysed → ↓ Sampling Grinding Mixing Surface cleaning ↓ Laboratory Sample →	non-destructive
Tools Atmosfer Reagents → Changes in analyte composition	↓ Ashing → ↓ Dissolved sample → ↓ Separation of matrix Separation of traces ↓ Preconcentration	Direct, for solids Direct, for solutes
Vessels Reagents → Atmosphere Volatility	↓ Dissolved traces → ↓ Separation ↓ Individual trace constituents →	Simultaneous determination of many constituents Determination of individual constituents

sorption of trace compounds on collector materials, owing special bonding groups or a large specific surface or both of them.

In literature many investigations can be found about the application of activated carbon as an adsorbent for multi element preconcentration. It is shown that numerous examples of selective and non-selective separation and enrichment procedures by use of activated carbon are possible. The most important drawback of charcoal, however, is the relatively high level of impurities which, for some important elements, cause remarkable blank values and, in some cases, prevent the application of charcoal for a sensitive trace determination in lower concentration ranges. A sufficiently good purification of activated carbon which is mostly prepared from different natural products is not possible. To overcome such difficulties, since some years, analysts are looking for adsorbing materials which should have the good properties of activated carbon with higher purity.

Subject of this study is based on the application of polymeric reagents as sorbents to the preconcentration: PMAN [polymethylacrylonitril], PMMA [polymethylmethacrylate] and copolymer of the polymers [80 percent methylacrylonitril + 20 percent methylmethacrylate and 20 percent methylacrylonitril + 80 percent methylmethacrylate]

Air dried resin was suspended in 50 ml of 1 mol/l HCl, it was filtered after being shaken for 4h in the shaker. It was washed with deionized water until no Cl^- was detectable and was dried in an oven at 80 °C. Particles 841-500 μm in size were used for all studies.

Trace amounts of Cu (II) have been enriched from aqueous solutions by exchange of Cu (II) on this polymers. After the Cu (II) adsorbed on the resin is eluted, it is analysed by atomic absorption spectrometry and spectrophotometric methods. Cu (II) ion is obtained by elution with hydrochloric acid (1M) eluents.

The batch technique was used for determining the exchange capacity of Cu (II) ions. 50 ml of 15 ppm Cu (II) solution (pH 7) was added to 0,1 g of the resin. The mixture was shaken for 2 hours in a glass-stoppered flask. After filtration of the mixture copper was determined in

the filtrate. Copper analysis has also been carried out in the eluates obtained by the treatment of the resins with 1 mol l^{-1} HCl. The resins capacity for Copper were found to be 6.10 mg Cu/g PMAN, 6.50 mg Cu/g 4 MN + 1MMA 6.17 mg Cu/g 1MN + 4 MMA, 6.10 mg Cu/g PMMA.

Effect of pH for the purpose of studying the dependence of Cu (II) absorption on pH, 50 ml solutions of 10 ppm Cu (II), with pH varying from 2 to 7 were filled into glassstoppered flasks. 0.1 g of resin was added to each solution. All mixtures were shaken for 30 min. At the end of this period, the amount of copper adsorbed on the resins were determined both in the filtrate and eluate. In fact, as it is seen in Table 2, while the adsorption of Cu (II) ions is maxumal at 7 pH. Copper adsorption decreases rapidly with decreasing pH and adsorption above pH 2 is not possible. The exchange capacity was increased at higher pH-values.

Table -2 Effect of pH

pH	Adsorbed Cu mg/g resins			
	PMAN	4MN + 1MMA	1MN + 4MMA	PMMA
2.71	1.18	1.28	1.35	1.05
3.95	1.73	1.88	2.01	1.58
4.47	1.86	2.14	2.35	1.91
5.42	3.00	3.93	3.79	3.09
6.15	3.38	4.26	4.16	3.57
7.18	4.54	4.80	4.60	4.53

For preconcentration and recovery, 1.5 g resins were filled into glass columns with an internal diameter of 0.5 cm HCl solution of 0.1 mol l^{-1} was added, and it was kept for 24 h. Finally the column was thoroughly washed with water until no Cl^- was detectable in the eluate. The column prepared in this way was used in the adsorption of Cu (II) ions. Dilute Cu (II) solutions of 0.25 mg.l^{-1} were passed through the column at a rate of 3.0 ml min^{-1} . Cu (II) adsorbed on the column were eluted by 1 mol l^{-1} HCl.

The values obtained are shown in Table.3

Table.3. Proconcentration of Cu (II) ions on the resins

Resins	Sample Volume (ml)	Concentration of Cu (mg.l ⁻¹)	% Recovery
PMN	1000	0.25	99
4MN+1MMA	1000	0.25	100
1MN+4MMA	1000	0.25	99
PMMA	1000	0.25	97

Copper analysis were carried out in the eluate. The materials were used to preconcentrate Cu (II) very efficiently from 0.1 mg.l⁻¹ solutions of copper and almost 100 % recovery were achieved in every instance.

Application to real samples is demonstrated by the successful analysis of fountain water for copper. The sample containing 2000 ml of fountain water was adjusted to pH 7. The water was passed through the column with a flow rate of about 3 ml/min. After passage, the column was washed with water adjusted to pH 7. Then the copper on the resin were eluted with 1 mol l⁻¹ HCl and the copper were determined by flame atomic absorption spectrometry.

BÖLÜM.1.GİRİŞ

Doğal sulardaki bazı elementlerin konsantrasyonlarının çok düşük olmasına karşın, toksik etkilerinin büyük olması nedeniyle bu iyonların doğru olarak tayin edilebilmesi, çevre kimyası açısından çok önemlidir. Ayrıca elektronik sanayiinde, uzay teknolojilerinde kullanılan saf maddelerde ve stratejik amaçlarla kullanılmak üzere geliştirilen yeni materyallerde eser element analizleri özellikle son yıllarda önem kazanmıştır.

Birçok analitik teknikte (AAS, UV-Görünür Bölge, XRF vb.) kimyasal, spektral ve fiziksel girişimler yapan element veya bileşiklerin analiz elementlerinden ayrılmasına ihtiyaç duyulur. Konsantrasyonu çok düşük olan iyonlar, ekstraksiyon, iyon değiştirme, adsorpsiyon gibi ayırma ve zenginleştirme tekniklerinin kullanılması ile ölçülebilecek sınırlar içine çekilebilir. Bu tekniklerle, konsantrasyonu arttırılabilen iyonun aynı zamanda diğer iyonlardan ayrılması da sağlanır. Böylece, birçok analiz tekniğinde girişim yapan bileşiklerin etkiside giderilmiş olur.

Bu çalışmada önzenginleştirme metodu olarak son yıllarda literatürde sıkça rastlanan polimerde tutunma tekniği seçilmiştir. Zenginleştirici polimer olarak polimetakrilonitril, polimetilmetakrilat ile bunların kopolimerleri seçilerek, gerek çevre, gerekse biyolojik özellikler gösteren bakır iyonlarının zenginleştirilebilme şartları araştırılmıştır. Analiz tekniği olarak alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi ve spektrofotometrik yöntem seçilmiştir.

BÖLÜM.2.ESER ANALİZİNDE ÇALIŞMA TEKNİKLERİ

2.1 "Eser"in tanımı

Endüstriyel ve tıbbi önem kazanan nadir elementler ve onların bileşikleri ile, çevre sağlığını etkileyen çok az miktarlardaki maddeler üzerinde yapılan araştırmalar ve ayrıca bilimsel teorilerin geliştirilmesi sırasındaki ihtiyaçlar "Eser madde analizleri" denilen analiz tekniğinin gelişmesine yol açmıştır.

Eser konsantrasyonlar olarak düşünülen konsantrasyon oranları oldukça keyfidir ve tekniklerin gelişmesiyle değişmiştir. 1938 yıllarında eser konsantrasyon $\% 10^{-1}$ - $\% 10^{-2}$ ve nadiren $\% 10^{-3}$ büyüklük sırasındaki konsantrasyonlar olarak belirtilmiştir [1]. 1950 yıllarında eser konsantrasyon aralığı Rodden tarafından $\% 10^{-3}$ - 10^{-5} olarak verilmiştir [2]. Alimarin [3] 1965'te $\% 10^{-4}$ - 10^{-8} konsantrasyon aralığında çalışmıştır.

Eser miktarlar üzerine, ppm ve ppb karakterizasyonu 1973 yılında Kaiser [4] tarafından yapılmıştır. Bugünde eser konsantrasyon, tanımında ppm (milyonda kısım) veya ppb (milyarda kısım) yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikro, ultramikro ve submikro eser tanımları artan konsantrasyon oranlarını göstermek için 1982 yılında Minchzewski tarafından önerilmiştir [5].

Eser	$\% 10^{-1}$ - 10^{-3}
Mikro eserler	$\% 10^{-4}$ - 10^{-6}
Ultra Mikro eserler	$\% 10^{-7}$ - 10^{-9}
Submikro eserler	$\% 10^{-10}$ - 10^{-12}

Bu sınıflama eser analizlerin uygulama alanlarına göre yapılmıştır. Teknik materyallerdeki eser safsızlıklar genellikle "eser", reaktör materyallerinde "mikro eser", yarı iletkenlerde "ultramikro eser", çevre kirliliğine sebep olan radyoaktif maddeler "submikro eser" olarak tanımlanmıştır. Genel olarak eser madde tanımını kabaca ppm mertebesinde bir konsantrasyon olarak tanımlayabiliriz.

2.2. Eser Element Analizleri

Eser element analizlerinin önemi, çevre kimyasında, elektronik sanayiinde, uzay teknolojisinde, tıpta ve çeşitli alanlarda gittikçe artmaktadır. Bu nedenle son yıllarda çok çalışılan konulardan biridir. Analizi yapılacak elementin konsantrasyonunun çok düşük olması diğer analiz yöntemlerine göre daha fazla dikkat ve hassasiyet gerektirmektedir. Bir eser analizde ortamın, kullanılan çözücülerin temizliği analizin doğruluğu ile bağıntılıdır. Bu nedenle analize başlamadan önce kapların temizlenmesi, çözeltilerin saflaştırılması gibi bazı işlemlerin yapılması gereklidir. Element analizi direkt veya dolaylı yöntemlerle yapılır. Analiz yöntemi olarak en az sayıda analitik adım içeren yöntem seçilmelidir. Analiz adımları azaldıkça hata'da (girisimler) azalır.

Bir analiz işleminde önemli olan basamaklar

- 1- Örnek alma ve hazırlama
- 2- Çözeltiye alma
- 3- Ayırma
- 4- Ölçme
- 5- Sonuçların değerlendirilmesidir.

2.2.1. Örnek Alma ve Hazırlama

Örnek alma analiz basamaklarının en önemli adımlarından biridir. Örnek, analizi istenen malzemenin ortalama bileşimini temsil edecek nitelikte olmalı ve bu sırada kirlenmemesine dikkat edilmelidir. Aksi takdirde daha sonraki analiz işlemleri ne kadar dikkatli yapılırsa yapılsın elde edilen sonuç hatalı olacaktır. Örneğin nasıl alınması gerektiğine dair genel kurallar yoktur. Bu analizi yapılacak malzemenin cinsine ve miktarına bağlıdır. Genellikle katı malzemeler homojen değildir. Bu durumda, öncelikle örnek homojen hale getirilir ve bunun bir kısmı ile analiz yapılır. Analizi yapılacak malzeme gaz veya çözelti ise (bileşimi kütlenin her yerinde aynı ise) örnek alma işi basittir. Çevre analizlerinde, farklı metodlarla yapılan çalışmalar sonucu analizlerin birbirini tutmaması üzerine, örneğin "Su analizinin standart metodları" gibi standart metodlar hazırlanmıştır. "Standart metodlar" olarak yayınlanan bu eserlerde örnek alma, hazırlama ve saklama şekilleride ayrıntılı olarak verilmektedir (ASTM, TS vb.).

2.2.2. Çözeltiye Alma

Bileşimi bilinmeyen örneklerin en iyi olarak hangi çözücüyle çözüleceği, eğer herhangi bir çözücüyle çözmek mümkün değilse hangi çözünürleştirme yöntemiyle çözünür duruma getirileceği önce kalitatif analizle belirlenir. Aynı zamanda çözücü veya çözünürleştirme yöntemi analizin daha sonraki basamaklarında zararlı etkiler yapmayacak şekilde seçilir ve örnek buna göre hazırlanır. Diğer önemli bir noktada bu işlemler sırasında maddelerden hiçbirinin kaybolmamasıdır.

2.2.3. AYIRMA

Maddelerin miktar belirlenmesinde kullanılan kimyasal reaksiyonlar özel değildir. Yani analizi istenen maddeden başka diğer bazı maddelerde aynı reaksiyonu verir; dolayısıyla bu yöntemler karışımlarda o maddenin miktar tayininde kullanılmaz.

Kantitatif bir analizde duyarlılık sağlanması, analizlenen bileşen ile uygulanan analiz yönteminde aynı veya benzer sonuçlar veren diğer bileşenlerin birbirlerinden mümkün olduğu kadar ayrılması ile yapılır. Bu nedenle ayırma yöntemleri önem kazanır.

Ayırma işlemleri fazla zaman harcamaına sebep olur. Ayrıca analizlerdeki önemli hata kaynaklarından birisidir. Kimyasal analizlerde kullanılacak ayırmaların kantitatif olması, yani miktarı bulunacak maddenin ayırma sonunda tam olarak kazanılması gerekir.

Eser analizlerde, ayırma metodlarının üç modifikasyonu mümkündür.

(1) Makro-Mikro ayırma

Ana bileşen örnekten izole edilir. Eserler çözeltide kalır.

(2) Mikro-Makro ayırma

Eser bileşenler katı veya çözünmüş örnekten izole edilir. Oluşan ana bileşen çözeltide kalır.

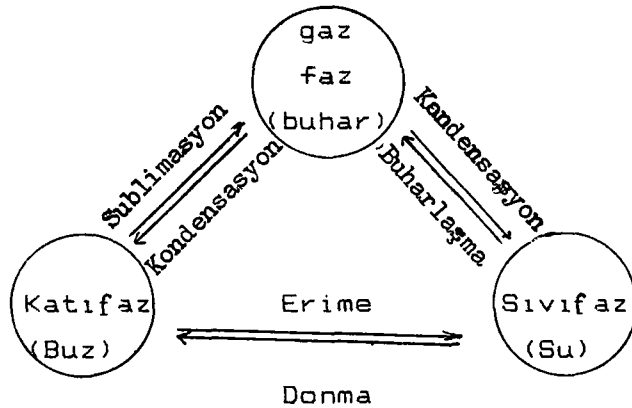
(3) Mikro-Mikro ayırma

Eser bileşenler izole edildikten sonra, biri diğerinden ayrılır.

Ayırma metodları aşağıdaki faktörlerle karakterize edilir.

- a) Analizlenebilen karışım bileşenlerinin ayırma faktörleri
- b) İşlemin özelliği veya seçiciliği
- c) İşlem oranı
- d) Performans kolaylığı ve ekipman uygunluğu
- e) Tayin edilebilen bileşenin izole edilen fonksiyonunun ayrıca ölçümü için uygunluk
- f) Zenginleştirme katsayısı

Bazı ayırma yöntemlerinde yalnızca fiziksel yöntemler kullanılır, bazılarında ise kimyasal ve fiziksel yöntemler birlikte kullanılır. Birinci tip ayırmalara örnek olarak aseton-benzen karışımının fraksiyonlu destilasyonla ayrılmasını, ikinci tip ayırmaya ise Fe (III) iyonunun amonyakla çöktürülüp, süzülerek alkali iyonlardan ayrılmasını gösterebiliriz. İkinci örnekte çöktürme, ayırma işleminin kimyasal kısmını, süzme ise fiziksel kısmını oluşturur. Heterojen karışımlar veya çözeltiler fiziksel ayırma yöntemi olan faz değişimiyle ayrılabilirler Şekil 2.1.



Şekil 2.1. Faz Değişimiyle Ayırma

Ayırma ve zenginleştirme yöntemleri bölüm 2.4'te ayrıntılı olarak incelenecektir.

2.2.4. Ölçme

Grup halinde ayrılan eserler spektral analiz yöntemleriyle tayin edilir. Bu işlem çoğu zaman, eserlerin birbirlerine girişim yapmalarından dolayı imkansızlaşır.

Bu nedenle, eserleri tek bileşenlere ayırma ve zenginleştirmek gereklidir. Çünkü ölçüm sırasında alınan sinyalin, aletin zemin sinyalinden farklılaştırılması için eser konsantrasyonunun belli bir değerin üzerinde olması gerekir.

Ölçüm sırasında kullanılan bu enstrümental yöntemler, bağıl yöntemlerdir. Yani standart örneklerin analizi ile elde edilen sonuçlar, örnek analizi ile elde edilen değerlerle karşılaştırılır. Bu metodlarda önemli olan örneğin aynı veya benzeri standart hazırlamaktır. Analizi yapılacak maddeler, sonsuz denecek kadar değişik bileşimde olabilir. Bu nedenle örneğe benzer standart hazırlamak çok güçtür. Böyle durumlarda standart katma yöntemi uygulanır.

2.2.5. Sonuçların Değerlendirilmesi

Analiz işlemi, analizlenen madde (analit) ile kullanılan ekipman (aparat, cihaz v.b) arasındaki etkileşimin sonucudur. Analit varlığında enstrümanın tepkisi bir sinyaldir. Analit yok ise enstrümanın aynı tepkisi gürültü ile belirlenir. Elementler düşük konsantrasyonlarda (Gözlenebilme sınırına yakın) analizlenirken sinyal/gürültü oranı büyük önem taşır. Bu nedenle eser analizlerde tayin sınırı ve gözlenebilme sınırı önemli kriterlerdir.

Yeterince güven ve kesinlikle zemin salınımları üzerinde belirlenebilen en küçük analitik sinyale karşı gelen konsantrasyon gözlenebilme sınırıdır. Bir analiz yönteminin gözlenebilme sınırı ne kadar küçükse tayin kapasitesi o kadar büyüktür. Bu nedenle sinyallerin değerlendirilmesinde istatistiksel metodlar kullanılır:

1. Sinyal / Gürültü oranı için t-testi
2. Gözlenebilme Sınırı (3σ)
3. Tayin Sınırı (6σ)
4. Bağlı standart sapma

2.3. Eser Analizlerde Çevre Faktörü

Eser analize çevre etkisi, analitik işlemlerin her adımında özel önlemler almayı gerekli kılmıştır. 1956'da Burriel-Marti [7] eser analiz işlemlerinin kimyasal olarak "aseptik*" şartlar altında yapılması gerektiğini söylemiştir. Havada ve belirteçlerde sodyum, kalsiyum, magnezyum ve çinko gibi metallerin varlığı, $\% 10^{-3}$ - $\% 10^{-4}$ konsantrasyon seviyesindeki tayinleri etkilemeye başlar. Demir, bakır, nikel, kurşun, alüminyum, titanyum gibi elementlerin $\% 10^{-6}$ - $\% 10^{-7}$ seviyesindeki konsantrasyon tayinlerinde, laboratuvar şartlarında oluşabilen miktarları, analitik verileri bozar. Bu nedenle eser analiz yapılan laboratuvarların çok temiz olması (ppb mertebesinde) gerekir. Eser analizde kullanılan kapların ve aletlerin de çok temiz olması gerekir. Temizleme için kompleks yapıcı yıkayıcılar kullanılmalıdır.

8-10 ppb arasındaki örneklerin analizlerinin bekletilmeden, hemen yapılması gerekir. Böyle örnekler ancak adsorpsiyon ve desorpsiyon olaylarının çok yavaş olduğu -40°C 'e altında saklanabilir. Eser analize çevre etkisi, analitik işlemlerin her adımında özel önlemler "aseptik": her türlü mikroptan arınmış. Burada her türlü kirlilikten arınmış anlamında kullanılmaktadır.

almayı gerekli kılmıştır. Eser analiz sonuçlarının hata analizleri için, çevre etkisinin de içine alan özel bilgisayar programları geliştirilmiştir [8].

2.4. Zenginleştirme ve Ayırma Yöntemleri

Bilinen metaller için dünya ihtiyacının sürekli artışı ve mevcut cevherlerin tenörlerindeki azalmadan ötürü çok düşük konsantrasyonlarda metal iyonları içeren atık çözeltilerin işlenmesi için daha etkin ve verimli metodlar araştırılmaktadır. Buna nadir toprak metalllerinin ayrılması ve nükleer endüstrisindeki atık çözeltilerde mevcut radyoaktif metallerin giderilmesi de dahildir. Elementlerin özenginleştirilmesi ve ayrılması için literatürde rastlanan yöntemler şunlardır; Çöktürme ve birlikte çöktürme, ekstraksiyon, buharlaştırma, kromatografi, iyon değiştirme, sorpsiyon.

2.4.1 Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Çöktürme metodları, element veya bileşiklerin çözünürlük farklılıklarını temel alır. Eserlerden büyük bileşenlerin ayrılmasında kullanıldığı gibi, yalnız eser elementlerin ayrılmasında da kullanılır. Eser elementler, kollektörlerle (toplayıcı veya taşıyıcılar) kullanılarak çözeltiden kantitatif olarak ayrılır. Birlikte çöktürmenin mekanizması deneysel şartlara, hem eser elementlerin hem de kollektörlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Birlikte çöktürme eser elementlerin ve kollektörlerin kimyasal bileşik oluşturması ile sonuçlanır [9,10].

2.4.2. Ekstraksiyon

Zenginleştirme ve elementlerin ayrılmasında kullanılan ekstraksiyon işlemi literatürde geniş alan kaplar (11-12) Ekstraksiyon ile zenginleştirme ve ayırma işlemleri, ya küçük miktarlardaki elementlerin ayrılmasında, ya da eser elementlerden anabilesenlerin ayrılmasında, kullanışlıdır. Genellikle ekstraksiyonla ayırma, çöktürme ile ayırmadan daha az zamanda gerçekleşir. Ekstraksiyon, elementlerin "daha saf" ayrılmasını da sağlar.

Çözelti halinde bulunan bir madde, bu çözelti ile karışmayan, fakat maddeyi çözen, bir başka çözücü ile çalkalanır ve maddenin katılan yeni çözücüye geçmesi sağlanır. Bu işlem sonunda madde her iki çözücüde de dağılmış olur. Bu olaya dağılma denir. Dağılma, dağılma katsayısı denilen sabit bir oranla tanımlanır. Maddenin iki çözücüdeki konsantrasyonu C_1 ve C_2 ise dağılma katsayısı D ,

$$D = \frac{C_1}{C_2} \quad (I) \quad \text{veya} \quad \frac{M_o}{V_o} = \frac{M_w}{V_w} = P \quad (II) \quad \text{eşitlikleri ile verilir.}$$

M = Madde miktarları

V = Hacim

Dağılma katsayısı ne kadar büyükse, kantitatif ayırma için gerekli ekstraksiyon sayısında o kadar az olur. Ayrıca az bir çözücü hacmiyle birçok kere ekstraksiyon, çok çözücüyle daha az adetteki ekstraksiyondan daha etkilidir.

Ekstraksiyon, katı karışımların ayrılmasında da kullanılır. Karışımı oluşturan bileşenlerden birini çözen, diğerlerini çözmeyen bir çözücü ile muamele ederek çözünen maddeyi, diğerlerinden ayırabiliriz. Katı maddelerin devamlı ekstraksiyonunda soxhlet denilen cihaz kullanılır.

2.4.3. Buharlaştırma

Buharlaştırma metodları, elementlerin ve bileşiklerinin buhar basınçları altındaki farklı davranışlarını temel alır. Polimerik kovalent türler (yani elmas) buharlaşmamalarına rağmen, genellikle kovalent bileşikler oldukça iyi buharlaşır. Fakat iyonik bileşikler buharlaşmaz.

Eser element destilasyonunda seçicilik girişim yapan elementleri daha az buharlaşan kompleksler halinde maskeleyerek arttırılabilir.

2.4.4. Kromatografik Ayırma Yöntemleri

Kromatografi işlemi bir karışımdaki maddelerin iki faz arasında farklı bir şekilde dağılmaları esasına dayanan bir ayırma yöntemidir. Sistemdeki fazlardan biri duran (=stasyonere) faz, diğeri hareketli (=mobil) faz diye adlandırılır. Devamlı olarak temasta olan bu iki faz birbirleri ile karışmaz. Duran faz ya poröz bir katı madde ya da katı bir destek maddesine emdirilmiş bir sıvı, hareketli faz ise sıvı veya gazdır.

Karışımı oluşturan bileşiklerin hareketli faz ile farklı bir şekilde ilerlemeleri sonucunda bir ayrılma sağlanır. Yani bir kromatografi sisteminde maddelerin hareketini sağlayan, bunları sürükleyen hareketli fazdır. Duran ve hareketli faz arasında devamlı olarak geçiş halinde bulunan maddeler, özelliklerine göre bu iki fazdan birinde daha fazla bulunurlar. Böylece karışımı oluşturan maddelerin duran ve hareketli faza karşı ilgilerinin farklı olması halinde bir ayrılma gerçekleşir.

Karışımı oluşturan maddelerin hepsinin veya bazılarının hareketli fazdaki çözünürlükleri son derece düşük olması halinde, sistem içerisinde hiç ilerlemeden uygulama noktasında kalırlar. Veya maddelerin hareketli fazdaki çözünürlükleri çok fazla olabilir bu defa sistem içerisinde hareketli faz ile birlikte ve aynı hızda ilerlerler. Her iki halde de lekenin kaç madde içerdiği saptanamayacağından bu koşullarda çalışmak uygun değildir. Bazı durumlarda ise karışımı oluşturan maddelerin her iki faza karşı olan durumları aynı olabilir. O zaman maddeler sistem içerisinde aynı hızla hareket edeceğinden bir ayrılma olmaz. Bu gibi durumlarda kullanılan hareketli veya duran faz değiştirilerek işlem tekrarlanır.

Kromatografik ayırma işlemleri ayırmayı sağlayan kuvvete göre dört grupta toplanabilir:

- 1.) Adsorbsiyon Kromatografisi
- 2.) Dağılma Kromatografisi
- 3.) Değişim Kromatografisi
- 4.) Gaz Kromatografisi
- 5.) Jel Geçirgenlik Kromatografisi

2.4.4.1. Adsorpsiyon Kromatografisi

Bu sistemde hareketli faz poröz bir katı veya çok ince bir toz olan duran fazın üzerinden geçer. Ayrılacak maddelerin yürüme hızı, duran faza karşı ilgilerine yani adsorbe edilme derecelerine bağlıdır. Madde duran faz tarafından ne kadar kuvvetli adsorbe ediliyorsa o kadar yavaş ilerler. Adsorplavıcı maddeler olarak, Alüminyum oksit, Magnezyum oksit, Magnezyum silikat, Çinko Karbonat, Kalsiyum oksalat, Kalsiyum oksit, talk, silika gel, ince cam tozu kullanılabilir. Adsorplayıcılar kullanılan çözücülerde çözülmemelidir.

2.4.4.2. Dağılma Kromatografisi

Bu yöntemde duran faz inert ve katı bir destek maddesi üzerine kaplanmış bir sıvıdır. Sıvı veya gaz olabilen hareketli faz duran faz ile kaplı destek maddesinin üzerinden geçer. Maddelerin bu sistemdeki yürütme hızları iki sıvı faz arasındaki bağıl çözünürlüklerine yani dağılma katsayılarına bağlıdır. Madde hangi fazda daha çok çözünüyorsa o fazda daha çok kalacaktır. Duran fazda daha çok çözünenler daha yavaş ilerlerken, hareketli fazda daha çok çözünenler daha hızlı ilerler. Burada ayrılma, tutucu maddede adsorplanma yoluyla değil, daha çok dağılma indislerinin başka başka oluşundan ileri gelir. Dağılma kromatografisinde kullanılan tutucu maddelerin başında silikagel, sonra sellüloz gelir.

2.4.4.3. Değişim Kromatografisi

Değişim kromatografisinde kullanılan maddeler daha çok anorganik ve organik iyon değiştirici maddelerdir.

iyon değiştirme, bir katı maddenin yapısında bulunan iyonları, temasta bulunduğu çözelti içindeki aynı cinsten yüklü (pozitif iyonların, pozitif iyonlarla; negatif iyonların, negatif iyonlarla) başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirmesi özelliğine davanır.

Değişim kromatografisinde kullanılan maddeler, çözelti ortamında hic çözünmeyen büyük molekülü doğaı veya suni maddelerdir. Bunlar inorganik ve organik iyon değiştirici maddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Bir asırdır kullanılan killer ve zeolitler inorganik iyon değiştiricilerdir. Zeolitler $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ genel formülü ile gösterilen ve yapılarında bulunan Na^+ iyonlarını Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} gibi iyonlarla değiştirme özelliğine sahip maddelerdir. Organik iyon Değiştiricilere'e "Reçineler" de denir. Suda ve birçok organik çözücülerde çözünmeyen büyük molekülü maddelerdir. Bunlar anyon ve katyon değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

2.4.4.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi

Bu yöntemde maddeler molekül büyüklüklerindeki farklılığa göre ayrılırlar. Sebeke yapılı polimer materyalde maddeler molekül büyüklüklerine bağlı olarak, sebeke yapıya girme derecelerine göre birbirlerinden ayrılırlar. Küçük moleküller tanecikler arasındaki boşluklara girebildiklerinden ilerlemeleri gecikirken, büyük moleküller bu boşluklara giremez ve kolayca ilerlerler.

Reçinenin birim kütlesi başına bağlanmış olan iyon miktarının (X), çözeltide kalan iyon miktarına (C) oranına

dağılma oranı ($D=X/C$) denir. İki iyonun birbirinden ayrılması, dağılma oranlarının oranına ($K_s=D_2/D_1$) bağlıdır. K_s 'ye reçinenin farklılaştırma yeteneği denir. Bu oran ne kadar büyük ise bu iki iyon o kadar kolay ayrılır.

2.5. Sorpsiyon Yöntemi

Çözücü ekstraksiyonu oldukça geniş bir uygulama alanına sahip ayırma ve zenginleştirme metodu olmasına rağmen, ekstraksiyon ve daha sonra geriye kazanma işlemlerinde gerekli olan maddeler ile ekipmanın pahalı olması dezavantaj'dır. Ayrıca son yıllarda birçok organik çözücünün zehirli ve hatta kanserojen olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, uzun zamandır çözücü ekstraksiyonunun rutin metod olarak kullanıldığı birçok laboratuvar da zehirli belirteçlerin yerine kullanılabilecek alternatif tekniklerin aranması zorunlu olmuştur. Bu yöntemin yerine geçebilecek en önemli tekniklerden biri eser bileşenlerin sorpsiyonudur.

Bu amaçla kullanılan maddeler özel bağ yapan gruplara veya büyük özel bir yüzeye veya her ikisinde sahiptir. Literatürde, adsorbant olarak aktif karbonun kullanıldığı birçok araştırmaya rastlanır. Ancak kömür kullanımının en büyük sakıncası yüksek derecede safsızlıklar içerebilmesidir. Bu bazı önemli elementler için anlamsız değerlere neden olabilir. Bu sebeple daha düşük konsantrasyon oranlarında duyarlı eser tayini için kömür kullanımı sakıncalıdır. Aktif kömürün iyi bir şekilde saflaştırılmasında mümkün değildir. Yıllardan beri analizciler aktif kömürün iyi özelliklerine sahip ve aynı zamanda daha saf adsorplayıcı maddeler aramışlardır.

2.5.1. Sorpsiyon Teorisi

Birbiri içinde karışmayan iki fazın temasında sınır yüzeyindeki konsantrasyon fazın içindekinden daha büyüktür. Yüzdeki bu toplanma eğilimine yüze tutunma (adsorpsiyon) denir. Absorpsiyon ise birbirinde karışmayan iki fazın temasa gelişinde fazlardan birinin öteki içine geçmesidir. Yüze tutunma ısı verici (ekzoterm), soğurma ısı alıcı (endoterm) bir olaydır.

Zenginleştirme yönteminin seçiminde öncelikle geri kazanma verimi ve zenginleştirme katsayısı olmak üzere iki kriter dikkate alınır. Bunun dışında, zenginleştirmeden sonraki analiz yöntemi, eserin özellikleri, zaman, yöntemin basitliği gibi faktörlerde göz önüne alınmalıdır.

2.5.2. Sorpsiyon Yönteminde Sentetik Reçinelerin Kullanılması

Eser maddelerin zenginleştirilmesi için yapılan çalışmalarda özellikle Amberlite-XAD olarak bilinen organik polimerle özel olarak ilgilenilmiştir. Bu polimerler, başlıca pestisit, klorlu hidrokarbonlar gibi organik eser bileşenleri doğal ve atık sulardan zenginleştirme için kullanılır. Böyle sentetik adsorbantların bir tipi polisitiren-divinil-benzen reçineleri, diğer tipi ise farklı fonksiyonel gruplu poliakrilik reçinelerdir. Birinci tip reçineler apolardır ve başlıca polar çözeltilerden apolar eser bileşenlerin zenginleştirilmesinde kullanılır. Poliakrilik reçineler ise polar maddelerdir ve polar bileşiklerin zenginleştirilmesinde kullanılır (13-17). Bugüne kadar PMMA ve MA (Polimetil metakrilat ve metakrilik asit kopolimerleri) dializ, iyonomerlerin hazırlanması, klorometanların geçişini gözlemek amacıyla membran hazırlamada, ilaç kapsüllerinin yapımı gibi amaçlarla kullanılmıştır.

BÖLÜM.3. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Atomik spektroskopisi, atomun bir kaynaktan enerji olarak değerlik elektronunun uyarılması ilkesine dayanır. Bu uyarılma işlemi alev, ark ve kıvılcım kullanıldığında ısı, elektriksel gaz boşalımı yardımıyla ise e⁻ veya iyon çarpışmalarıyla olur.

Alev, atomik spektroskopide kullanılan ilk uyarma kaynağıdır. 1860 yılında Kirshof ve Bunsen alkali ve toprak alkali elementlerin alev emisyonu spektrumunu incelemişlerdir. Alevli atomik spektroskopisi 1 EMİSYON 2 ABSORPSİYON 3 FLORESANS diye üçe ayırabiliriz. Emisyon spektroskopisinde alev, hem atomik buhar elde etmede, hemde atomları uyarmak için kullanılır. Daha çok uyarılma enerjisi küçük olan alkali ve toprak alkali elementlerin analizinde kullanılır.

Atomik Floresans ve spektroskopisinde alev sadece atomik buhar elde etmek için kullanılır. Atomik absorpsiyon olayında kısa bir süre sonra yayılan ışın atomik floresans ışını olarak isimlendirilir. Buda atomik floresans spektroskopisinin temelidir. Atomik floresans spektroskopisinde floresans verimini arttırmak için laser, cıva lambası gibi ışık şiddeti büyük olan ışık kaynakları kullanılır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, atomların ışık kaynağının yayınladığı karakteristik dalga boylarındaki ışığı absorplamalarına dayanır. Kuantum kuramına göre h

enerjili bir ışın atom tarafından absorplanırsa, atomun temel düzeydeki (E_0) değerlik elektronu, enerjisi daha yüksek olan uyarılmış düzeye (E_i) geçer. Bu geçişteki enerji farkı Planch eşitliği ile verilir:

$$E_i - E_0 = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Burada h planch sabiti, c ışık hızı, ν ve λ absorplanan ışığın frekansı ve dalga boyudur. Atomik absorpsiyonda bir absorpsiyon ortamından geçen ışığın şiddeti I ile ortamın kalınlığı l arasında, moleküler spektroskopideki Lambert kanunun benzeri üstel bir bağıntı vardır.

$$I = I_0 \cdot e^{-k_r \cdot l}$$

Burada I_0 gelen ışığın şiddeti, k_r ise ν frekansındaki absorpsiyon katsayısıdır. Analitik amaçlarla yapılan ölçümlerde "absorbans" kullanılır.

$$A = \log I_0 / I = k_r \cdot l \cdot \log e \text{ 'dir}$$

Absorbans absorpsiyon katsayısı ve çözelti derişimi ile doğru orantılıdır.

3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi dört ana parçadan oluşur: 1-Işık Kaynağı 2. Atomlaştırıcı, 3. Monokramatör 4. Alıcı'dır.

3.1.1. Işık Kaynağı

Analiz edilecek elementin buhar halindeki atomlarının absorplayacağı dalga boyunda ışık yayar. Bu amaçla

sürekli veya hat spektrumlu ışık kaynakları kullanılabilir. Bir çok elementin analizi için bir hat spektrumlu ışık kaynağı olan oyuk katot lambası kullanılır. Lambanın katodu analiz elementini içerir ve düşük basınçta He, Ar, veya Ne gibi asal gazla doldurulur. Oyuk katod lambasının katodu birkaç elementi birden içerirse, bir lamba ile birkaç elementi tayin etme olanağı vardır. As, Sb, Te, Hg, P gibi hem uçucu, hemde analiz hattı kısa dalga boylarında olan elementlerin analizinde, elektrodsuz boşalım lambası kullanılır. Bu lambalar, oyuk katot lambalarına oranla daha kararlı olup, yaydıkları ışığın şiddeti de daha fazladır.

3.1.2. Atomlaştırıcı

Analizi yapılacak elementin buhar halinde atomlara dönüşmesini sağlar. Walsh ve Alkemedde atomlaştırıcı olarak alev kullanmışlardır. Analiz elementini içeren çözelti basınçlı yakıcı gaz ile aleve gönderilir ve madde yüksek sıcaklıkla atom buharlarına dönüşür. Atom buharlarının analiz ortamında kalma süresi yanıcı yakıcı gazların cinsine ve gazların akış hızına bağlıdır. Çeşitli alevlerin sıcaklıkları ve alev hızları tablo 3.1.de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çeşitli Alevlerin Sıcaklıkları

Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	T (°K)
C ₂ H ₂	Hava	2450
C ₂ H ₂	N ₂ O	2950
H ₂	O ₂ -Argon	2100
H ₂	N ₂ O	2900
H ₂	Hava-Argon	2000

Walsh'dan sonra AAS sinde en önemli gelişme atomlaştırmıcılarda olmuştur. Alev yerine grafit fırın, küvet ve tüp gibi atomlaştırmıcılar kullanılmıştır. 1961 yılında L'vov grafit fırını geliştirmiş ve daha kullanışlı şekle sokmuştur. Massmann grafit fırından yüksek şiddette akım geçirerek 3000°K sıcaklığa ulaşmayı başarmıştır.

Grafit fırında çalışırken analiz sırasında grafitin oksitlenerek kaybını önlemek için argon veya azot gazı atmosferinde çalışılır. Grafit fırında atomların analiz ortamında kalma süresi alevle oranla daha uzundur. Ayrıca alevde bulunan ve analiz edilecek elementlerin atomlaşma oranını azaltan kararlı bileşik oluşturacak radikaller ve atomlar grafit fırında bulunmazlar. Grafitin indirgeme özelliğide göz önüne alınırsa, grafit fırında alevle oranla gözlenebilme sınırı düşüktür.

3.1.3. Monokromatör

Işığı dalga boylarına ayıran kısımdır. Atomik absorpsiyon spektrometrelerinde giriş ve çıkış yarıkları sabit olup şebeke hareketlidir. Dalga boyu düğmesiyle istenilen dalga boyu elde edilerek analiz elementinin rezonans hattına karşı gelen dalga boyundaki ışığın alıcıya düşmesi sağlanır.

3.1.4. Alıcı

Alıcı türü olarak fotoğraf plağı veya filmi nitel ve nicel analizlerde kullanılabilir. Fotoğraf plağı veya filmiyle çalışmak oldukça zaman alıcı olduğundan, ışığı elektrik akımına çeviren fotohücreler daha çok kullanılır.

3.2. Girişimler

Bir element veya molekülün başka bir elementin tayinine karışmasına girişim denir. Girişim, tayini yapılan elementin verdiği sinyalin büyütülmesi veya küçütülmesi şeklinde olabilir. Buna göre element fazla veya noksan bulunur. Girişimler kaynaklarına göre başlıca beş gruba ayrılırlar:

- 1- Kimyasal
- 2- Fiziksel
- 3- Spektral
- 4- İyonlaşma
- 5- Zemin

3.2.1. Kimyasal Girişimler

Bir numune de tayini yapılan elementin dışında kalanlara matriks denir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde noksan bulunur. Meydana gelen yeni madde metal-metal bileşiğı olduğu gibi metal-ametal bileşiğı de olabilir. Kimyasal girişimler katyon ve anyon girişimleri olmak üzere ikiye ayrılır. Katyon girişimlerine metal karıştırmaları da denir.

Anyon girişimleri, yalın veya kompleks anyonlardan olabilir. Kompleks anyon söz konusu sıcaklıkta nötral gruplara veya moleküllere ayrılır. Bunlar da tayini yapılan element atomlarıyla gaz fazında yeni bileşik veya bileşikler meydana getirirler. Bazı anyonlar da metal atomlarının buharlaşmasını önleyerek tayini güçleştirirler.

Bazen de, çok uçucu bir elementin uçuculuğunu azaltmak amacıyla ortama ilaveler yapılır. Örneğin, grafit fırında selenyum tayininde ortama bir miktar nikel nitrat konur. Bu madde selenyumun uçuculuğunu azaltır ve tayinine ortam hazırlar.

Yukarıda açıklandığı şekillerde, bir elementin tayinini gerçekleştirmek amacıyla, ortama başka bir madde ilave etme işlemine matriks değiştirme denir. Matriks değiştirici olarak kullanılan maddenin,

- 1- Analizi yapılacak elementin uçuculuğunu ayarlaması,
- 2- Analizi yapılacak elementin analiz çizgisinde absorpsiyon yapmaması,
- 3- Tekrarlanabilir sinyaller vermesi, gerekir.

3.2.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişim analizi yapılacak maddenin ve standardın fiziksel hallerinin farklı olmasından ileri gelir. Bu fiziksel haller de çözelti veya standardın;

- 1- Akıcılıklarının farklı
- 2- Sisleşme oranlarının farklı,
- 3- Yoğunluklarının farklı,
olmasıdır.

3.2.3. Spektral Girişimler

Spektral girişimler başlıca ikiye ayrılırlar.

- 1- Tayini yapılan elementin rezonans çizgisinin bir başka elementin rezonans çizgisiyle çakışması
- 2- Tayini yapılan elementin rezonans çizgisinin bir başka maddenin verdiği spektral bandın altında kalması.

Birinci girişimin olasılığı çok azdır. Çünkü, kullanılan monokromatörler angstrümden daha küçük farkları ayırd edecek yapıdadır. Örneğin, sodyumun 2852.8 Å° dalga boylu çizgisini, magnezyumun 2852.1 Å° dalga boylu çizgisinden ayırabilmektedirler.

3.2.4. Zemin Girişimleri

iyonlaşma girişimleri, tayini yapılacak maddenin iyonlaşmasından ileri gelir.



iyonlaşan taneciğin spektrumu nötral taneciğin spektrumundan farklı olduğundan, tayini yapılan madde eksik bulunur. Böyle bir girişimi önlemek için ortama iyonlaşması daha kolay olan başka bir madde ilave edilir. Onun iyonlaşması sonucu ortamda elektronlar çoğalacağı için yukarıda verilen denge sola kayar.

Zemin girişimleri, dalga boyuna bağılı olmadan geniş bir band şeklinde ortaya çıkar ve tayini yapılan maddenin konsantrasyonunun yüksek çıkmasına neden olur. Standart ilave etmekle bu tip girişimin önüne geçilemez. Bu tip girişimlerde standart ilave yöntemindeki doğrunun eğimi sabit kaldığı halde Y eksenini kestigi nokta (absorpsiyon) büyüdüğünden, doğrunun kayması değişir ve X eksenini daha uzakta keser. Bu girişimin iki nedeni vardır.

1-Çalışma ortamında bazı maddelerin (alkali halojenürler gibi) moleküllerden oluşan bir perde meydana getirmeleri ve perdenin kaynaktan gelen ışık demetini absorplaması.

2-Çalışma sıcaklığında karbon fırından kopan parçacıkların veya oluşan dumanın kaynaktan gelen ışık demetini dağıtmasıdır. Böylece yapay bir absorpsiyon ortaya çıkar.

3.3. AAS ile Analiz

Atomik absorpsiyon spektrofotometrisi relatif bir yöntemdir. Yani mutlak değerler vermez. Alınan sonuçlar bilinen miktarda madde içeren örneklerin verdiği sonuçlar ile karşılaştırma yapmak suretiyle değerlendirilir ve kantitatif bir sonuç elde edilir.

3.3.1. Rutin Metod

Numunenin doğrudan doğruya ayar çözeltileri ile karşılaştırılması en hızlı ve en kolay analizi sağlar. Burada bilinen miktarda element içeren 3 ayar çözeltisi

alınır. Bu çözeltiler stok çözeltiden 0.2-0.8 absorpsiyon değeri verecek şekilde seyreltme ile hazırlanır. Ölçüm yapılır ve alınan absorpsiyon ile konsantrasyonlar arasında grafik çizilir. Numunenin absorpsiyonu da bulunup grafikten hangi konsantrasyona denk geldiği bulunur. Rutin Metotta en önemli husus standard çözeltilerin ve numune çözeltilerinin benzer şekilde davranmalarıdır.

3.3.2.Hassas Analiz

Rutin yöntemin hassaslığı, eğer AAS aleti stabil ise ve sıfırlama, skala genişletmesi veya otomatik ortalama değeri alıcı gibi teknik düzenler varsa daha da iyi bir hale getirilebilir. Burada bizi ilgilendiren konsantrasyon sahasını da bilmemiz gerekir. Bundan sonra bu sahanın başlangıcı olan çözelti verilir ve alet sıfırlanır. Daha sonra üst standard verilir ve alette skala genişletmesi ile göstergenin en büyük değeri alması sağlanır. Bu sayede küçük bir konsantrasyon aralığında geniş bir ölçüm alanı sağlanmış olur.

3.3.3. Katmalar Yöntemi

Numunenin fiziksel ve kimyasal özellikleri (viskozite, değişik yüzey gerilimi, değişik dansite) standard çözeltiden başka ise bunun önlenmesi gerekir. Bazen buna imkan bulunabilir ve numune çözeltisi taklid edilebilir. Çoğunlukla bunu başarabilmek numunenin karmaşık yapısı nedeniyle mümkün olmaz. Bu durumda yapılacak iki yol vardır. Birincisi iç standard ile çalışma, diğeri de standard katmalar yöntemidir.

İç standard ile çalışılırken başka bir element hem numuneye hem de standard çözeltiye belli miktarda ilave edilir. Ve her iki çözeltide de miktarı tayin edilir. Numunede görülen sapmadan alakadar olunan element için de bir düzeltme hesabı çıkarılır. Burada üzerinde durulması gereken 2 husus vardır. Önce iç standard olarak ilave edilen element numunede bulunmamalıdır. Bir diğeri de bu iç standard AAS'de, tayin edilen elementle benzer özellikler göstermelidir.

Standard katmalar yönteminde ise iç standard olarak gene tayin edilmek istenen elementin kendisi kullanılmaktadır. Numune 3 veya 4 eşit kısma bölünür. Bir kısmı olduğu gibi bırakılır. Diğer kısımlara değişik miktarda tayin edilen elementten katılır. Ölçme yapılır. Katım yapılmamış numune ile elde edilen A, O ilave olarak eksene işaret edilir. Diğer A değerleri de ilave konsantrasyonunda işaretlenerek grafik oluşturulur. Elde edilen doğru O'dan geçmezse apsis eksenini sol tarafta bir yerde kesecektir. Bu da bize ekstrapolasyonla numunenin element konsantrasyonunu verecektir.

3.3.4. Çözücü ile Ekstraksiyon

Bir veya birkaç elementin, birbiri ile karışmayan iki sıvının teması getirilmesinde bir fazdan diğer faza geçmeleri işlemidir. Genellikle sulu faz ile organik bir çözücü arasında cereyan eder. İyonik karakterlerinden dolayı metal tuzları daha çok sulu çözeltelerde çözünmeye eğilimlidirler. Bir metali organik bir çözücü ile ekstre edebilmek için metal iyon durumundan yüksüz bir duruma geçirilmelidir. Bu da organik ligantlarla kompleks teşkili ile sağlanır.

Numunede ilgilenilen element direkt bir tayin için az ise veya matriks çok kompleks yapıda ve bu açıdan meydana gelen interferensler çok ise çözücü ile ekstraksiyona başvurulur. Yani ya zenginleştirme ya da ayırma için (matriks modifikasyonu) bu işleme başvurulur.



BÖLÜM.4 SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİNİN ESASLARI

4.1. Ultraviyole ve Görünür Alan Spektroskopisi

Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarından ancak bazılarını absorplar. Maddenin bu özelliğinden yararlanılarak yapısı, konsantrasyonu vs. tayin edilebilir. Bunun için madde üzerine dalga boyu 110 nm'den 3000 nm'ye kadar değişen ışınlar düşürülür. Bütün bu dalga boylarını verecek ve hangi dalga boylarının absorplandığını tesbit edecek tek bir cihaz yapmak mümkün olmadığından, belirli dalga boyları arasında çalışan cihazlar geliştirilmiştir. 100-1000 nm dalga boylarındaki ışınlarla çalışan cihazlara ultraviyole ve görünür alan cihazları ve bu alan spektroskopisine UV görünür alan spektroskopisi denir. Bu spektroskopide maddenin absorpladığı enerji, yapısında bulunan bir elektronu bir üst enerji seviyesine çıkarır. Bu nedenle UV ve görünür alan spektroskopisine orbitaller arasında elektron geçişlerini inceleyen spektroskopi dalı da denir.

Spektrofotometrik metodların çok yönlülüğü, duyarlılığı ve doğruluğu dikkate değerdir ve asal gazlar dışında bütün elementler için kullanılabilir. Büyük miktarlardan (% 1-50), eser miktarlara kadar (% 10^{-8} - 10^{-6}) geniş bir konsantrasyon aralığını kapsayabilir. Spektrofotometrik metodlar en kesin enstrümental analiz yöntemleri arasında yer almaktadır. Bunun dışında basit bir düzeneğe ihtiyaç vardır, bu nedenle, analizde kullanılan diğer enstrümanlardan daha ucuzdur.

Maddelerin renklerinden yararlanarak kantitatif ölçümleri ortaçağdan beri yapılmaktadır. Bazı bilim adamları Beer'in 1852'de kolorimetrisinin (spektrofotometrik) temel kanununu formüle ettiği tarihi kolorimetrisinin başlangıcı olarak değerlendirmektedirler [18]. Doğal sulardaki bromürün ekstraksiyon ve oksidasyon yöntemleri ile kolorimetrik olarak ölçümleri 19. yüzyılın ortalarında yapılmıştır, bugün de hâlâ kullanılmaktadır.

Kolorimetrik tayinler, kolorimetrik test tüplerinde yapılmaktaydı. Geçen yüzyılın sonlarına doğru fitreli kolorimetreler kullanılmaya başlandı. 1930'larda ilk fotoelektrik kolorimetreler ve spektrofotometreler yapıldı. Bu tarihten itibaren sürekli geliştirildi. Son yıllarda organik belirteçlerdeki ve kompleks kimyasındaki gelişmeler, hemen hemen tüm periyodik tabloyu içeren spektrofotometrik yöntemlerin sayısında belirgin bir artışa yol açmıştır. Bugün hâlâ literatürde "Spektrofotometrik Yöntem" kavramına eş olarak "kolorimetrik" "fotometrik" yada "absorpsiyometrik" yöntem kavramları da kullanılmaktadır.

4.2. Spektrofotometrede Kullanılan Renk Sistemleri

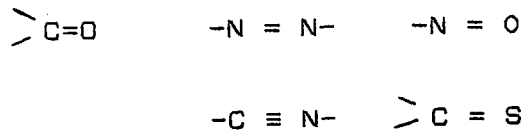
Spektrofotometrik olarak bir maddenin tayini için genellikle maddenin renkli bir kompleksi hazırlanır. Maddenin renkli absorpsiyonlarıyla renksiz maddelerin absorpsiyonları arasında temelde hiç bir fark yoktur. Ancak renkli maddeler 380-780 nm arasında, renksizlerde bu aralığın dışında absorpsiyon yaparlar. Bu aralığın özelliği, insan gözünün, dalga boyları bu aralıkla olan ışınlara duyarlı olmasıdır Tablo 4.1.

TABLO 4.1. Görülebilir Işınım Renkleri

Görülen Renk	Tamamlayıcı Renk Tonu, Filtre Rengi, (Absorbe edilen ışınım, nm)
Yeşil-Sarı	Viyole (380-420)
Sarı	Viyole-Mavi (420-440)
Turuncu	Mavi (440-470)
Kırmızı	Mavi-Yeşil (470-500)
Mor	Yeşil (500-520)
Viyole	Sarı-Yeşil (520-550)
Viyole-Mavi	Sarı (550-580)
Mavi	Turuncu (580-620)
Mavi-Yeşil	Kırmızı (620-680)
Yeşil	Mor (680-780)

Maddenin optik özellikleri onun absorpsiyon spektrumudur. Maddenin sarı, kırmızı gibi bir renkle tanımlanması bu özelliğin kabaca anlatılmasıdır. Bir maddenin rengi ile elektronik yapısı arasında çok yakın bir ilişki vardır. Işınım (fotonlar) bir molekül ya da iyonun temel halden uyarılmış hale geçmesine yol açan elektronik bir değişime neden olduğunda molekül (ya da iyon) görünür alan da absorpsiyon göstermektedir. Bir rengin değişimi ya da ortaya çıkarılması molekülün normal elektronik yapısının deformasyonu ile bağlantılıdır. Işınım doymamış bağlara sahip gruplar (Kromofor gruplar) içeren moleküllerin elektronik enerjisinde değişikliklere yol açmaktadır.

En yaygın kromofor gruplar:



Molekülde iki yada daha fazla kromofor grup bulunduğunda genellikle biri diğerinin etkisini, absorpsiyonu (λ_{max}) daha uzun dalga boylarına doğru kaydırarak, daha koyu renge yol açacak şekilde değiştirir. Bu batokromik kayma olarak adlandırılır. Absorpsiyonun daha kısa boylarına kaymasına ise hipsokromik kayma denir. Bu nedenle bir molekülün rengi oksokrom gruplarla arttırılabilir. Fenil, naftil, furil halkalarında yeralan oksokromik gruplara örnekler şunlardır:

-OH, -NH₂, -SH, -CH₃, -Cl ve -Br

Tamamlanmamış d-elektronları alt kabuğuna sahip çoğu geçiş metalleri kromofor özellikler taşırlar. Bu metaller çeşitli oksidasyon basamaklarında bulunabilirler. Bunlar Kromofor grup içermeyen renksiz belirteçlerle renk reaksiyonları verirler. Kompleks oluşumunu etkileyen hemen hemen tüm renk sistemleri spektrofotometrik yöntemlerle kullanılmaktadır. En geniş grup, metal iyonları ile çelat kompleksleri oluşturan çift fonksiyonlu organik belirteçlerdir. Başka bir geniş grup, suda çözünen anyonik yada katyonik çelat kompleksleri oluşturan organik belirteçlerdir. Diğer bir grupta suda çözünmeyen celatlar oluşturan organik belirteçlerdir. Bu grupta çelat ekstraksiyonla ayrılarak ölçülür. Bazen ekstraksiyon yerine, koruyucu bir kolloid ile kararlı hale getirilip, ölçülebilir.

Genelde ekstraksiyon yöntemleri daha yararlı olarak düşünülür ve tercih edilirler. Ekstraksiyon aşaması yalnızca yöntemin seçiciliğini değil aynı zamanda zenginleşmesini sağlayarak duyarlılığın da arttırır.

4.3. Spektrofotometrik Belirteçler

Spektrofotometrik yöntemlerde belirteçler, renk reaksiyonlarına neden olurlar. Organik ve inorganik belirteçler olmak üzere iki grupta toplanabilirler. Çoğu spektrofotometrik yöntemler, özellikle daha duyarlı olanlar, organik belirteçlerle geliştirilen yöntemlerdir. Önemli spektrofotometrik belirteçler: Ditizon, Azo belirteçleri, Trifenilmetan ve ksanten belirteçleri, ditiyokarbommatlar, 8-hidroksi kinolin ve türevleri, formaldoksim, Tiyosiyonat ve diğer belirteçlerdir.

4.4. Absorpsiyon Kanunları

Bir maddenin ışın veya elektromagnetik enerji absorplaması olayı iki basamaktadır.



M^* ışın absorplayarak uyarılmış olan bir atom, iyon veya moleküldür. Ömrü çok kısadır (10^{-8} sn). Bu nedenle ortamdaki konsantrasyonu oldukça düşüktür. Çözelti üzerine düşürülen I_0 şiddetindeki ışın demetinin bir kısmı çözeltide absorplanır (I_a), bir kısmı geçirilir (I_t) ve bir kısmı da (I_r) yansıtılır. Buna göre,

$$I_0 = I_a + I_t + I_r$$

Ölçümler daima benzer kuvvetteki referans çözeltiye göre yapıldığından, I_r sabit olarak kabul edilip, ihmal edilir. Işının absorpsiyonu renkli tabakanın kalınlığına ve çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır. Bu ilişki 1729'da Bouger, 1760'da Lambert ve 1852 yılında Beer tarafından çözülmüştür:

Beer Kanunu:

Aynı tabaka kalınlığındaki bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin konsantrasyonu ile logaritmik, veya üstel veya geometrik olarak azalır. Bu ifade;

$$I = I_0 \cdot e^{-bc} \quad \text{veya} \quad I = I_0 \cdot 10^{-ac} \quad (a=b/2.303)$$

şeklinde ifade edilir.

I_0 : gelen ışının şiddeti

I : Çözeltiyi terk eden ışının şiddeti

a : Çözeltinin türüne ve monokromatik ışının dalga-boyuna bağlı sabit

c : Çözeltinin Konsantrasyonu

Lambert Kanunu:

Lambert'e göre bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözelti içinde aldığı yolla logaritmik veya üstel veya geometrik olarak azalır. Bu ifade

$$I = I_0 \cdot e^{-b \cdot l} \quad \text{veya} \quad I = I_0 \cdot 10^{-al} \quad (a=b/2.303)$$

şeklinde ifade edilir.

l : çözeltinin derinliğidir.

Yukarıda açıklanan iki kanun birleştirilerek

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc}$$

şeklinde bir kanun olarak verilebilir. Bu kanuna Lambert-Bouger-Beer kanunu denir.

Eşitliğin eksi logaritması alınırsa,

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon l c \text{ olur.}$$

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} \text{ 'ye absorbans denir ve } A \text{ ile gösterilir.}$$

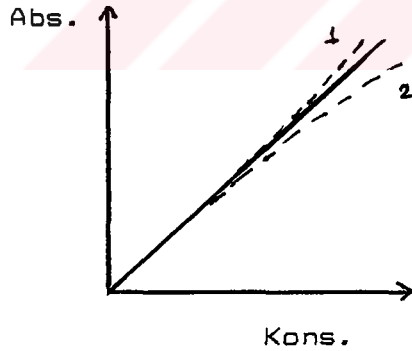
$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

ϵ : Çözeltinin absorblama katsayısı

l : Işın demetinin içinden geçtiği çözeltinin kalınlığı

c : Çözeltinin konsantrasyonudur.

Bu bağıntı A değeri C 'ye karşı grafiğe geçirilirse orijinden geçen ve eğimi ϵl olan bir doğru elde edilir Şekil 4.1. Böylece ϵ değeri denel olarak bulunur.



Şekil 4.1.

Şekil 4.1.'deki 1 nolu eğri Beer kanunundan pozitif bir sapmayı 2 nolu eğri ise negatif sapmayı gösterir. Beer kanunundan sapmalar kimyasal yada fiziksel nedenlerden

olabilir. Kimyasal sapmalar, tanımlanan kısmın konsantrasyonu artarken, çözeltide artan reaksiyonlar tarafından oluşturulur. Bu reaksiyonlar kondensasyon, polimerizasyon yada hidroliz olabilir. Beer kanunundan sapmaya neden olan en önemli fiziksel olay ışıının çok renkliliği (Polichromaticity)'dir. Beer kanunundan sapmalar ışıığa duyarlı elementin üzerine gelen ışıınımın tam anlamıyla doğrusal olarak karşılık verememesinden gelişebilir. Bu gelen ışıının yüksek yoğunlukta olması sırasında görülür.

Optik ortam homojen olmalıdır. Bulanık çözeltiler ışııı dağıtarak Beer kanunundan sapmalara neden olur. Bu tür sapmalar, koruyucu kolloidlerle yetersiz olarak homojenize edilen iki fazlı sistemlerde meydana gelebilmektedir.

4.4.1. Standart Çözeltiler

Spektrofotometrik yöntemlerin hepsi, referans'la kıyaslama yapılarak uygulanır. Doğrulukları önemli derecede uygun standart hazırlanmasına bağlıdır. Standart çözeltiler, stok ve çalışılan çözeltiler olarak ikiye ayrılır. Yeterli konsantrasyonundaki stok çözeltiler, sınırsız sürede saklanabilir. Stok çözeltilerden, uygun seyreltme ile hazırlanan çalışma çözeltileri genelde uzun süre saklanamazlar. Çalışma çözeltisinin konsantrasyonları, spektrofotometrik yöntemin duyarlılığına bağlıdır. 10 µg/ml'lik çözeltiler, ve özellikle 1 µg/ml olanlar kullanılacakları gün taze hazırlanmaları uygun olur.

4.4.2. Absorpsiyon Spektrumu

Spektrofotometrik ölçümlerde en uygun dalga boyunu seçmek için, belirtec ve renkli bileşimin absorpsiyon

spektrumu bilinmelidir. Absorpsiyon spektrumu absorpsiyon, dalga boyuna karşılık geldiği grafiklerdir. Absorpsiyon ölçümleri genellikle renkli bileşimin maksimum dalga boyunda (λ_{max}) yapılmaktadır.

4.4.3. Kalibrasyon Eğrisi (Çalışma Grafiğinin Çizimi)

Kantitatif tayinler, her ne kadar literatürde verilen molar absorpsiyon katsayılarını kullanarak;

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

bağıntısıyla yapılır da, hatalı cihazların ve çalışmacıların bulunabileceği düşüncesiyle, bir çalışma grafiğinin çizilmesi gerekir. Bu saf maddeden hazırlanan çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilerin absorpsiyonları ölçülür. Konsantrasyon-absorpsiyon grafiği çizilir. Bundan sonra tayini yapılacak maddeden çalışma grafiğindeki şartlar aynen yerine getirilerek bir çözelti hazırlanır ve absorpsiyon ölçülür. Ölçülen bu absorpsiyondan konsantrasyon hesaplanır.

4.5. Spektrofotometrik Yöntemlerin Değerlendirilmesi

4.5.1. Spektrofotometrik Yöntemlerin Duyarlılığı

Spektrofotometrik yöntemlerin duyarlılığı, kabaca kalibrasyon eğrisinin eğimi olarak tarif edilir. Fakat, ilgilenilen örneklerin en az saptanabilen miktar veya konsantrasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Spektrofotometrik yöntemlerin duyarlılığının objektif sayısal ifadesi, maksimum absorpsiyona ait dalga boyundaki (λ_{max}) molar absorptivite (ϵ) dir.

$$\epsilon = \frac{A}{C \cdot l}$$

Spektrofotometrik yöntemlerin duyarlılığı sıklıkla sandell tarafından ortaya atılan "duyarlılık indeksi" ile ifade edilir. Buda Km'lik yol uzunluğu için 0.001'lik absorbansa sahip bir çözeltinin ml'sindeki maddenin mikrogram olarak miktarını göstermektedir.

Spektrofotometrik ölçümlerin duyarlılığı, bazı yöntemlerde kullanılan belirtecin kalitesinide bağlıdır. Molar absorptivite, band genişliği artarken azalmaktadır.

4.5.2. Spektrofotometrik Yöntemlerin Kesinlik ve Doğruluğu

Analitik kimyada kesinlik kavramı, sonuçların tutarlılığı ve yinelenebilir olmasını ifade etmektedir. Doğruluk kavramı ise sonuçların ne kadar gerçek değere yakın olduklarının göstergesidir. Bu yöntemlerin kesinliği, maddenin konsantrasyonuna ve ölçüm yapılan tekniğe bağlıdır. Vizuel yöntemler % 5-10'luk bir kesinlik ile sonuç vermektedir. Fotoelektrik yöntemlerin kesinliği daha yüksektir ve uygun koşullar altında % 0.5-2 arasında değişmektedir. Diferansiyel yöntem ile % 0.2-0.5'lik bir kesinlik elde edilebilir.

Ulaşılabilen kesinlik, ölçülen absorbansın bir fonksiyonudur. Çok düşük konsantrasyonlar saptandığında hata büyük olur. Absorbans ölçümüne bağlı hatalar, kimyasal işlemler sırasında olanlardan daha küçüktür. Bazı yöntemlerde renk zamana bağlı olarak dayanıklı olmaz. Böyle durumlarda absorbans, renk reaksiyonunun başladığı zamana göre sabit bir zamanda ölçülmelidir. Bazı sistemlerde 3-5°C gibi küçük sıcaklık değişimleri renkte farklılıklara yol açabilirler. Bazı renk reaksiyonları da pH değişikliklerine karşı çok duyarlıdır.

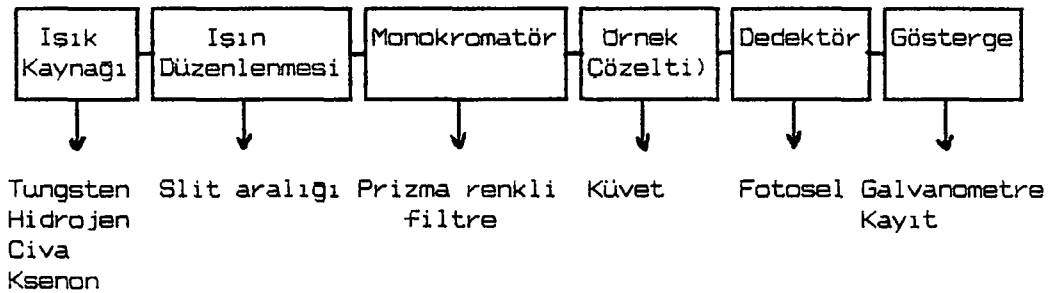
4.5.3. Spektrofotometrik Yöntemlerin Seçiciliği

International Union of Pure and Applied Chemistry topluluğunun, Analitik Kimya Bölümünün önerdiği tanımlara göre, sınırlı sayıda elementle reaksiyona giren bir belirteç selektif (seçici) olarak ifade edilir. Belli koşullarda yalnızca bir elementle reaksiyon veren belirteç ise spesifik (özgül) olarak adlandırılmaktadır.

Renk reaksiyonları ve ilgili spektrofotometrik yöntemlerin seçiciliği, kullanılan belirtecin yapısına, elementin oksidasyon durumuna, ortamın pH'sını ve bozucu iyonları maskelemek için kullanılan maddelerin yapısına bağlıdır.

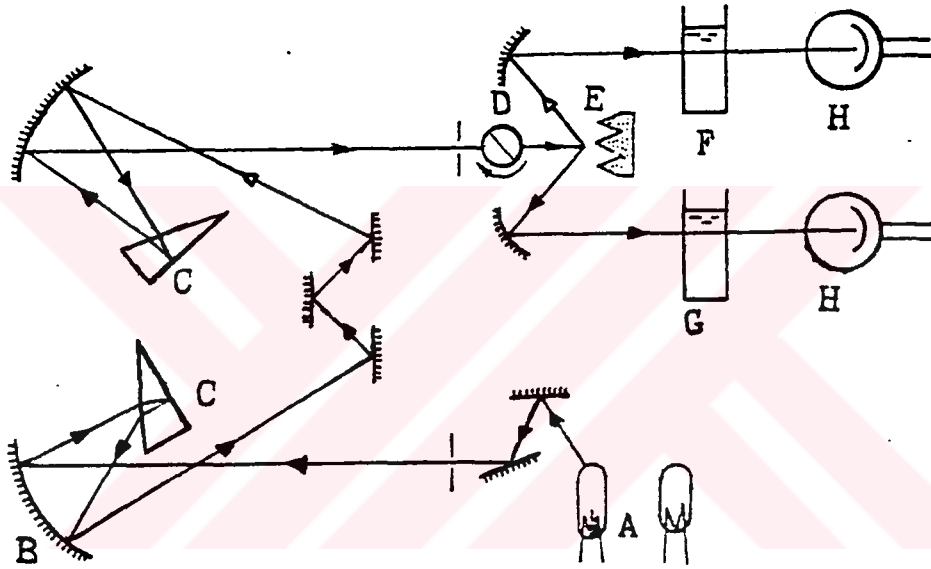
4.6. Fotoelektrik Aletler

Renkli çözeltilerin absorbandsının ölçüldüğü temel düzenek, filtreli spektrofotometreler ve fotoelektrik kolorimetreleri içermektedir. Her iki tipde de işlemin temeli fotoelektrik etkiye dayanır. Bu sistemler şekil 4.2.'deki gibi özetlenebilir.



Şekil 4.2. Fotoelektrik Aletlerin Genel Düzenegi

Şekil 4.3.'de de Perkin Elmer 4000 UV-görünür alan cihazı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.3. Perkin Elmer 4000 ve görünür alan Cihazı. A hidrojen veya volfram lambası B toplayıcı ayna. CC littrow prizmaları, D ışın yolu kesicisi, zamanın yarısında ışın demetine yol verir, yarısında keser, E, ışın demeti bölücüsü, F çözelti, HH fotoseller

BÖLÜM.5. BAKIR

5.1. Bakır Elementinin Genel Özellikleri

Atom tartısı : 63.54

izotoplarının kütle numaraları : 63,65

Elektron düzeni : [Ar] 3 d¹⁰ 4 s¹

Oksidasyon sayısı: 1⁺, 2⁺, 3⁺

Atom hacmi: 8.96

Bakır metali, elementlerinin elektrik gerilim sırasında hidrojenin sonra gelmesine rağmen HCl ve seyreltik H₂SO₄' ta çözünür. Birinci reaksiyonda kompleks oluşur, ikincisinde ise havanın oksijeni yardımıyla bir oksidasyon olur. Bakırın oksidasyon sayısı bileşiklerinin çoğunda (2⁺), bazılarında ise (1⁺)dır. Bakırın oksidasyon durumu (3⁺) olan bazı kompleks bileşikleri (Na₃CuF₆) ve birde oksidi (Cu₂O₃) bilinmekle birlikte bu oksidasyon durumu dayanıksızdır. Bakır (I) tuzları hava ile kolayca bakır (II) tuzlarına yükseltgenir. Bakır (II) iyonu su ile açık mavi renkli bir kompleks iyon oluşturur [Cu (H₂O)₄]²⁺. Bileşikleri arasında en önemlileri CuCl, CuCN, CuI, CuSO₄·5H₂O (Göktaşı), CuCl₂ dür.

5.2. Bakır Elementinin Biyolojik Özellikleri

Ergin bir insanda 100-500 mg kadar bakır bulunur. Sadece insan karaciğeri ortalama 5ppm bakır içerir. Yeni doğmuş çocuklarda bu oran daha fazladır. Süt normal olarak 0.15-0.20 ppm bakır içerir. İnsan sütünde bu oran

çoğunda (2⁺), bazılarında ise (1⁺)dır. Bakırın oksidasyon durumu (3⁺) olan bazı kompleks bileşikleri (Na₂CuF₆) ve birde oksidi (Cu₂O₃) bilinmekle birlikte bu oksidasyon durumu dayanıksızdır. Bakır (I) tuzları hava ile kolayca bakır (II) tuzlarına yükseltgenir. Bakır (II) iyonu su ile açık mavi renkli bir kompleks iyon oluşturur [Cu (H₂O)₄]²⁺. Bileşikleri arasında en önemlileri CuCl, CuCN, CuI, CuSO₄·5H₂O (Göktaş), CuCl₂ dür.

5.2. Bakır Elementinin Biyolojik Özellikleri

Ergin bir insanda 100-500 mg kadar bakır bulunur. Sadece insan karaciğeri ortalama 5ppm bakır içerir. Yeni doğmuş çocuklarda bu oran daha fazladır. Süt normal olarak 0.15-0.20 ppm bakır içerir. İnsan sütünde bu oran daha fazladır (0.4-0.6ppm). Yapılan araştırmalarda hemoglobinin oluşumunda bakırın önemli katalizör rolü oynadığı anlaşılmıştır. Besinler yardımıyla günde ortalama 3.7 mg Cu özümlemeye girer. Bakır fazlası hücre zehirlenmesi yapar. Kısmen tahriş edicidir. Devamlı kusma, ağırlı ishal ve genel kalp yetmezliğine neden olur.

Yeşil sebzeler bakır sülfatlı su ile pişirilirse yeşil renk kaybolmadığı gibi, bakırın klorofille birleşmesinden renk dahada koyulaşır. Yasak olmakla birlikte, bazı konserve fabrikalarının bu reaksiyondan faydalandıkları görülmektedir.

5.3. Bakır Elementinin Çevre Özellikleri

Elektrik kabloları, oto radyatörleri, elektrolitik kaplama, bakır ve pirinç üretim fabrikaları, alet imalatları atıklardaki bakırın kaynağıdır. Bakırın

elektrolitik kaplama banyoları, asidik sulfatlı, pirofosfatlı, fluroboratlı ve alkali siyanürlü olmak üzere 4 grupta toplanabilir. Alkali siyanür banyolarının atıklarında NaCN , KCN , Na_2CO_3 , $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$ ve $\text{CuK}_3(\text{CN})_4$ bulunur. Bu arada kaplanan materyalin iyonlarıda çözeltide serbest veya kompleksleri halinde bulunmaktadır. Asidik banyoların atıklarında ise bakır ve asid anyonlarından başka tioure, mela, jelatin vb. bazı katkı maddeleride bulunmaktadır. Elektronik baskı devre endüstrisi atıklarında bakır yanında krom, kalay, çinko, kadmiyum ve nikel gibi metaller de bulunur.

Bakır, sedimanlarda, özellikle anaerobik ortamlarda sülfürü halinde bulunur. Mikro organizmalarda bakır birikimi bilinmektedir. Framboitlerde bakır birikimi gözlenmiştir. Batı Karadeniz sedimanlarında 83.6-30ppm, Orta Karadeniz sedimanlarında 49.5-37 ppm konsantrasyonunda bakır bulunmaktadır. İstanbul Haliç'inin yüzey sularının ortalama bakır içeriği 0.02-07 ppm'dir. Sedimanlarda bu oran daha da büyüktür (53-184 ppm).

5.4. Bakır Elementinin Tayini

5.4.1. Ayırma Metodları

Bakırın Ditizon, ditiyokarbamat ve kuproin gibi reaktiflerin organik çözücülerdeki çözeltisi ile ekstraksiyonu yapıldıktan sonra, elde edilen ekstraktın spektrofotometrik tayini için bir çok yöntem geliştirilmiştir [19,20]. Kolorimetrik olmayan reaktiflerle de bakır ekstrakte edilebilir. Bu yöntemlere, Bakır (I) için karbontetraklorür de çözünmüş trifenil fosfit çözeltisi [21], Bakır (II) için ise fenilasetikasit örnek olarak verilebilir [22].

Bakır asidik veya nötral ortamdan sülfürü oluşturularak çöktürme yoluyla'da ayrılabilir. Eser miktardaki bakır, hidroksit kollektörlerle (lantanyum hidroksit gibi) kantitatif olarak izole edilebilir [23]. Bakır çözünen amin kompleksleri oluşturabildiği için, amonyakla hidroksitleri halinde çöktürülen metallerden (Fe, Al ve Ti gibi) relatif olarak ayrılabilir.

Az miktardaki bakır kantitatif olarak, asidik ortamda platin bir katot üzerinde toplanarak, diğer soy metallerden ayrılabilir [24]. Bakır ve diğer metallerin çeşitli komplekslerinin stabilitelerindeki farklılıklardan yararlanarak, iyon değiştirme yöntemleriyle de ayrılmaları mümkündür [25].

5.4.2. Tayin Yöntemleri

5.4.2.1. Major Bileşen Olarak Tayini

5.4.2.1.1. Gravimetrik Yöntemler

Elektrodeposition : Yüksek konsantrasyonlarda bakır içeren çözeltilerden, bakır, platin bir katot üzerinde depolanak tayin edilir. Bu yöntem yaklaşık %0.1-100 bakır içeren bileşimler için uygundur. Bakır ayrıldıktan sonraki çözelti diğer iyonların tayini için kullanılabilir.

Tiyosiyanat Yöntemi : Sodyum sülfid içeren zayıf asidik çözeltilerde, Cu (I), amonyum tiyosiyanat ile kantitatif olarak çöktürülür, 110 °C de sabit tartıma kadar kurutulur ve CuSCN olarak tartılır.

Cu (II) oksit Yöntemi : Bakır (II) iyonları, hidrojen sülfür grubunda bulunan diğer katyonların yokluğunda, seyreltik asit çözeltilerinden sülfürü şeklinde çöktürülür. 900 °Cde porselen krozede kızdırılır ve CuO şeklinde tartılır.

5.4.2.1.2. Volumetrik Yöntemler

Bakır (II), geniş konsantrasyon aralığında, sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilerek tayin edilebilir. Bu tayinde, bakır (II) iyonunun asitli ortamda iyodür iyonunu elementel iyoda yükseltgemesinden yararlanılır. Bakır (I) tiyosiyanatın potasyum iyodat ile kuvvetli asidik ortamdaki titrasyonu ile Cu (I) iyonu volumetrik olarak tayin edilir. Amonyak çözeltisindeki bakır, potasyum siyanür çözeltisi ile titre edilerek volumetrik olarak tayin edilir. Bakır, aşırı EDTA'nın Eriochrome Black T indikatörlüğünde mangan çözeltisi ile geri titrasyonu ile, kompleksometrik olarak tayin edilebilir.

5.4.2.2. Eser Miktardaki Bakırın Tayin Yöntemleri

5.4.2.2.1. Kolorimetrik Yöntemler:

Bakır (II) iyonu dietildithio karbamat ile sarımsı-kahverengi bir kompleks oluşturur. Bu kompleks sulu çözeltiden isoamil asetat ile ekstre edilir ve ekstrenin 436 nm'de absorbanı ölçülür. 5-20 mg bakır çözeltileri ile standart bir eğri hazırlanır ve bu eğri yardımıyla örnekteki bakır miktarı saptanır [26]. Bakır (II) iyonu,

ditizon ile seyreltik asidik ortamda kırmızı-menekşe renkli kompleks oluşturur. Bu metot çok duyarlıdır. Genellikle kolorimetrik tayine başlamadan önce bakırı ditizonla ekstre etmek daha iyidir. Absorbans 550 nm'de ölçülür. 0.1 mg dan az bakır miktarları kantitatif olarak tayin edilebilir. 2-2' Bikiolinle Cu (II) iyonları mor-kırmızı bir kompleks oluşturur. Amil alkolle ekstraksiyonla diğer elementlerin birçoğundan izole edilir. Maksimum dalga boyu 542 nm olup, tayin sınırları 10-80 mg bakırdır.

2,9 - Dimetil-1,10-fenantrolin ile Bakır (I) iyonları pH 2-10 arasında 457 nm'deki ölçülen ve kloroformla ekstrakte edilebilen yeşil bir kompleks verir. Bu metot spesifiktir ve kompleksin kloroformdaki çözeltisi oldukça stabildir [28].

5.4.2.2.2. Polarografik Yöntemler

Eser miktardaki bakır, polarografi ile hızlı ve doğru olarak tayin edilebilir. Cu (II)'nin Cu (I) iyonuna redüksiyonu amonyum hidroksit, derişik klorür, piridin veya tiyosiyanatlı ortamda, civa damla elektrotla yapılır.

5.4.2.2.3. Emisyon Spektroskopisi

Çeşitli örneklerdeki, farklı miktardaki bakır, ark veya spark spektrografi ile rutin olarak tayin edilebilir. Örneğin Alüminyum alaşımlarındaki Cu, 2276 Å° ve 2294 Å° spektral çizgilerde tayin edilebilir.

5.4.2.2.4. Alev Fotometri

Konsantr  örnek içindeki (%0.1-25) bakır, bitki dokularındaki daha az miktarlardaki bakır, alev fotometri ile tayin edilebilir [29]. Ol  m 324.8 nm de yapılır.

5.4.2.2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopii

Bakır, atomik absorpsiyon spektroskopii ile kolayca tayin edilebilir. Bakır oyuk katot lamba veya 40 mA akımlarda çalışabilen pirinc katod lambalar kullanılır. Alev için hava-kok gazı veya hava-asetilen gaz karışımları kullanılır. Yüksek sıcaklıktaki alev duyarlılığı arttırmaz. C nk  bakır hava-kok gazı alevinin sıcaklığında hemen hemen atomik haldedir [30]. Bakır için en duyarlı absorpsiyon  izgisi 3247.5 A 'dur. Motor yağlarında bulunan bakır metil isobutil keton ile ekstrakte edilerek, hava-asetilen alevinde tayin edilebilmiştir [31].

5.4.2.2.6. Radyokimyasal Metotlar

Yaklaşık % 0.02-2 ppm konsantrasyon aralığında bulunan bakır, nötron aktivasyon analiz yöntemiyle tayin edilebilir [32].

BÖLÜM 6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çözeltilerin hazırlanmasında CuCl_2 Merck (818247), reçinelerin yıkanmasında ve pH ayarlamada HCl Merck (13386) ve NaOH Merck (6469) kullanıldı.

6.2. Kullanılan cihazlar

Shimadzu-Model AA 670 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi, Unicam 8730 Seri UV-Spektrofotometre, WTW 8120 pH metre, Edmend Bühler 7400 Çalkalayıcı

6.3. Çözelti hazırlanması

CuCl_2 çözeltisinin hazırlanması; 7gr. saf CuCl_2 alındı. 500 ml.'ye seyreltildi. Hazırlanan çözeltiler AAS, Kompleksometrik (EDTA) ve Spektrofotometrik olarak tayin edildi. Deneyler sırasında gerekli seyreltmeler yapılarak kullanıldı.

6.4. Reçinelerin Hazırlanması

Reçineler Bölümümüz öğretim üyelerinden Doc.Dr. H.Giz tarafından aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır.

Malzemeler: Metil Metakrilat (MMA), Metakrilonitril (MAN), monomerleri, önleyicisinden uzaklaştırmak için ayırma hunisinde önce iki defa %5 lik NaOH çözeltisi ile çalkalandı, su ile yıkandı. Önce CaSO_4 üzerinden, sonra azot ortamında CaH_2 üzerinden kurutuldu. Vakumda damıtıldı, orta fraksiyon alındı. Tetrahidrofuran (THF) Metil Trimetil Silil Dimetil Keten Asetal (MTS), başlatıcı olarak satın alındığı gibi kullanıldı. Tris (Dimetil amino) sülfür (Trimetil Silil) Diflorit (Taskf_2) katalizörü, saf asetonitrilde 0.1 M'lik çözeltisi hazırlandıktan sonra kullanıldı. Azot gazı, GTP'nin neme karşı son derece hassas bir yöntem olduğundan KOH, CaCl_2 ve silikajel kolonlarından geçirilerek kurutulduktan sonra kullanıldı.

Deneyde kullanılan tüm cam malzemeler ve şiringalar yıkandıktan sonra bir gece etüvde 150°C de kızdırıldı. Kızgın malzemeler kuru azot akımı altında soğutuldu. İçinden sürekli kuru azot geçirilen reaksiyon sistemi manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Gereken miktarda THF kurutulularak, toplama kabına biriktirildi ve kuru azot ortamında reaksiyona hazırlandı. Reaksiyon kabına alınan THF'e belirli miktarlarda (Tablo 6.1) monomerlerin karışımı (Metakrilonitril-Metilmetakrilat) katıldı. Çözeltiye daha sonra başlatıcı (MTS) ve en sonunda katalizör (Asetonitril'de 0.1 M Taskf_2 çözeltisi) şiringa ile kuru azot ortamında ilave edildi. Karıştırılmakta olan sistem, katalizör ilavesi ile şiddetle ısındı. bir süre karıştırılmaya devam edildi. Polimer, metanol-su karışımında çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu. Bu şekilde hazırlanmış olan reçineler önce su ile iyice yıkandı. Daha sonra bu reçinelerin üzerine 50 ml 1M HCl çözeltisi katıldı. 4 saat çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra filtre edildi. Su ile Cl^- reaksiyonu vermeyinceye kadar yıkandı. 841-500 mikron arası denemelerde kullanıldı.

Tablo 6.1. Monomer karışımlarının miktarları

POLİMER	MMA (ml)	MAN (ml)	THF (ml)	MTS (ml)	0.1 M Taskf ₂ Çöz. (ml)
PMAN	--	30	50	0.3	2
4MN+1MMA	4	16	30	0.1	1
1MN+4MMA	24	6	30	0.5	3
PMMA	20	30	30	0.1	1

6.5. Cu iyonlarının Kapasite tayini

Cu iyonlarının değişme kapasitesinin tayini için çalkalama (batch) tekniği kullanıldı. Bunun için hazırlanan reçinelerden 0.1g tartıldı. 15 ppm'lik pH'ı 7'ye getirilmiş Cu çözeltisinden 50 ml. tartılan reçinelerin üzerine kondu. Cam kapaklı erlenlerde 2 saat süre ile çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra filtre edildi. Süzüntüde kalan toplam Cu ve elue edilen Cu miktarları tayin edildi. Sonuçlar Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2 Cu iyonlarının kapasite tayini

POLİMER	Kapasite mg cu/gr reçine
PMAN	6.10
4MN + 1MMA	6.50
1MN + 4MMA	6.17
PMMA	6.10

6.6. Tane boyutunun etkisi

Tane boyutunun etkisini incelemek amacıyla her reçine eleklerden elenerek farklı tane boyutuna ayrıldı. 0.1 g tartılan reçineler üzerine 50 ml 10ppm'lik pH'ı 7'ye getirilmiş Cu çözeltisi ilave edildi. 30 dakika çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra filtre edildi. Süzüntüde ve eluatta Cu miktarı tayin edildi. Sonuçlar Tablo 6.3'de verilmiştir.

Tablo 6.3. Tane boyutunun etkisi

Tane Boyutu Mikron	Tutulan Cu mg/g reçine			
	PMAN	4MN + 1MNA	1MN + 4MMA	PMMA
850-841	4.35	4.62	4.48	4.37
841-500	4.45	4.80	4.60	4.50
500-350	4.65	4.87	4.65	4.61

6.7. Zamanın etkisi

Zamanın etkisini incelemek üzere 7 ayrı 0.1 gr. reçine üzerine 10 ppm.lik pH'sı 7'ye ayarlanmış Cu çözeltisinden 100 ml ilave edildi. Sırasıyla 5,10,15,20, 25, 30, 40 dakikalarda filtre edildi. Süzüntüde Cu tayin edildi. Sonuçlar Tablo 6.4'de verilmiştir.

Tablo 6.4. Zamanın etkisi

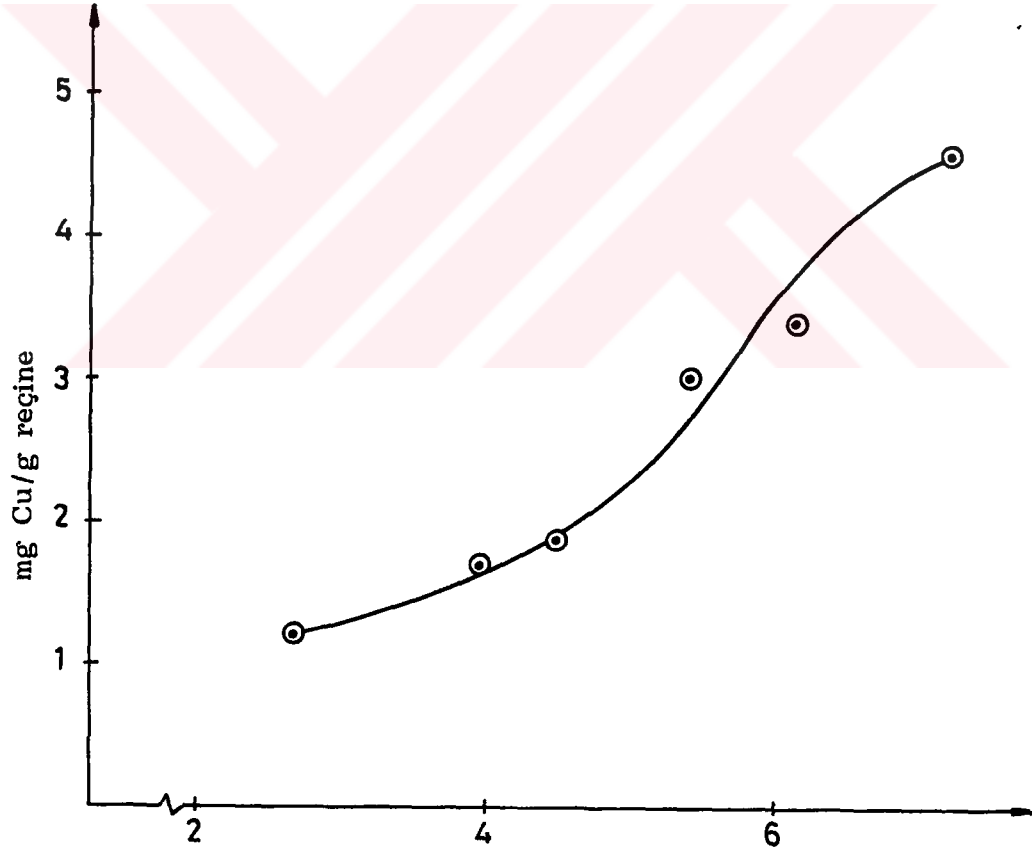
Süre Dakika	Tutulan Cu mg/g reçine			
	PMAN	4MN + 1MMA	1MN + 4MMA	PMMA
5'	4.50	4.73	4.54	4.47
10'	4.49	4.75	4.57	4.47
15'	4.53	4.78	4.59	4.51
20'	4.55	4.81	4.60	4.52
25'	4.56	4.79	4.61	4.53
30'	4.54	4.80	4.60	4.50
40'	4.56	4.82	4.59	4.53

6.8. pH'nin etkisi

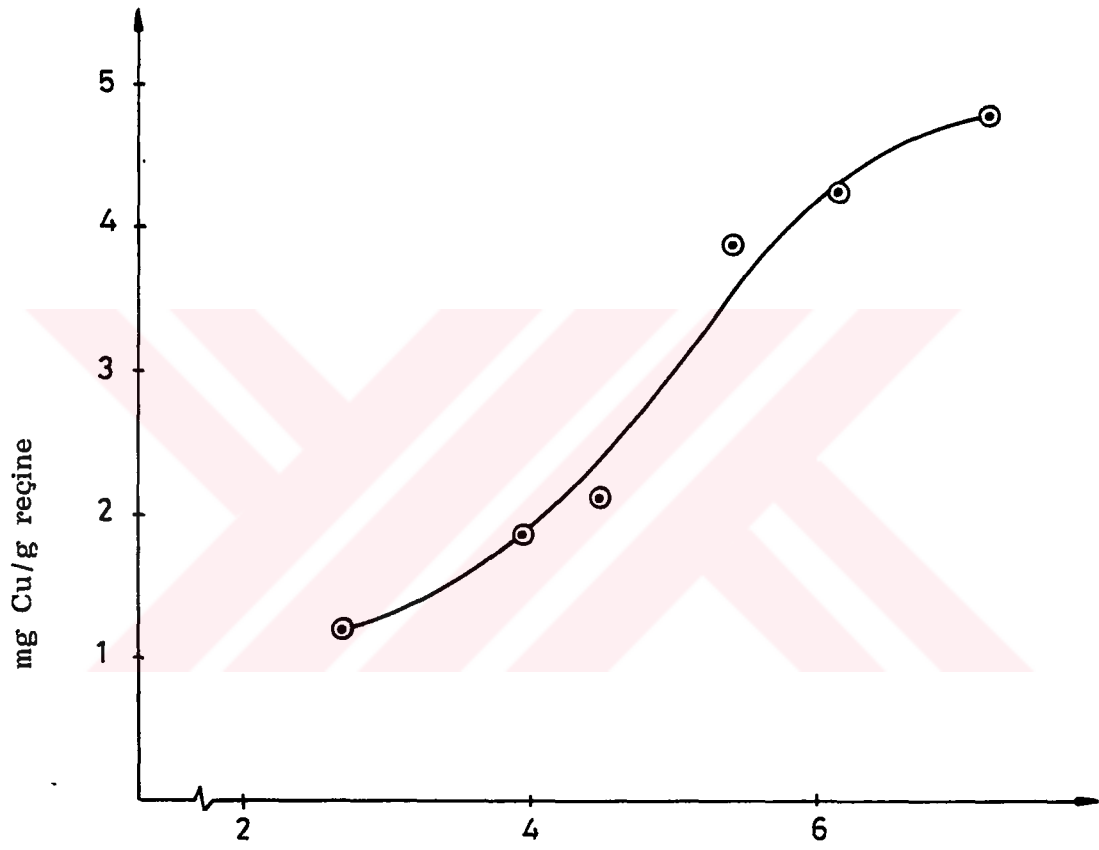
Her reçine için Cu iyonunun tutunmasının pH'ya bağlılığını incelemek amacıyla dört adet cam kapaklı erlenlere pH'sı 2.71; 3.95; 4.47; 5.42; 6.15; 7.18 arasında değişen 50'şer ml. 10 ppm'lik Cu çözeltisi konuldu. Her bir çözeltiye 0.1 g. reçine katıldı. Tüm karışımlar 30 dakika süre ile çalkalandı. Bu süre sonunda reçinede tutulan Cu miktarları tayin edildi. Sonuçlar Tablo 6.5'de ve Şekil 6.1-6.10'da verilmiştir.

Tablo 6.5 Cu elementinin polimer ve kopolimerlerin üzerinde tutulmasının pH'la değişim Tablosu

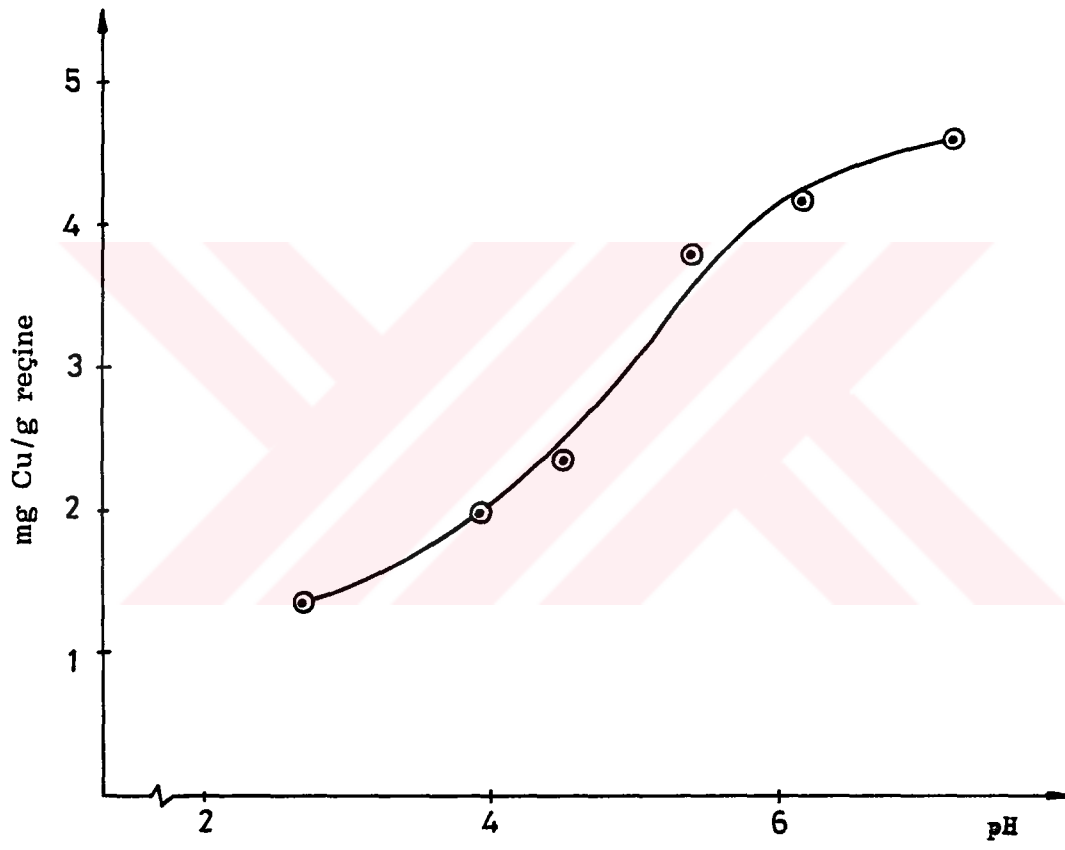
pH	Tutulan Cu mg/g r��ine			
	PMAN	4MN + 1MMA	1MN + 4MMA	PMMA
2.71	1.18	1.28	1.35	1.05
3.95	1.73	1.88	2.01	1.58
4.47	1.86	2.14	2.35	1.91
5.42	3.00	3.93	3.79	3.09
6.15	3.38	4.26	4.16	3.57
7.18	4.54	4.80	4.60	4.53



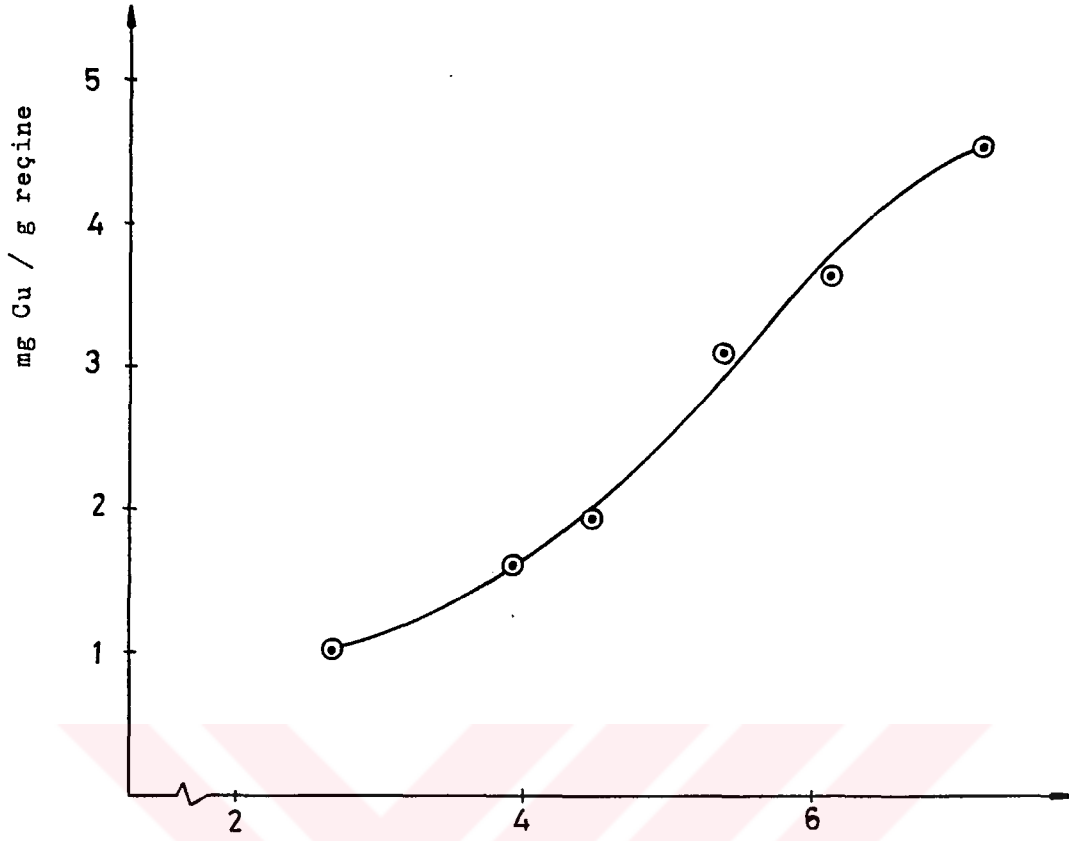
şekil 6.1. Cu (II) iyonunun PMN r  inesindeki adsorpsiyonu 'na pH'ın etkisi



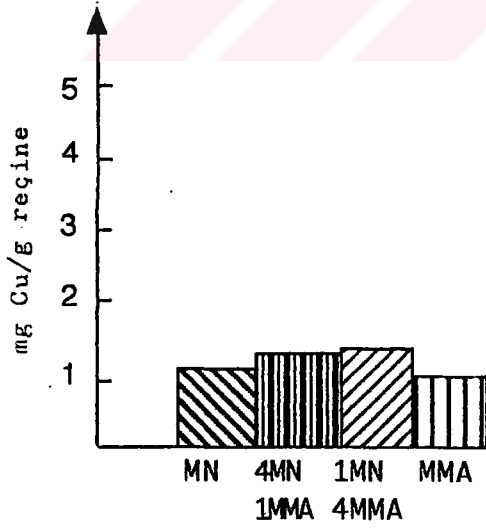
Şekil 6.2. Cu (II) iyonunun 4MN-1MMA reçinesi üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi



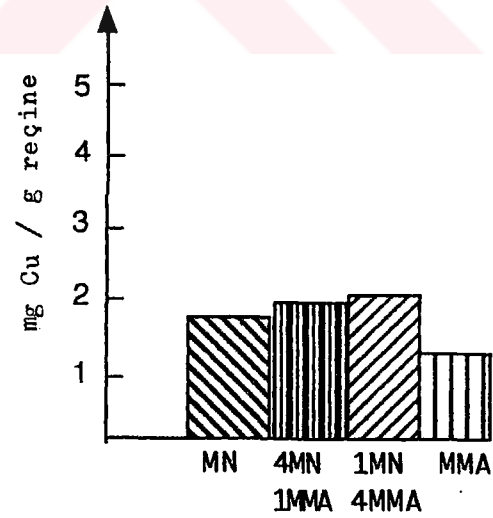
Şekil 6.3. Cu (II) iyonunun 1MN-4MMA reçinesi üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi



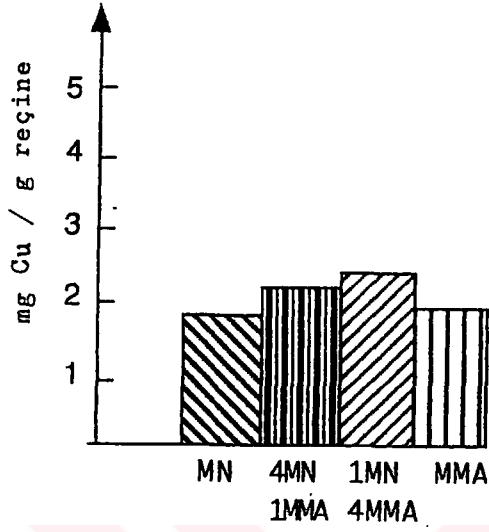
Şekil 6.4. Cu (II) nin PMMA reçinesi üzerindeki adsorpsiyonuna pH'ın etkisi



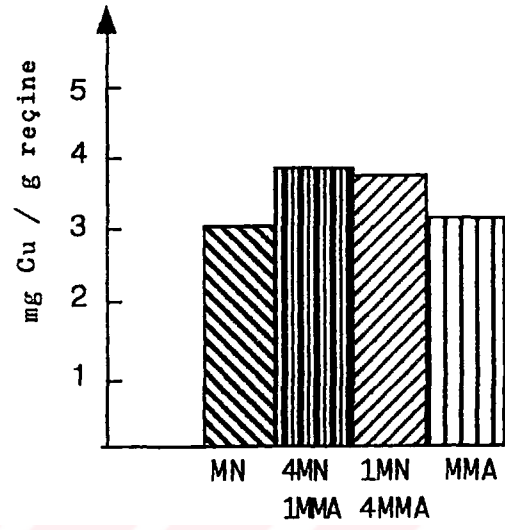
Şekil 6.5. Cu (II)nin pH 2.71 'de adsorpsiyonu



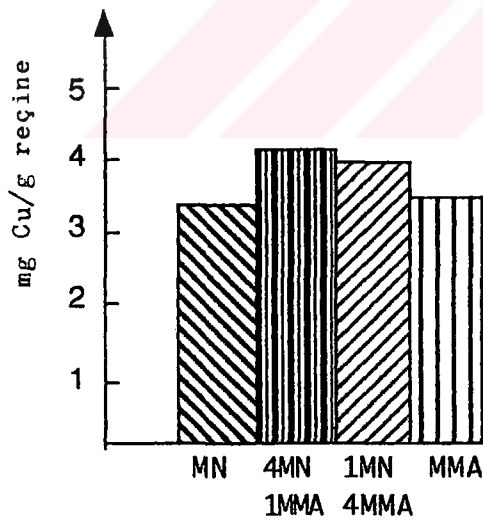
Şekil 6.6. Cu (II) nin pH 3.95' de adsorpsiyonu



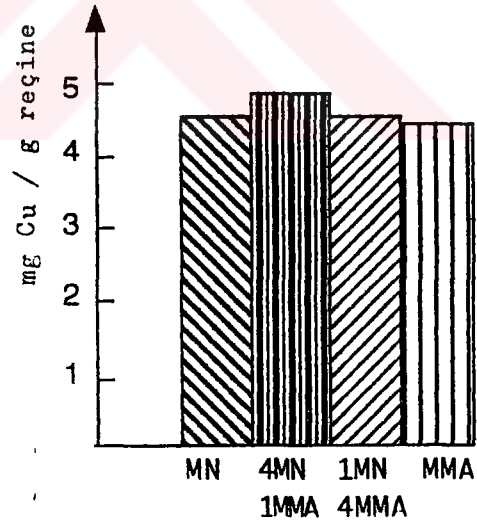
Sekil 6.7. Cu (II)nin pH 4.47 de adsorpsiyonu



Sekil 6.8. Cu (II) nin pH 5.42'de adsorpsiyonu



Sekil 6.9. Cu (II)nin pH 6.15 'de adsorpsiyonu



Sekil 6.10. Cu (II) nin pH 7.18'de adsorpsiyonu

6.9 Kolunun Hazırlanması

0.3 cm, iç çapındaki cam kolona, hazırlanan reçinelerden 1.5 gr konuldu. Üzerine 0.1 M HCl çözeltisi ilave edildi. 24 saat bekletildi. Alttan HCl çözeltisi alınırken, üstten destile su ile beslendi. Klorür reaksiyonu vermeyinceye kadar su beslemesine devam edildi. Bu şekilde hazırlanmış kolonlar Cu iyonlarının tutulmasında kullanıldı.

6.10. Cu zenginleştirilmesi

Cu iyonlarının zenginleştirilmesi için yukarıda hazırlanan kolon kullanıldı. Seyreltik Cu çözeltisi (0.1 Mg l^{-1}) 3 ml dak^{-1} hızla kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Cu 1 M HCl ile elue edildi. Eluatta Cu analizi yapıldı. Elde edilen değerler Tablo 6.6'da görülmektedir. Aynı deneme çeşme suyundaki Cu'nun tayini için yapıldı. 2000 ml çeşme suyu 3 ml/dak. hızla hazırlanan kolonlardan geçirildi. Kolonda tutulan Cu 1 M HCl ile elue edildikten sonra AAS ile tayin edildi ve 0.75 mg l^{-1} Cu bulundu.

Tablo 6.6 Kolon ile Cu iyonlarının zenginleştirilmesi

Polimerin Adı	Yüklenen Cu	Örnek hacmi (ml)	Cu Konsant Mg l^{-1}	% Geri Kazanma
PMAN	250	1000	0.25	99
4MN+1MMA	250	1000	0.25	100
1MN+4MMA	250	1000	0.25	99
PMMA	250	1000	0.25	97

BÖLÜM. 7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Cu iyonlarının PMMA ve PMN polimerleri ile 4PMMA-1PMN ve 1PMMA-4PMN kopolimerlerinde sorpsiyonu incelenen bu çalışmada, Cu (II) iyonlarının bu reçinelerde sorpsiyonunun çok büyük farklılık göstermediği, bununla birlikte, çalışmalarda 4MN+1MMA kopolimerinde tutunmanın biraz daha fazla olduğu tespit edilmiştir. (Şekil 6.5.-6.10)

Cu iyonlarının bütün reçine tiplerinde tutunma hızı oldukça yüksektir. Tablo 6.4'de görüldüğü gibi denge kısa süre içinde sağlanabilmektedir. Reçinelerde Cu (II) iyonlarının tutunması pH 7'de maksimum düzeyde iken, azalan pH'la Cu tutulması hızla azalmış ve pH 2'nin altında tutulamaz duruma gelmiştir (Şekil 6.1-6.4).

Yapılan kapasite tayinlerinde bulunan ortalama 0.092 mmol Cu/g reçine (pH 7) değeri biraz düşük görülmekle birlikte, çalışmanın amacı seyreltik çözeltilerden bakırın zenginleştirilmesi ve ölçülmesi olduğu için bu değer yeterli görülmüştür.

0.25 mg.l⁻¹ konsantrasyonundaki Cu çözeltileri ile yapılan kolon çalışmalarında Cu'ın tamamen tutunduğu ve %100 geri kazanıldığı tespit edilmiştir. Aynı deneme çeşme suyuna uygulanmış ve çeşme suyunda Cu konsantrasyonu 0.75 mg.l⁻¹ Cu bulunmuştur.

Bu sonuçlara göre Cu (II) iyonlarının çok seyreltik ortamlardan bu basit yöntemle zenginleştirilerek, ölçülebilecek sınırlar içine çekilebileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Berl, E. and Lunde, G., Ghemisch-Technische Untersuchungenmethoden, V Ausg. Springer Verlag, Berlin (1938).
- [2] Rodden, C.J. (Ed.), Analytical Chemistry of the Manhattan Project, McGraw Hill, New York, (1950).
- [3] Alimarin, I.P., (Ed), Metody anoliza veshchestu vysokoi chistoty (Methods for Analysing High-Purity materials), Moscow, (1965).
- [4] Kaiser, H., Pure Appl. Chem., 34, 35 (1973)
- [5] Minczewski, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 34, 123 (1962).
- [6] Minczewski, J., cf. Trace Characterisation, Physical and Chemical, N.B.S. Monograph No.100, Meinke, WW. and Seribner, B.F. (Eds.), Washington D.C. 385 (1967)
- [7] Burriel-Marti, F., Experientia Suppe., 5, 71 (1956)
- [8] indelevich, I.G., Shelpakova, I.R. and Bresentsev F.A., Zh. Analit. Khim, 26, 2075 (1091)
- [9] Rudnev, N.A. and Malofeeva, G.I., Zh. Analit., Chim 19, 151, 785 (1964); Talanta 11, 531 (1964)
- [10] Melikhov, I.V. and Merkulova, M.S., Tr. Komis, po Analit Khim. Akad. 244 (1965)
- [11] Morrison, G.H. and Freiser, H., Solvent Ekstraktion in Analytical Chemistry, Wiley, New York (1957)
- [12] Alimarin, I.P. and Zolotov, Yu. A., Chem. Anal. (Warsow) 13, 941 (1968)

- [13] Jackwerth, E. Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi Özel sayısı 2 (1), 17-21 (1990)
- [14] Türker, A.R., Arık, N and Şanlı O. On dokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Dergisi Özel Sayısı 2 (1), 179-185 (1990)
- [15] Palagyi, S., Braun, T, Homonnay Z., and Vertes, A. Analyst 117, 1537-1541, (1992).
- [16] Ortil, M., Tolgyessy, J., and Braun T., Fre senius J.Anal.Chem. 338, 50-53 (1990)
- [17] Isshiki K., Sohrin Y., Karatani, H.And Nakayama E., Analytica Chimica Acta, 224, 55-64 (1989)
- [18] Marchenko, Z.Spectrophotometric determination of elements (1976)
- [19] Marchenko, Z. Microchim. Acta 281 (1965)
- [20] Thompson J.H. and Ravenscraft, M.J., Analyst 85, 735 (1960)
- [21] Handley, T.H. and Dean, J.A., Anal. Chem. 33, 1087 (1961)
- [22] Adam, T.And Pribil, R., Talanta 19, 1105 (1972)
- [23] Marczenko, Z. and Kasiura, K., Chem. Anal. (Warsaw) 10,449 (1965)
- [24] Malissa, H. and Marr, I.L., Mikrochim. Acta 241 (1971)
- [25] Schwedow, W.P. and Klug, O.N., Chem. Anal, (Warsaw) 11,237, 831 (1966)
- [26] Classen, A., Bastings, L., Z.Anal. Chem 153-30 (1956)

- [27] Fischer, H., Leopoldi, G., Angew Chem. 47, 90 (1934).
- [28] Larsen, E.R., Anal. Chem. 46, 1131 (1974).
- [29] Massey, H.F., Anal. Chem 29, 365-366 (1957)
- [30] Elwell., W.T., and Gidley, J.A.F., Atomic Absorption Spectrophotometry 89-90 (1966)
- [31] Burrows, J.A., Heerdt, J.C., willis J.B., Anal.Chem 37 579-82 (1965)
- [32] Leddicotte, G.W., Anal.Chem. 36, 419 R-453 R (1964)



EK.A. SPEKTROFOTOMETRİK Cu (II) TAYİNİ

Ditizon ile; Spektrofotometrik olarak bir maddenin tayini için genellikle maddenin renkli bir kompleksi hazırlanır. Bu çalışmada da bakırın spektrofotometrik tayini için ditizon reaktifi seçilmiştir. Ditizon, 18 ağır metal iyonu ile değişik pH aralıklarında iç kompleks tuzları oluşturur. Bu iç kompleks tuz karakterinden dolayı ditizonatlar suda çözünmezler. Buna karşın çoğu organik çözümlerde çözünürler. Bu amaçla daha çok CCl_4 ve $CHCl_3$ kullanılır. Bazı hallerde izoamil alkolde kullanılmıştır.

Cu^{2+} , pH 2-5 aralığında, H_2D_2 / CCl_4 ile $Cu [HD]_2$ oluşturacak şekilde reaksiyon verir. $Cu [HD]_2$ CCl_4 te kırmızı menekşe renkli çözelti vererek çözünür. Bu kompleks için $\lambda_{max}=550$ nm ve molar absorpsiyon katsayısı 45200'dür.

Çözücü Seçimi; Cu (II) nin zenginleştirme işlemini reçinelerle yaptığımız için, bakırı ekstraksiyon yapmadan, spektrofotometrik olarak ölçmek istedik. Bu amaçla çözücü seçilirken, su ile karışabilen organik çözücüler göz önüne alınarak sulu ortamda bulunan Cu iyonlarının, seçilen çözücüde çözülmüş ditizon ile kompleks oluşturması esas alındı.

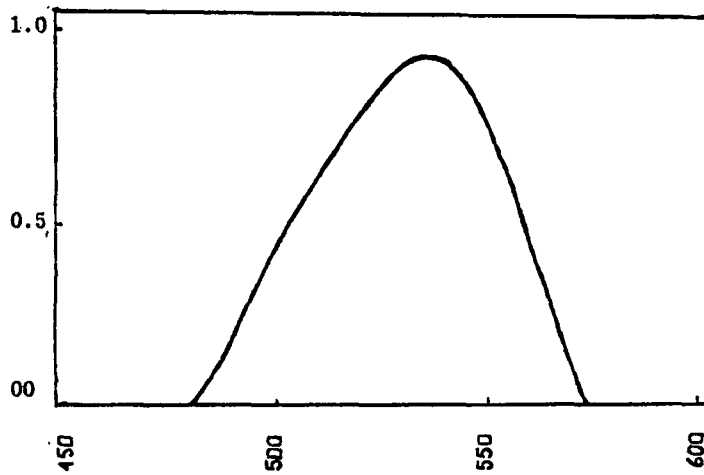
Kalibrasyon Grafiğinin Çizimi; Bu amaçla 20 ml'lik 10 deney tüpüne 2'şer ml 0.02 M ditizon çözeltisi konulduktan sonra üzerine 10 ppm'lik Cu (II) çözeltisinden sıra ile 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1.0 ml konuldu. Sonra her tüp kloroform aseton karışımıyla 10ml'ye tamamlandı. Referans çözeltisi 2 ml. ditizonun, çözücü karışımı ile 10 ml'ye tamamlanmasıyla hazırlandı. Oluşan renkli çözeltilerin referansa karşı 540 nm'de sabit dalga boyunda absorbanları okundu. Bakır başlangıç konsantrasyonları ile bunlara karşılık olan absorban değerleri Tablo A.1'de gösterilmiştir.

Tablo A.1. Absorbans-Konsantrasyon ilişkisi

[Cu ²⁺]	MgCu / 10 ml	Abs
1.57.10 ⁻⁶	1	0.089
3.14.10 ⁻⁶	2	0.218
4.72.10 ⁻⁶	3	0.356
6.29.10 ⁻⁶	4	0.481
7.87.10 ⁻⁶	5	0.645
9.45.10 ⁻⁶	6	0.751
1.10.10 ⁻⁵	7	0.822
1.26.10 ⁻⁵	8	0.983
1.42.10 ⁻⁵	9	1.099
1.57.10 ⁻⁵	10	1.123

Yapılan ön denemeler sonucu %25 kloroform, % 75 Aseton karışımının amaca uygun olacağı anlaşıldı. Bu çözücü karışımında hazırlanan ditizon çözeltisine max. %20 oranında su katılarak çalışmaların yapılabilceği ön denemelerle saptandı.

Maksimum Absorpsiyon veren dalga boyunun saptanması; Cu (II) iyonunun ditizonla oluşturduğu kompleksin maksimum absorpsiyon verdiği dalga boyunu saptamak amacıyla %25 kloroform-%75 Aseton karışımında hazırlanan ditizon çözeltisine, Cu'nun 1.2.10⁻⁴ M'lık çözeltisinden 1 ml ilave edildi. Karışım çözeltisi ile 10 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan bu örnek çözeltisinin referans olarak ditizon çözeltisi kullanılarak 450-600 nm arasında spektrumu alındı. Bu spektrumda 540 nm'de maksimum absorpsiyon yaptığı şekil A.1'de görülmektedir.



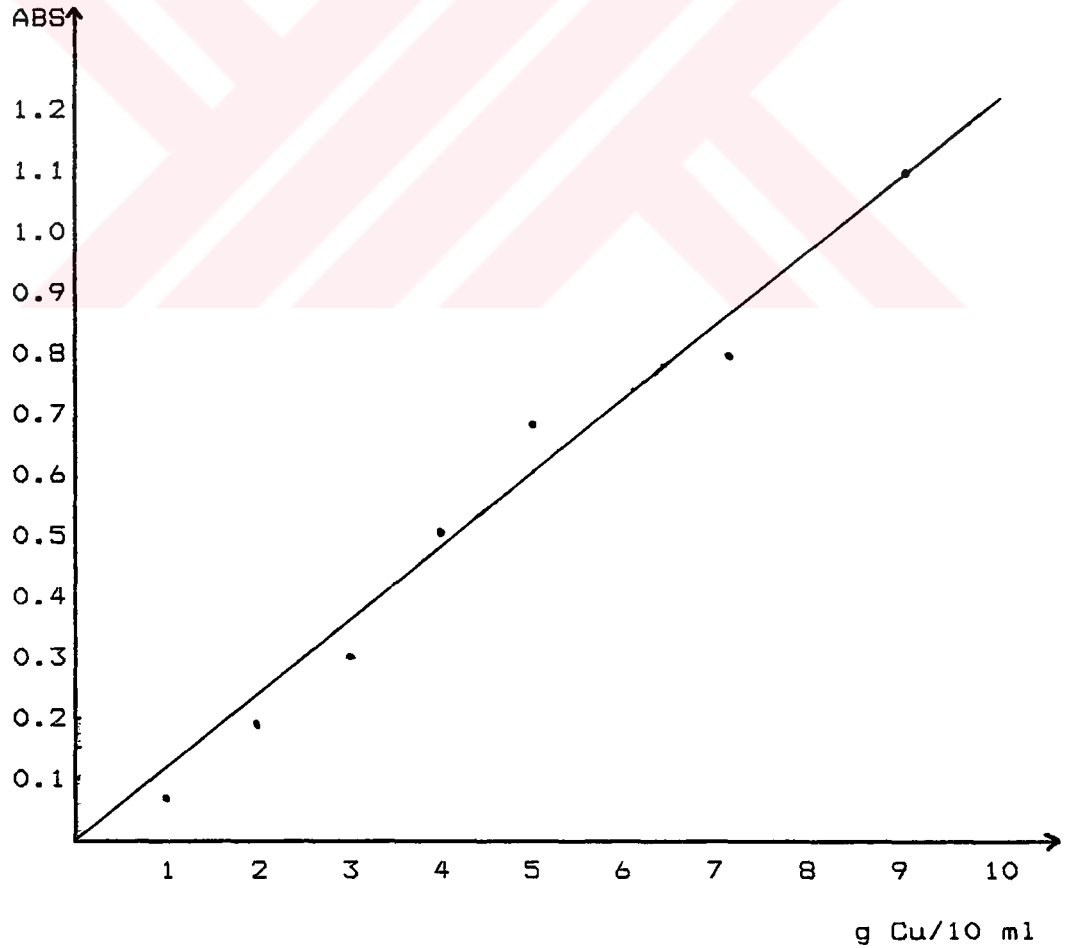
Sekil A.1. Bakır-ditizonat kompleksinin spektrumu

Tablo A.1'de yer alan bakır konsantrasyonları ile absorpsiyonlar arasında çizilen grafik Şekil A.2'deki grafiğin eğimi doğrudan molar absorpsiyon katsayısını verecektir.

$$\frac{dA}{d[Cu^{2+}]} = \epsilon = 78.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

normal spektrofotometrede 0.01 absorpsiyonun okunabileceği esas alınarak analizin alt tayin sınırı

$A = \epsilon \cdot l \cdot c$
 $0.01 = 78.000 \cdot 1 \cdot c$
 $c = 1.28 \cdot 10^{-7} \text{ M} = 8.14 \cdot 10^{-6} \text{ g/l.}$
 veya 8.14 ppb Cu (II) olarak hesaplanır.



Şekil A.2 Absorbans-Konsantrasyon ilişkisi

ÖZGEÇMİŞ

09/09/1966 senesinde İstanbul'da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1984 senesinde İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Programına kayıt oldu. 1991 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans sınavını kazandı. Haziran 1992 senesinden itibaren İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Arş.Görevlisi olarak çalışmaktadır.