

38965

T.C.

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATYON DEĞİŞTİRME KAPASİTESİNİN
SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

38965

Kevser SÖZGEN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman : Doç. Dr. Esmâ TÜTEM

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

EYLÜL - 1994

ÖNSÖZ

" Katyon Değiştirme Kapasitesinin Spektrofotometrik Tayini" isimli tez çalışmamın konusunu belirleyen, çalışmalarımı yn- lendifren ve her konuda gerekli desteği sağlayan danışmanım Sn Doç.Dr. Esmat TÜTEM'e, değerli yardımlarıyla tezime katkıda bulunan Sn Prof.Dr. Reşat APAK'a ve tüm çalışmalarım esnasında bana yardımcı olan değerli çalışma arkadaşlarıma , ayrıca, KTAG-121 no'lu projenin bir parçası olan çalışmamızı destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür eder, saygılar sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZ.....	V
ABSTRACT.....	VI
I.GİRİŞ.....	1
1.1. İyon Değişiminin Tanımı ve Kullanım Amacı	1
1.2. İyon Değiştiriciler	2
1.2.1. İyon Değiştiricilerin Yapısı	2
1.2.2. İyon Değiştirici Olarak Kullanılan Maddeler	3
1.2.2.1. İyon Değiştirici Reçineler	4
1.3. İyon Değiştiricilerin Genel Özellikleri	6
1.4. İyon Değiştirici Reçinelerin İstenilen İyonik Forma Getirilmesi	7
1.4.1. Özel Amaçlar İçin Reçinelerin Hazırlanması	7
1.5. Solid İçeriği	8
1.6. İyon Değişim Kapasitesi	9
1.6.1. Tanımı ve Reçinenin Seçimliliği Sırası	9
1.6.2. Toplam Kapasite	10
1.6.3. Kuvvetli Asidik Reçinede Tuz-Ayrım (Değiştirilebilen Katyon) Kapasitesi	10
1.6.4. Katyon Değiştirme Kapasitesi	11
1.6.4.1. Direkt Titrasyon Yöntemi	12
1.6.4.2. Kolon Yöntemi	13
1.7. Toprak Örneklerinde Katyon Değiştirme Kapasitesi Tayin Yöntemleri	14
II.MATERYAL VE METOD	16
2.1. DeneYlerde Kullanılan Aletler	16
2.2. Kimyasal Maddeler	16
2.3. Hazırlanan Çözeltiler	16
2.4. Yapılan Denemeler	17
2.4.1. Tiyoüre Tayini İçin Şartların Belirlenmesi	17
2.4.2. Ag ⁺ Tayini İçin Şartların Belirlenmesi	17

2.4.3.	Kapasite Tayininde Kullanılan Ag:TU Oranının Belirlenmesi	18
2.4.4.	Katyon Değiştirme Kapasitesi Tayinleri	18
2.4.4.1	Asidimetrik Kapasite Tayini	18
2.4.4.2.	Reçinenin Na ⁺ İyonu Değiştirme Kapasitesi Tayini	18
2.4.4.3.	Spektrofotometrik Kapasite Tayini	18
2.4.4.3.1.	Çalkalama Yöntemi (Batch-test)	19
2.4.4.3.2.	Bekletme Yöntemi (Batch-Test)	19
2.4.4.3.3.	Kolon Yöntemi	19
2.4.4.5.	İyon Değiştirme Kapasitesi Üzerine Sıcaklık Etkisi	19
2.4.4.6.	Na Formundaki Reçine İle Kapasite Tayini	19
III.	BULGULAR	20
3.1.	TU Tayini Şartlarının Belirlenmesi	20
3.2.	Kapasite Tayininde Kullanılan Ag:TU Oranı	22
3.3.	Katyon Değiştirme Kapasitesi Tayinleri	22
3.3.1.	Asidimetrik Kapasite Tayini	22
3.3.2.	Na ⁺ İyonu Değiştirme Kapasitesi	22
3.3.3.	Spektrofotometrik Kapasite Tayini	23
3.3.3.1.	Çalkalama Denemeleri	23
3.3.3.2.	Bekletme Denemeleri	27
3.3.3.3.	Kolon Denemeleri	33
3.4.	İyon Değiştirme Kapasitesi Üzerine Sıcaklık Etkisi	40
3.5.	Na Formundaki Reçine İle Yapılan Denemeler	41
IV.	TARTIşMA VE SONUÇ	43
V.	ÖZET	46
	SUMMARY	47
VI	KAYNAKLAR	48
VII	ÖZGEÇMİş	49

ÖZ**KATYON DEĞİŞTİRME KAPASİTESİNİN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ**

Katyon değiştirme kapasitesi değerlerinin saptanması özellikle toprak örnekleri açısından önemlidir. Uygulanan çeşitli yöntemler arasından gümüş-tiyöüre ($AgTU^+$) yüklü kompleksi kullanılarak tek bir solid-likid ekstraksiyon basamağı ile düşük elektrolit konsantrasyonunda ve kısa sürede katyon değiştirme işlemini gerçekleştiren yöntem ele alınmıştır. Ekstraksiyon işleminin sonunda çözeltide tutulmadan kalan gümüş (Ag^+) iyonlarını AAS ile saptamak yerine tiyöüre(TU) konsantrasyonunu $Cu(II)$ -Neocuproin reaktifi ile görünür bölgede ölçüm yapan ve her laboratuvarında bulunabilecek bir kolorimetre hatta portatif bir cihazla yerinde ve kısa sürede saptamayı mümkün kılacak şekilde yöntemi basitleştirmek amaçlanmıştır. Bu doğrultuda, kapasitesi bilinen yöntemlerle saptanan kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine kullanılarak reçinede tutulan ($Ag: TU$) oranı belirlenmiş ve çözeltide kalan TU miktarından reçinenin tuz ayırımı (değiştirilebilir katyon) kapasitesi spektrofotometrik olarak saptanmıştır.

ABSTRACT**SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CATION EXCHANGE
CAPACITY**

The determination of cation exchange capacity is important especially for soil samples. Among various literature methods, The single-stage solid-liquid extraction procedure by the charged silver thiourea complex (AgTU^+) was selected, enabling the rapid determination of cation exchanger capacity at low electrolyte concentration. Instead of measuring the silver (Ag^+) ion remaining in solution by atomic absorption spectrometry (AAS) as utilized in the literature method, a simpler method was developed using a cheaper spectrophotometer or a colorimeter that can be found in every laboratory based on the determination of thiourea by the copper(II)-neocuproine reagent. In this respect, the Ag:TU ratio of the complex retained in the resin was found by using standard comparison samples of strongly acidic cation exchange resins whose capacities were determined by literature methods, and the "salt-splitting capacity" (exchangeable cation capacity) of the resin was measured by the spectrophotometric determination of TU remaining in solution.

I.GİRİŞ

1.İyon Değişiminin Tanımı ve Kullanım Amacı (1,2)

İçerisinde çözünmüş halde iyonlar içeren sular iyon değiştirici madde ile temasa geldiğinde bazı değişikliklere uğrar. Sudaki iyonlardan bir kısmı iyon değiştiricideki iyonlarla yer değiştirir. Burada elektronötralite kanunu geçerlidir. Buna göre sudan ayrılan miktarda elektrik yükü iyon değiştiriciden suya geçer, buna iyon değişimi denir. Katı ve sıvı fazdaki iyonların , katı fazın yapısında kalıcı bir değişiklik olmadan tersinir olarak yer değiştirmesi şeklinde tanımlanır.

İyon değişimi mekanizması şu şekilde açıklanabilir; iyon değiştirici katı maddelerden biri saf suyun içine konulduğu zaman hidrate olacak ve değişebilen iyon da belirli miktarda yeniden kopacak, belirli bir hacim içinde salınım hareketi yapmaya başlayacaktır. Bu hacim, iyon üzerindeki elektirik yüküne, iyonun kendisinin hidrasyon derecesine (çünkü ekseri iyonlar su ile birleşir), değişebilen iyonlar arasındaki çekme kuvvetine ve polimerik zincirin (yani iyon değiştirici maddenin) kendisinin sabit elektirik yüküne bağlıdır. İşte bu saf su sistemi içerisine bir miktar elektrolit konulacak olursa bu elektrolit iyonlarından bazıları salınım hacmi içerisine girerek salınan iyonla yer değiştirecektir. Bundan sonra iyon değiştirici maddeyi sudan çıkartıp suyunu süzdükten sonra, iyon değiştirici madde ve su tahlil edilecek olursa değişmesi mümkün iken bir kısım iyonların hala reçinede, bir kısım elektrolit iyonlarının, hala suda durmakta oldukları görülür. Fakat reçineden çıkan iyonların toplam yükü reçineye giren iyonların toplam yüküne eşittir. Yani bu iyon değişimi esnasında daima eşdeğer bir değişim meydana gelmektedir.

Bu değişimin derecesi şu faktörlere bağlıdır:

- 1.Değişim işlemine girecek iyonların büyüklüğüne ve valansına (yüküne)
- 2.Sudaki iyonların konsantrasyonuna
- 3.Reçinenin fiziksel ve kimyasal özelliğine
- 4.Sıcaklık derecesine

Bir kimyasal analiz işleminde ortamda başka iyonların bulunması bir iyonun miktarının tayinini, veya onun diğer kısımlarından ayrılmasını güçleştirir. Bilinen metodlara göre analize zarar veren bu iyonların ayrılması çok zaman alan bir iştir. Bugün bu gibi durumlarda, çözeltilerdeki anyon ve katyonların çok çabuk ayrılmasını sağlayan iyon değiştirme yönteminden yararlanılır.

İyon değişimi analitik kimyanın yanında endüstride de geniş bir uygulama alanına sahiptir. Zararlı atıkların arıtılmasında zararlı fakat değerli maddelerin yeniden kullanılır hale getirilmesinde içme ve kullanma sularının yumuşatılmasında iyon değişimi yönteminden yararlanılır.

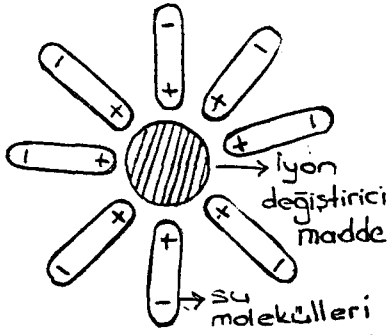
Özel uygulamalarda iyon değiştiricilerin kullanılma amaçları şunlardır;

- 1.Saflaştırma : Sulu veya organik çözeltilerden safsızlıkların uzaklaştırılması için kullanılır.
- 2.Süstitüsyon : İyon süstitüsyonu daha çok, yumuşatma için kullanılır.
- 3.Ayırma : Reçineler ayrıca kolonda bir kaç maddenin ayrılması için kullanılabilir. Bundan iyon karışımlarının ayrılması, elektrolit maddelerin elektrolit olmayanlardan ayrılmasında yararlanır.
- 4.Difüzyon : İyonlarla yüklenen reçinenin bu iyonları çözeltilere geri bırakması.
- 5.Kataliz : İyon değiştiriciler çözünmediklerinden asidik veya bazik katalizör gerektiren organik reaksiyonlarda kullanılabilirler.
- 6.Dehidrasyon : İyon değiştirici reçineler kuvvetli hidrofilitirler. Bu yüzden gaz ve sıvıların kurutulmasında ve alkollerin dehidratasyonunda kullanılırlar.

2.İyon Değiştiriciler

2.1.İyon Değiştiricilerin Yapısı⁽¹⁾

Kimyasal ve fiziksel bileşimleri ne olursa olsun iyon değiştirici maddelerin ortak tarafı erimeyen veya kısmen eriyen katı elektrolit cisimler olmalarıdır. Bu özelliklerinden dolayı bu maddeler suya konuldukları zaman su molekülleri tarafından çevrilirler, yani hidrate olurlar.



Hidrate olmuş tane incelenirse durumun tamamen bir elektrolitin çözeltisine benzediği, yani pozitif ve negatif iyonların bulunduğu ve bunlardan bazıların, aksi cinsten olanlar arasında devamlı hareket halinde ve salınım halinde bulunduğu görölmektedir. Gümüş

iyodür gibi bazı katı maddelerdeki katyon ve anyonlar basit ve küçük iyonlardır. Fakat bazıları da polimer zinciri denilen gayet yaygın bir atomlar zinciri şebekesi halinde olup, bu şebekenin bazı baklalarında değişebilen iyonlar mevcuttur. Bu şekildeki doğal iyon değiştirici maddelere örnek olarak kil ve protein gösterilebilir. Bu maddelerde sadece zincirin bir baklasındaki iyon hareket halinde olup diğer iyonlar sabittir. Bu maddeler, kristalize zeolitte olduğu gibi, rijit ve düzgün dizilişte olabilecekleri gibi iyon değiştirici reçinelerde olduğu gibi oldukça kabaran karışık dizilişlide olabilirler.

2.2. İyon Değiştirici Olarak Kullanılan Maddeler⁽¹⁾

Hayvan ve bitki dokuları, toprak gibi doğal maddelerin bir çoğu iyon değiştirme özelliğine sahiptir.

Bunlardan önemlileri şunlardır:

1. Polisakkaritler (alçık asit, pektin, karragin)
2. Proteinler (kazain, keratin, kollajin, jelatin)
3. Kil madenleri (vermükülit, montmorillonit, kaolinit, attapulgit)
4. Doğal zeolit madenleri (natrrolit, lomontit, pölandid, analcit, sodalit, kabazit).

Yukarıda sayılan doğal maddelerden yalnız zeolit madenleri iyon değiştirici olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bu madenler kompleks alümino silikatlar olup Na, K, Ca, Mg ve diğer ilgili iyonları ihtiva ederler. Zeolitlerin kristal yapılarında kanal ve boşluklarda, kristal yapı yükünü dengeleyen eleman olarak bulunan katyonlar tetrahedral yapılara zayıf bağlarla bağlanmışlardır ve sulu çözeltilerde bulunan karşı iyonlarla yer değiştirebilmektedirler. Zeolitler, birim hücredeki Al atomu sayısı ile belirlenen ve 3-4 mek/g değerine çıkabilen yüksek i-

yon değiştirme kapasiteleri ile diğer inorganik iyon değiştiricilere orneğin, kapasiteleri en fazla 0.8-1 mek/g (Pinnavaia, 1992) olabilen killere tercih edilmektedir.

Doğal maddelerden başka iyon değiştirici olarak kullanılan sentetik maddeler de mevcuttur, bunlar reçine olarak adlandırılır. Vinil grupları ($CH_2=CH-$) ve bunu ihtiva eden bileşikler bugünün en önemli plastik maddelerinin ve iyon değiştirici reçinelerin başlangıç noktası olmaktadır.

2.2.1. İyon Değiştirici Reçineler^(1,2,3)

İyon değiştirme gücüne sahip olan materyallerin türleri çok çeşitlidir ve takriben 1910'dan beri endüstride kullanılmaktadırlar. Sentetik organik reçinelerin iyon değiştirme gücü 1935'de incelendi ve bugün endüstriyel uygulamada neredeyse tamamen anorganik değiştiricilerin yerine geğmişlerdir.

Analitik kimyada 1930 yılından sonra geliştirilmiş olan organik iyon değiştiriciler kullanıldı. Bunlar Vinilbenzen+Divinil benzen , Fenol+Formaldehid gibi çeşitli polimerizasyon ürünleri olup (SO_3H) sülfon asidi, karboksil ($COOH$), ($-NH_2$, $N(CH_3)_2$) amino veya trialkil amonyum gruplarını ($N(CH_3)_3$) içerirler.

İyon değiştirici reçineler iki ana bölümden ibarettir, bir yapısal kısım (üç boyutlu polimer matris) ve bir fonksiyonel kısım (homojen olarak ilave edilen iyon-aktif gruplar.) iyon değiştirici reçinelerin çeşitliliğindeki çokluk ve onların özellikleri bu kısımların çeşitli kombinasyonlarından ortaya çıkar.

İyon değiştirici reçineler genellikle fonksiyonel gruplarla bağlantılı olarak beş kategoride sınıflandırılabilirler. Bunlar kuvvetli asid, zayıf asid, kuvvetli baz, zayıf baz ve çok yönlü iyon değiştirici reğinelerdir.

Kimyasal analizde iyon değiştiriciler bir yardımcı araçtır. Analitik kimyada iyon değiştiriciler genellikle anyon ve katyonların ayrılmasında ve güç tayin edilen iyonların kolay tayin edilebilen iyonlarla değiştirilmelerinde kullanılır. Özellikle, sentetik yüksek polimerlerden ve polisülfon asidlerinden türeyen katyon değiştiricileri çok önemli yer tutar -

lar. Bunlar daima H-şekli denilen hidroksonyum tuzu halinde bulunurlar.

Sentetik değiştiricilerle çalışırken karşılaşılan güçlük-ler şunlardır. Çoğunlukla kuvvetli asitli çözelti-lerle alış- maktan kaçınılamaz. Eğer bu şekilde asitli çözelti-ler bir iyon değiştirici kolona (H-formlu) gönderilecek olursa Hidroksonyum iyonu elue edici olarak etki edeceğinden, İyon değiştiricinin iyonları içine alma kapasitesini azaltır. Bundan dolayı iyon değiştirme denemesinden önce asitli çözelti-leri olanak olduğu kadar nötralize etmek veya uçucu asidler varsa buharlaştırmak uygun olur. Zayıf nötral asidlerin bulunması reaksiyona zarar vermez. Zira bunların çoğu yüksüz durumda olan moleküllerden i- baret olup iyon değiştiricileri tarafından tutulmazlar.

Buğun kullanılan belli başlı sentetik iyon değiştiricileri aşağıdaki gibi ayırmak mümkündür.

Katyon değiştiriciler

- 1.Sodyum siliko-alüminatlar
- 2.Sülfone edilmiş karbonlu maddeler
- 3.Sülfone edilmiş fenolik reçineler
- 4.Sülfone edilmiş polistirenler
- 5.Karboksilik reçineler

Bu maddelerin kısa özellikleri şoyledir.

1.Sodyum Siliko-alüminatlar

Bu madde beyazımsı taneler şeklindedir, ve sadece su yumu- şatmasında kullanılır. şu özellikleri ile dikkat çeker:

- Oldukça yüksek değişim kapasitesi,
- Amaca uygun şekilde kullanıldıkları takdirde iyi fiziksel ve kimyasal stabilite.

2.Sülfone Edilmiş Karbonlu Maddeler

Bu madde karbonlu maddelerin, sıkı şartlar altında, sülfo- ne edilmesiyle meydana getirilir. Siyah tanecikler halindedir. Katyon değiştirici olarak fonksiyonları ihtiva ettikleri sülfo- nik radikallere dayanmaktadır. zellikleri arasında,

- Nisbeten zayıf değişim kapasitesi,
- Yüksek porizite ve bundan dolayı özellikle bazı organik maddeleri absorbe etme kapasitesi,

-Seyreltik asit çözeltileri ile bile gayet yüksek rejenerasyon kapasitesi sayılabilir.

3.Sülfone Edilmiş Fenolik Reçineler

Bu maddeler pratik olarak artık hemen hiç kullanılmamaktadır.

4.Sülfone Edilmiş Polistirenler

Bu madde polimerize edilmiş stiren çekirdeğinin sülfone edilmesiyle yapılır. Yuvarlak, sarı tanecikler halindedir ve aşağıdaki özelliklere sahiptir:

-Çok yüksek iyon değiştirme kapasitesi, çok yüksek aktiflik,

-Yüksek fiziksel homojenite,

-Bütün pH derecelerinde ve 140° sıcaklığa kadar fiziksel ve kimyasal büyük mukavemet.

5.Karboksilik Reçineler

Karbonlu iyon değiştiricilerle sülfone edilmiş polistirenler Kuvvetli asit malzemedir.Buna karşılık, karboksilik reçineler zayıf asid malzemedir;bu sebeple sadece serbest bazları veya zayıf asid anyonlarına bağlı katyonları tesbit edebilirler. Beyaz yuvarlak tanecikler veya granül halinde imal edilirler. Belli başlı özellikleri aşağıdaki gibidir:

-Yüksek rejenerasyon verimi

-İyi tercih kabiliyeti

-Yüksek iyon değiştirme yeteneği

-Bütün pH derecelerinde ve 90° sıcaklığa kadar yüksek fiziksel ve kimyasal dayanıklılık.

Anyon Değiştiriciler

1.Zayıf baz anyon değiştiriciler

2.Orta baz anyon değiştiriciler

3.Kuvvetli baz anyon değiştiriciler

3.İyon Değiştiricilerin Genel Özellikleri⁽¹⁾

İyon değiştirici reçineler elastik jellerdir. Suda ve diğer polar çözücülerde şişerler. Şişme daha az karşıt bağlanma ve hareketli iyonların daha fazla hidrasyonu ile daha çok olur. Kuvvetli asidik katyon değiştirici reçineler hidrojen i-

yonları ihtiva ettikleri zaman şişerler. Divalent ve trivalent iyonlar univalent iyonlardan daha az şişmeye sebep olurlar.

Zayıf baz ve zayıf asid iyon değiştiricileri kullanılırsa iyonizasyondaki farkları hesaba katıldığında tuz biçimlerinden asid biçimleri daha az şişer.

İyon değiştirici boncukların içi elektrolit çözelti damlasına benzer. Örneğin; kurutulmuş, sülfolanmış, yer değiştirebilen sodyum iyonları içeren polistiren reçine küçük hacimde sodyum klorür çözeltisi içine yerleştirilirse reçine şişer ve su alır.

Herhangi bir iyon değiştiricinin kullanılabilmesi için;

- a) yeterli miktarda değişebilen iyonları içermesi,
- b) malzemenin suda veya hangi sıvı için kullanılacaksa, o sıvıda erimemesi,
- c) malzeme dokusunun süngerimsi olması ve hidrate olmuş H, Na, K, Ca, Mg, OH, Cl, NO₃, SO₄ gibi iyonların kolayca girip çıkmasına imkan vermesi.
- d) aktif grupların (değişecek iyonların bulunduğu kısımların) iyonik olması
- e) fiziksel ve kimyasal bakımdan dayanıklı olması (asitlere, sıcaklığa karşı dayanıklı olması ve ufalanmaması)
- f) granül büyüklüğünün 0.3 ile 1.19 mm kadar olması gereklidir.

4.İyon Değiştirici Reçinelerin İstenilen İyonik Forma Getirilmesi⁽¹⁾

İyon değiştirici bir materyalin tüm özellikleri fonksiyonel grupların iyonik formuyla bir dereceye kadar ilişkilidir. Bu sebeple, analiz hataları için örneği bilinen bir iyonik forma veya standart şartlara getirmek gereklidir.

Yeni materyalin bilinen iyonik forma dönüşümü ve asid, baz veya tuz kullanılan normal rejenerasyon teknikleri ile aktive olabilen kullanılmış bir materyaldeki tüm grupların bilinen formlarına geri dönüşümü mümkündür.

4.1.Özel Amaçlar İçin Reçinelerin Hazırlanması⁽³⁾

Kasyon değiştirici materyaller devirli işlemlerle ya sodyum ya da hidrojen formlarına rejenere edilirler. Genellikle bu iki formda satılırlar. Bu sebeple ya hidrojen ya da sodyum

formu standart durum gibi tercih edilir. Materyalin kullanılmış olduğu yerlerde hidrojen formuna rejenerasyon tercih edilebilir; çünkü katyonlarının çoğunun hidrojen iyonu ile yer değiştirmesi sodyum ile yer değiştirmesinden daha iyi başarılmıştır. Ayrıca, reçinenin hidrojen formu materyalin kimyasal özelliklerinin testi için gereklidir. Eğer analizler reçinenin sodyum formunda yapılmak isteniyorsa, kullanılan materyal öncelikle hidrojen formuna daha sonra da sodyum formuna dönüştürülmelidir. Asid formuna dönüştürmek için iyon değiştirici materyal 2 M'lık HCl ile muamele edilir, eğer örnek gümüş ile birlikte içinde bulunan diğer maddeler bakımından incelenecek olursa, hidroklorik asid yerine 2 M HNO₃ kullanılır. Eğer materyal hidrojen formunda analiz edilecekse, reçine nötral oluncaya kadar metiloranj indikatörlüğünde deiyonize su ile muamele edilir. Sodyum formu kullanılmak isteniyorsa küçük miktarda reçine örneği her bir hacmi için 4-6 hacim su ile muamele edilir. Sodyum formuna dönüşüm için takiben her bir örnek hacmi 5 hacim 1 M'lık NaOH ile muamele edilir. Daha sonra fenolftalein indikatörlüğünde nötral oluncaya kadar deiyonize suyla muamele edilir.

5. Solid İçeriği⁽³⁾

Bir iyon değiştirici polimerin solid içeriği sık sık, polimerin karşıt geçirgen etkisinde bundan ileri geldiği tahmin edilen pürüzlü kısımlardan oluşur. Bu materyallerin diğer bütün kimyasal özelliklerine benzer şekilde hidrasyon, fonksiyonel grubun ve onların iyonik formlarının yapısına bağlıdır. Bununla beraber verilen bir grup ve form için polimerdeki karşıt geçişi sağlayan faktörün miktarındaki bir azalma hidrasyonda artma ile sonuçlanacaktır.

Katyon değiştirici reçineler herhangi bir iyonik formda kurutulabilirler. Bununla birlikte pek çok anyon değiştirici reçine, özellikle içerdikleri dördüncü amonyum iyonları, Hidroksid formunda kurutulduklarında bozulmaya maruz kalırlar. Onun için, bu yapının solid içeriği, gerektiğinde stabil bir tuz formuna dönüştürülen nemli hidroksid formunun bulunduğu durumlarda indirekt metodlarla belirlenmek zorundadır.

İyon değiştirici bir reçinenin solid iğeriği genellikle fırında 110°'de 8 saat kurutulmak suretiyle tayin edilir. Ticari olarak tavsiye edilebilen materyallerin rutin analizlerde karşılaştırılabilir sonuçları, nem tartımının kullanılmasıyla veya fırında 125°'de 2 saat kurutulmasıyla elde edilebilmektedir.

Solid iğeriğini tayin için reçineden alınan 5 g'lık kısım fırında 110°'de 8 saat kurutulur, desikatörde soğutulur ve tekrar tartılır.

$$\% = \frac{(W) \cdot (100)}{(w)}$$

(w)

w: Nemli rneğin gram olarak tartımı

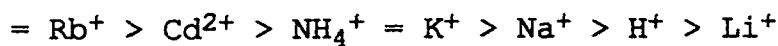
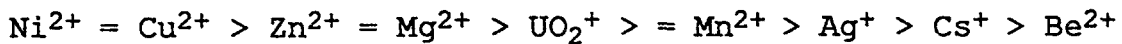
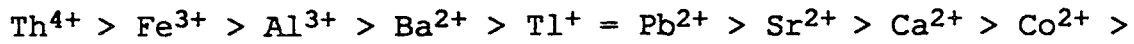
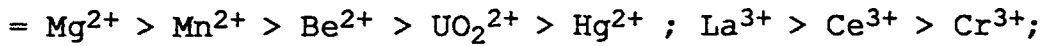
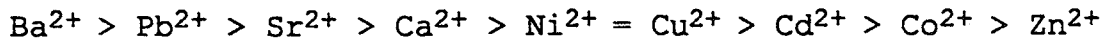
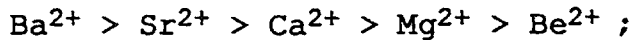
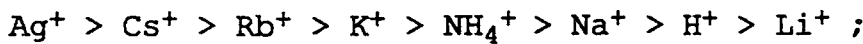
W:Kurutulmuş rneğin gram olarak tartımı

6.İyon Değişim Kapasitesi

6.1.Tanımı ve Reçinenin Seğimliliği Sırası (1,2,3,4)

1 kg kuru iyon değiştirici madde tarafından tutulabilen bir iyonun ekivalent-gram sayısına o iyon değiştiricinin kapasitesi denir.

Genel olarak bir iyon değiştiricinin bir iyon için ilgisi onun elektrik yükü ile artar. Onun için ilgi $Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$ sırasına göre artar. Aynı değerli iyonlar söz konusu olursa ilgi artan atom ağırlığı ile artar veya hidratize olmayan iyonun hacminin artması ile ya da hidratize iyonun çapı ile çoğalır. Genellikle aşağıda verilen sırada azalır.



Karşıt iyonların yüksek polimer değiştirici iyonlara farklı affiniteleri, çeşitli iyonların kapasitelerinin farklı olması ile karakterize olur. Çok defa bu kapasite pH değerinin bir fonksiyonudur. Yalnız $-SO_3H$ grupları ihtiva eden iyon değişti-

ricilerin kapasiteleri pH'a bağlı değildir. Çünkü sülfon asidi normal pH skalasına göre çok daha kuvvetli asiddir.

İyon değiştirme kapasitesi şu faktörlere bağlıdır;

- İyon değiştirici malzemenin yapısı
- Çözeltinin iyon değiştirici yataktan geçiş hızı
- Sıvının içindeki madensel tuzların miktarı
- Kullanılan rejenerasyon maddesinin miktarı
- Rejenerasyon metodu
- Arzu edilen arıtım derecesi

5.2. Toplam Kapasite^(2,3,6)

Rutin çalışmada, iyon değiştirici maddeler iyon değiştirme yeteneği olan fonksiyonel grupların toplam sayısının ölçülmesi ile en hızlı şekilde karakterize edilirler. Kuru reçinenin her bir gramı için değiştirilebilen iyonun miliekivalen gramı olarak ifade edilen bu değer, genellikle katyon ve anyon değiştirici reçinelerin sırasıyla katyon veya anyon değiştirme kapasite olarak ifade edilir. Grupların toplam sayısının llmesine ilave olarak onları zayıf veya kuvvetli dissosiye olan asid ve bazlar olarak daha iyi bir şekilde karakterize etmek de mümkündür.

Her ne kadar toplam değişim kapasitesinin tesbiti basit olarak görünmekteyse de bir çok faktör bu tesbiti komplike kılar örneğin, düşük hızlardaki değişim ve difüzyon, bazı iyon çiftleri arasında değişim dengesinin oluşamaması, bazı değişim yerlerinin yanına sokulunamaması, örneğin analizden önce az bilinen iyonik forma dönüşümünün stabil olmaması.

Tanımlanan metodlar, örneğin tartımdan veya analiz edilmesinden önce bir ön muamele ile iyi bilinen bir iyonik forma geçirildiğini varsayar.

6.3. Kuvvetli Asidik Reçinede Tuz-Ayrım (değiştirilebilen katyon) Kapasitesi⁽⁵⁾

Kuvvetli asidik bir reçinede, kuvvetli asidik gruplardan kaynaklanan kapasite (tuz-ayrım) kapasitesi adını alır ve H⁺ formuna geçirilmiş reçineden 1 M NaCl özeltisi 3 ml/dk hızla

geçirilerek eluatı metiloranj indikatörlüğünde standart NaOH çözeltisi ile titre ederek bulunur.

Tuz-ayrım kapasitesi bulunduktan, başka bir deyişle kuvvetli asidik gruplar nötralleştirildikten sonra geriye kalan kapasite zayıf asidik gruplardan kaynaklanır. Bu artık kapasitenin tayini için NaCl geçirilmiş ve tuz-ayrım (değiştirilebilen katyon) kapasitesi bulunmuş kolondan standart NaOH fazlası geçirilir ve eluat standart HCl ile geri titre edilir. Artık kapasite, baz ve asidin mek sayıları arasındaki farktan bulunur.

6.4. Katyon Değiştirme Kapasitesi⁽³⁾

Katyon değiştirebilen grupların sayısı asid fazlası ile reçine gruplarını hidrojen formuna çevirmek suretiyle kolayca tespit edilir. Asid fazlasını bertaraf etmek için reçine durulanır ve standart NaOH çözeltisinin belli bir miktar fazlası ile reçine dengeye getirilir. Reçinenin hidrojen formuna dönüşmesi için nitrik asid tavsiye edilmektedir. Bu, klorür veya sülfat iyonları ile yoğunlaşan katyon değiştiricinin bazı ağır metal formlarının rejenerasyonu için çok elverişlidir.

Reçine genellikle, farklı iyonik yapıların ekivalen ağırlıklarındaki farklılıklardan doğan yanlışları bertaraf etmek için tartılmadan önce asid formuna çevrilir.

Bununla birlikte sodyum veya diğer bilinen iyonik form, tartılan örneğin hidrojen formuna dönüştürülmesini izleyen bir tartım şekli olarak kullanılabilir.

Durulama safhasında deiyonize veya distile su kullanımı önemlidir.

Standart NaOH çözeltisine NaCl zayıf asidik reçineler için değişim dengesini devam ettirmek ve tamamlamak için ilave edilir.

Sodyum klorürün %5'lik konsantrasyonu sadece polimer bileşiminden elde edilen teorik değerlerle, onunla elde edilen değerler yakından uyduğu için değil aynı zamanda çok sayıda örneklerin analiz edileceği belirteçlerin korunması için de rutin bir prosedür için seçildi.

Belli bir polimer için sonuçlar %5 yada %10 tuz konsantrasyonunda aynen tekrar oluşur.

Bazı araştırma durumlarında %10 yada daha fazla NaCl'ün kullanılması önerilebilir.

6.4.1. Direkt Titrasyon Yöntemi⁽³⁾

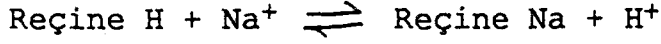
Bilinen iyonik formdaki bir reçine örneğin 3.5 mek fonksiyonel grup içeriğine eşit olacak şekilde tartılır ve gözenekli yapıdaki sinterleştirilmiş cam bir boru içine ilave edilir. Aynı zamanda nem tayini için ayrı bir örnek tartılır. Eğer örnek katyon değiştirici bir reçine ise, 1 N'lik nitrik asidin 1 litresiyle rejenere edilir ve deiyonize suyla asit fazlası reçineden uzaklaştırılır. Eğer örnek anyon değiştirici bir polimerse, öncelikle N'lik sülfirik asit çözeltisinin bir litresiyle rejenere edilir, takiben 1 N normal serbest sodyum hidroksit karbonat çözeltisinin 1 litresi ile muamele edilir. Reçine daima su ile kaplı durumdaki bir tüp içerisinde tutularak, kolon çıkışından alınan çözelti ff indikatörlüğünde nötral oluncaya kadar deiyonize suyla muamele edilir.

Yıkama çözeltisi olarak 1 N normal nötral sodyum klorür çözeltisinin 100 ml'si kullanılarak rejenere edilmiş örnek balonlara aktarılır. Katyon değiştirici materyeller için 0.1 N NaOH çözeltisiyle serbest kalan asit titre edilir ve takiben çözeltinin pH'ı bir cam elektrod pH'metresiyle ölçülür. Anyon değiştirici materyeller aynı şekilde 0.1 N sülfirik veya hidroklorik asitle titre edilir. Titrasyon eğrisi, pH'ın ilave edilen mek asit veya bazın bir fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir.

Yüksek miktarda dissosiyeye olan katyonik gruplar; katyon değiştirici reçinelerin özelliklerini taşıyan pekçok örnekte, iyonik olan ve büyük oranda dissosiyeye olmayan hidrojen gruplarına sahip katyon değiştirici gruplar arasındaki farklılık arzu edilen bir durumdur.

Tasarlanmış olan kapasite tayini zayıf ve kuvvetli dissosiyeye olabilen grupların her ikisinin de miktarlarını ölçer. İki tip grup arasındaki keskin farklılık, sadece iyonizasyon dereceleri büyük oranda değiştiğinde elde edilebilir, fakat yüksek dissosiasyona uğrayan grupların

sayısını kestirmek, denge reaksiyonunun avantajlarını göz önüne alarak mümkün olabilir.



Bu reaksiyon ReçineH yüksek miktarda iyonize olduğunda büyük miktardaki Na iyonlarının fazlasıyla iyi bir şekilde tamamlanmaya doğru gidebilir. Aynı şartlar altında zayıf asidik grupların örnek olarak, %0-10'luk karboksil grubu, reaksiyonunu ilerletmek onların asit kuvvetine bağlıdır.

Böylece, eğer reçine Hidrojen formuna dönüştürülürse serbest asid fazlası hafifçe yıkanmalıdır ve sodyum klorür veya sodyum sülfat gibi nötral bir tuzla elde edilir, elde edilen Hidrojen iyonları fraksiyonu polimer grupların iyonizasyon derecesi ile orantılı olacaktır.

6.4.2.Kolon Yöntemi (2,6)

Analitik kimyada iyon değiştiriciler için daima iyon değiştirici kolonları, yani altında musluk bulunan bir cam boru kullanılır. Bu cam boru su içinde dağıtılmış iyon değiştirici ile doludur. Kolonun mümkün olduğunca uzun olması gerekir. Eğer kolon yeteri kadar uzun değilse seçicilik katsayısı düşük olan maddelerin kolonda tutunmaları için gerekli olan süre kısa olur. Örneğin A ve B iyonlarını içeren bir çözeltinin kolondan geçirildiğini düşünelim, kolon da C iyonları ile yüklü olsun $K^A > K^B$ olduğu durumda kolonun üst kısımlarında A tutunurken alt kısımlarında B iyonları tutunmaya çalışır. Kolon uzun değilse B iyonları tutunmadan olduğu gibi dışarı alınır.

Bir iyon değerinin yerini seçicilik katsayısına bağlı olarak alır fakat aynı zamanda dengeye varma derecesine göre değişir.Çözelti dengeyi koruyabilmek için devamlı akmak zorundadır.

İki iyonun değişimi sırasında iki işlem olur.

1-Yer değiştirme

2-Elüsyon

Elüsyon, sabit bir fazın sıvı faz tarafından yıkanmasıdır.Bir kolon A iyonları ile yüklü olsun, bu kolondan B iyonlarını içeren A çözeltisi geçirildiği zaman karşılıklı

bir değişme olur. Bu çözeltinin yavaş ve hızlı akıtılması halinde şekildeki grafik elde edilir.



Şekil 1. Kolon

a: Yavaş akım b:Hızlı akım V_{Kr} : Kritik hacim (kopma noktası)

V_{Kr} ile gösterdiğimiz kopma noktasına kadar çözelti hacimlerinde reçine rahatça kullanılabilir. Bu noktadan sonra reçine artık görevini yapamaz duruma gelebilir, tutulma giderek azalır ve biter. Çözelti kolondan yavaş geçirilecek olursa bu noktaya daha geç ulaşılır, bunun nedeni çözelti kolona yavaş ilave edildiği için reçinenin dengeye daha kolay gelebilmesidir. Çözelti hızlı geçirildiğinde reçine dengeye gelmeden kolondan geçmiş olacağından kopma noktasına daha çabuk varılır. Çözeltinin geçiş hızına göre çizilen eğrilere ayırma eğrileri denir. Laboratuvarda kullanılan kolon Şekil 1'de görülmektedir.

7.Toprak Örneklerinde Katyon Değiştirme Kapasitesi Tayin Yöntemleri (7)

Bu amaçla çeşitli ekstraksiyon çözeltileri kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlar 1 M NH_4CH_3COO çözeltisi, KCl çözeltisi ve AgTU kompleks çözeltisidir.

Toprak örneklerinde katyon değiştirme kapasitesi tayin yöntemlerinden yüksek elektrolit konsantrasyonu içeren reaktifler kullanan ve yüksek pH'da uygulanan yöntemler genelde

olduğundan yüksek sonuçlar verir. Bu problemi ortadan kaldırmak için düşük elektrolit konsantrasyonları ve tamponsuz tuz çözeltisi ile çalışıldığında ise bu kez katyon değiştirme dengesinin oluşması uzun zaman alır. Tamponsuz 0.01 M AgTU kompleksi kullanılması halinde tek bir solid-likid ekstraksiyonu basamağı ile düşük elektrolit konsantrasyonunda ve kısa sürede katyon değiştirme kapasitesini saptamak mümkündür.



II.MATERYAL VE METOD

1.Deneylerde Kullanılan Aletler

Tiyüenin spektrofotometrik tayininde Hitachi Model 220A UV-Visible spektrofotometre kullanıldı.

Gümüş tayinleri Perkin Elmer Model 300 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılarak 328 nm'de yapıldı.

Gümüş-tiyüöre kompleks çözeltilerinin hazırlanmasında E-lektro-mag manyetik karıştırıcı kullanıldı.

Çözeltilerin pH'ları Metrohm E-512 pH metre kullanılarak ölçüldü.

Kolon denemelerinde musluklu cam kolonlar kullanıldı.

2.Kimyasal Maddeler

AgNO₃ (gümüş nitrat) (Riedel de-Haén), CS(NH₂)₂ (tiyüöre) (Riedel de-Haén), Neokuproin (2,9-Dimetil-1,10-fenantrolin) (Merck), NH₄CH₃COO (amonyum asetat) (Merck), CuCl₂.2H₂O (bakır(II) klorür dihidrat) (Merck), HNO₃ (nitrik asit) (Merck), NaOH (sodyum hidroksit) (Merck), NaCl (sodyum klorür) (Merck).

Kuvvetli asidik kation değiştirici reçine olarak Dowex 50W-X8(H) 50-100 mesh (BDH)

3.Hazırlanan Çözeltiler

Tiyüenin spektrofotometrik tayininde kullanılmak üzere CuCl₂.2H₂O çözeltisi 1.0x10⁻² M derişimde distile suda hazırlandı.

Yine tiyüöre tayininde kullanılmak üzere Neokuproin çözeltisi 3.0x10⁻³ M derişimde alkolde çözümlenerek hazırlandı.

Tiyüenin spektrofotometrik tayininde pH 7.0 tamponu olarak 1 M konsantrasyonda hazırlanan NH₄CH₃COO çözeltisi kullanıldı.

Ag:TU karışımlarında spektrofotometrik TU tayini için optimum süreyi saptama denemelerinde 1:3 mol oranında AgTU⁺ çözeltileri üç ayrı konsantrasyonda (0.5x10⁻² M, 1.0x10⁻² M ve 2,0x10⁻² M) ve bu karışım çözeltilerindeki konsantrasyonlara karşılık gelen 1.5x10⁻² M, 3.0x10⁻² M, 6.0x10⁻² M TU çözeltileri distile suda hazırlandı.

Reçine kapasitesinin spektrofotometrik tayininde kullanılmak üzere 1.0×10^{-2} M AgTU^+ karışımları 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 ve 1:10 mol oranlarında distile suda ve iki ayrı konsantrasyondaki (1.0×10^{-3} M ve 1.0×10^{-2} M) HNO_3 çözeltilerinde hazırlandı. Kapasite değerini karşılaştırma amacıyla 1.0×10^{-2} M AgNO_3 çözeltisi ve TU ile reçine arasında etkileşim olup olmadığını saptamak için Ag:TU karışım oranlarına karşılık gelen konsantrasyonlarda TU çözeltileri, aynı ortamlarda (distile su, 1.0×10^{-3} M ve 1.0×10^{-2} M HNO_3 çözeltilerinde) hazırlandı.

Reçinenin asidimetrik kapasite tayininde kullanılmak üzere 0.1N HCl ve 0.1N NaOH (% 5 NaCl içeren) çözeltileri hazırlandı.

Reçinenin Na^+ iyonu değiştirme kapasitesini tespit etmek için 0.1M NaCl çözeltisi distile suda hazırlandı.

4.Yapılan Denemeler

4.1.Tiyöüre Tayini İçin Şartların Belirlenmesi

AgTU^+ karışımlarında TU'nin spektrofotometrik tayininin Cu(II)-Nc reaktifiyle⁽⁸⁾ yapılmasında, bekleme süresi optimize edildi. Bunun için 1ml 1.0×10^{-2} M Cu(II) + 2,5ml 3.0×10^{-3} M Nc + 1ml 1 M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ + (3-x)ml distile su + x ml (x=0,25 veya 0,50) AgTU^+ karışımı içeren deneme çözeltileri bekletilerek 5 dakikalık periyotlarla, 450 nm'de absorpsanları okundu.

Gerek AgTU^+ karışım çözeltileri gerek TU çözeltileri, başlangıç TU konsantrasyonuna bağlı olarak, 60, 120, 240 veya 400 kez (TU konsantrasyonu 2.5×10^{-4} M olacak şekilde) seyreltilerek kullanıldı.

4.2. Ag^+ Tayini İçin Şartların Belirlenmesi

Asit konsantrasyonu 0.15M olacak şekilde HNO_3 ile asitlendirilen ve 300 kez seyreltilen örneklerin Ag^+ içeriği atomik absorpsiyon spektrofotometresinde, 328 nm'de okunan absorpsanlardan yararlanarak çalışma eğrisinden belirlendi.

4.3.Kapasite Tayininde Kullanılan Ag:TU Oranının Belirlenmesi

Bu konuda literatürde Ag:TU oranı için 1:5, 1:10⁽⁹⁾ ve 1:20⁽⁷⁾ gibi değerler bulunmakla birlikte, karışımların hazırlanması sırasında ortaya çıkan bulanıklık, renklenme gibi güçlükler ve çalışmamızda çözeltinin TU konsantrasyonundaki azalma hedeflendiğinden Ag:TU oranı için 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 ve 1:10 değerlerinde karışımlar hazırlanarak en uygun bileşimin ve ortamın saptanması hedeflendi.

4.4.Katyon Değişirme Kapasitesi Tayinleri

4.4.1.Asidimetrik Kapasite Tayini

Reçineden alınan 1 g'lık tartım üzerine 200 ml 0.1 N NaOH (% 5 NaCl içeren) çözeltisi ilave edildi. Zaman zaman karıştırma yapılarak 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda süzülen çözeltiden alınan 50 ml'lik hacimler fenolftalein indikatörlüğünde 0.1 N HCl çözeltisi ile titre edildi, sarfiyatlardan reçinenin katyon değişirme kapasitesi hesaplandı.

4.4.2.Reçinenin Na⁺ İyonu Değişirme Kapasitesi Tayini

Bu deneme iki ayrı yöntemle yapıldı. Birinci yöntemde, 0.1 M NaCl çözeltisi, 9 g reçine bulunan kolondan 3 ml/dk hızla geçirildi. Belli hacimdeki eluatların pH'larını ölçmek sureti ile reçinenin Na⁺ iyonu değişirme kapasitesi tayin edildi. İkinci yöntemde ise asidimetrik kapasite tayininde kullanılan yöntemle benzer şekilde reçineden alınan 1 g'lık kısım üzerine 200 ml 0.1 M NaCl çözeltisi ilave edildi, bu süre sonunda süzülen çözeltinin pH'ını ölçmek sureti ile reçinenin kapasitesi belirlendi.

4.4.3.Spektrofotometrik Kapasite Tayini

Reçinenin katyon değişirme kapasitesinin spektrofotometrik olarak tayini 1.0×10^{-2} M konsantrasyonda hazırlanan 1:3 ve 1:10 mol oranlarındaki iyonik AgTU⁺ kompleks çözeltileri ve aynı konsantrasyondaki Ag⁺ çözeltileri kullanılarak yapıldı.

Spektrofotometrik kapasite tayininde aşağıda açıklanan 3 ayrı yöntem kullanıldı.

4.4.3.1.Çalkalama Yöntemi (Batch-test)

Reçineden alınan 200 mg'lık kısımlar üzerine şilifli er-
lende 1.0×10^{-2} M 1:3 AgTU⁺ (AgTU₃⁺), 1.0×10^{-2} M 1:10
AgTU⁺(AgTU₁₀⁺), 1.0×10^{-2} M Ag⁺, 3.0×10^{-2} M TU ve 0.1 M TU
(distile su, 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-2} M HNO₃'de hazırlanan)
çözeltilerinden alınan 10, 20,30 ve 50 ml'lik hacimler ilave
edildi, mekanik karıştırıcıda çalkalama yapıldı. 2 ve 4 saat
sonunda örnekler alındı seyreltmelerden sonra TU ve Ag⁺
tayinleri yapıldı.

4.4.3.2.Bekletme Yöntemi (Batch-test)

Reçineden alınan 200 mg'lık kısımlar üzerine şilifli er-
lende 1.0×10^{-2} M AgTU₃⁺, 1.0×10^{-2} M AgTU₁₀⁺, 3.0×10^{-2} M TU, 0.1 M
TU ve 1.0×10^{-2} M Ag⁺ (distile su, 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-2} M HNO₃'de
hazırlanan) çözeltilerinden alınan 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60
ml'lik hacimler ilave edildi. Karanlıkta, 24 ve 48 saat
sürelerle, zaman zaman karıştırılarak bekletildi.Bu süreler
sonunda alınan örneklerde seyreltmelerden sonra TU ve Ag⁺
tayinleri yapıldı.

4.4.3.3.Kolon Yöntemi

1.0×10^{-2} M AgTU₃⁺, 1.0×10^{-2} M Ag⁺, 3.0×10^{-2} M TU çözeltileri
cam kolonlarda bulunan 6 g ve 9 g'lık reçine miktarları
üzerinden, değişik hızlarda, reçine doyunluğa ulaşana kadar
geçirildi. Belli hacimdeki eluatlarda seyreltmelerden sonra TU
ve Ag⁺ tayinleri yapıldı.

4.5.İyon Değişirme Kapasitesi Üzerine Sıcaklık Etkisi

Reçineyi 150°,170° ve 200° sıcaklıklarda 1, 2 ve 3 saat
etüvde bekletmek sureti ile iyon değişirme kapasitesinin
değişip değişmediği kontrol edildi.

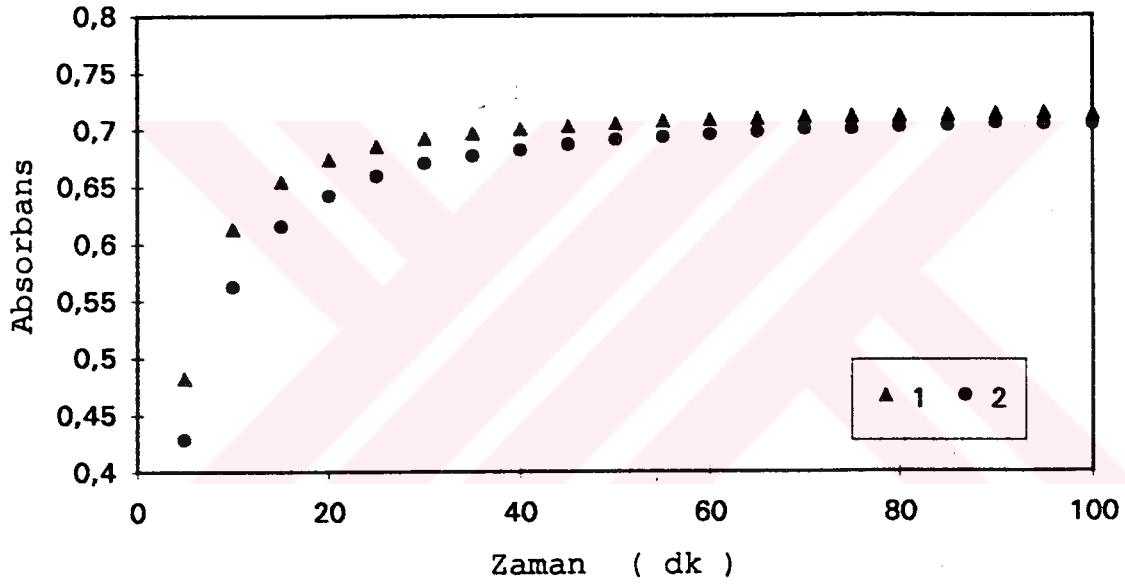
4.6.Na Formundaki Reçine İle Kapasite Tayini

H formundaki Dowex reçine 0.1 N NaOH(% NaCl içeren)
çözeltisi ile muamele edilerek Na
formuna dönüştürüldü. Bu şekilde elde edilen Na formundaki
reçinenin iyon değişim kapasitesi 100 mg'lık reçine miktarları
üzerine 1.0×10^{-2} M AgTU₃⁺, 1.0×10^{-2} M Ag⁺ ve 3.0×10^{-2} M TU çözel-
tilerinden alınan 20 ve 50 ml'lik hacimler ilave edilip 24 ve

III. BULGULAR

1. TU Tayini Şartlarının Belirlenmesi

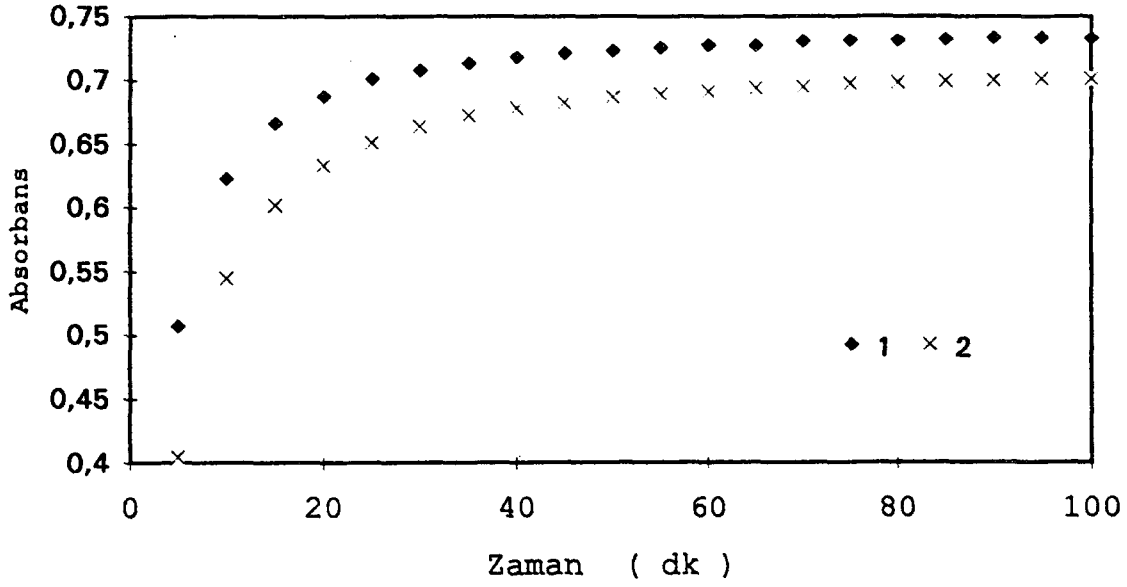
Yapılan denemeler bölümünde anlatıldığı şekilde hazırlanan üç ayrı konsantrasyonda fakat aynı Ag:TU oranındaki karışım çözeltileri ve TU çözeltilerinin 450 nm'de ölçülen absorbanları ile bekletilme süresi arasında çizilen grafikler şekil 1, 2, 3'de görülmektedir. 60 dakika bekleme süresi sonunda absorban artışı çok yavaşladığından ve AgTU_3^+ ile TU için elde edilen değerler birbirine çok yaklaştığından denemelerde bu sürenin kullanılmasının uygun olacağına karar verildi.



1- 1.5×10^{-2} M TU

2- 0.5×10^{-2} M AgTU_3^+

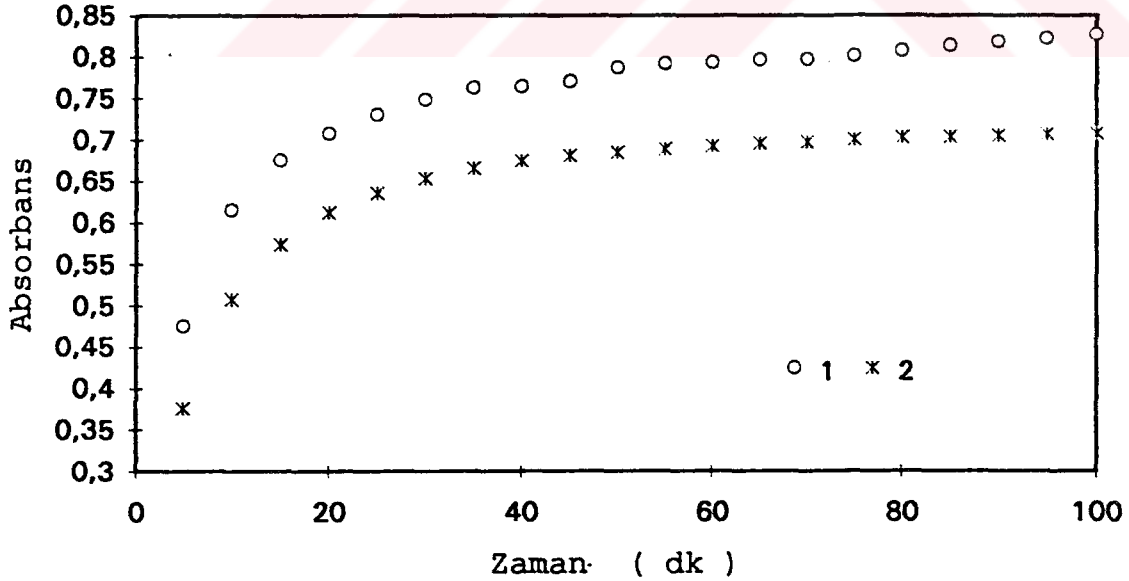
Şekil 2. 0.5×10^{-2} M AgTU_3^+ ve 1.5×10^{-2} M TU çözeltilerine ait zamanla absorban değişimini gösteren eğri.



1- 3.0×10^{-2} M TU

2- 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+

Şekil 3. 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+ ve 3.0×10^{-2} M TU çözeltilerine ait zamanla absorbans değişimini gösteren eğri.



1- 6.0×10^{-2} TU

2- 2.0×10^{-2} M AgTU_3^+

Şekil 4. 2.0×10^{-2} M $(\text{AgTU})^+$ ve 6.0×10^{-2} M TU çözeltilerine ait zamanla absorbans değişimini gösteren eğri.

2.Kapasite Tayininde Kullanılan Ag:TU Oranı

Distile suda hazırlanan 1:1,1:2,1:4,1:5 ve 1:10 mol oranındaki karışımlarda bulanıklık ve/veya renklenme görüldü. 1.0×10^{-2} AgTU₁₀⁺ karışımının distile suda hazırlanması sırasında meydana gelen bulanıklık, çözeltilinin 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-2} M HNO₃'de hazırlanmasıyla engellendi. 1.0×10^{-2} AgTU₃⁺ karışımının hazırlanması sırasında herhangi bir bulanma ve/veya renklenme görülmedi. Bu nedenle denemelerde distile su, 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-2} M HNO₃'de hazırlanan 1.0×10^{-2} M AgTU₃⁺ ile 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-2} M HNO₃'de hazırlanan 1.0×10^{-2} M AgTU₁₀⁺ çözeltileri kullanıldı.

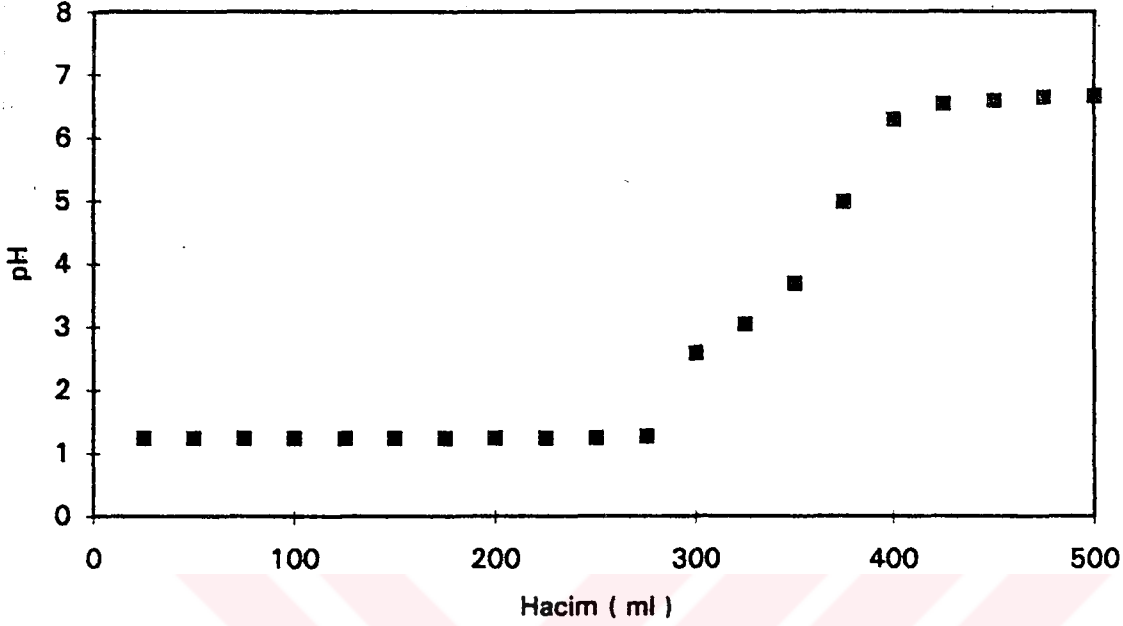
3.Katyon Değişirme Kapasitesi Tayinleri

3.1.Asidimetrik Kapasite Tayini

Yapılan denemeler bölümünde anlatılan tayin metodu ile reçinenin katyon değişirme kapasitesi 3.0 mek/g olarak belirlendi.

3.2.Na⁺ İyonu Değişirme Kapasitesi

Yapılan denemeler bölümünde anlatılan yöntemle bulunan değerlere göre çizilen ve eluatların belirli hacimlerine karşılık ölçülen pH değerlerini gösteren şekil 5'deki grafikten hesaplanan Na⁺ iyonu değişirme kapasitesi 1.74 mek/g'dır.



Şekil 5.9 g reçine içeren kolondan geçirilen 0.1 M NaCl çözeltisi hacmine karşılık okunan pH değerlerini gösteren eğri.

3.3. Spektrofotometrik Kapasite Tayini

3.3.1. Çalkalama Denemeleri (Batch-test)

Distile suda hazırlanan 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+ ve 1.0×10^{-2} M Ag^+ TU reçine etkileşimini kontrol amacıyla 3.0×10^{-2} M TU çözeltilerinden alınan 20 ve 50 ml'lik hacimler 200 mg'lık reçine kısımları üzerine ilave edildi, mekanik karıştırıcıda çalkalama yapıldı. 2 saat sonunda örnekler alındıktan sonra 2 saat daha çalkalama yapıldı. Bu süre sonunda süzülen çözeltilerden alınan örnekler ile 2 saat sonunda alınan örnekler 4.1 ve 4.2'de verilen oranlarda seyreltilerek Cu(II)-Nc reaktifi ile TU ve AAS ile Ag^+ tayinleri yapıldı. Çözeltide kalan Ag^+ miktarlarından reçinenin AgTU_3^+ ve Ag^+ çözeltilerinden tuttuğu Ag^+ iyon miktarları ve yine çözeltide kalan TU miktarlarından reçinenin AgTU_3^+ çözeltilisinden tuttuğu TU miktarları ile tutulan TU: Ag^+ oranları hesaplanarak Tablo 1'de verilmiştir. TU çözeltisiyle yapılan kontrol denemesinde çözeltide saptanan TU miktarı başlangıç konsantrasyonuyla hemen hemen aynı bulunduğundan reçine-

langıç konsantrasyonuyla hemen hemen aynı bulunduğundan reçine- nin, beklenildiği şekilde ,TU ile bir etkileşimi olmadığı sonu- cuna varılmıştır.

Tablo 1. Distile suda hazırlanan $AgTU_3^+$ ve Ag^+ çözeltilerinden çalkalama yöntemi ile reçinede tutulan iyon miktarları ve tutulan (TU: Ag^+) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan Tu (mek/g)		Tutulan Ag^+ (mek/g)		Tutulan TU: Ag^+	
	2 saat	4 saat	2 saat	4 saat	2 saat	4 saat
$AgTU_3^+$						
20	0.77	2.02	0.46	0.90	1.67	2.24
50	0.88	2.19	0.55	1.28	1.60	1.71
$AgNO_3$						
20	-	-	0.89	0.93	-	-
50	-	-	1.82	1.95	-	-

1.0×10^{-3} M HNO_3 'de hazırlanan 1.0×10^{-2} M $AgTU_3^+$, 1.0×10^{-2} M $AgTU_{10}^+$ ve 1.0×10^{-2} M Ag^+ çözeltileriyle elde edilen sonuçlar Tablo 2'de görülmektedir.

Tablo 2. 1.0×10^{-3} M HNO_3 'de hazırlanan $AgTU_3^+$, $AgTU_{10}^+$ ve Ag^+ çözeltilerinden çalkalama yöntemi ile reçinede tutulan iyon miktarları ve tutulan (TU: Ag^+) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)		Tutulan Ag^+ (mek/g)		Tutulan TU: Ag^+	
	2 saat	4 saat	2 saat	4 saat	2 saat	4 saat
$AgTU_3^+$						
20	0.75	1.82	0.46	0.89	0.63	2.04
50	0.82	2.35	0.59	1.23	1.40	1.91
$AgTU_{10}^+$						
20	1.84	2.47	0.60	0.80	3.06	3.13
50	1.70	3.41	0.57	1.05	2.96	3.24
$AgNO_3$						
20	-	-	0.91	0.94	-	-
50	-	-	1.84	1.88	-	-

1.0x10⁻² M HNO₃'de hazırlanan 1.0x10⁻² M AgTU₃⁺, 1.0x10⁻² M AgTU₁₀⁺ ve 1.0x10⁻² M Ag⁺ çözeltilerine ait değerler Tablo 3'de görülmektedir.

Tablo 3. 1.0x10⁻² M HNO₃'de hazırlanan AgTU₃⁺, AgTU₁₀⁺ ve Ag⁺ çözeltilerinden çalkalama yöntemi ile reçinede tutulan iyon miktarları ve tutulan (TU:Ag⁺) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)		Tutulan Ag ⁺ (mek/g)		Tutulan TU:Ag ⁺	
	2 saat	4 saat	2 saat	4 saat	2 saat	4 saat
AgTU ₃ ⁺						
20	1.07	1.97	0.56	0.96	1.91	2.05
50	1.18	2.92	0.58	1.64	2.03	1.80
AgTU ₁₀ ⁺						
20	1.93	2.56	0.77	0.94	2.51	2.72
50	1.85	3.45	1.30	1.74	2.31	2.89
AgNO ₃						
20	-	-	0.83	0.90	-	-
50	-	-	1.49	1.89	-	-

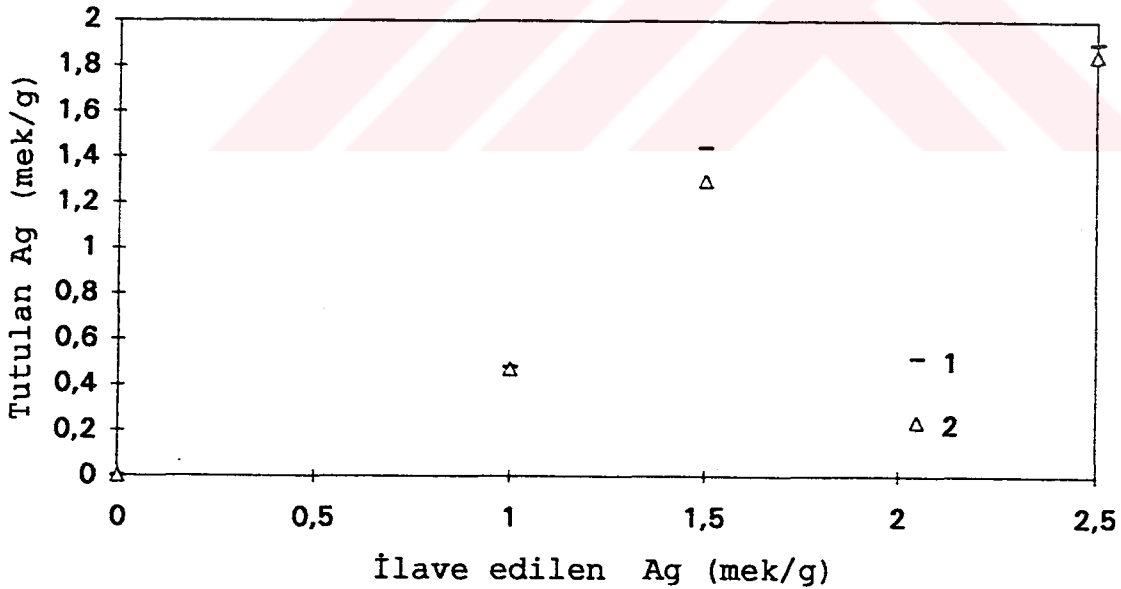
Çalkalama + Bekletme Denemesi

1.0x10⁻² M HNO₃'de 1.0x10⁻² M AgTU₃⁺, 1.0x10⁻² M Ag⁺ ve TU ile reçine etkileşimini kontrol amacıyla 3.0x10⁻² M TU çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden alınan 20,30 ve 50 ml'lik hacimler 200 mg'lık reçineler üzerine ilave edildi.4 saat çalkalandıktan sonra 5 gece bekleyen çözeltilerde TU ve Ag⁺ tayinleri sonucunda bulunan değerler Tablo 4'de görülmektedir. TU çözeltisiyle yapılan kontrol denemesinde çözeltide saptanan TU miktarı başlangıç konsantrasyonu ile hemen hemen aynı bulunduğundan reçinenin TU ile bir etkileşimi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 4. 1.0×10^{-2} M HNO_3 'de hazırlanan AgTU_3^+ ve Ag^+ çözeltilerinden çalkalama + bekletme yöntemi ile reçinede tutulan iyon miktarları ve tutulan TU: Ag^+ oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)	Tutulan Ag^+ (mek/g)	Tutulan TU: Ag^+
AgTU_3^+			
10	0.98	0.48	2.04
30	2.90	1.44	2.01
50	3.47	1.90	1.83
AgNO_3			
10	-	0.47	-
30	-	1.27	-
50	-	1.85	-

Tablo 4'de verilen değerlerle çizilen grafik Şekil 5'de görülmektedir.



1- 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+ 2- 1.0×10^{-2} M Ag^+

Şekil 5. İlave edilen AgTU_3^+ ve Ag^+ miktarlarına karşılık tutulan Ag^+ miktarları.

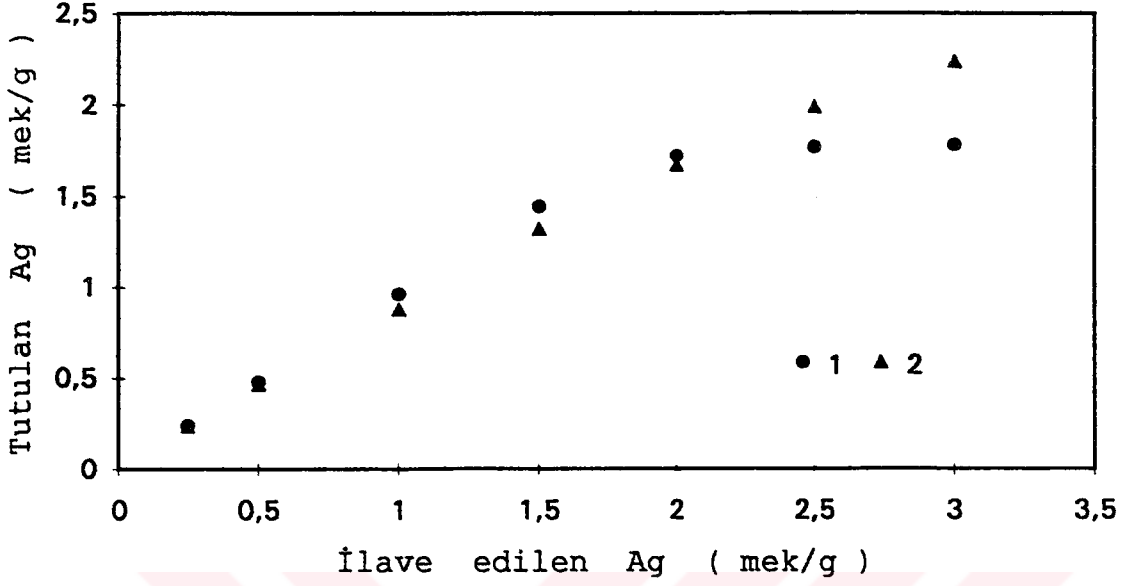
3.3.2. Bekletme Denemeleri

Distile suda hazırlanan 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+ , 1.0×10^{-2} M Ag^+ ve TU ile reçine etkileşimini kontrol amacıyla 3.0×10^{-2} M TU çözeltilerinden alınan 5, 10, 20, 30, 40, 50 ve 60 ml'lik hacimler reçinenin 200 mg'lık kısımları üzerine ilave edildi, kararlılıkta 48 saat bekletildi. Bu süre sonunda alınan örneklerde seyreltmelerden sonra yapılan TU ve Ag^+ tayinleri sonucunda bulunan değerler Tablo 5'de görülmektedir. TU çözeltisiyle yapılan kontrol denemesinde çözeltide saptanan TU miktarı başlangıç konsantrasyonuyla hemen hemen aynı bulunduğundan reçinenin TU ile etkileşimi olmadığı sonucuna varıldı.

Tablo 5. Distile suda hazırlanan AgTU_3^+ ve Ag^+ çözeltilerinden, bekletme yöntemi ile ,reçine tarafından tutulan iyon miktarları ve TU: Ag^+ oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)	Tutulan Ag^+ (mek/g)	Tutulan TU: Ag^+
AgTU_3^+	48 saat	48 saat	48 saat
5	0.47	0.24	1.93
10	0.99	0.48	2.05
20	1.96	0.96	2.04
30	2.95	1.44	2.04
40	3.61	1.72	2.09
50	3.56	1.77	2.00
60	3.88	1.78	2.18
AgNO_3			
5	-	0.24	-
10	-	0.47	-
20	-	0.88	-
30	-	1.32	-
40	-	1.67	-
50	-	1.99	-
60	-	2.24	-

Tablo 5'de verilen değerlerle çizilen grafik Şekil 7'de görölmektedir.



1- 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+ 2- 1.0×10^{-2} M Ag^+

Şekil 7. İlave edilen AgTU_3^+ ve Ag^+ miktarlarına karşılık tutulan Ag^+ miktarları.

1.0×10^{-3} M HNO_3 'de hazırlanan 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+ ve 1.0×10^{-2} M Ag^+ çözeltilerine ait değerler Tablo 6'da, bu değerlerle çizilen grafik ise Şekil 8'de görölmektedir.

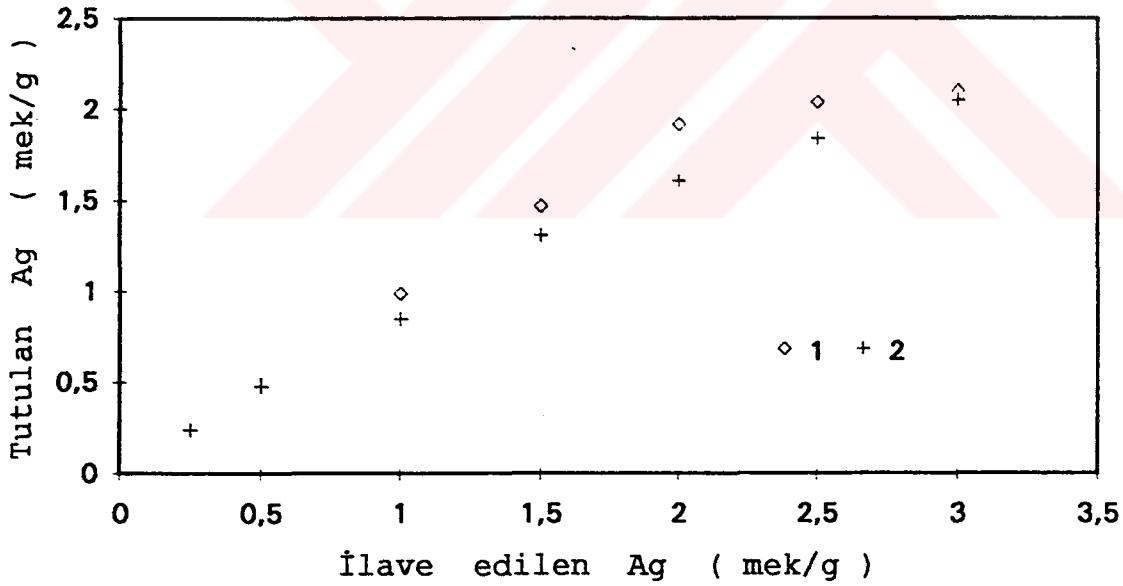
1.0×10^{-3} M HNO_3 'de hazırlanan 1.0×10^{-2} M AgTU_{10}^+ , 1.0×10^{-2} M Ag^+ ve (TU ile reçine etkileşimini kontrol maksadı ile) 0.1 M TU çözeltilerinden alınan 10, 30, ve 50 ml'lik hacimler reçinenin 200 mg'lık kısımları üzerine ilave edildi. 48 saat bekleyen çözeltilerden alınan örneklerde seyreltmelerden sonra yapılan tayinler sonucunda bulunan değerler Tablo 7'de görölmektedir. TU çözeltisiyle yapılan kontrol denemesinde çözeltide saptanan TU miktarı başlangıç konsantrasyonu ile hemen hemen aynı olduğundan reçinenin TU ile bir etkileşimi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 6. 1.0×10^{-3} M HNO_3 'de hazırlanan AgTU_3^+ ve Ag^+ çözeltilerinden, bekletme yöntemi ile, reçine tarafından tutulan iyon miktarları ile tutulan (TU: Ag^+) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)	Tutulan Ag^+ (mek/g)	Tutulan TU: Ag^+
AgTU_3	48 saat	48 saat	48 saat
5	0.41	0.24	1.71
10	0.92	0.49	1.88
20	1.83	0.99	1.85
30	2.77	1.47	1.88
40	3.51	1.92	1.83
50	3.60	2.04	1.76
60	3.78	2.10	1.80
AgNO_3			
5	-	0.24	-
10	-	0.48	-
20	-	0.85	-
30	-	1.31	-
40	-	1.61	-
50	-	1.84	-
60	-	2.05	-

Tablo 7. 1.0×10^{-2} M HNO_3 'de hazırlanan AgTU_{10}^+ ve Ag^+ çözeltilerinden, bekletme yöntemi ile, tutulan iyon miktarları ve tutulan ($\text{TU}:\text{Ag}^+$) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)	Tutulan Ag^+ (mek/g)	Tutulan $\text{TU}:\text{Ag}^+$
AgTU_{10}^+	48 saat	48 saat	48 saat
10	1.47	0.45	3.34
30	3.75	1.35	2.77
50	4.66	1.75	2.67
AgNO_3			
10	-	0.48	-
30	-	1.35	-
50	-	1.95	-



1- 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+ 2- 1.0×10^{-2} M Ag^+

Şekil 8. İlave edilen AgTU_3^+ ve Ag^+ miktarlarına karşılık tutulan Ag^+ miktarları.

1.0x10⁻² M HNO₃'de hazırlanan 1.0x10⁻² M AgTU₃⁺ ve 1.0x10⁻² M Ag⁺ çözeltilerine ait değerler Tablo 8'de, bu değerlerle çizilen grafik ise Şekil 9'da görülmektedir.

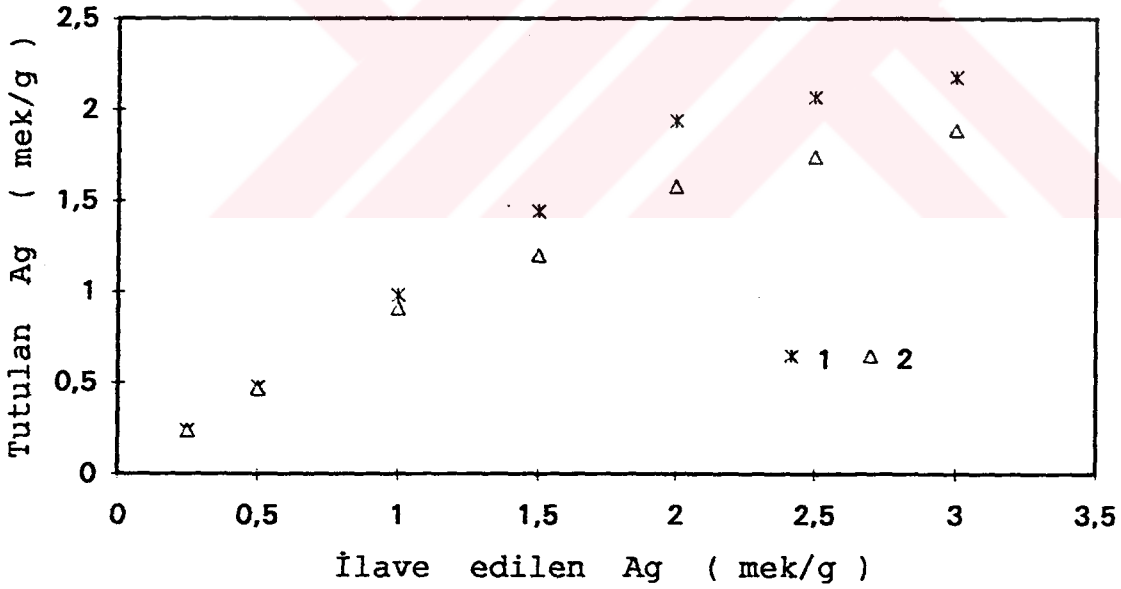
Tablo 8. 1.0x10⁻² M HNO₃'de hazırlanan AgTU₃⁺ ve Ag⁺ çözeltilerinden, bekletme yöntemi ile, tutulan iyon miktarları ve tutulan (TU:Ag⁺) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)	Tutulan Ag ⁺ (mek/g)	Tutulan TU:Ag ⁺
AgTU ₃ ⁺	48 saat	48 saat	48 saat
5	0.48	0.24	2.00
10	1.00	0.48	2.08
20	2.05	0.98	2.09
30	2.66	1.44	1.85
40	3.72	1.94	1.92
50	3.77	2.07	1.82
60	3.78	2.18	1.73
AgNO ₃			
5	-	0.24	-
10	-	0.47	-
20	-	0.91	-
30	-	1.20	-
40	-	1.58	-
50	-	1.74	-
60	-	1.89	-

1.0x10⁻² M HNO₃'de hazırlanan 1.0x10⁻² M AgTU₁₀⁺ ve 1.0x10⁻² M Ag⁺ çözeltilerine ait değerler Tablo 9'da görülmektedir.

Tablo 9. 1.0×10^{-2} M HNO_3 'de hazırlanan AgTU_{10}^+ ve Ag^+ çözeltilerinden, bekletme yöntemi ile tutulan iyon miktarları ile tutulan (TU: Ag^+) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)	Tutulan Ag^+ (mek/g)	Tutulan TU: Ag^+
AgTU_{10}^+	48 saat	48 saat	48 saat
10	1.64	0.48	3.42
30	4.10	1.45	2.83
50	4.50	1.70	2.65
AgNO_3			
10	-	0.47	-
30	-	1.20	-
50	-	1.70	-

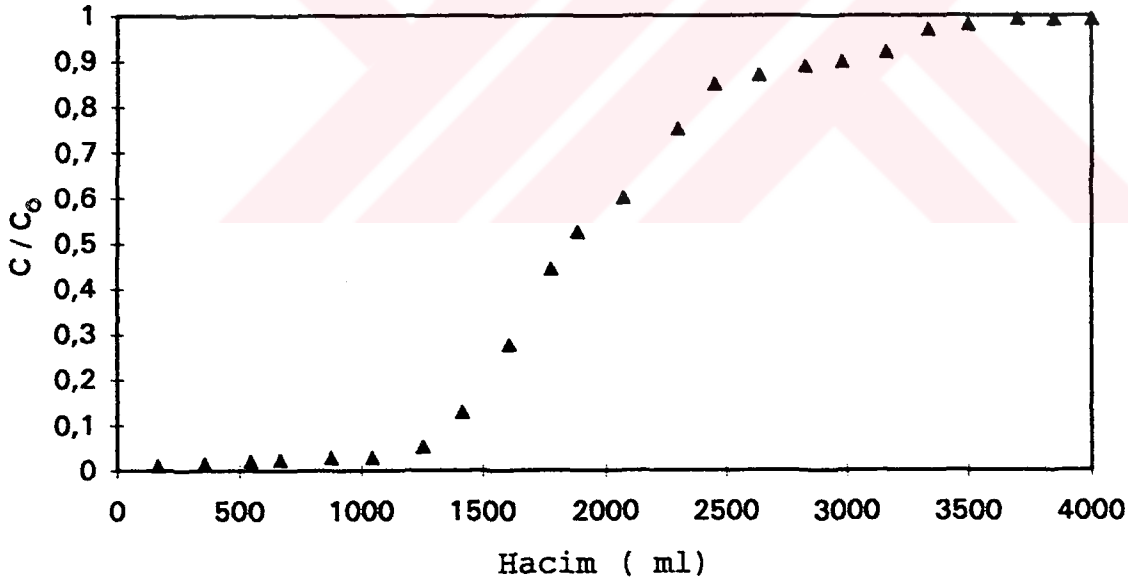


1- 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+ 2- 1.0×10^{-2} M Ag^+

Şekil 9. İlave edilen AgTU_3^+ ve Ag^+ miktarlarına karşılık tutulan Ag^+ iyonu miktarları.

3.3.3.Kolon Denemeleri

9 g reçine içeren kolondan distile suda hazırlanan 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+ , 1.0×10^{-2} M Ag^+ ve 3.0×10^{-2} M TU çözeltileri reçine doygunluğa ulaşana kadar 3 ml/dk hızla geçirildi. Belirli zaman aralıklarıyla alınan eluatlarda seyreltmelerden sonra TU ve Ag^+ tayinleri yapıldı. Karşılaştırma amacı ile geçirilen TU çözeltisine ait eluatlarda yapılan tayinler neticesinde, TU konsantrasyonunun değişmemesi sebebiyle TU ile reçine arasında etkileşim olmadığı sonucuna varıldı. AgTU_3^+ çözeltisinde reçineden geçirilmesi ile elde edilen değerler Tablo 10'da görülmektedir. Tablo 10'da verilen değerlerden hesaplanan C/C_0 değerleri ile kolondan geçirilen çözelti hacimleri arasındaki grafik Şekil 10'da görülmektedir.



Şekil 10. Kolondan geçirilen çözelti hacmine karşılık hesaplanan C/C_0 değerlerine ait eğri.

Tablo 10. 9 g reçine içeren kolondan geçirilen $AgTU_3^+$ çözeltilerinden reçinede tutulan iyon miktarları ve tutulan (TU:Ag⁺) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)	Tutulan Ag ⁺ (mek/g)	Tutulan TU:Ag ⁺
163	3.03	1.61	1.88
192	3.55	1.89	1.88
188	3.62	1.84	1.97
120	2.29	1.17	1.96
211	3.69	2.05	1.80
169	2.95	1.64	1.80
209	3.64	1.98	1.84
163	2.63	1.42	1.85
191	2.52	1.38	1.83
171	1.81	0.95	1.91
106	0.94	0.50	1.88
188	1.31	0.75	1.75
222	0.99	0.55	1.80
154	0.41	0.23	1.80
185	0.42	0.24	1.75
195	0.43	0.22	1.95
150	0.29	0.15	1.95
185	0.28	0.15	1.87
174	0.11	0.06	1.80
169	0.058	0.03	1.93
200	0.018	0.01	1.82
150	0.018	0.01	1.82
150	0.018	0.01	1.82

Reçinede tutulan iyon miktarları toplamının reçine kütlesine bölünmesi ile bulunan kapasite değeri 2.09 mek/g'dir. Grafikten, eğrinin üstünde kalan alanın hesabı ile bulunan kapasite değeri ise 2.08 mek/g'dir.

Distile suda hazırlanan, 9 g reçine içeren kolondan geçirilen Ag^+ çözeltisinden tutulan iyon miktarları Tablo 11'de gösterilmiştir.

Tablo 11. 9 g reçine içeren kolondan geçirilen Ag^+ çözeltilerinden reçinede tutulan iyon miktarları.

Hacim (ml)	Tutulan Ag^+ (mek/g)	Hacim (ml)	Tutulan Ag^+ (mek/g)
106	1.05	117	0.87
99	0.98	108	0.61
71	0.70	127	0.74
102	1.00	117	0.62
126	1.23	98	0.43
94	0.91	105	0.52
89	0.86	100	0.39
85	0.82	102	0.24
78	0.75	95	0.15
117	1.13	82	0.089
105	1.01	88	0.024
103	0.99	82	0.031
88	0.84	98	0.017
100	0.94	100	0.006
203	1.96	100	0.005
123	1.16	100	0.005
120	1.13	106	0.001
96	0.87		
93	0.82		
29	0.15		

Reçinede tutulan Ag^+ miktarı 2.70 mek/g, grafikten, eğrinin üstünde kalan alandan hesaplanan Ag^+ iyonu tutma kapasitesi; 2.70 mek/g.

Tablo 11'de verilen değerlerden hesaplanan, kolondan geçirilen çözelti hacimlerine karşılık C/C_0 değerlerini içeren grafik şekil 11'de görülmektedir.

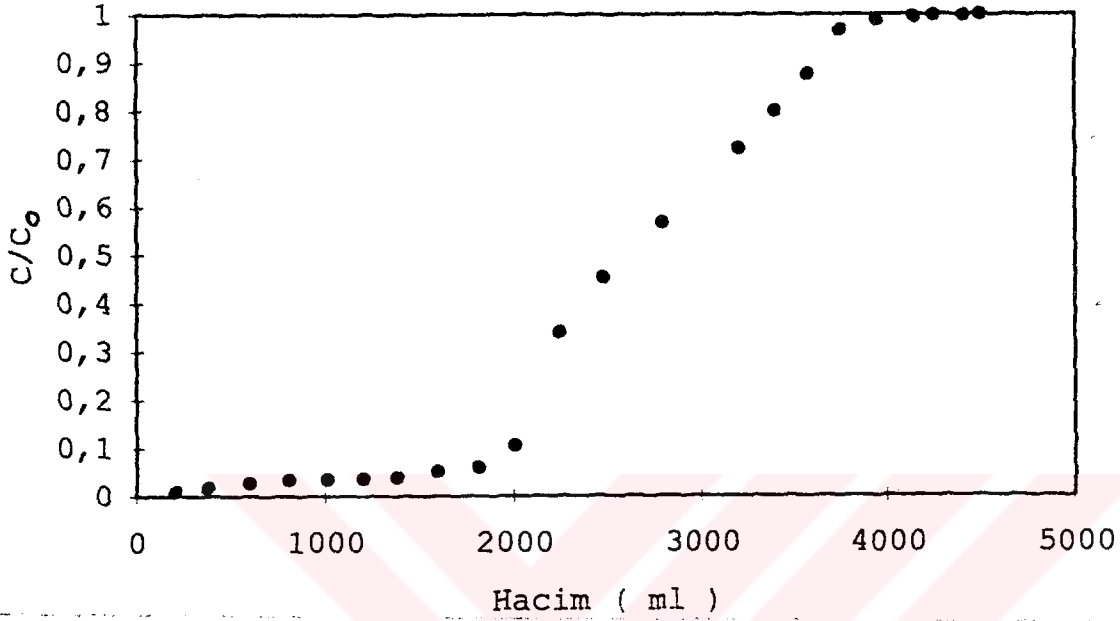
6g reçine içeren kolondan 10^{-3} M HNO_3 'de hazırlanan AgTU_3^+ çözeltisi geçirildi, belli zaman aralıkları (30dk) ile alınan eluatlarda seyreltmelerden sonra Tu ve Ag^+ tayinleri yapıldı. Bulunan değerler Tablo 12'de görülmektedir.

Tablo 12. 6 g reçine içeren kolondan geçirilen, 1.0×10^{-3} M HNO_3 'de hazırlanan AgTU_3^+ çözeltilerinden reçinede tutulan iyon miktarları ve tutulan TU: Ag^+ oranları.

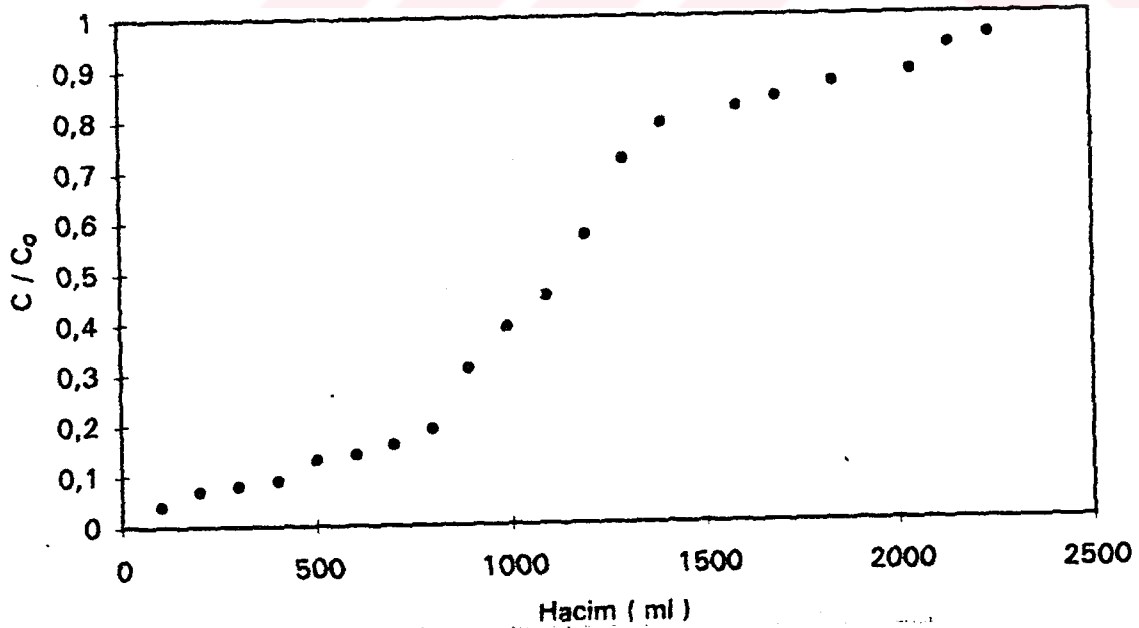
Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)	Tutulan Ag^+ (mek/g)	Tutulan TU: Ag^+
100	1.82	0.96	1.89
100	1.60	0.93	1.72
100	1.60	0.92	1.74
100	1.72	0.91	1.89
100	1.60	0.87	1.84
100	1.64	0.86	1.90
95	1.45	0.79	1.84
100	1.53	0.81	1.89
100	1.12	0.61	1.83
100	1.03	0.55	1.87
100	0.97	0.50	1.94
97	0.82	0.42	1.95
100	0.49	0.25	1.98
100	0.41	0.21	1.95
100	0.36	0.18	2.00
100	0.32	0.16	2.00
100	1.21	0.64	1.88
100	0.24	0.13	1.88
100	0.22	0.11	2.00
100	0.12	0.07	1.71
100	0.12	0.067	1.75
100	0.10	0.06	1.70

Tutulan iyon miktarları toplamının reçine kütlesine bölünmesiyle belirlenen kapasite değeri 1.83 mek/g, grafikten bulunan kapasite değeri 1.89 mek/g'dır.

Tablo 12'de verilen değerlerden hesaplanan, kolondan geçirilen çözelti hacimlerine karşılık C/C_0 değerlerine ait grafik Şekil 12'de görülmektedir.



Şekil 11. Kolondan geçirilen çözelti hacmine karşılık C/C_0 değerlerine ait eğri.



Şekil 12. Kolondan geçirilen çözelti hacmine karşılık C/C_0 değerlerine ait eğri.

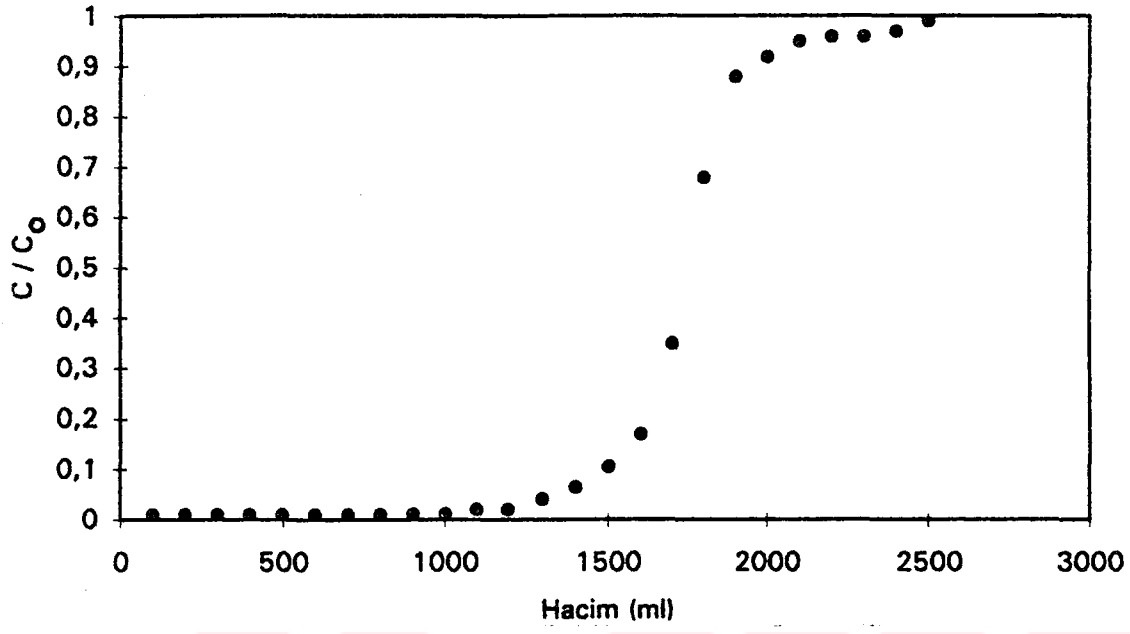
6 g reçine içeren kolondan , distile suda hazırlanan 1.0×10^{-2} M Ag^+ çözeltisi geçirildi, belli zaman aralıkları ile (8 dakika) alınan eluatlarda seyreltmelerden sonra yapılan tayinler neticesinde bulunan değerler Tablo 13'de görülmektedir.

Tablo 13. 6 g reçine içeren kolondan geçirilen Ag^+ çözeltilerinden reçinede tutulan iyon miktarları.

Hacim (ml)	Tutulan Ag^+ (mek/g)	Hacim (ml)	Tutulan Ag^+ (mek/g)
100	0.98	107	1.03
99	0.98	102	0.95
100	0.99	102	0.91
100	0.99	98	0.81
100	0.99	100	0.65
100	0.99	100	0.31
100	0.99	100	0.12
102	1.00	98	0.08
100	0.99	100	0.05
101	1.00	100	0.041
95	0.93	100	0.040
96	0.94	100	0.030

Tutulan iyon miktarları toplamının reçine kütlesine bölünmesiyle belirlenen kapasite değeri 2.8 mek/g, grafikten hesaplanan kapasite değeri ise 2.72 mek/g'dır.

Tablo 13'de verilen değerlerden hesaplanan, kolondan geçirilen çözelti hacimlerine karşılık C/C_0 değerlerine ait grafik Şekil 13'de görülmektedir.



Tablo 13. Kolondan geçirilen çözelti hacmine karşılık C/C₀ değerlerine ait eğri.

4. İyon Değişirme Kapasitesi Üzerine Sıcaklık Etkisi

200 mg olarak tartılan reçineler etüvde 150°'de 1 ve 2 saat süreler ile bekletildi. Bu süreler sonunda etüvden alınan reçineler üzerine, distile suda hazırlanan 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+ , 3.0×10^{-2} M TU ve 1.0×10^{-2} M Ag^+ çözeltilerinden alınan 10 ve 30 ml'lik hacimler ilave edildikten sonra, karanlıkta 48 saat bekletildi. Bu süre sonunda süzülen çözeltilerden alınan örneklerde seyreltmelerden sonra yapılan TU ve Ag^+ tayinleri neticesinde bulunan değerler Tablo 14'de görülmektedir. (Reçinenin TU ile etkileşimi yok.)

Tablo 14. Distile suda hazırlanan AgTU_3^+ ve Ag^+ çözeltilerinden, 150°'de etüvde bekleyen reçinede tutulan iyon miktarları ve tutulan (TU: Ag^+) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)		Tutulan Ag^+ (mek/g)		Reçinede tutulan TU: Ag^+	
	1saat	2saat	1saat	2saat	1saat	2saat
AgTU_3^+						
10	0.90	0.90	0.49	0.49	1.84	1.84
30	2.54	2.56	1.48	1.48	1.72	1.73
AgNO_3						
10	-	-	0.49	0.49	-	-
30	-	-	1.30	1.33	-	-

200 mg olarak tartılan reçineler etüvde, bu kez 170°'de 1 ve 2 saat süreler ile bekletildi. Aynı çözeltiler kullanılarak yapılan denemeler neticesinde bulunan değerler Tablo 15'de görülmektedir.

Tablo 15. Distile suda hazırlanan AgTU_3^+ ve Ag^+ çözeltilerinden, 170° 'de etüvde bekleyen reçinede tutulan iyon miktarları ve tutulan (TU: Ag^+) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)		Tutulan Ag^+ (mek/g)		Reçinede tutulan TU: Ag^+	
	1saat	2saat	1saat	2saat	1saat	2saat
AgTU_3^+						
10	0.93	0.90	0.49	0.49	1.90	1.84
30	2.68	2.70	1.48	1.45	1.81	1.86
AgNO_3						
10	-	-	0.48	0.48	-	-
30	-	-	1.32	1.30	-	-

Reçinenin 200 mg'lık kısımlarının bu kez etüvde 200° 'de 4 saat bekletilmesi ile yapılan denemeler sonucunda bulunan değerler Tablo 16'da görülmektedir.

Tablo 16. Distile suda hazırlanan AgTU_3^+ ve Ag^+ çözeltilerinden, 200° 'de etüvde bekleyen reçinede tutulan iyon miktarları ve tutulan (TU: Ag^+) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)	Tutulan Ag^+ (mek/g)	Reçinede
			tutulan TU: Ag^+
AgTU_3^+	4 saat	4 saat	4 saat
10	0.94	0.47	2.00
30	1.92	1.21	1.60
AgNO_3			
10	-	0.34	-
30	-	1.23	-

5. Na Formundaki Reçine İle Yapılan Denemeler

Dowex reçineden alınan 1 g'lık kısım üzerine 200 ml 0.1 N NaOH (%5 NaCl içeren) çözeltisi ilave edildi, 24 saat bekletildi. Bu süre sonunda çözelti süzüldü, reçine saf su ile yıkandı ve desikatöre konuldu. Bu şekilde Na formuna

dönüştürülen reçineden alınan 100 mg'lık kısımlar üzerine distile suda hazırlanan 1.0×10^{-2} M AgTU_3^+ , 3.0×10^{-2} M TU ve 1.0×10^{-2} M Ag^+ çözeltilerinden alınan 20 ve 50 ml'lik hacimler ilave edildi, 24 ve 48 saat karanlıkta bekletildi. Bu süreler sonunda alınan örneklerde, seyreltmelerden sonra yapılan TU ve Ag^+ tayinleri neticesinde bulunan değerler Tablo 17 'de görülmektedir. (TU ile reçine arasında etkileşim yok.)

Tablo 17. Distile suda hazırlanan AgTU_3^+ ve Ag^+ çözeltilerinden, Na formundaki reçinede tutulan iyon miktarları ile tutulan (TU: Ag^+) oranları.

Hacim (ml)	Tutulan TU (mek/g)		Tutulan Ag^+ (mek/g)		Reçinede tutulan TU: Ag^+	
	24saat	48saat	24saat	48saat	24saat	48saat
AgTU_3^+						
20	1.98	3.10	1.16	1.60	1.71	1.94
50	2.08	2.93	1.32	1.65	1.60	1.78
AgNO_3						
20	-	-	1.70	1.78	-	-
50	-	-	2.90	3.00	-	-

IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

AgTU kompleksi ile katyon değiştirme kapasitesi tayini çözeltideki TU konsantrasyonunun Cu (II)-Nc reaktifi ile spektrofotometrik olarak saptanmasına dayandırıldığı için AgTU₃⁺ karışımında TU analizi şartları üç ayrı konsantrasyonda zamana bağlı olarak incelenmiştir. TU tayini için 20 dakika bekleme süresinin yeterli olduğu bilinmekle beraber⁽⁸⁾ AgTU karışımında TU, kararlı bir kompleks halinde bağlandığından yöntemde Cu (II)-Nc reaktifi ile yükseltgenen TU, kompleksin disosiasyonu sonucu serbest kalacağı için bekleme süresinin uzaması (60 dakika) ve okunan absorbanların aynı konsantrasyondaki TU çözeltisine göre biraz daha düşük olması beklenen bir durumdur. TU'nin başlangıç konsantrasyonu arttıka kompleks yapısında kalıp yükseltgenemeyen TU miktarı da arttığından şekil 2,3 ve 4'de gözlendiği gibi eş analitik konsantrasyonlu TU çözeltisi için okunan absorban değerleriyle AgTU değerleri arasındaki başlangıç konsantrasyonu arttıka fark açılmaktadır.

Literatürde toprak örneklerinin katyon değişim kapasitelerinin tayini için kullanılan AgTU çözeltileri 1:5, 1:10⁽⁹⁾ ve 1:20⁽⁷⁾ gibi farklı Ag:TU oranlarında ve TU aşırısı içerecek şekilde verilmesine karşın hazırlanma sırasında ortaya çıkan bulanıklık, renklenme gibi güçlükler ve çalışmamızda çözeltinin Tu konsantrasyonundaki azalmanın incelenmesi hedeflendiğinden TU aşırısından kaçınılarak 1:3 ve 1:10 Ag:TU oranları ile çalışılmıştır. AgTU₃⁺ karışımını distile suda 1.0x10⁻³ ve 1.0x10⁻² M HNO₃ çözeltilerinde herhangi bir renklenme ve bulanıklık oluşmadan hazırlamak mümkün olmuş ve elde edilen kapasite değerleri tekrarlanabilir ve anlamlı bulunmuştur. 1:10 Ag:TU oranı için çalışmalar ancak 1.0x10⁻³ ve 1.0x10⁻² M HNO₃'li ortamlarda mümkün olmuştur.

Çözeltide kalan TU miktarının tayini ile reçinenin AgTU⁺ iyonu değiştirme kapasitesini saptamak için reçinede tutulan Ag⁺:tutulan TU oranını belirlemek gerektiğinden AgTU₃⁺ ile yapılan bekletme ve kolon denemelerinde denge çözeltisi ve eluatta kalan hem Ag⁺ hem de TU belirlenerek reçinede tutulan (Ag:TU) oranı 1:2 bulunmuştur. Böylece çözeltide kalan TU

miktarının (mek) başlangıç TU miktarından (mek) çıkarılıp ikiye bölünmesi ile reçinenin tuttuğu Ag^+ miktarı saptanmıştır. Ayrıca kontrol amacıyla çözeltilerde kalan Ag^+ miktarı da AAS ile ölçülmüştür. Tablo 1,2 ve 3'de görüldüğü gibi 4 saat süreyle çalkalama denemeleri sonucunda bulunan kapasite değerleri bekletme ve kolon denemelerine göre daha düşüktür. Çalkalama süresinin uzatılmasının pratik bir yararı olmadığı düşünüldüğünden karıştırılarak 48 saat bekletme veya kolondan geçirmek suretiyle kapasite değerinin saptanmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bekletme ve kolon denemeleri sonucunda her 3 ortamdaki (distile su, 1.0×10^{-3} ve 1.0×10^{-2} M HNO_3 çözeltileri) $AgTU$ çözeltisi ile bulunan değerler (1.78 - 2.18 mek/g) olup, iki yöntem ve üç ortam arasında büyük bir farklılık göze çarpmamaktadır. Yine de kolona doldurulan reçineden 3 ml/dk hızla geçirilen $AgTU_3^+$ çözeltileri ile elde edilen değerler biraz daha yüksektir. $AgTU_{10}^+$ çözeltileri ile yapılan bekletme denemeleri sonucunda kapasite değeri yine (1.70-1.75 mek/g) olarak bulunmuş, fakat bu durumda reçinede tutulan $Ag: TU$ oranınının 1:3 olduğu saptanmıştır (Tablo 7 ve 9).

Reçinede tutulan $Ag: TU$ oranlarındaki farklılık Ag ile TU arasında 1'den 4'e kadar ligand içeren farklı komplekslerin varlığından ileri gelmektedir. 1 ve 2 ligand içeren kompleksler metal ile ligandın kükürt atomları arasında bağ oluşumu ile meydana gelirken diğer iki kompleksde metal-azot bağlarında oluşmaktadır. (10,11)

$AgTU^+$ yöntemi ile bulunan kation değiştirme kapasitesi değerleri hem asidimetrik olarak saptanan kapasite değerinden (3.0 mek/g) hem de eş analitik konsantrasyonlu $AgNO_3$ çözeltisi ile yapılan bekletme ve kolon denemeleri ile bulunan değerlerden (1.89-2.72 mek/g) daha düşüktür (kolon denemeleri ile bulunan kapasite değerleri $AgNO_3$ çözeltisi için de $AgTU^+$ 'da olduğu gibi daha yüksektir). Fakat reçinenin 0.1 M $NaCl$ çözeltisi ile saptanan kapasite değeri (1.74 mek/g) ile benzerdir. $NaCl$ çözeltisi ile bulunan kapasite değeri kuvvetli asidik reçinenin "tuz-ayrım (değiştirilebilir kation) kapasitesi" (5) olduğundan, $AgTU_3^+$ kompleks çözeltisinin kolona doldurulan reçineden 3 ml/dk hızla, doyumluğa ulaşana kadar

çözeltide kalan TU miktarının spektrofotometrik olarak belirlenmesi ve reçinede tutulan (Ag:TU) oranının 1:2 olmasından yararlanarak kolaylıkla kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinenin "tuz-ayrım (değiştirilebilir katyon) kapasitesini" saptamak mümkündür. AgNO₃ çözeltisi ile elde edilen değerlerin toplam kapasiteye çok yakın bulunuşu kuvvetli asidik reçineler için verilen seçimlilik sırasında Ag⁺ iyonun en başta yer alması ile açıklanabilir.(6)

V.ÖZET

KATYON DEĞİŞTİRME KAPASİTESİNİN SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ

Toprak örneklerinin katyon değiştirme kapasitelerinin tayininde yaygın olarak kullanılan gümüş tiyoüre (AgTU) yönteminde çözeltilerde tutulmadan kalan Ag⁺iyonu konsantrasyonunu atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ile saptamak yerine çözeltilerdeki tiyoüre (TU) konsantrasyonunu, Cu(II)-Neokuproin reaktifi ile görünür bölgede ölçüm yapan ve her laboratuvarında bulunabilecek bir kolorimetre ile ölçmek suretiyle yöntem basitleştirilmiştir. Bu amaçla kullanılacak Ag⁺-TU karışım çözeltisinin uygun bileşimi ve hazırlanma ortamı incelenmiş, sonuçta 1:3 Ag:Tu (AgTU₃⁺) karışımının distile su, 1.0x10⁻³ ve 1.0x10⁻² M çözeltilerinde hazırlanmasıyla elde edilen çözeltiler ile 1:10 Ag:TU (AgTU₁₀⁺) karışımının 1.0x10⁻³ ve 1.0x10⁻² M HNO₃'deki çözeltileri, katyon değiştirme kapasitesi bilinen yöntemlerle saptanan kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinenin kapasitesinin belirlenmesinde kullanılmıştır. Her üç ortamda (distile su 1.0x10⁻³ ve 1.0x10⁻² M HNO₃ çözeltileri) AgTU₃⁺ için bekletme (batch-test) ve kolon yöntemleri ile bulunan değerler, AgNO₃ çözeltisi için bulunan değerlere ve asidimetrik olarak saptanan kapasite değerine göre düşük olmakla beraber Na⁺ iyonu değiştirme kapasitesi ile benzerdir.

Bu durumun kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinenin üretim veya depolama koşullarından dolayı reçinede bulunabilecek zayıf asidik guruplardan kaynaklandığı böylece AgTU yöntemi ile kuvvetli asidik reçinenin kuvvetli asidik (-SO₃H) guruplarından kaynaklanan tuz-ayrım (değiştirilebilir katyon) kapasitesinin saptanabileceği sonucuna varılmıştır. Reçinede tutulan Ag:TU oranı 1:2 olarak saptandığından çözeltilerde kalan TU (mek\g)değerinde tutulan dolayısıyla reçinenin değiştirilebilir katyon kapasitesini basit olarak kısa sürede bulmak mümkün olmaktadır.

SUMMARY

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CATION EXCHANGE CAPACITY

The silver thiourea (AgTU) method is a widely used method in the determination of the cation exchange capacity of soil samples. Instead of measuring the silver (Ag^+) ion concentration by atomic absorption spectrometry (AAS) as utilized in the conventional procedure, the method has been simplified by measuring the thiourea (TU) concentration spectrophotometrically in the visible range using the copper(II)-neocuproine reagent by the aid of a spectrophotometer or a colorimeter that can be found in every laboratory. The appropriate composition and method of preparation of the Ag^+ -TU mixture solution used for this purpose have been investigated. The stoichiometric ratios of 1:3 Ag^+ -TU in distilled water 1.0×10^{-3} and 1.0×10^{-2} M HNO_3 and 1:10 Ag^+ -TU in 1.0×10^{-2} and 1.0×10^{-3} M HNO_3 were used in determining the cation exchange capacities of standard resin samples whose capacities were also determined by literature methods. In the 1:3 mixtures, i.e., AgTU_3^+ solutions prepared in distilled water, 1.0×10^{-3} and 1.0×10^{-2} M HNO_3 , the capacities found by the batch and column methods were lower than those found by the silver nitrate and acidimetric methods, but the former was close to the Na^+ ion exchange capacity measured using a standard NaCl solution. Since weakly acidic groups in a strongly acidic cation exchanger may arise as a result of different conditions of production and storage of the resin, it was concluded that the capacity measured by the AgTU method represented the salt-splitting capacity (exchangeable cation capacity) due to the $-\text{SO}_3\text{H}$ groups of the strongly acidic resin. As the Ag:TU stoichiometric ratio of the complex retained in the resin was determined as 1:2, spectrophotometric measurement of TU remaining in solution enabled the calculation of TU quantity uptaken by the resin with the subsequent determination of exchangeable cation capacity of the resin by means of a rapid and cheap method utilizing simple instrumentation.

VI.KAYNAKLAR

1. S.AKSOĞAN, M.GÖLHAN, (1970), Suların arıtılması, Cilt 2, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İSTANBUL, 187-198
2. B.ERDEM, F.BAYKUT, (1978), Analitik kimya, 5.Baskı, Fatih Yayınevi Matbaası, İSTANBUL, 222-227
3. Snell-Ettre, (1972), Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol.15, 1-20
4. J.KORKISCH, Handbook of Ion Exchange Resins, Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, CRC Press, Boca-raton, Florida (1985)
5. J.Inczedy-Analy. Appl. Ion Exchg. Budapest, Pergamon (1966), 120-122
6. BROWN, C.J., ENG.P., Standard Hazardous Waste Treatment and Disposal, Section 6.5, (1989), Newyork
7. SEARLE, P.L., (1986): Measurement of Soil Cation Exchange Properties Using The Single Extraktion Silver-Thiourea Method: an Evaluation using a Range of New Zeland Soils, Australian Journal of Soil Research, Vol.24, 193-200
8. APAK, R., BAYKUT, F., TÜTEM, E., (1991): Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Copper(I) and Reducing Agents With Neocuproine in the Presense of Copper(II), Analyst, January 1991, Vol.116, 89-94
9. PLEYSIER, J., CREMERS, A.: Stability of Silver-Thiourea Complexes in Montmorillonite Clay, J.Chem. Soc. Faraday Trans, 71 (1975), 256-64
10. BERTHON, G., LUCA, C., Bull. Soc. Chim. France, (1969), 432
11. EREA, O., BERTHON, G., Thermocim. Acta, 1973, 6-47

VII.ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında doğan Kevser SÖZGEN, ilk öğrenimini Ankara' da orta öğrenimini Lüleburgaz'da tamamlayarak,1987 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü'nü kazandı, 1991 yılında mezun oldu. 1992 yılında İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak ataması yapılmıştır.



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ